

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA – Bejaïa

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de Microbiologie
Option : Biotechnologie microbienne



Mémoire de Fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme
MASTER

Thème

Lignocellulose : Biodégradation et biovalorisation

Présenté par :SADOUDI Lotfi

Soutenu le : 05juillet 2022.

Devant le jury composé de :

Mme YAHIAOUI	MAA	Président
Mme BELHADI K.	MAA	Encadreur
MR LADJOUZI	MAA	Examinatrice

2021/2022



On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et déterminer ce mémoire.

**** Je dédie ce mémoire...****

A mon très cher père ABDOU-AZIZ

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge d'adulte. Puisse dieu te garder et te procurer santé et longue vie.

A ma mère Fadila

Ma douce et tendre maman. Quoi que je fasse, je ne pourrais pas te rendre ce que tu as fait pour moi. Si je suis arrivée là, c'est bien grâce à toi. Que dieu te donne longue vie et te protège pour moi.

A mes chers SŒURS

En témoignage de mon profond attachement, je vous souhaite une vie pleine de bonheur, santé et réussite.

Puisse Dieu vous protéger, garder et renforcer notre fraternité.

A toute mes amis de l'Université A.mira

Pour le soutien que vous m'avez apporté durant ces cinq années académiques. Que Dieu vous bénisse.

Remerciement



Je tiens tout d'abord à remercier Dieu

Le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ensuite, je tiens à remercier

Mme BELHAMICHE N, prof à l'université A-Mira Bejaia, pour ses précieux conseils et qui a toujours été à l'écoute et disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à

Mme YHIAOUI ...à l'Université de Bejaia qui honoré ce travail en acceptant de présider le jury.

Mr LADJOUZI...L'Université de Bejaia, je le remercie d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements et mes profondes reconnaissances à nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Sommaire

Liste des tableaux

Listes des figures

Introduction01

Chapitre01 : Dégradation de la lignocellulose

1. Dégradation de la lignocellulose

1. Lignocellulose

1.1. Composition et structure et de la biomasse lignocellulosique

1.1.1. Composition de la lignocellulose.....

1.1.2. Structure des composants de la lignocellulose.....

1.1.2.1. Structure de la cellulose.....

1.1.2.2. Structure de l'hémicellulose.....

1.1.2.3. Structure de la lignine.....

2. Dégradation de la lignocellulose

2.1. Dégradation biologique de la lignocellulose.....

2.1.1. Enzymes dégradant la lignocellulose.....

2.1.1.1. Biodégradation de la cellulose.....

2.1.1.2. Biodégradation des hémicellulases.....

2.1.1.3. Biodégradation de la lignine

2.2. Dégradation par oxydation de la lignocellulose

Liste des tableaux

Tableau	Titre	La page
01	Pourcentage de cellulose, d'hémicellulose et de lignine dans la biomasse cellulosique.	

Liste des figures

Figures	Titre	page
01	Structure de la biomasse lignocellulosique et ses polymères	
02	Structure moléculaire de la cellulose	
03	Structure chimique partielle (hémicellulose).	
04	Structure de la lignine	
05	Schéma général de la dégradation de la cellulose	
06	Structure du xylane et les différents sites de coupures des xylanases	
07	Cycle catalytique LiP.	
08	Cycle catalytique des manganèse peroxydases	
09		
10		
11		
12		
13		

Introduction

Ces dernières années, les crises énergétiques, la pollution de l'environnement, la gestion des déchets et les pénuries de matières premières sont devenues des problèmes majeurs à l'échelle mondiale. Les matériaux lignocellulosiques ont été étudiés comme des ressources naturelles alternatives issues des cultures bioénergétiques et des résidus agricoles qui remplacent les produits dérivés du pétrole dans divers domaines en raison de leur approvisionnement inépuisable et des coûts de production abordables de la rizière. Dans les matières premières naturelles, les matériaux lignocellulosiques sont composés principalement de biopolymères glucidiques (cellulose et hémicellulose) et aromatiques (lignine), avec plusieurs facteurs tels que la biodégradabilité, la biocompatibilité et l'accessibilité chimique diversifiée. Il a essentiellement une structure complexe avec des caractéristiques communes. En tant que ressource essentiellement respectueuse de l'environnement, les matériaux lignocellulosiques attirent l'attention des chercheurs du monde entier pour les explorer en tant qu'échafaudages de biomatériaux potentiels à utiliser dans des applications biomédicales. À ce jour, les matériaux lignocellulosiques ont été utilisés dans diverses applications, notamment l'ingénierie tissulaire, les matériaux antibactériens et antioxydants, la régénération tissulaire et la nanomédecine.

La lignocellulosique, le principal composant de la biomasse, représente environ la moitié de la matière végétale produite par la photosynthèse (également appelée photomasse) et est la ressource organique renouvelable la plus abondante dans le sol. Il est composé de trois polymères, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, qui sont fortement enchevêtrés et liés chimiquement par des forces non covalentes et des liaisons covalentes. La cellulose, l'hémicellulose et la lignine, qui sont des sous-produits de l'agriculture et de la sylviculture, sont utilisées en très petites quantités, le reste étant des déchets. De nombreux micro-organismes se décomposent et peuvent utiliser la cellulose et l'hémicellulose comme sources de carbone et d'énergie (Sanchez et al. 2009).

Le terme « biomasse » fait référence à la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus de déchets agricoles et industriels. Au cours de la dernière décennie, trois générations de biocarburants ont été continuellement acquises, selon la nature des ressources mobilisées. La 1^{er} génération provient du saccharose et de l'amidon ou des lipides des plantes pétrolières qui concurrencent les applications alimentaires. La 2^{ème} génération provient des ressources lignocellulosiques. La 3^{ème} génération concerne la conversion du CO₂ par les bactéries

photosynthétiques et les algues (Alfenore et al., 2016). Une fois la biomasse lignocellulosique séparée, ces polymères fournissent la composition chimique utilisable dans la production de biocarburants. Après tout, la cellulose est un polymère de glucose. Et si le sucre peut être extrait, il peut être fermenté pour fabriquer de l'éthanol ou du butanol à longue chaîne. Alors que l'hémicellulose est un polymère de différentes tailles, comprenant différents sucres, la lignine a un squelette polymère composé de groupes phénoliques, qui sont des structures en forme d'anneau à base de carbone. D'autres produits chimiques utiles tels que le furane, des molécules à structure circulaire composées de quatre atomes de carbone et d'un atome d'oxygène, peuvent être extraits de la biomasse lignocellulosique et pourraient servir de carburants alternatifs à haute densité énergétique.

- Dans cette optique, nous nous sommes intéressés de parler sur la lignocellulose. Pour ce faire, nous optons pour la méthodologie suivante :
 - ✓ Généralité sur la lignocellulose
 - ✓ La composition et la structure de la lignocellulose
 - ✓ La biodégradation de la lignocellulose (la cellulose, l'hémicellulose, la lignine)
 - ✓ Les principales voies de valorisation des résidus lignocellulosique.

Chapitre 01

I. Dégradation de la lignocellulose

1. Lignocellulose

1.1. Composition et structure et de la biomasse lignocellulosique

1.1.1. composition de la lignocellulose

La biomasse lignocellulosique se répartit en quatre grandes catégories, dont l'agriculture, la forêt et les collectivités locales, et est utilisée comme une matière première renouvelable abondante prête à être utilisée sur la planète pour produire des molécules d'intérêt dans les carburants et les matériaux. Elle a un grand potentiel (Habibi et al. , 2010). C'est aussi la ressource renouvelable la plus abondante qui peut répondre aux besoins énergétiques annuels de la Terre (Mckendry et al., 2002).

