



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID - TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

Magister en Chimie

Option: Chimie et Physico-Chimie Organique Macromoléculaire

Présenté par

Abderrahim KARA SLIMANE

**Préparation des copolymères hydrosolubles à base d'amidon,
Modification et contrôle des propriétés**

Soutenu le / 12 /2010 devant le jury composé de:

M ^f Benmoussat Abderrahim	Président	Maître de Conférences	U. A. B. Tlemcen
M ^f Arrar Zoheir	Examineur	Maître de Conférences	U. A. B. Tlemcen
M ^f Tennouga Lahcen	Examineur	Maître de Conférences	U. I. K. Tiaret
M ^f Medjahed Kouider	Examineur	Maître de Conférences	U. A. B. Tlemcen
M ^f Ali Mansri	Rapporteur	Professeur	U. A. B. Tlemcen

Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyelectrolytes Organiques (LAEPO)

*“ Le savoir que l’on ne complète pas chaque jour
diminue tous les jours “*

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen dirigé par Monsieur le Professeur Ali MANSRI. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance de m'avoir accueilli. Je souhaiterais exprimer toute ma gratitude aux personnes que j'y ai rencontrées.

Je prie Monsieur Ali MANSRI, Professeur à de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements, de mon profond respect pour la bienveillance avec laquelle il a guidé mes travaux, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'il m'a prodigué. Il n'a jamais ménagé son temps pour que ce travail puisse aboutir. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler sous sa direction.

Je suis très reconnaissant aux responsables de l'équipe chimie physique de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (UPPA) à Pau, France, pour les analyses de RMN¹H réalisées dans leur laboratoire.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur BENMOUSSAT Abderrahim pour m'avoir fait l'honneur de consacrer son temps précieux à la lecture de ce manuscrit, et pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse mes vifs et sincères remerciements aux membres de jury Monsieur ARRAR Zoheir, Monsieur TENNOUGA Lahcen et Monsieur MEDJAHED Kouider d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de participer au jury.

Je tiens à remercier chaleureusement, tous les enseignants de l'année théorique qui ont contribué à ma formation dans le domaine des polymères et à de mes travaux : Mr A. MANSRI, Mr I. BENABADJI, Mr K. MEDJAHED, Mr L. TENNOUGA, Mr T. BOUCHAOUr, Mme E. SID LAKHDAR, Mme S. KARA-SLIMANE et Mme R. MAHBOUB.

Je remercie tous mes amis du laboratoire : A. Zitouni, B. Okacha, F. Dergal, C. Ghezouali, N. Bouchikhi et Z. Djamaa qui m'ont assuré le bon moral et pour les échanges d'informations sans oublier les fous rires et les discussions de gaieté pendant les travaux expérimentaux.

Un grand merci à tous les chercheurs que j'ai côtoyés, durant l'élaboration de ce mémoire, pour l'apport de la bonne humeur: Mr B. Bouras pour ses conseils et son savoir, Mr M. Bekkouche, Melle W. Benadem, Melle S. Belmiloud, Madame S. Belkaid et Melle F. Mahamdi pour leurs encouragements.

Je ne terminerai pas mes remerciements sans avoir une pensée sympathique pour tous les chercheurs du Bloc « B » de l'ancien pôle IMAMA, qui savent si bien rendre agréable le cadre de travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	4

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. RAPPELS SUR LES POLYMERES	6
II. ARCHITECTURE D'UNE MACROMOLECULE	6
III. RAPPELS SUR LES POLYELECTROLYTES	8
III.1. Polyélectrolytes faibles et polyélectrolytes forts	8
III.2. Classification des polyélectrolytes	10
IV. PROPRIETES ET USAGE	15
V. CONCLUSION	16
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	17

CHAPITRE II : RAPPEL SUR L'AMIDON

I. RAPPELS SUR LES POLYSACCHARIDES	19
II. AMIDON NATIF	19
II.1. Structure chimique de l'amidon natif	19
II.2. Structure physique de l'amidon natif	23
II.3. Morphologie et organisation moléculaires	26
II.4. Propriétés hydrothermiques des grains d'amidon	30
II.5. Propriétés fonctionnelles de l'amidon	35
III. LES AMIDONS MODIFIES	36
III.1. Action de la chaleur et traitement acide	36
III.2. Traitement enzymatique	36
III.3. Traitements chimiques	38
III.4. Traitements par irradiation	39
III.5. Classification des amidons modifiés et propriétés	39
IV. CONCLUSION	43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

I. PRODUITS ET MATERIAU UTILISES	47
II. MODES OPERATOIRES	51
II.1. Hydrolyse acide	51
II.2. Hydrolyse basique	51
II.3. Hydrolyse basique avec greffage de C ₁₆ H ₃₃ COOEt	52
II.4. Greffage de Na ₂ CO ₃ sur l'amidon	52
II.5. Greffage de la glycérine sur l'amidon	52
III. METHODES DE CARACTERISATION	53
III.1. Spectroscopie résonance magnétique nucléaire	53
III.2. La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier	53
III.3. Calorimétrie différentielle à balayage	55
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	58

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. MODIFICATION DE L'AMIDON	61
I.1. Modification de l'amidon par hydrolyse	61
I.2. Modification par greffage	75
I.2.1 Greffage en présence du carbonate de sodium	75
I.2.2 Greffage de la glycérine sur l'amidon	76
II. CARACTERISATION	81
II.1. Caractérisation par spectroscopie résonance magnétique nucléaire RMN	81
II.2. Caractérisation par spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier	89
II.3. Caractérisation par Calorimétrie différentielle à balayage DSC	93
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	98
CONCLUSION GENERALE	99

Introduction Générale

Introduction générale

La chimie des composés macromoléculaires est une spécialité en plein développement, au-delà des secteurs définis dans les premières décennies qui ont conduit aux polymères de commodité, techniques et de spécialité bien connus de nos jours (polyéthylène, polystyrène, polychlorure de vinyle, polyamides, polyesters, etc....) et qui ont révolutionné notre vie quotidienne [1]. La voie est grande ouverte à la recherche de systèmes macromoléculaires de plus en plus fonctionnalisés, afin de répondre à des applications de plus en plus spécifiques et exigeantes.

De tout temps, l'homme a exploité les matières disponibles autour de lui afin d'en faire des accessoires de ses activités quotidiennes, et ceci de plus en plus variées au fil des âges. Ainsi, les matières d'origines animale et végétale, de même que les minéraux, ont été utilisés et sollicités pour devenir des matériaux exploités à des fins pratiques.

A l'âge de pierre a succédé l'âge du fer, puis celui des métaux, suivi de celui des alliages et des céramiques et enfin, au siècle dernier, des matières à base de macromolécules synthétisées. Aujourd'hui, dans la perspective du respect de l'environnement, le secteur des matières plastiques s'intéresse de plus en plus à l'exploitation des composés et des systèmes à base de macromolécules naturelles (plus ou moins modifiées chimiquement) qui se retrouvent dans la palette des polysaccharides concurrençant des polymères artificiels ou des matériaux inorganiques (métaux, alliages, céramiques, etc....) dont les performances insuffisantes sont néanmoins très souvent remarquables [2]. L'engouement pour ces nouveaux polymères réside en leur biodégradabilité.

Selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les bio-polymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Les bio-polymères sont donc des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées : les polysaccharides, les protéines et la lignine. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable [3]. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent des applications intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les bio-polymères sont de plus en plus valorisés.

Les polysaccharides simples ou complexes synthétisés par des organismes vivants entrent dans la composition de la plupart des cellules (microbiennes, animales et végétales). Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon, la chitine...etc. Ces polysaccharides sont constitués de 100 à 1000 motifs D-glucoypyranose reliés entre eux par des liaisons acétal. La modification chimique des polysaccharides tels que la cellulose ou l'amidon [4], donne lieu à la formation de polymères chargés dits polyélectrolytes et ainsi ils acquièrent des propriétés physico-chimiques remarquables qui aboutissent à de nombreuses applications industrielles dans l'agro-alimentaire, la médecine, les cosmétiques, l'industrie papetière ou pétrolière...etc. [5].