Les matériaux lignocellulosiques sont principalement composés de trois polymères : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ces polymères sont attachés à l'hétéromatrice à des degrés et des compositions relatives variables, selon le type, le type et la source de biomasse. En particulier, l'abondance relative de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine est un facteur important dans la détermination de l'énergie optimale.

La cellulose est la molécule organique la plus abondante sur la planète. Il forme les parois des cellules végétales et assure la protection et le soutien des organismes végétaux (Chu et al. 1968).

Le rôle de la cellulose est de nature structurelle, fournissant une partie de la rigidité de la plante et contribuant à la taille et à la forme de la plante (Mirande et al. 2009). La figure 1 montre la structure de la biomasse lignocellulosique

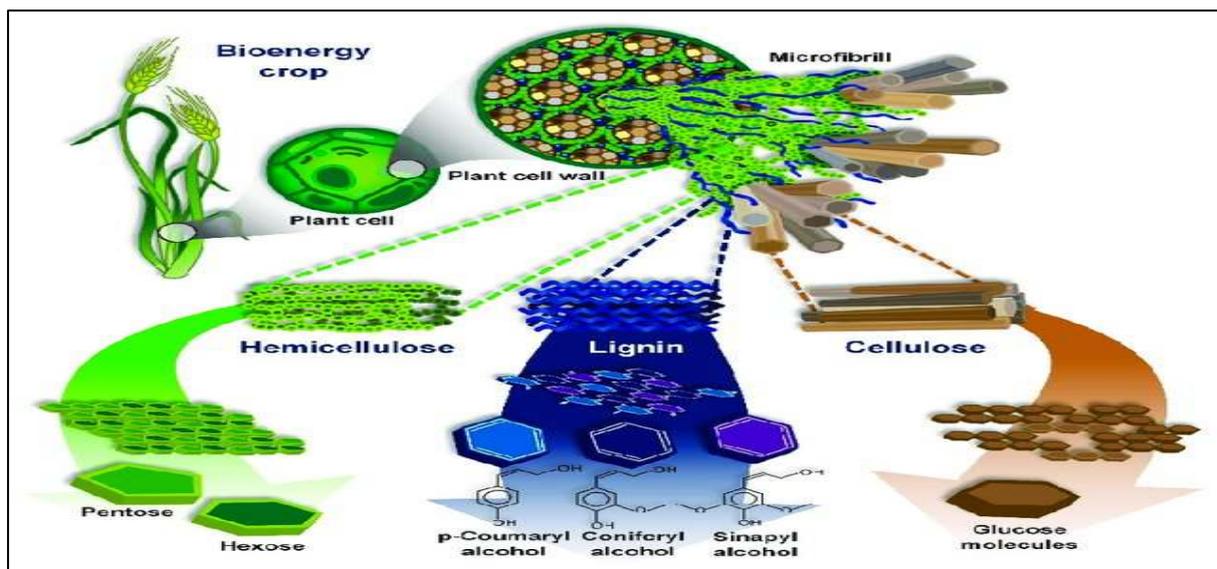


Figure 1 : Structure de la biomasse lignocellulosique et ses polymères (Hernández-Beltrán et al., 2019)

La cellulose et l'hémicellulose sont composées de différents sucres fermentescibles. Cela permet d'utiliser la fibre de bois pour la production d'énergie renouvelable et de produits chimiques. D'autre part, pour valoriser cette biomasse, il est nécessaire d'extraire les sucres réducteurs de différents composants. Les fibres lignocellulosiques sont composées d'environ 40 à 55 % de cellulose, 20 à 35 % d'hémicellulose, 15 à 35 % de lignine et d'autres substances, notamment des extraits organiques et des substances minérales (Yu et al., 2007).

L'hémicellulose joue un rôle structural dans la flexibilité et la plasticité des parois cellulaires. Leur concentration est de 15 à 40 % de matière sèche dans l'herbe et de 8 à 15 % dans les légumineuses (Mirande et al., 2009).

La lignine est un composé beaucoup plus complexe que la cellulose et l'hémicellulose (Yu et al., 2007). C'est le composant le plus abondant de la biomasse végétale. Il est de nature aromatique et amorphe (Duval et al., 2014).

La composition de la biomasse végétale varie d'une espèce à l'autre. Selon Gummy et al. (2019) Les feuillus contiennent plus de cellulose, la paille et les feuilles de blé contiennent plus d'hémicellulose (tableau I).

Tableau I. Pourcentage de cellulose, d'hémicellulose et de lignine dans la biomasse cellulosique (Ghaemi et al., 2019)

Biomasse lignocellulosique	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Feuillus (bois durs)	40–55	24–40	
Résineux (bois tendre)	45–50	25-35	25–35
Panic raide	45	31 ,4	12
La paille de blé	30	50	15
Épis de maïs	45	35	15
Graminées	25-40	35-50	10-30

1.1.2. Structure des composants de la lignocellulose

La biomasse lignocellulosique est le biopolymère le plus disponible, composé principalement de cellulose, d'hémicellulose (Carere et al., 2008). Ceux-ci sont associés en une matrice hétérogène dont la cohésion est assurée à la fois par la résistance des différents composants et par des liaisons covalentes et non covalentes entre eux (Auer et al., 2018) .

1.1.2.1. Structure de la cellulose

La cellulose est un homopolymère insoluble relativement stable, composé d'unités glucose (D-glucopyranose) liées par des liaisons β , 1-4 (Moon et al., 2011). Constituant majoritaire de la matière ligneuse, elle représente environ 40% du matériau.

Cette macromolécule est en fait une chaîne de cellobiose, qui est composée de deux unités de glucose anhydre adjacentes (Figure 2). La matière première étant le sucre, il s'agit d'un polysaccharide. La cellulose étant un homopolymère linéaire, la longueur de la chaîne moléculaire est généralement caractérisée par le degré de polymérisation (DP). Il représente le nombre de monomères présents dans la chaîne cellulosique (Reguant et Rinaudo, 1999). Il varie entre 400 et 14000 par espèce. La cellulose est très hydrophile, linéaire et non ramifiée assure principalement le rôle de soutien mécanique.

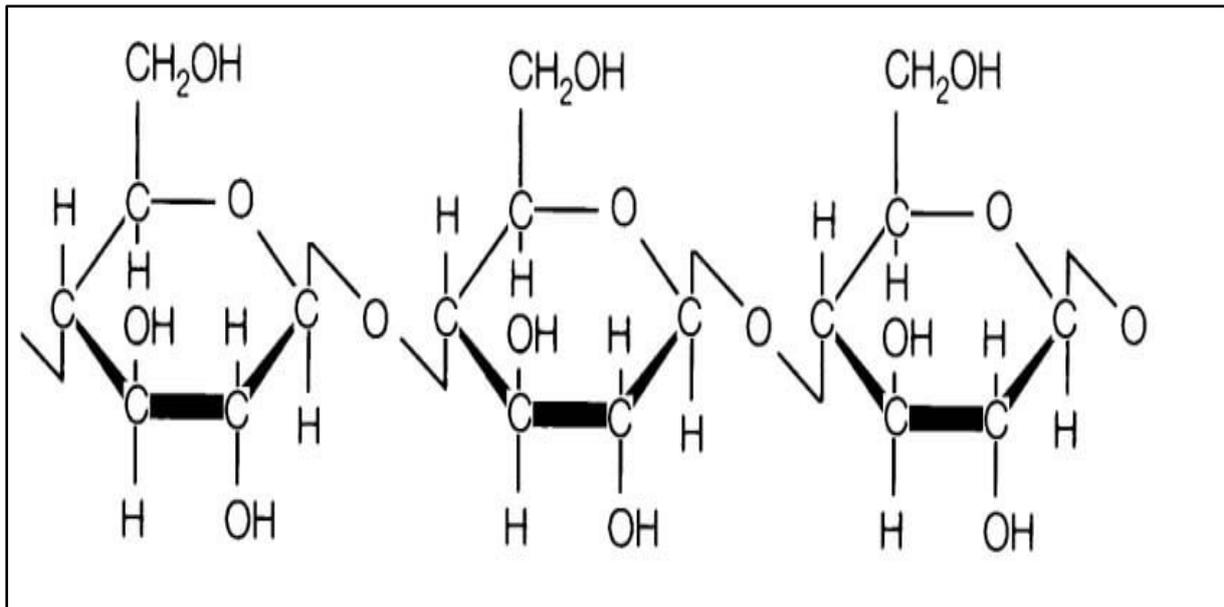


Figure 2 : Structure moléculaire de la cellulose

1.1.2.2. Structure de l'hémicellulose

L'hémicellulose est un polysaccharide plus court, ramifié, amorphe et hydrophile que la cellulose. Il est composé de D-xylose, D-mannose, D-galactose, D-glucose, L-arabinose, acide 4-O-méthyl-glucuronique, acide D-galacturonique et acide D-glucuronique. Les sucres sont liés par des liaisons β -1,4 et, dans certains cas, par des liaisons glycosidiques β -1,3. L'hémicellulose comprend le xylane (principalement), le glucane, le mannane, le glucomannane et le xyloglucane (Scheller et Ulvskov, 2010). La figure 3 montre la structure chimique de l'hémicellulose.

L'hémicellulose constitue environ 30% du bois et est composée de divers sucres (xylose, galactose, mannose). Leur composition produit différentes familles de molécules (xylane, galactane, voire mannane, selon le type de sucre majoritairement composé) et varie d'une espèce à l'autre. Les feuillus sont principalement composés de xylose, mais l'hémicellulose des conifères est du galactoglucomannane (Lapointe et al., 2000).

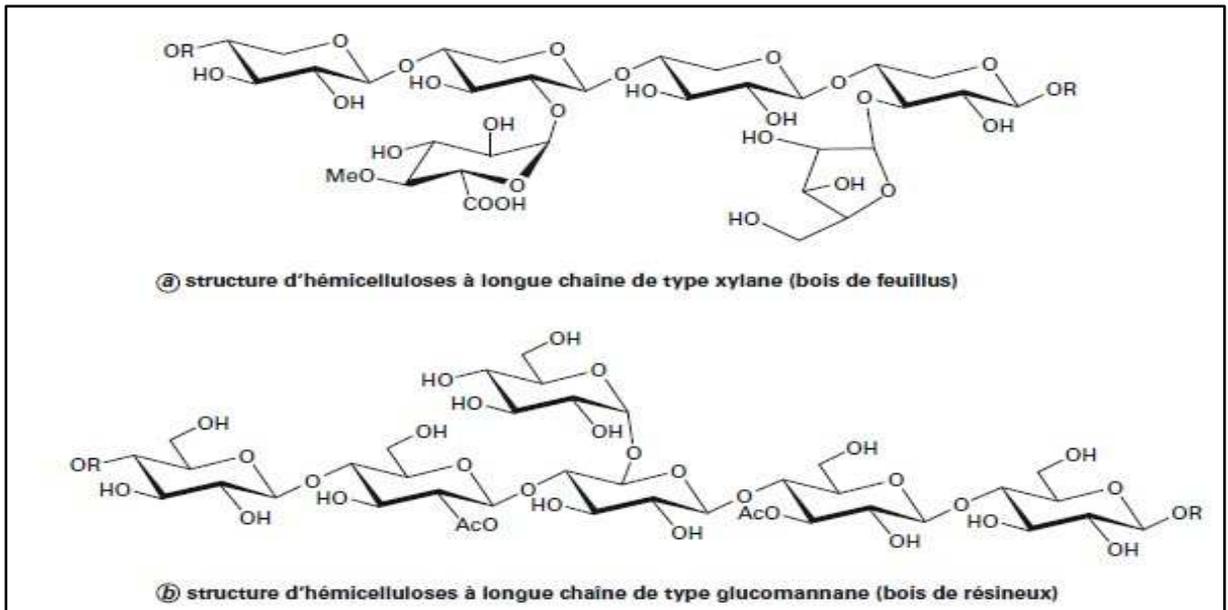


Figure 3 : Structure chimique partielle ; (a) de xylanes de bois feuillus, (b) de galactoglucomannanes de bois résineux (Mortha et Dupont, 2016)

1.1.2.3. Structure de la lignine

La lignine est la deuxième macromolécule naturelle la plus courante après la cellulose et est toujours associée à la cellulose dans la paroi cellulaire. La biosynthèse à partir des trois unités de base que sont l'alcool kumalylique (ou paracoumaryl phényle), l'alcool coniférylique (ou guayacil) et l'alcool sinapylique (ou syringyle) (Figure 4) conduit à un grand nombre de structures moléculaires dont les proportions dépendent de la plante et son écosystème. Par conséquent, la lignine dépend du type de bois. Les conifères n'ont que des monomères de type guayasyll, mais les feuillus ont également des monomères de type silingil (Del et al. 2001).

La lignine a des propriétés hydrophobes et antioxydantes et est principalement impliquée dans la photocoloration (Pandeyl *et al.* 2014).

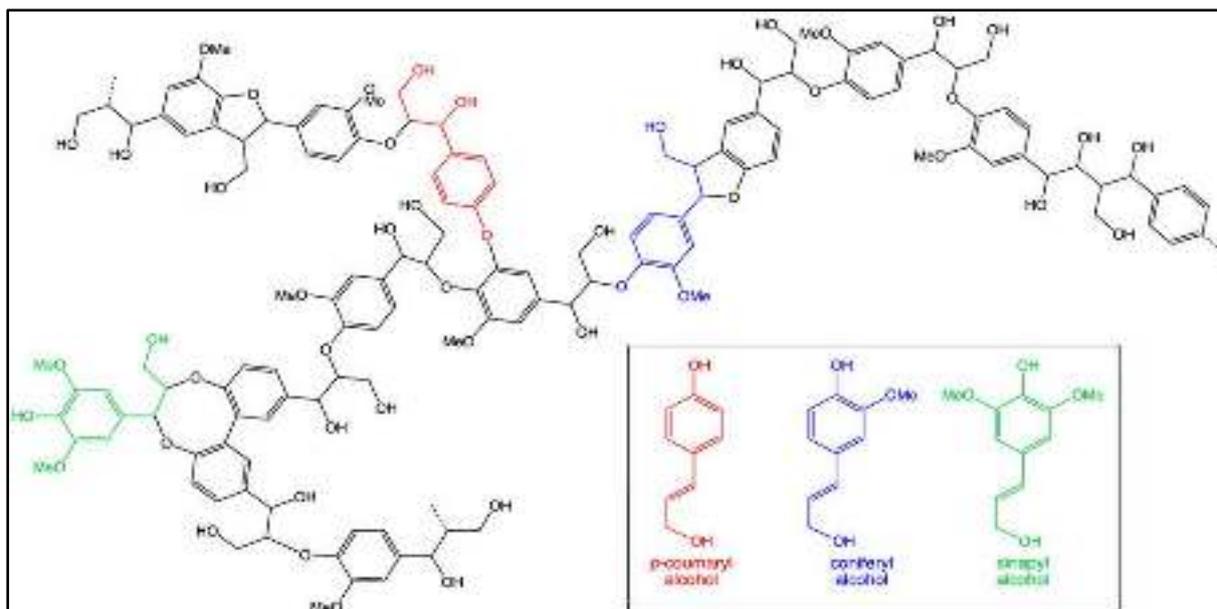


Figure 4 : Structure de la lignine

2. Dégradation de la lignocellulose

2.1. Dégradation biologique de la lignocellulose

2.1.1. Enzymes dégradant la lignocellulose

Les enzymes de dégradation lignocellulosique sont des biocatalyseurs impliqués dans la dégradation de la lignine, de l'hémicellulose et de la cellulose. Parfois appelé lignocellulosique, il contient une hydrolase qui décompose le composant lignocellulosique tenace de la biomasse végétale.