Ainsi, dans le contexte de la valorisation de la biomasse et du développement de nouveaux matériaux biodégradables, des études ont été conduites sur un polysaccharide très abondant sur terre « l'amidon ». C'est un polysaccharide renouvelable, biodégradable et bon marché, c'est l'organe de réserve d'énergie des végétaux supérieurs et se présente sous la forme d'une poudre blanche constituée de grains micrométriques. On le trouve dans de nombreuses origines botaniques telles que les céréales, les tubercules et les légumineuses. De manière courante, il est utilisé dans l'industrie agroalimentaire, papetière et textile. Depuis quelques années, il est également utilisé comme matériau de structure après modification enzymatique ou chimique [6], l'introduction de nouveaux groupes fonctionnels sur son squelette lui confère des propriétés chimiques et physico-chimiques différentes.

Le présent mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique afférent notre étude.

Nous réservons le deuxième chapitre à la présentation de quelques généralités sur l'amidon.

Dans le troisième chapitre seront exposées les différentes matières premières, techniques de caractérisation et méthodes expérimentales utilisées au cours du travail.

Le quatrième chapitre sera consacré à la discussion des résultats de la modification de l'amidon ainsi qu'à l'analyse des produits obtenus par les différentes méthodes de caractérisations.

Une conclusion générale sera donnée à la fin du mémoire et par laquelle nous récapitulerons succinctement les différents travaux entrepris dans ce mémoire et mettrons en valeur les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] A. Kowalski, J. Libiszowski, A. Duda et S. Penczek, *Macromolecules*, 33, p.1964, 2000.
- [2] H. Yavuz, C. Baba, K. Tuzlakoglu et E. Piskin , *Polym. Degrad. Stab.*, 75, p. 431. 2002.
- [3] S. Ponsart, J. Coudane et M. Vert M., *Bio-macromolecules*, 1, p. 275. 2000.
- [4] a) B.S. Lee, M. Vert et E. Holler, *Biopolymers-Polyesters*.
b) Y. Doi, A. Steinbüchel (eds), Wiley-VCH, Weinheim, *Biological Systems and Biotechnological Production*, p. 75. 2001.
- [5] C. Jammes, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France : *Chimie et microchimie de l'eau*, Mars 2007.
- [6] Marguerite Rinoudo, *Food Hydrocolloids*, 15, 433-440. 2001.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction

Les polymères sont des matériaux formés de longues molécules, ou macromolécules à liaisons covalentes, englobant les matières plastiques et les caoutchoucs. Au cours des dernières décennies, l'emploi des polymères a considérablement progressé, remplaçant souvent des matériaux traditionnels : matériaux, bois, ou des textiles naturels (coton, laine, etc...).

Depuis longtemps, là où l'homme utilise les métaux, la nature emploie les polymères. Parce que tous les systèmes biologiques sont constitués de polymères qui assurent :

- Des fonctions mécaniques comme le bois, le cuir, les os, le cartilage...
- La régulation des fonctions chimiques de feuilles, les veines, l'ADN, les cellules vivantes...

Le développement industriel des polymères appelés couramment matières plastiques, s'appuie à l'heure actuelle sur des bases de physique et de chimie formant la science des polymères.

I Rappels sur les polymères

Un polymère c'est un poly 'quelque chose'. Les molécules des polymères sont constituées de la répétition d'un motif générique, le mère 'qui engendre', appelé monomère ; par exemple, la molécule de polyéthylène est formée de l'association en chaîne du motif -CH₂- provenant de l'éthylène. Le nombre de motifs peut être extrêmement élevé, jusqu'à 100 000. Ce sont donc des molécules géantes à l'échelle atomique, il n'en reste pas moins que nous sommes dans le domaine de l'infiniment petit ; les plus longues mesurent quelques micromètres [1].

II Architecture d'une macromolécule

II.1. Polymères à molécules linéaires

En général, les polymères sont formés de molécules dites linéaires dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes d'atomes, ce squelette comporte donc deux extrémités. Sur les atomes de carbone, formant le squelette de la chaîne, sont greffés soit par des atomes comme le chlore, le fluor ou des groupements d'atomes (groupement phénol, ou méthyle...), les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples. Leur souplesse provient de la facilité avec laquelle les groupements atomiques ou les segments moléculaires peuvent effectuer des rotations autour des liaisons covalentes. L'arrangement spatial de chaînes et leur capacité d'orientation dans les sens des contraintes appliquées directement de cette souplesse.

Une macromolécule est formée de segments ou portions de molécules. D'autre part, on appelle segment élémentaire ou maillon, une portion rigide de molécule dont la taille varie de l'unité constitutive ou moins (0,1 à 1nm) jusqu'à un ensemble de plusieurs unités constitutives (1 à 10). Plus précisément un segment élémentaire est un élément rigide du squelette macromoléculaire comportant une et une seule liaison covalente capable de rotation.

Dans le cas d'une chaîne carbonée souple comme le polyéthylène (PE), chaque extrémité d'un segment élémentaire correspond à un atome de carbone et la longueur de ce segment élémentaire est la distance interatomique C-C (0,1 nm) entre deux carbones voisins.

Par contre le cas d'un squelette peu flexible comportant des éléments rigides, le segment élémentaire constitue une « liaison rigide naturelle » du squelette, de longueur supérieure à la simple liaison C-C.

En général les molécules linéaires (ou ramifiées) ne forment pas de réseau tridimensionnel stable ; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température, soit sous contrainte mécanique. Ces molécules constituent principalement les polymères thermoplastiques [2].

II.2. Polymères à molécules ramifiées

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales (figure I.1), c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale : ce sont les ramifications. Celles-ci sont caractérisées par leur nombre et leurs tailles. Dans ce cas, la macromolécule ramifiée comporte plusieurs extrémités (>2).

II.3. Polymères à molécules réticulées

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles (figure I.2). La jonction ou pontage entre chaînes principales peut se faire :

- Soit par un ou quelques atomes, S, O, C, ..., c'est le pontage chimique.
- Soit par des brins de chaînes plus ou moins longs.

Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation. Ces polymères sont dits réticulés. Ce sont les élastomères et les thermdurcissables [1].

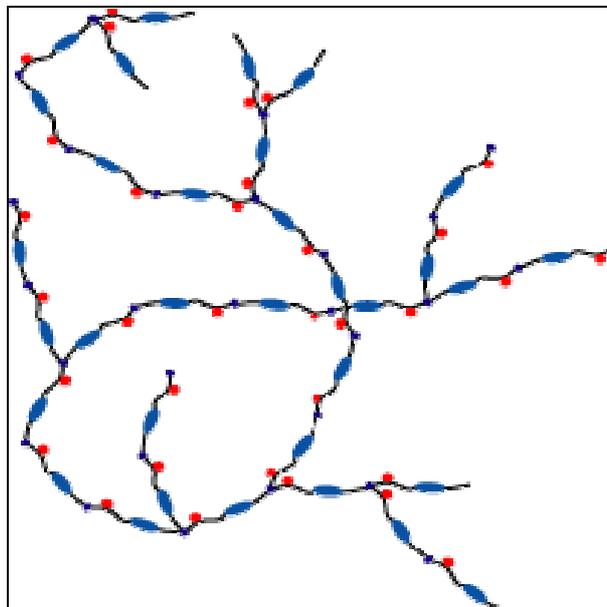


Figure I.1 : Schéma d'une macromolécule

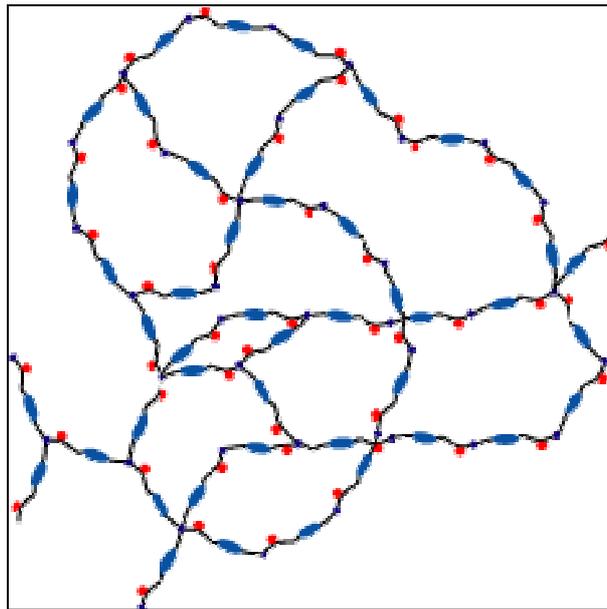


Figure I.2 : Schéma d'une macromolécule ramifiée en réseau ou réticulée

III. Rappels sur les polyélectrolytes

Un polyélectrolyte est un polymère soluble dans l'eau qui, en solution, porte des charges électrostatiques. Une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau, ce qui permet d'accéder à une large gamme de formulations non toxiques, compatibles avec l'environnement [3].

L'existence de charges électrostatiques le long de la chaîne macromoléculaire induit des interactions électrostatiques fortes et de longue portée qui s'ajoutent aux interactions à moyenne et courte portée, ce qui confère aux polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques remarquables [4].

Il existe une telle variété de polyélectrolytes que les scientifiques et les industriels les ont classés dans différentes catégories selon leur origine (naturelle ou synthétique), leur rigidité ou flexibilité, le fait qu'ils soient modifiés ou non, chargés ou non chargés.

III.1. Polyélectrolytes faibles et polyélectrolytes forts

La présence de groupements ionisés le long de la chaîne peut provenir de la dissociation d'une liaison covalente polarisée ou de la capture de charges libres. Si ces réactions sont équilibrées, seule la constante de cet équilibre est intrinsèque au polyélectrolyte

et le taux de charge f dépend de la composition chimique du milieu extérieur (le solvant). Par analogie avec les électrolytes faible partiellement dissociés, on parle dans ce cas de polyélectrolyte faible.

Les polyélectrolytes faibles les plus courants sont des homopolymères constitués de monomères possédant une fonction acide faible ou base faible.

La constante associée à l'équilibre monomère neutre / monomère ionisé est dans ce cas une constante d'acidité et on peut toujours se ramener à une écriture de la forme :



Si la forme basique portée par le polymère est chargée, le polyélectrolyte est anionique. Il a une affinité pour les protons et se neutralise à mesure que le pH décroît.

Si au contraire, c'est la forme acide qui est chargée, le polyélectrolyte est alors cationique et d'autant plus dissocié que le pH est faible. Il cède des protons et se neutralise lorsque le pH augmente [5] [6].

On parle de polyélectrolyte faiblement chargé. Lorsque le taux de charge f est suffisamment important pour que les forces d'origine électrostatique soient prépondérantes, on parle alors de polyélectrolyte fortement chargé [5,6].

Exemples :

- Le poly (acide acrylique) PAAH, est un polyélectrolyte faible usuel. La fonction acide carboxylique possède un pKa voisin de 5. A pH neutre ou basique, le PAAH est totalement dissocié et forme un polyanion.
- Le poly (acrylate de sodium) PAANa, est la forme basique du PAAH associé au contre ions Na^+ . A pH neutre ou basique, le PAANa reste anionique et ses contre ions sont les ions sodium. Par contre, si le milieu devient suffisamment acide ($\text{pH} < 5$), le PAANa capte les protons de solution et se neutralise d'autant plus que le pH est faible.
- Le polyvinylepyridine PVP, possède des groupes pyridine de pKa = 5,2. Le PVP est neutre à pH basique tandis qu'à pH suffisamment acide ($\text{pH} < 5$), la forme acide pyridinium (pyridine ayant captée un proton) prédomine et le PVP est alors cationique.

Si le taux de charge est indépendant de la composition du milieu (on dit parfois que la charge est gelée), on parle de polyélectrolyte fort.

Les polyélectrolytes forts sont le plus souvent composés de monomères portant un groupe acide fort qui se dissocie totalement en libérant H^+ ou des espèces salines de réactivité chimique nulle (aucune propriété acido-basique ou oxydo-réductrice).

Exemples :

- Le poly (acide styrènesulfonique) PSSH, est le polyélectrolyte fort de référence. Chaque monomère comporte un groupe acide sulfonique $SO_3 H$ qui, dans l'eau, un acide fort et se dissocie totalement en un sulfonate SO_3^- et un proton H^+ . Le polyélectrolyte formé dans l'eau est anionique et ses contre ions sont les protons échangeables avec les autres cations du milieu.
- Le poly (styrènesulfonate de sodium) PSSNa, est le dérivé le plus courant du PSSH. Les groupements sulfonate liés au styrène sont des bases infiniment faible dans l'eau car conjuguées de l'acide fort $SO_3 H$. Ils n'ont donc aucune affinité pour les protons et conserveront leur charge négative quel que soit le pH du milieu. Le PSSNa est donc un polyélectrolyte fort, anionique dans l'eau, et ses contre ions sont les Na^+ .
- Le polyvinylpyridinium quaternisé PVP, est très proche chimiquement de la forme protonée du PVP, lequel est, on l'a vu, un polyélectrolyte faible. Il s'agit bien pourtant d'un polyélectrolyte fort. L'atome d'azote est quaternaire (3 liaisons covalentes + 1 électron délocalisé sur le cycle aromatique) et ne peut, en effet céder aucun proton. Il n'a par conséquent aucune propriété acido-basique (ni oxydo-réductrice). En somme, quelle que soit la composition du milieu extérieur, le PVP Quaternisé reste cationique : c'est un polyélectrolyte cationique fort.

III.2. Classification des polyélectrolytes

Les polyélectrolytes peuvent être classés selon :

- Leur composition : en homopolymère et copolymère.
- Leur architecture moléculaire : en polyélectrolyte linéaire, ramifié ou réticulé.
- Leur comportement électrochimique : en polyacide, polybase ou polyampholyte.
- Leur origine : en polyélectrolyte naturel, synthétique ou encore naturel modifiés.

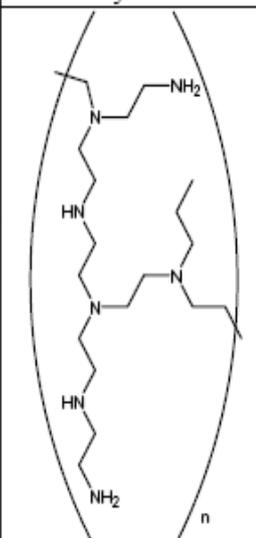
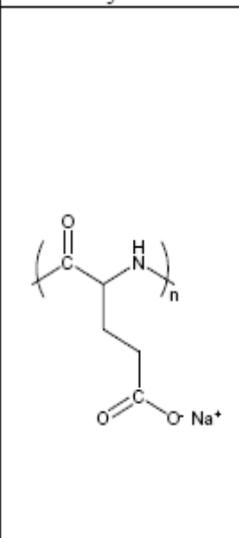
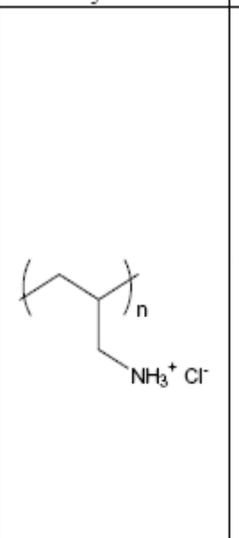
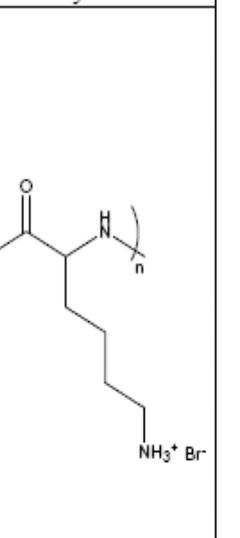
III.2.1. Les polyélectrolytes artificiels

L'homme a un usage ancien des polyélectrolytes. Mais la principale source est longtemps restée la nature. Or les polyélectrolytes naturels se trouvent souvent en petites quantité et leur extraction demande de grands efforts de purification. D'un point de vue

chimique, ils sont souvent très complexes et peu régulier (polydispersité, ramification). C'est pourquoi la plupart des polyélectrolytes d'usage sont aujourd'hui d'origine synthétique.

Leur synthèse est réalisée soit par polymérisation d'un monomère ionisable, soit par ionisation d'un polymère déjà formé. Quelques exemples de polyélectrolytes synthétiques usuels sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau 1: Quelques polyélectrolytes synthétiques usuels [7].