Des études ont montré que les enzymes lignocellulolytiques sont un grand groupe de protéines principalement extracellulaires, y compris les enzymes dégradant la lignine (peroxydases et oxydases) et les hydrolases (cellulase, hémicellulase, pectinase, chitinase, amylases, protéases, estérases et mannanases) (Ogechukwu *et al.*, 2020).

2.1.1.1. Biodégradation de la cellulose

Les cellulases sont des enzymes extracellulaires inductibles synthétisés par les microorganismes durant leur croissance sur le matériel cellulosique (Liu *et al.*, 2006 ; Kim *et al.*, 2009). Elles sont les seules enzymes qui peuvent hydrolyser les liaisons β -(1, 4) des polysaccharides de cellulose en glucose. Elles donnent un grand rendement de saccharification (90 - 98 %) et leur utilisation peuvent produire des effluents favorables pour l'environnement (Aftab *et al.*, 2008).

Les cellulases constituent un composé de trois types importants de cellulases, dont seule l'action synergique peut aboutir à l'hydrolyse complète de la cellulose cristalline (Singhania, 2009). L'hydrolyse complète de la cellulose nécessite l'action synergique de trois types de cellulases (endoglucanase, exoglucanase, β -glucosidase) pour libérer enfin des monomères de glucose.

Les cellulases sont largement répandues dans la nature et sont identifiées dans divers organismes : les bactéries, les champignons, les plantes, les protozoaires, les vers, les mollusques, les insectes, etc. Ainsi, les cellulases peuvent avoir de multiples origines : animales, végétales ou micro-organismes. La plupart des préparations cellulolytiques étudiées ont un pH optimum variant de 3 à 7 et température optimale des cellulases des bactéries varie entre 50 et 100°C, ce qui explique leur utilisation en industrie du textile.

- **Exo β (1-4) glucanase ou cellobiohydrolase (EC 3.2.1.91)**

Cette enzyme attaque les polymères de cellulose par les extrémités non réductrices et libère exclusivement du cellobiose (Arnaud et Guiraud, 1999 ; Xu et *al.*, 2007). L'enzyme seule n'est active, ni sur la cellulose cristalline, ni sur les celluloses solubles (carboxyméthyl cellulose). Par contre, elle attaque les celluloses partiellement dégradées. Le rôle essentiel de cette enzyme est de permettre l'action de l'endocellulase sur la cellulose cristalline. (Arnaud et Guiraud, 1999).

- **Endo β (1-4) glucanase ou endocellulase (EC 3.2.1.4)**

L'endocellulase coupe aléatoirement les liaisons β -(1→4) de la chaîne cellulosique au niveau des régions amorphes, en créant de nouvelles extrémités non réductrices qui serviront de sites réactifs pour les cellobiohydrolases. Les produits d'hydrolyse constituent un mélange de cellodextrines, de cellobiose et de glucose. Les endoglucanases sont généralement dosés par la réduction de la viscosité dans la solution de carboxyméthylcellulose (CMC) (Tahir Nadeem, 2009). Selon Scriban (1999), tous les microorganismes cellulolytiques possèdent au moins une endocellulase, parfois plusieurs à caractéristiques très différentes.

- **β (1-4) glucosidase ou cellobiase (EC 3.2.1.21)**

La cellobiase hydrolyse la liaison β -glucosidique du cellobiose et libère deux molécules de glucose. Selon sa spécificité, la cellobiase peut être active sur les β (1-4) oligoglucosidiques, mais l'activité diminue rapidement quand la longueur de la chaîne

augmente. De nombreux auteurs ont montré que la cellobiase est fortement inhibée par son produit d'hydrolyse : le glucose. L'importance du rôle de la cellobiase lors d'une saccharification a été soulignée par divers auteurs. En effet, en hydrolysant le cellobiose, la cellobiase permet d'éviter l'inhibition de la cellobiohydrolase. Ainsi la vitesse globale de la cellulolyse est étroitement dépendante de l'activité cellobiasique (Arnaud et Guiraud ,1999; Xu et *al.*, 2007).

La figure 5 illustre l'hydrolyse complète de la cellulose en unités glucose qui nécessite l'action combinée de multiples enzymes (cellulases). En premier lieu, les cellobiohydrolases (EC3.2.1.91) clivent des unités cellobiose (disaccharide) à partir de l'extrémité non réductrice de la chaîne polysaccharide.

Les endoglucanases (EC 3.2.1.4) coupent à l'intérieur de la chaîne dans les régions amorphes de la cellulose microcristalline, augmentant ainsi le nombre de sites de coupures en fin de chaîne pour les cellobiohydrolases.

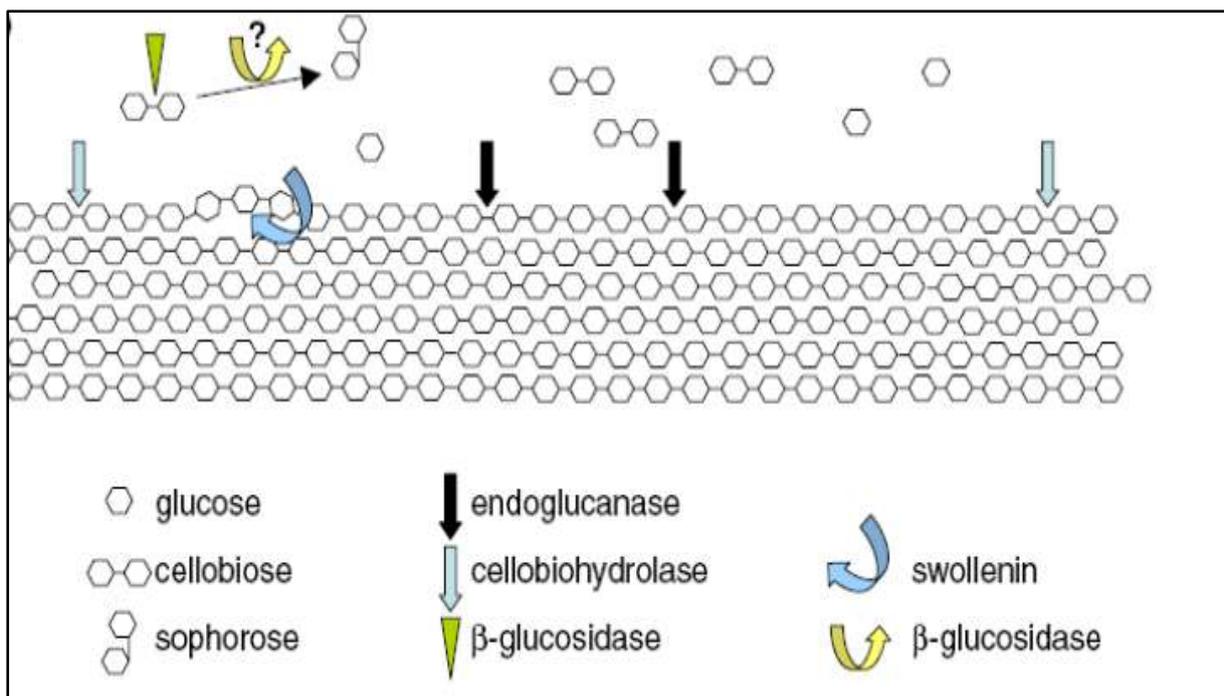


Figure 5 : Schéma général de la dégradation de la cellulose (Alarcon-gutierrez, 2007)

Enfin, les β -glucosidases (EC 3.2.1.21) hydrolysent le cellobiose en glucose qui sera métabolisé par les champignons filamenteux (Tourasse, 2005). Ce processus fait intervenir d'autres protéines (les swollenins), pour affaiblir les liaisons hydrogène de la cellulose cristalline (Alarcon-gutierrez, 2007), et faciliter l'accès aux sites de liaison et d'hydrolyse (Tourasse, 2005).