Nom du Polyélectrolyte	Poly(éthylène imine) ramifiée	Poly(L-glutamate de sodium)	Poly(allylamine chlorhydrique)	Poly(D-lysine hydrobromure)
Notation	PEI	PGA	PAH	PDL
Nature	Polycation	Polyanion	Polycation	Polycation
Formule développée de l'unité monomère				

Les polymères synthétiques ont l'intérêt de pouvoir être fabriqués en grande quantité, à haute pureté et avec une grande régularité dans l'enchaînement des monomères. Néanmoins, les polyélectrolytes naturels paraissent irremplaçables pour des applications spécifiques. Leur origine naturelle leur confère en effet des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité.

III.2.2. Les polyélectrolytes naturels

a) Les polypeptides et les protéines

Il existe dans la nature 20 acides aminés différents. Les acides aminés sont des ions dipolaires (zwitterions) dans leur état naturel [3].

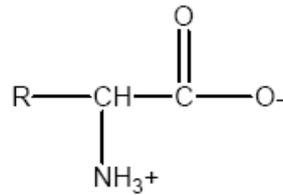


Figure I.3 : Formule générale d'un acide aminé

C'est la nature du groupe R qui permet de les différencier et leur confère des propriétés chimiques spécifiques. La fonction amine peut se lier à la fonction acide carboxylique d'un autre acide aminé pour former une fonction amide.

Cette liaison entre deux acides aminés qui est la base de tout enchaînement polypeptidique, s'appelle liaison peptidique [3].

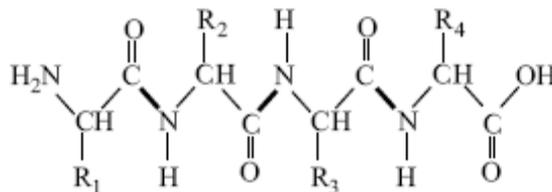


Figure I.2 : Exemple d'enchaînement de quatre acides aminés par liaisons peptidiques (Indiquées en gras)

Un homopolypeptide est une macromolécule dont le monomère est un acide aminé. Une protéine est constituée de l'enchaînement d'un très grand nombre d'acides aminés, souvent différents entre eux, liés les uns aux autres par liaison peptidiques. Nous savons tous que le rôle des protéines est essentiel au fonctionnement et à la diversité du vivant.

b) Les polynucléotides (exemple : l'ADN)

La double hélice d'ADN contenue dans chacun de nos cellules est le support de notre code génétique. Or, la longueur totale d'ADN du génome humain est de 1 m. Comment une molécule aussi gigantesque peut-elle loger dans un noyau de 6 μm environ ? La réponse est très certainement que l'ADN est encore un polyélectrolyte. Il y a en effet deux groupements phosphate par paire de base soit 2 charges pour 0,34 nm de tour d'hélice. Le caractère fortement chargé permet à l'ADN de se lier aux histones pour former un complexe ADN-histones qu'on appelle chromatine. La compaction de la chromatine est maximale juste avant

la division cellulaire (après la synthèse de l'ADN) et aboutit à la formation des chromosomes de métaphase [8]. Toute l'échelle de compaction est schématisée dans la figure I.4.

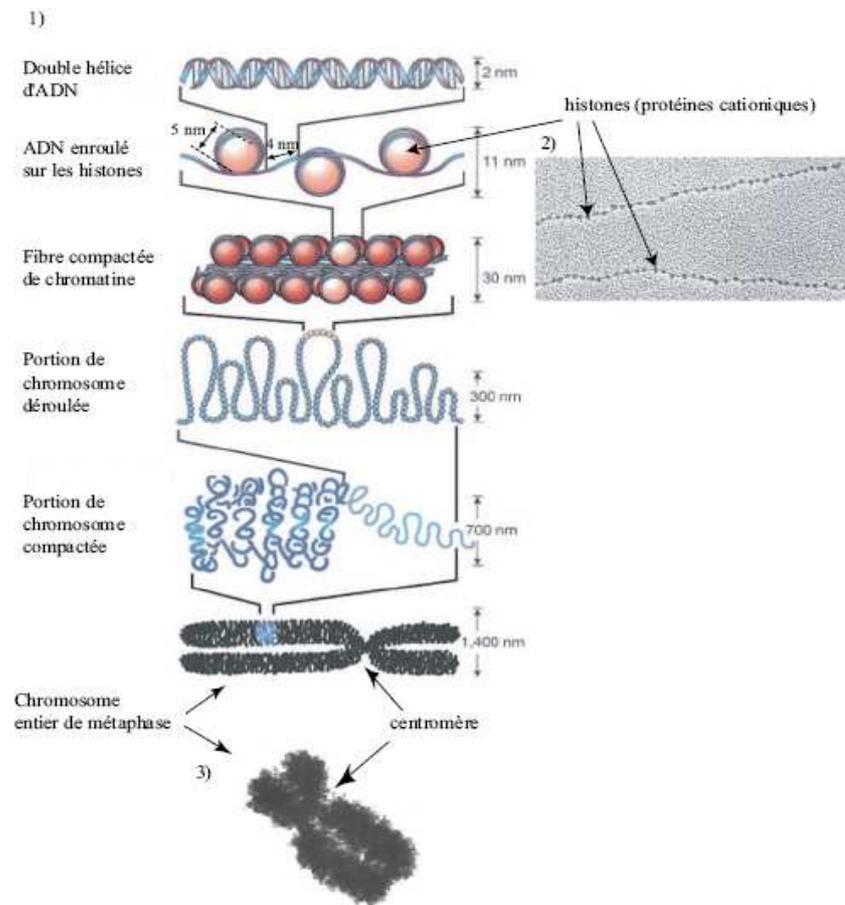


Figure I.4 : Présentation structurale de l'ADN

c) Les polysaccharides

On peut considérer que la vie sur terre telle qu'on la connaît repose la coexistence d'eau et de molécules organiques possédant un squelette carboné. Les molécules de base qui assurent l'association d'atomes de carbone avec des molécules d'eau sont les glucides qu'on peut formellement noter $C_n(H_2O)_p$. Lorsqu'il s'agit de molécules simples, on parle d'oses. Le principal d'entre eux le glucose, $C_6H_{12}O_6$, de saveur sucrée et contenu dans certains fruits comme le raisin. Le glucose est synthétisé par les plantes à partir du dioxyde de carbone de l'air, d'eau et d'énergie solaire (photosynthèse). Le glucose emmagasine ainsi une énergie réutilisable qui est fondamentale au métabolisme des êtres vivants. Lorsqu'un grand nombre

d'oses sont associés pour former un enchaînement macromoléculaire, on parle de polyside de polyholoside ou de polysaccharide [9].

Il existe des polysaccharides neutres comme l'amidon, la cellulose (constituant des parois cellulaires) et le glycogène (réserve de glucose dans le foie et les muscle). Les autres, chargés, représentent la plus grande partie des polyélectrolytes naturels. Parmi eux, l'alginate a fait l'objet d'un grand nombre d'études fondamentales et appliquées. L'alginate est un polysaccharide linéaire constitué de l'enchaînement de motifs β -D-mannuronate et de son épimère le α -L-gulonate (la formule semi-développée est dessinée figure I.5) [9].

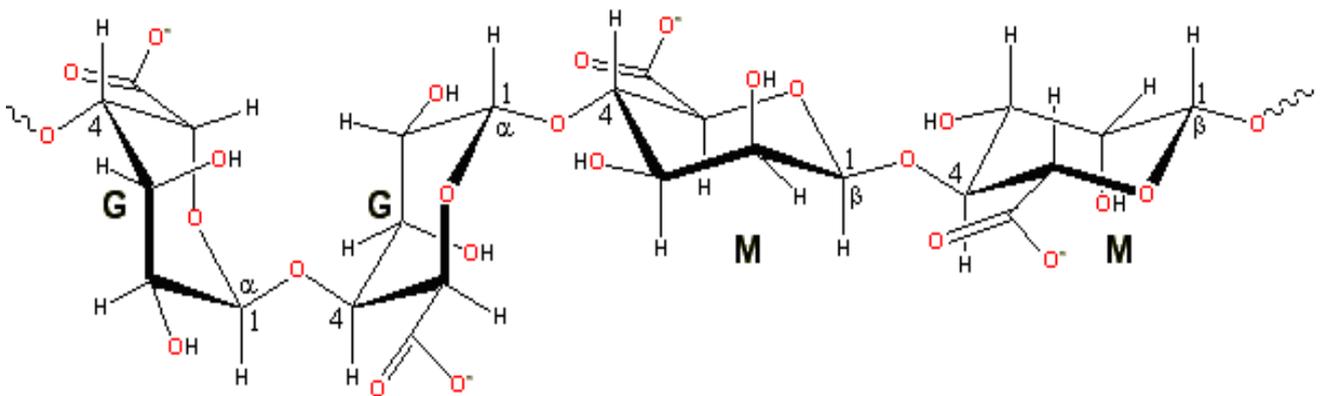


Figure I.5 : Structure chimique de l'alginate

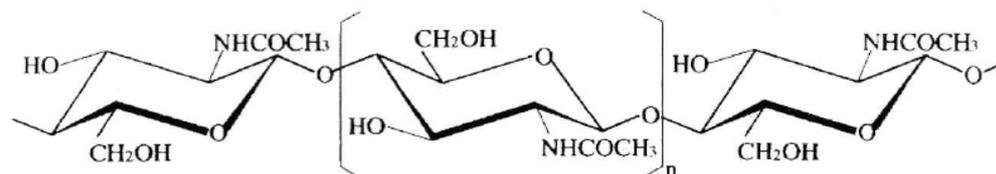
Il extrait de l'algue brune et aujourd'hui couramment utilisé pour ses propriétés épaississantes, gélifiantes en présence de cation divalents comme le calcium (dessert lactées, glaces) ainsi que pour ses facultés filmogènes [3].

Il existe également des Polysaccharides cationiques tel que les chitosane peu répandu dans la nature. Il n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (reines des termites) ou encore dans les parois cellulaires de certains champignons (zygomycètes).

La structure chimique du chitosane est un enchaînement du monomère 2-acétamido-2-déoxy- β -D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy- β -D-glucopyranose liés en β (1-4). Il possède un caractère polycationique dû aux groupements amino qui en solution et en milieu acide sont chargés [3]. Cette macromolécule est obtenue par N-déacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine, extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes [10]. La Figure (I.6) représente les motifs de la chitine et du chitosane. Leurs

structures diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C2 ; acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane.

a)



b)

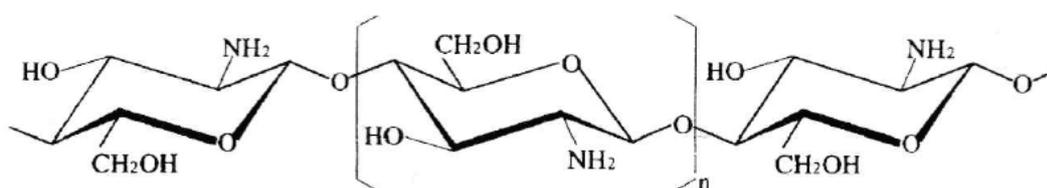


Figure I.6 : Structure chimique de la chitine (a) et du chitosane (b)

Ainsi, de plus en plus de matériaux médicaux (implants, vecteurs thérapeutiques) sont à base de polyélectrolytes naturels. Les principales différences entre les polyélectrolytes d'origine naturelle et les polyélectrolytes synthétiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Comparaison entre les polyélectrolytes naturels et synthétisés [11].

Propriété	Polyélectrolyte naturel	Polyélectrolyte artificiel
Neutre chimique	Elaborée	Rudimentaire
Enchaînement	Irrégulier	Réguliers à très réguliers
Biocompatibilité	Excellente	Souvent mauvaise
Biodégradabilité	Excellente	Souvent mauvaise

IV. Propriétés d'usage

En solution aqueuse, les polymères et les polyélectrolytes sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques en tant qu'agents épaississants ou gélifiants. Ainsi, depuis les dernières décennies, l'intérêt des scientifiques et des industriels pour les polyélectrolytes n'a cessé de croître en raison de leur vaste domaine d'application : médecine, fabrication de papier, peintures, industrie agro-alimentaire, cosmétiques, pharmacie, traitement de l'eau...etc.

Les polyélectrolytes sont également utilisés pour leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Les polyélectrolytes cationiques sont utilisés dans les shampooings car ils peuvent s'adsorber aux cheveux et ainsi les fortifier. Nos organismes mêmes sont constitués d'un polyélectrolyte (l'ADN) et de plusieurs longues molécules chargées (protéines).

V. Conclusion

Les polyélectrolytes présentent des propriétés d'usage mises à profit dans un grand nombre d'applications. Aussi sont-ils l'objet d'une recherche très active dans les milieux académiques et industriels.

L'approche physico-chimique est aujourd'hui majoritaire car elle est la plus proche des problèmes, notamment de formulation, posés par les industriels. Elle est particulièrement active en Allemagne, au Japon et aux Etats-Unis.

De manière très simplifiée, on peut dégager deux grands thèmes de la recherche actuelle consacrée aux polyélectrolytes. Ils sont liés aux deux propriétés d'usage mentionnées ci-dessus : polymère hydrosoluble et polymère chargé. Un polyélectrolyte étant naturellement soluble dans l'eau, les chercheurs et les industriels.

Références bibliographiques

- [1] A. Boudet, « voyage au cœur de la matière plastique-les microstructures des polymères », CNRS Edition, 4 Décembre 2003.
- [2] P. Combette, I Ernoult, « physique des polymères structure, fabrication, emploi » CNRS Edition, 2001.
- [3] C. Onesippe, Université MONTPELLIER II, Chimie théorique, physique et analytique Thèse de doctorat, 2005.
- [4] H. Dupin, J.L Cup, M.I. Malewiak et al., PARIS : ESF éditeur, p.127 – 135. 1992.
- [5] R.R. Netz et J.F. Joanny. Macromolécules, 32, 9026. 1999.
- [6] K.K. Kenze et R.R. Netz. Phys. Rev. Lett. 85, 4389. 2000.
- [7] M. Michel, Chimie Physique, Université LOUIS PASTEUR, Thèse de doctorat, 2005.
- [8] D. Baigl, Université Paris VI, Thèse de doctorat, 2003.
- [9] T. Heize, T. Liebert, A. Koschelle et F.Schiller, Université Jena- New York, 2006.
- [10] L. Payet, Thèse de doctorat, Université PARIS 7 – DENIS DIDEROT, 2005.
- [11] C. Jammes, Thèse de doctorat, Université de LIMOGES, 2007.

Chapitre II

Rappel sur l'amidon

Chapitre II

Rappel sur l'amidon

Introduction

Au début des années soixante-dix, l'industrie mondiale a connu un premier choc pétrolier, ce qui a conduit aux premières recherches sur l'élaboration de matériaux plastiques incluant des matières premières renouvelables d'origine naturelle. Passées au second plan avec la baisse des cours du pétrole, ces recherches connaissent un regain d'intérêt à la fin des années quatre-vingt, avec comme motivation supplémentaire la préservation de l'environnement ; ces matériaux présentent, en effet, l'avantage d'être biodégradables. En mélange ou non avec d'autres substrats naturels, la matière première d'origine végétale la plus couramment utilisée est l'amidon. Celui-ci présente l'avantage d'être renouvelable, biodégradable et disponible en

quantité illimitée. De plus, ce biopolymère peut être mis en forme par plusieurs procédés de transformation des matières plastiques (extrusion, injection, thermoformage...). L'élaboration de substances biodégradables requiert une bonne connaissance de la structure de l'amidon thermoplastique afin de pouvoir prévoir son comportement au cours du procédé ainsi que ses propriétés d'usage.

I. Rappels sur les polysaccharides

Les polysaccharides sont des substances de masse moléculaire très élevée, résultant de la condensation d'un grand nombre de sucres. Les plus communs correspondent à la condensation d'hexoses (particulièrement du glucose), et sont des hexosanes, mais il existe des composés analogues provenant de la condensation des pentoses (xylose par exemple), qui sont des pentosanes. Les polysaccharides les plus importants sont la cellulose, l'amidon et le glycogène.

II. Amidon natif

L'amidon est un homopolymère de D-glucose. Les unités D-glucosyl (conformation chaise) sont liées majoritairement par des liaisons de type α (1,4) (95 – 96 %) et, dans une moindre mesure, par des liaisons de type α 1,6 (4 – 5 %). L'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différente: l'amylose, molécule linéaire, et l'amylopectine, molécule ramifiée.