2.1.1.2. Biodégradation des hémicellulases

L'hémicellulose est une matrice polysaccharidique complexe composée de divers résidus ramifiés en trois types de squelettes appelés xylane, xyloglucane et mannane. La complexité de l'hémicellulose nécessite la coordination d'endoenzymes qui clivent en interne la chaîne principale, d'exozymes qui libèrent des monosaccharides et d'enzymes accessoires qui clivent les chaînes latérales de polymères ou d'oligosaccharides apparentés, et de différents monosaccharides.

Le xylane est un polymère d'unités D-xylose liées en β -1,4, est dégradé par l'action de la β -1,4-endoxylyanase, qui clive le squelette du xylane en oligosaccharides plus petits, et de la β -1,4-xylosidase. . Coupe les oligosaccharides en xylose. Les β -1,4-endoxylyanases fongiques sont classées comme GH10 ou GH11 et ont des spécificités de substrat différentes. Les endoxylyanases appartenant à la famille GH10 ont généralement une spécificité de substrat plus large que les endoxylyanases de la famille GH11. En plus de dégrader la linéarité des résidus D-xylose liés en 1,4, l'endoxylyanase GH10 est connue pour dégrader le squelette du xylane avec des substitutions élevées et des xylooligosaccharides plus petits. Par conséquent, l'endoxylyanase GH10 est nécessaire pour dégrader le xylane complètement substitué. La β -xylosidase est hautement spécifique des petits oligosaccharides de xylose non substitués et est importante pour la dégradation complète du xylane. Certaines β -xylosidases présentent une activité de transxylosylation, indiquant le rôle de ces enzymes dans la synthèse d'oligosaccharides spécifiques.

La dégradation complète de l'hémicellulose n'est obtenue qu'après la libération de toutes les substitutions présentes dans le squelette principal. La substitution avancée des polymères d'hémicellulose nécessite l'action de diverses enzymes accessoires. Toutes ces enzymes peuvent libérer ces substitutions à partir de polysaccharides. La dégradation complète des substituants de l'hémicellulose nécessite au moins 9 activités enzymatiques différentes réparties le long des 12 familles GH et 4 familles EC (Wagner *et al* .2015). Les différents sites de coupure des xylanases sont montrés dans la figure 6.

2.1.1.3. Biodégradation de la lignine

La lignine, un polymère ramifié complexe hautement insoluble d'unités phénylpropane substituées reliées par des liaisons carbone-carbone et éther, fournit un réseau réticulé étendu dans la paroi cellulaire, et il est connu pour augmenter la résistance et la récalcitrance de la paroi cellulaire végétale.

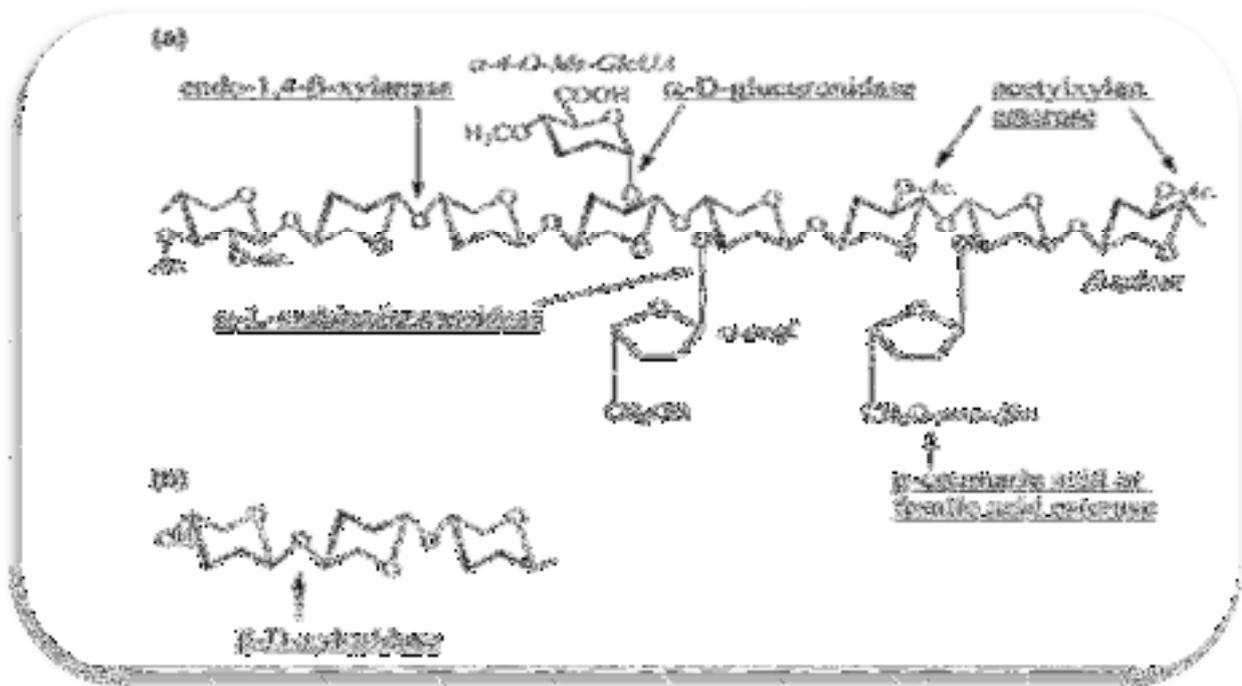


Figure 6 : Structure du xylane et les différents sites de coupures des xylanases

(Sunna *et al.*, 1998)

(a) sites de coupure du xylane par une enzyme xylanolytique

(b) Hydrolyse du xylo-oligosaccharide par la βxylosidase

La dégradation microbienne de la lignine est souvent compliquée, une fois que le microbe doit faire face à trois défis majeurs liés à la structure de la lignine :

- le système enzymatique pour dégrader le polymère de lignine doit être essentiellement extracellulaire, car la lignine est un gros polymère.
- le mécanisme de la dégradation enzymatique doit être oxydative et non hydrolytique, puisque la structure de la lignine comprend des liaisons carbone-carbone et éther.
- la stéréochimie de la lignine est irrégulière, nécessitant des enzymes moins spécifiques que les enzymes hydrolytiques nécessaires à la dégradation de la cellulose/hémicellulose. Les enzymes les mieux caractérisées capables de dégrader le polymère de lignine sont la lignine peroxydase (LiP), la laccase (Lac), la manganèse peroxydase (MnP), la peroxydase polyvalente et les enzymes génératrices de H₂O₂ telles que la glyoxal oxydase (GLOX) et l'aryl alcool oxydase (AAO).

- **Phénol oxydases (laccases)**

La laccase est l'une des plus anciennes enzymes décrites à ce jour. L'enzyme semble omniprésente dans les champignons de la pourriture blanche, et sa présence est moins fréquente dans les plantes. Ces enzymes combinent la réduction de l'O₂ en deux molécules d'eau avec l'oxydation de nombreux substrats tels que les phénols, arylamines, anilines, thiols et lignines. Les laccases les mieux caractérisées proviennent du champignon *Trametes versicolor* (Wertz et al., 2010).