L'amidon se présente sous forme de granules de 1 à 100 μm ; ils varient en taille et en forme selon leur origine botanique. Des composants mineurs (lipides, protéines, minéraux) sont présents en quantités variables en fonction de l'origine botanique et de la technologie d'extraction [1,2].

Les constituants de l'amidon sont essentiellement représentés par des polyholosides (98 à 99%). La fraction non glucidique (1 à 2%) est donc minoritaire.

II.1. Structure chimique de l'amidon natif

II.1.1. Composition chimique de l'amidon

L'hydrolyse acide complète de l'amidon libère de 98 à 99 % de D-glucose. Le D-glucose se trouve dans sa conformation chaise la plus stable (C_1), les groupements hydroxyles C_2 , C_3 , C_4 et C_6 étant en position équatoriale. Les unités monomères de D-glucose sont liées majoritairement par des liaisons de type α -(1-4) (95-96 %) et dans une moindre mesure par des liaisons de type α -(1-6) (4-5 %). Chaque molécule possède en son extrémité C_1 une fonction pseudo-aldéhyde réductrice. Par fractionnement moléculaire de l'amidon, il a été montré

que la fraction glucidique est un mélange de deux polymères: l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée [3].

II.1.1.1. Amylose

L'amylose (figure 1) représente 20 à 30 % de l'amidon suivant son origine botanique. Il s'agit d'une macromolécule de structure linéaire formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons α -(1-4). Toutefois, on note une faible quantité de liaisons α -(1-6). La distribution en masses moléculaires de l'amylose est bien décrite par une distribution logarithmique. Sa masse molaire moyenne est de 10^5 à 10^6 g.mol⁻¹.

Du fait de son caractère essentiellement linéaire, lié à la présence quasi-exclusive de liaisons α -(1-4), l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées). En particulier, la complexation de l'iode est à la base de sa caractérisation analytique.

L'étude du comportement hydrodynamique de l'amylose en solution diluée montre que la molécule adopte une conformation en pelote statistique et ne présente pas de conformation hélicoïdale en milieu aqueux neutre [4, 5, 6, 7, 8].



Figure II.1 : Structure chimique de l'amylose

II.1.1.2. Amylopectine

L'amylopectine (figure 2) constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon. Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire, comprise entre 10^7 et 10^8 g.mol⁻¹, dépend de l'origine botanique, de la variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse. Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses principalement reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1-6) qui lui donnent sa structure ramifiée. Cette structure peut être représentée par un ensemble de grappes de chaînes courtes (S) reliées entre elles par des chaînes plus longues (L) (figure 3).

Les chaînes courtes de degré de polymérisation (DP) voisin de 15-20, forment les arborescences terminales. Les chaînes longues (DP 40-45) forment l'ossature de la molécule et une chaîne de DP supérieur à 60 porte l'unique extrémité réductrice de la chaîne. Les différences structurales dues à l'origine botanique portent essentiellement sur le rapport chaînes longues sur chaînes courtes : ce dernier est de l'ordre de 5 pour les amylopectines des tubercules. De 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et de légumineuses [4, 5, 6, 7,8].

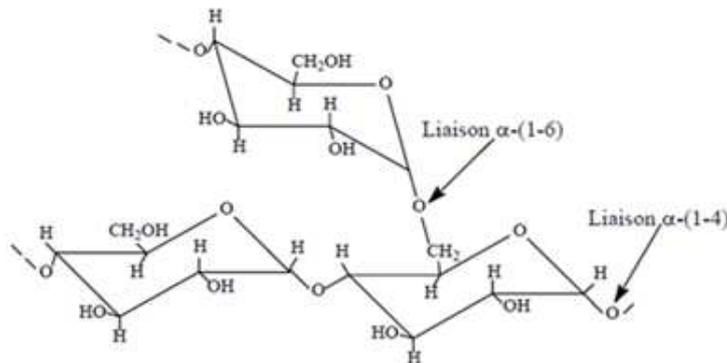


Figure II.2 : Structure chimique de l'amylopectine

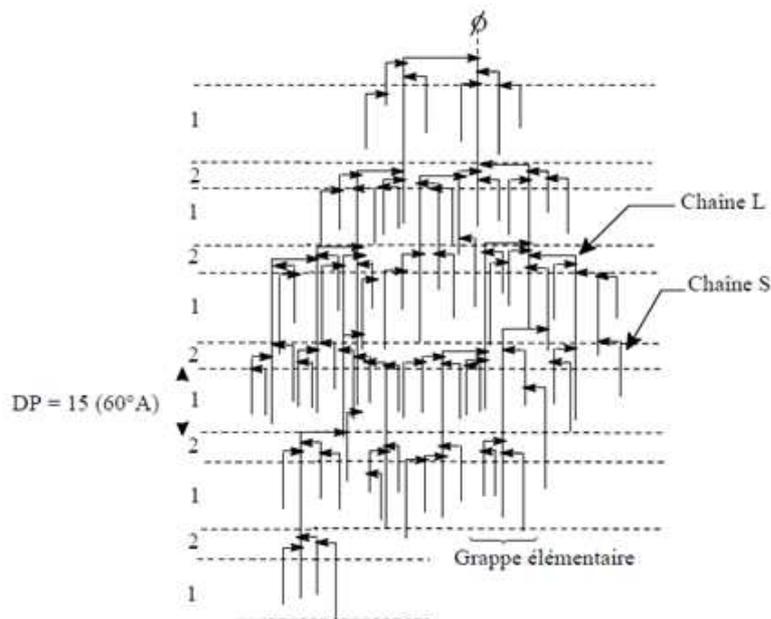


Figure II.3 : Chaîne ramifiée de l'amylopectine

II.1.1.3. Autres constituants glucidiques

L'existence d'un matériel intermédiaire (structure intermédiaire entre celles de l'amylose et l'amylopectine) a été mise en évidence par différents auteurs. Le type et la quantité de ce matériel intermédiaire dépendent de l'origine botanique et du degré de maturité du grain d'amidon. Il semble que la teneur en matériel intermédiaire soit liée à celle en amylose. Les espèces botaniques à teneur en amylose normale (20-30%) telles que les céréales ou la pomme de terre en contiennent de faibles quantités, 5 à 7 %. Il est en revanche beaucoup plus abondant pour les amidons riches en amylose. Ces molécules correspondraient à des formes imparfaites d'amylopectine, créées par un dysfonctionnement des mécanismes de biosynthèse de l'amylopectine [9].

II.1.2. Fraction non glucidique

La fraction non glucidique représente 1 à 2 % du poids total des amidons selon l'origine botanique et le procédé d'extraction (tableau 1).

Tableau 1 : Composition des différents amidons exprimée en % de matière sèche [14].

Amidon	Amylose	Lipides	Protéines	Minéraux	Phosphore
Mais standard	26-28	0,63	0,3	0,1	0,015
Mais creux	< 1	0,23	0,1	0,1	0,003
Amylomaïs	52-80	1,11	0,5	0,2	0,03
Blé	26-27	0,24	0,33	0,3	0,05
Pomme de terre	19-23	0,09	0,05	0,3	0,04
Pois lisse	33-35	0,19	0,18	0,05-0,22	0,04

III.5.2.1. Les lipides

Les lipides sont les constituants non glucidiques les plus importants. On distingue les lipides de surface des grains d'amidon des céréales constitués de triglycérides (facilement extractibles par des solutions eau-butanol) et les lipides internes, essentiellement monoacylés (ils nécessitent une gélatinisation pour être récupérables par des solvants polaires). Ces lipides internes sont en quantité limitée dans les amidons de tubercules ou de légumineuses, et en quantité supérieure dans les amidons de céréales (de 0,6 à 0,8 % pour le maïs et de 0,8 à 1,2 %

pour le blé). Ils ont la capacité de former des complexes d'inclusion dans l'hélice d'amylose. Cette fraction lipidique a une influence non négligeable sur les propriétés physico-chimiques de l'amidon et joue un rôle essentiel au niveau de la transformation de l'amidon [3].

II.1.2.2. Fraction minérale

La fraction azotée est constituée de protéines, d'enzymes, d'acides aminés et d'acides nucléiques. Cette fraction généralement trouvée en surface est abondante dans l'amidon de blé. La présence de protéines affecte principalement les propriétés rhéologiques et l'aptitude des grains d'amidon à l'hydrolyse enzymatique. A côté de l'azote, la fraction minérale est essentiellement composée de phosphore. L'amidon de pomme de terre contient une fraction importante de phosphate représentant de 0,06 à 0,1 % de la matière sèche. Ces phosphates confèrent à l'amylopectine de pomme de terre des propriétés polyélectrolytes (échangeur de cations). Les sites de phosphorylation varient avec le génotype de l'amidon de pomme de terre [3].

II.2. Structure physique de l'amidon natif

Il se présente sous la forme de grains formés de zones concentrique alternativement claires et sombres, entourant un centre plus foncé appelé « hile ». La grosseur, la forme et la structure des ces graines sont variables avec la plante dont provient l'amidon. Il n'existe donc pas un seul mais plusieurs amidons ayant des propriétés voisines, mais légèrement différentes selon leur origine (figure II.4) [12].

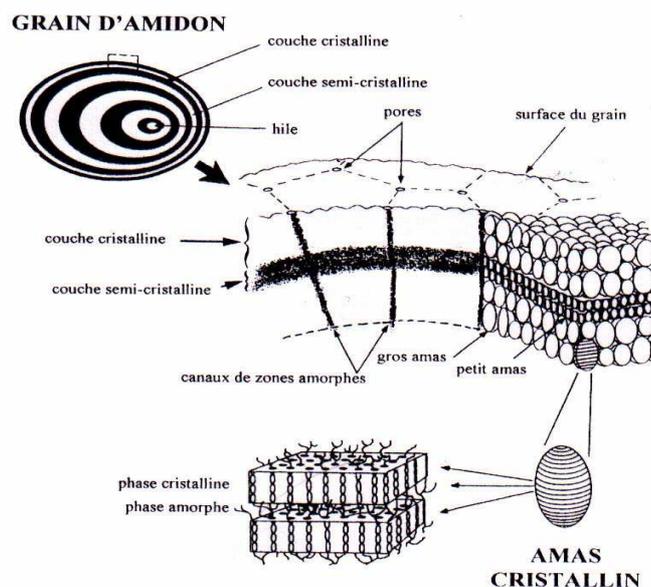


Figure II.4 : Structure d'un grain d'amidon

II.2.1. Propriétés physiques de l'amidon

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres [13].

Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.

Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.

Effet stabilisant: l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition.

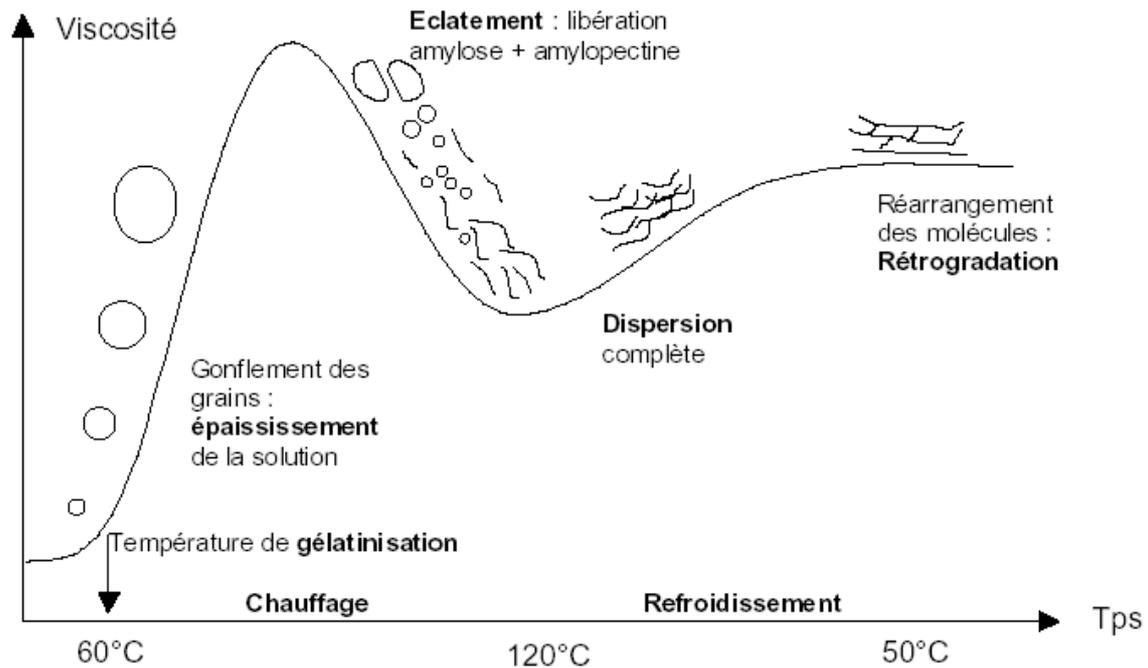
Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, enzymatique [13].

Actions thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.

Actions chimique et enzymatique : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. Le gel formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes.

On constate que les amidons natifs ont déjà beaucoup d'influence sur la texture cependant leur fragilité face à certains paramètres comme la température ont conduit à l'utilisation d'amidons modifiés.

Les traitements précédemment décrits mènent à la formation de corps plus simples comme des dextrans (D-glucose) et des maltoses. Les traitements de ces corps simples par ces mêmes traitements peuvent conduire à la formation d'amidons modifiés.



Liaisons H → résistance physique et absence de solubilité → masses compacte cristallisées/ rupture des liaisons → solubilisation insoluble dans l'eau froide /empois dans l'eau chaude: à partir d'une certaine température de gélatinisation, dispersion irréversible (60 - 85°C) / en dessous : réversible.

Rétrogradation: création de liens intercaténaire → synérèse = séparation du liquide d'un gel → exsudation du liquide, diminution de la viscosité: exemples: gâteau non levé, crème "tournée", pain rassis sans séchage,...

Rétrogradation d'autant plus rapide que la proportion d'amylose linéaire est élevée.

II.2.2. Type cristallin des amidons

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin [10]. L'amidon peut être classé en trois groupes selon leur type de diagramme de diffraction : A, B et C. Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B caractérise des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose. Enfin, le type C est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B.

Le type V, de l'allemand « Verkleiterung » (gélatinisation), est observé lors de la formation de complexes entre l'amylose et une molécule complexe (iode, alcools, cyclohexane, acides gras,...).

L'allure du spectre de diffraction des rayons X de l'amidon dépend de la teneur en eau des grains au cours de la mesure. Plus l'amidon est hydraté, plus les raies du spectre s'affinent jusqu'à une certaine limite. L'eau fait donc partie intégrante de l'organisation de l'organisation cristalline de l'amidon. La détermination de la cristallinité de l'amidon est très délicate étant donné l'effet de la teneur en eau et l'absence d'étalon 100 % cristallin. Elle varie de 15 % à 45% selon l'origine botanique de l'amidon [11].

II.3. Morphologie et organisation moléculaires

Les fractions glucidiques sont organisées en structure granulaire dont la taille de 1 à 100 µm, la forme, la morphologie, la position du hile sont sous contrôle génétique et en conséquence sont fonctions de leur origine botanique (tableau 2).

Tableau 2 : Teneur en amidon et forme selon l'origine botanique.

	Amidon %	Forme	Amylose %
Céréales			
Maïs normale	71 - 74 %	Polyédrique	28
Blé	67,2 – 68,4	Lenticulaire, Polyédrique	26
Avoine vêtue	41,5 – 43,3		27
Orge vêtue	54,8 – 59,3	Lenticulaire	22
Tubercules			
Pomme de terre	65 – 85	Ellipsoïdale	-
Légumineuse			
Féverole	30 – 43	Sphérique ovoïde	24
Pois lisse	43 – 48	Réniforme	35
Pois ridé	32 – 37	Rosette	66

II.3.1. Observation morphologique

La taille et la forme dépendent de l'origine botanique.

a) Observations en microscopie optique

En lumière naturelle, les grains d'amidon secs sont blancs. Dans certains cas (amidon de pomme de terre), des couches concentriques autour du hile sont visibles après hydratation (figure II.5). Le hile, centre initial de croissance du grain d'amidon, est une région moins organisée pouvant contenir une partie des constituants non glucidiques. En lumière polarisée, les grains d'amidon se comportent comme des cristaux spiralés, déformés, à biréfringence positive. Ils présentent une « croix noire » encore appelée croix de Malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile. Mettre en évidence l'état granulaire de l'amidon de pois natif par microscopie optique, la présence de cristallites et donc de croix de Malte par biréfringence et la disparition de la forme d'une partie des cristallites après un traitement thermique.