- **Lignine peroxydase**

La lignine peroxydase est une lignine dont le site actif est composé d'un complexe Fer (hème). En raison de son potentiel redox élevé (environ +1,2 V), elle est active sur les substrats phénoliques et non phénoliques en présence de peroxydes d'hydrogène. La figure 7 montre schématiquement le cycle catalytique de la LiP. La première étape consiste en une oxydation à deux électrons de LiP avec du peroxyde d'hydrogène pour donner un composé C (I). Ce radical cationique oxyde la molécule de substrat VA (Veratrol alcool) produit lui-même l'éventuel composé C (II) Oxyde le VA pour compléter le cycle catalytique (Alex et al., 2016).

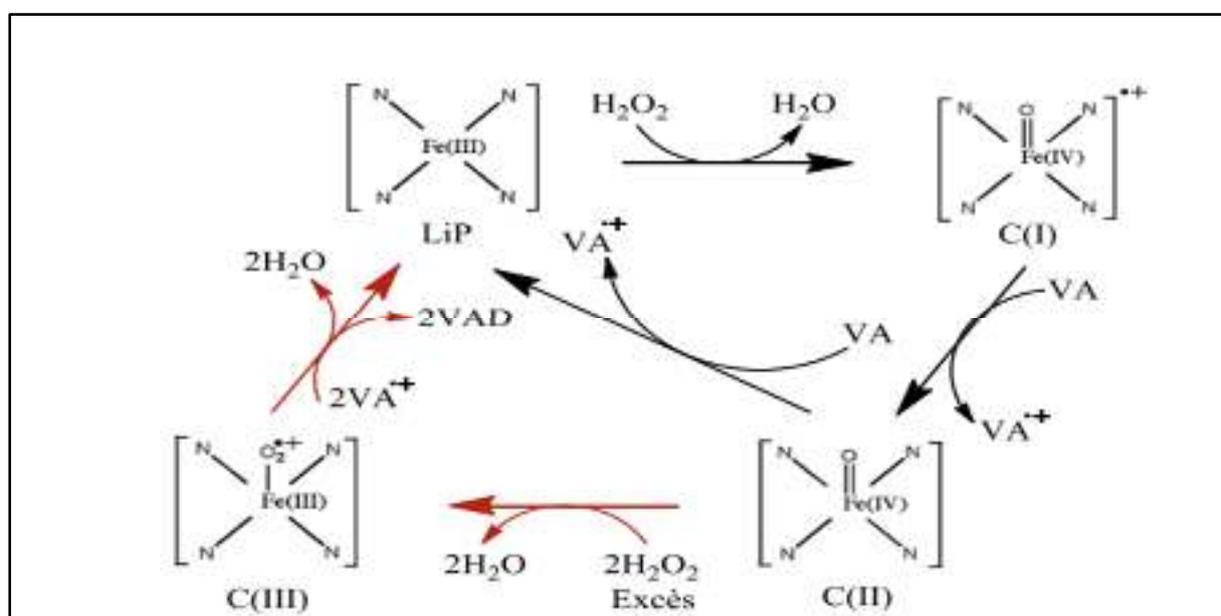


Figure 7 : Cycle catalytique LiP. Flèche noire : cycle enzymatique normal (Alex et al., 2016)

Flèche rouge: Formation d'intermédiaires inactifs due à un excès de H₂O₂,
VA : Alcool vératrol. VAD : Vératril aldéhyde

- **Manganèse peroxydase**

Les MnPs sont des peroxydases hémiques qui nécessitent l' H_2O_2 pour leur activité et sont caractérisées par un poids moléculaire légèrement supérieur à celui des LiPs (50 à 60 KDa) (Martinez *et al.*, 2009). Comme les LiPs, les MnPs ont un cycle catalytique conventionnel, mais avec Mn (II) comme substrat. La catalyse des MnPs est illustrée dans la figure 8 : le composé I (MnP-I), un cation radical Fe(IV)-oxo-porphyrine, est produit par la réaction de l'enzyme et de H_2O_2 . Le Mn^{2+} réduit le composé I en composé II, produisant Mn^{3+} , l'enzyme au repos est régénérée (Wong, 2009). Ce Mn^{3+} oxyde les substrats phénoliques dans une réaction de second ordre, produisant des radicaux phénoxy, qui à leur tour ont conduit à une série de réactions qui aboutissent à la dépolymérisation de la lignine (Martin *et al.* 2002).

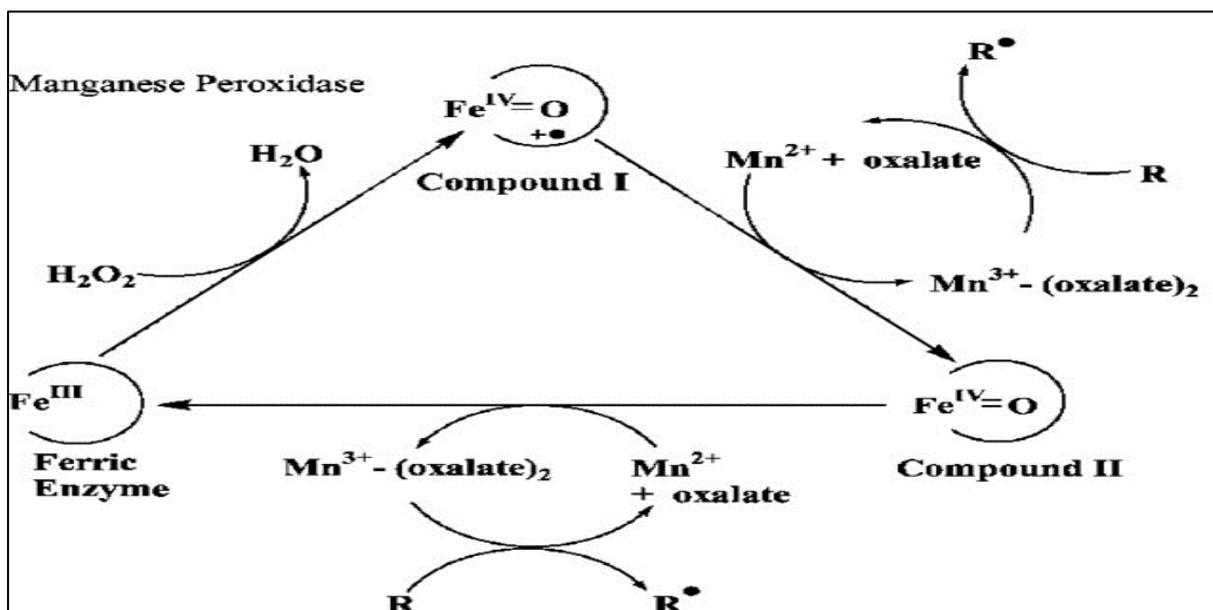
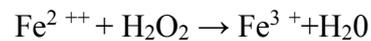


Figure 8 : Cycle catalytique des manganèse peroxydases (Cameron *et al.*, 2000)

La structure cristalline de la peroxydase de lignine a montré que le groupe hème est enterré à l'intérieur de la protéine et a accès au milieu extérieur via un canal. Quoique la taille du canal ne soit pas suffisante pour permettre aux grandes molécules de lignine d'avoir accès à l'hème, de petites molécules peuvent trouver un site de liaison convenable.

2.2. Dégradation par oxydation de la lignocellulose

Les études des dernières décennies ont montré l'existence de mécanismes de dégradation non lignocellulosique dans la dégradation des polysaccharides végétaux. Ces mécanismes impliquent généralement une oxydation par formation de radicaux libres hydroxyles (OH). De nombreuses bactéries d'altération blanches et brunes produisent du peroxyde d'hydrogène et forment des radicaux hydroxyles dans la réaction de Fenton :



En s'attaquant aux polysaccharides et à la lignine, ces radicaux produisent des clivages qui favorisent la pénétration des enzymes lignocellulosiques dans la paroi cellulaire. Les mécanismes par lesquels les champignons génèrent des radicaux libres hydroxyles sont les réactions catalysées par la cellulose déshydrogénase, les cycles redox peptide / quinone et les réactions de Fenton catalysées par les glycopeptides. La cellulose déshydrogénase, une protéine monomérique extracellulaire, a été identifiée dans les filtrats de culture de nombreuses bactéries basidiomycètes (principalement des champignons de la pourriture blanche) et des microorganismes cellulolytiques et non dégradeurs de lignine. Cette enzyme peut co-oxyder le cellobiose, la cellodextrine et d'autres disaccharides. Ou liaison oligosaccharidique β -1,4. De plus, la cellulose déshydrogénase peut ou non avoir un module de liaison à la cellulose (CBM). Il est maintenant reconnu que la cellulose déshydrogénase peut décomposer et modifier les trois principaux composants de la biomasse en produisant des radicaux libres hydroxyles dans une réaction de type Fenton.

Conclusion

Actuellement, on donne un grand intérêt aux résidus lignocellulosique en raison des problèmes environnementaux. La biomasse lignocellulosique considérant sa grande disponibilité.

L'objectif de notre travail est de chercher sur la biodégradation de ses composées et de sa valorisation de ces différents résidus. Donc on conclu que la biomasse lignocellulosique en tant que biopolymère le plus accessible et le plus renouvelable.

Une grande quantité de résidus lignocellulosiques s'accumule dans le monde, principalement en raison de l'expansion des procédés industriels, mais d'autres sources telles que le bois, l'herbe, les déchets solides agricoles, forestiers et urbains contribuent à l'accumulation de matière lignocellulosique. Ces résidus constituent une ressource renouvelable à partir de laquelle de nombreux produits biologiques et chimiques utiles peuvent être dérivés. La capacité naturelle des champignons et autres microorganismes à dégrader la biomasse lignocellulosique, grâce à des systèmes enzymatiques très performants, est très attractive pour le développement de nouvelles stratégies concernant les procédés industriels. La fabrication de papier, le compostage, l'alimentation humaine et animale, les composés chimiques économiquement importants et la production de biocarburants font partie des applications industrielles dérivées de la dégradation lignocellulosique microbienne.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre la lignocellulose : biodégradation et biovalorisation .Dans cette recherches on a trouvée que la lignocellulosique est un matériel complexe constitué de cellulose, hémicellulose et de lignine. Sa structure a pour conséquence que ses liens glucosidiques sont peu accessibles.

La dégradation de la biomasse lignocellulosique par hydrolyse est réalisable par les enzymes lignocellulolytiques, qui peuvent être utilisées dans diverses applications, y compris, mais sans s'y limiter, la production de biocarburants, l'industrie textile, le traitement des déchets, l'industrie alimentaire et des boissons. Dans ce chapitre indique la biodégradation de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Les résidus agricoles sont de la biomasse lignocellulosique naturellement disponible à haute teneur en carbone. Dans ce chapitre de valorisation des résidus lignocellulosique passe en revue les différents types de résidus agricoles tels que la paille de riz, le blé, mais et les différentes vois de valorisation des résidus lignocellulosique.

Mots clé : biomasse lignocellulose, biodégradation, valorisation, résidus.

Abstract :

This study is part of lignocellulosic: biodegradation and biovalued. This research established that lignocellulosic is a complex material composed of cellulose, hemicellulose, and lignin. Its structure means that its glucosidic bonds are not easily accessible.

Degradation of lignocellulosic biomass by hydrolysis is possible with lignocellulosic enzymes that can be used in a variety of applications including, but not limited to, biofuel production, textile industry, waste treatment, food and beverage industries.

This chapter describes the biodegradation of cellulose, hemicellulose and lignin. Agricultural residues can be naturally used as lignocellulosic biomass with a high carbon content. This chapter on the recovery of lignocellulosic residues describes different types of agricultural residues such as rice straw, wheat and corn, and different methods of recovering lignocellulosic residues.

Key words: lignocellulose biomass, biodegradation, valorization, residues.

Références

A

- ✚ Aftab A. et Vermette P. (2008). Culture-based strategies to enhance cellulose enzyme production from *Trichoderma reesei* RUT-C30 in bioreactor culture conditions. *Biochem. Eng. J.* 40: 399-407.
- ✚ Abe T, Bignell DE, Higashi M. (2000). *Termites : Evolution, sociality, symbiosis, ecology.* Kluwer academic publisher.
- ✚ Alex R.2016. Fragmentation enzymatique de la lignine pour l'obtention de synthons phénoliques. . *Université de Bordeaux.pp :62-64.*
- ✚ Alfenore., Sandrine., Molina J., Carole.2016. La conversion microbienne des ressources lignocellulosiques pour la production de molécules énergétiques .In: verrous et perspectives. *Innovations Agronomiques.* vol (54), pp. **89-104.**
- ✚ Ali M., Sreekrishnan T.R. (2001). Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents. *Adv. Environ. Res.* 5: 175-196.
- ✚ Auer, L. (2018). Vers la maîtrise des communautés microbiennes lignocellulolytiques. Impact de la source d'inoculum et du prétraitement du substrat sur le fonctionnement des communautés.

B

- ✚ Bailey M.J., Biely P., Poutanen K. (1992). Interlaboratory testing of methods for assay of xylanase activity. *J. Biotechnol.* 23: 257-270.
- ✚ Ballerini D. et Alazard-Toux N . (2006). Les biocarburants : état des lieux, perspectives et enjeux du développement. Edts . *Technip*, Paris. p 264.
- ✚ Bedford M.R. et Classen H.L. (1992). The influence of dietary xylanase on intestinal viscosity and molecular weight distribution of carbohydrates in rye-fed broiler chick. In : Visser J, Beldman G, Vansomeren MAK, Voragen AGJ (eds) *Xylans and xylanases*, Elsevier, Amsterdam. 361-370.
- ✚ Biely P., Markovic O. et Mislovicova D. (1985). Sensitive detection of endo-1,4-beta-glucanases and endo-1,4-beta-xylanases in gels. *Anal. Biochem.* 144: 147–151.
- ✚ Boucherba N.(2015). Valorisation des résidus agro-industriels.thèse doctorat .université A.Mira bejaia.P :2

C

- ✚ Cadden A, Sosulski F . 1983. Physiological Responses of rats to high fiber bread diets containing several sources of hulls or bran. *Journal of Food Science. Journal of Food Science.* 48(4), 1 15 1-1 156.
- ✚ Carere, C., Sparling, R., Cicek, N., & Levin, D. (2008). Third generation biofuels via direct cellulose fermentation. *International Journal of Molecular Sciences* : **1342-1360**.
- ✚ Carlile M. J., Watkinson S. C. (1997). *The fungi, Academic Press, New York, N.Y.* pp: 269-275.
- ✚ Carmen S .2009. lignocellulosic residues : Biodegradation and bioconversion by fungi.*biothechnology Advances***27 :185-194**
- ✚ Chartier P. 1992 .Energie et environnement: quelles opportunités pour la biomasse?. *Biofutur.* (6) : 16-25,
- ✚ Chu, S. S. C et Jeffrey, G. A. 1968. The refinement of the Crystal structures of [beta]-d-glucose and cellobiose. *Acta Crystallographica Section B.* p.**830 -838**
- ✚ Corral O. L., Villaseñor-Ortega F. (2006). Xylanases Advances. Agri. Food Biotechnol. ISBN: 81-7736-269-0,Editors: Ramón Gerardo GuevaraGonzález and Irineo TorresPacheco. 305-322
- ✚ Couturier C. 1994 .Méthanisation de la biomasse . IVèmes RencontresBiotechnologies Eurorkgions, Université de Toulouse.

D

- ✚ Del Rio J. C., Gutierrez A., Martinez M. J. et Martinez A. T. (2001). PyGC/MS study of Eucalyptus globulus wood treated with different fungi. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.***58-59:** pp. **441-452**.
- ✚ Dhiman S.S., Sharma J. et Battan B. (2008). Industreil applications and future prospects of microbial xylanases. *Biores.* 3(4): 1377-1402.
- ✚ Dreher M.Padmanaban G.1983 . Sunflower hull flour as a potential dietary fiber supplement. *Journal of Food Science.* 48(5), 1463-1465
- ✚ Duval A., Lawoko M. 2014. A review on lignin-based polymeric micro-and nanostructured materials. *React. Funct. Polym* 85:**78–96**.

E

- ✚ Eggersdorfer M, Meyer J .1992. Use of renewable resources for non-food materiah. *FEMS Miçrobiology Reviews.*(103) :**355-364**

F

- ✚ Fraser A. 1993 .The role of wood in meeting current and future global energy Needs.*Endeavour, New series*, 17(4), 168-172.
- ✚ Funakoshi H. 1479 .Studies on the thermoplasticization of wood. *Holzforschung*, **33**, 159-166.

G

- ✚ Ghaemi F, Chuah A and Ariffin H.(2019) . Lignocellulose structure and the effect on nanocellulose production. In :lingocellulose for futur bioeconomy . Elsevier Inc. All rights reserved **P : 18**.
- ✚ Ginni Ga,1 , Kavitha S .(2021). Valorization of agricultural residues: Different biorefinery routes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.pp : 2213-3437
- ✚ Girio F.M., Fonseca C., Carvalheiro F., Duarte L.C., Marques S. et Bogel-Lukasik R. (2010). Hemicelluloses for fuel ethanol. *Biores. Technol.* 101 : 4775–4800.

H

- ✚ Habib., Youssef., Lucian A., Rojas., Orlando J. 2010. Cellulose nanocrystals. Chemistry self-assembly and applications, vol. 110, *Chemical reviews*, p. **3479-3500**.
- ✚ Hasper A. A., Dekkers E., Mil M. V., Van de Vondervoort P. j. I. et De Graaff L. H. (2002). Egl C, a new endoglucanase from *Aspergillus niger* with major activity towards xyloglucan. *Appl. Environ. Microbiol.* 68 (4) : 1556-1560.

J

- ✚ Jaradat J. , Dawaagrah A., Ababnah Q., Saadoun I., (2008). Influence of culture conductions on cellulose production by *Streptomyces* sp. *Jordan journal of biological sciences*. Vol 1. No.4. pp : 141- 146.
- ✚ Jaradat J. , Dawaagrah A., Ababnah Q., Saadoun I., (2008). Influence of culture conductions on cellulose production by *Streptomyces* sp. *Jordan journal of biological sciences*. Vol 1. No.4. pp : **141- 146**.

K

- ✚ Kim B. K., Lee B. H., LeeY. J., Jin I. H., Chung C. H. et Lee J. W. (2009). Purification and characterization of carboxymethylcellulase isolated from a marine bacterium, *Bacillus subtilis* subsp. *subtilis* A-53. *Enz .Microb. Technoly.* 44: 411-416.

- ✚ Kluepfel D., Vats-Mehta S., Aumont F., Shareck F. et Morosoli S. (1986). Purification and characterization of a new xylanase (xylanase B) produced by *Streptomyces lividans* 66. *Appl. Biochem. Biotech.* 72: 629-639.

L

- ✚ Lapointe R. E., (2000). Précis de Chimie de la Cellulose .*Cégèp de Trois Rivières* : **179**
- ✚ Lechien V. (2009). Etude des propriétés physicochimiques de celluloses fossiles non biodégradables. Thèse de doctorat. Université de Liège, Europe, 132 p.
- ✚ Lee R. C., Hrmova M., Burton R. A. 2003. Bifunctional family 3 glycoside hydrolases from Barley with alpha-L-Arabinofuranosidase and beta-D-Xylosidase activity characterisation, primary structure and COOH-terminal processing. *J Biol Chem***278:5377-5388**.
- ✚ Liu J., Yuan X., Zeng G., Shi J. et Chen S. (2006). Effect of biosurfactant on cellulase and xylanase production by *Trichoderma viride* in solid substrate fermentation. *Process Biochem.* 41: 2347-2351.

M

- ✚ Martin H. 2002. Review: lignin conversion by manganese peroxidase (MnP) . *Enzyme and Microbial Technology* (30) : 454–466
- ✚ Mckendry P. 2002. Energy production from biomass (part 1). *overview of biomass. Bioresource technology*, p. **37-46**.
- ✚ Meftah S. 2019. Isolement et sélection d'une souche bactérienne dégradant le son de blé à partir l'eau de Hamem El Hajeb (Biskra). mémoire du master. université de Biskra. **49 :7**.
- ✚ Mirande C. 2009. Dégradation des fibres pariétales et système xylanolytique de *Bacteroides xylanisolvens* XB1AT et *Roseburia intestinalis* XB6B4, espèces bactériennes du microbiote intestinal humain. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- ✚ Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. 2011. Cellulose Nanomaterials. *Structure, Properties and Nanocomposites, Chem. Soc.* : **3941-3994**.

O

- ✚ Ogechukwu Bose C, Mohd R, Husnul Azan T and Norli I. (2020). Lignocellulolytic Enzymes in Biotechnological and Industrial Processes: A Review. *Sustainability* **12**, **7282 :2**.

P

- ✚ Pandey K. K., (2005). Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer Degradation and Stability*, 90(1): pp. **9-20**.
- ✚ Perez J., Munoz-Dorado J., Rubia T., Martinez J. 2002. Biodegradation and biological treatments of cellulose and hemicellulose. *Int Microbiol* p: **53-63**.

R

- ✚ Reeves J. 1885. Lignin composition and in vitro digestibility of feeds. *J. Amer, Sci*, 66(1) :316-323.
- ✚ Roberts R . 1972 .Protein products and hulls for animal foods, *J. Am. Oil. Chemists' Soc.* 53(6), 302-304.

S

- ✚ Salyers A. A. 1979. Energy sources of major intestinal fermentative anaerobes. *Am J Clin Nutr.* 32(1):158-63.
- ✚ Sanchez C. (2009). Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances* : **185**.
- ✚ Scriban R. (1999). Biotechnologie :5^{ème} édition. Technique et documentation Edition : Lavoisier, pp :149-157.
- ✚ Sunna A., Antranikian G. (1998). Xylanolytic enzymes from fungi and bacteria. *Crit Rev Biotechnol.* 17: 39-67.

T

- ✚ Thiebad S. (1995).valorisation chimiques des composées lignocellulosique : obtention de nouveaux matériaux .thèse doctorat institut national de polytechnique de Toulouse.

V

- ✚ Vidal P.1985. Ozonation de déchets ligneux . Thèse Doctorat INP Toulouse

W

- ✚ Wertz J.(2010).La lignine.*ValBiom valorisation de la biomasse asbi* :**12-13**

Y

- ✚ Yu, Y., Lou, X et Wu, H. 2007. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. *Energy & Fuels.* P.**46-60**.

Z

- ✚ Zermame F. (2008). Etude des caractéristiques culturelles des actinomycètes impliquées dans la biodégradation de la cellulose, des substances pectiques et des composés organiques de synthèse. Thèse Magistère en Microbiologie appliquée. Université Mentourni, Constantine. 126p
- ✚ Zhou J., Wang Y. H., Chu J., Luo L. Z., Zhuang Y. P. et Zhang S. L. (2009). Optimization of cellulase mixture for efficient hydrolysis of steam- exploded corn stover by statistically designed experiments. *Bior. Technol.* 100: 819-825.