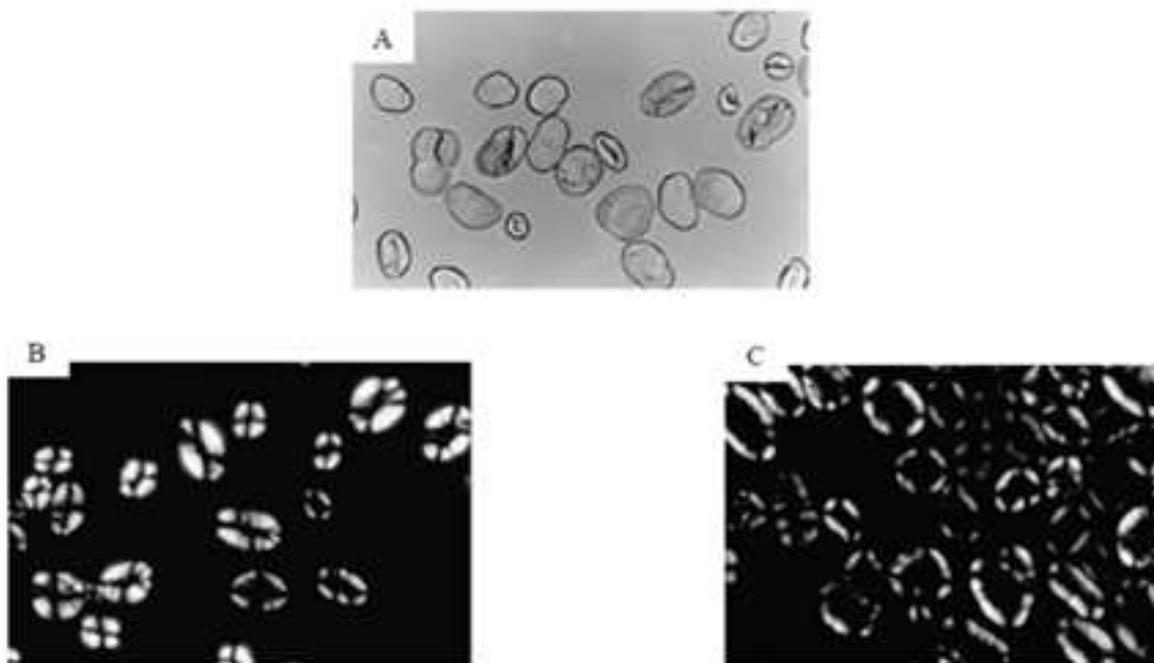


Figure II.5 : Microscopie des grains d'amidons de pois : A) Normal, B) Biréfringence, C) Transformé thermiquement

b) Observations en microscopie électronique à balayage (MEB)

La surface des grains d'amidon natif apparaît lisse et dépourvue de pores ou fissures. Soumis à des traitements acides ou enzymatiques, les grains d'amidon se craquent et exposent une structure de type lamellaire.

c) Observations en microscopie électronique à transmission (MET)

Cette méthode permet d'établir un lien entre les méthodes précédentes d'analyse morphologique et celles qui permettent une analyse au niveau moléculaire (rayons X, analyses chimiques...). Une technique d'oxydation a montré l'existence d'une structure radiale répétitive de période 6-7 nm, indiquant une disposition correspondante à la moyenne des grappes dans la molécule d'amylopectine ; cela suppose que l'amylopectine est disposée radialement au sein du grain (figure II.6). Ces anneaux pourraient être des cristallites bidimensionnelles, où la longueur de 5 nm correspondrait à des chaînes courtes de 14 unités glucosyles organisées en doubles hélices. Deux types d'organisations au sein du grain d'amidon peuvent ainsi être observés : d'une part, une organisation radiale des molécules d'amylose et d'amylopectine et, d'autre part, une organisation tangentielle, où les molécules d'amylopectine et dans une moindre mesure d'amylose, établissent des liaisons hydrogène intermoléculaires. Il y'a une différence morphologique entre amidons de différentes origines botaniques (figure II.7).

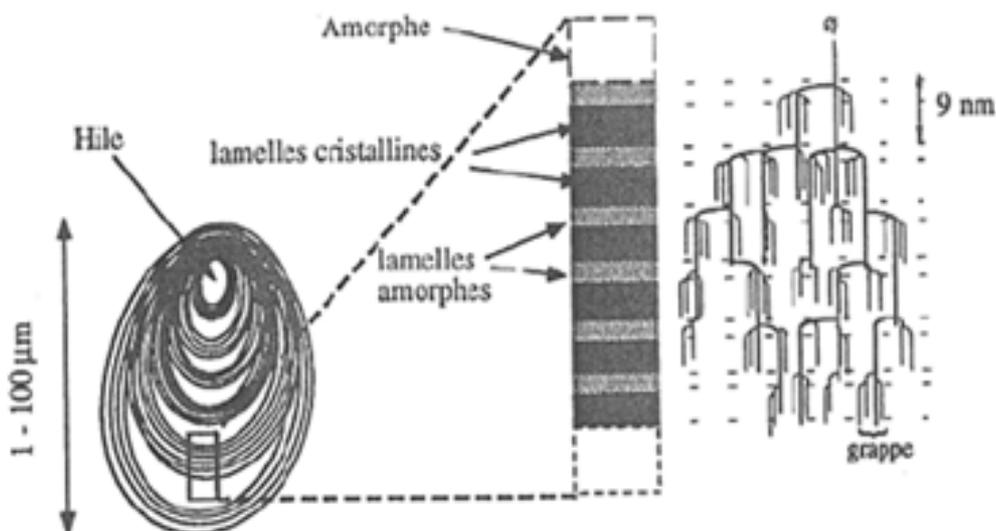


Figure II.6 : Différents niveaux d'organisation au sein d'un grain d'amidon

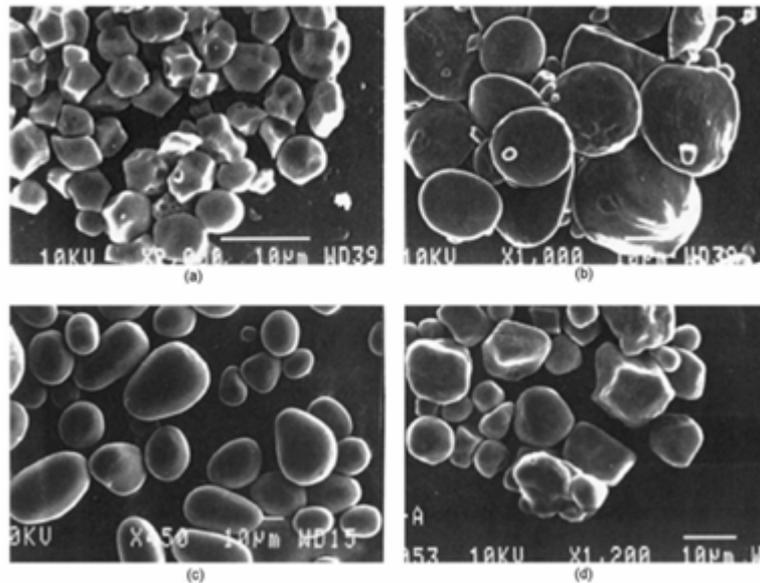


Figure II.7 : Microscopie électronique d'amidon de différentes sources : a) Riz, b) Blé, c) Pomme de terre, d) Maïs

II.3.2 Structures chimiques

L'amylose et l'amylopectine sont disposées au niveau d'entités granulaires semi-cristallines. Les cristaux ont un diamètre de 100-150 μm . On distingue trois types de morphologie selon leur diagramme de diffraction aux rayons X :

O Morphologie A : caractéristique des amidons de céréales.

O Morphologie B : caractéristique des amidons de tubercules, de céréales riches en amylose (> 40 %) et des amidons rétrogradés.

O Morphologie C : intermédiaire entre les deux autres et caractéristique des amidons de légumineuses et de racines.

Le plus souvent, il est admis que la cristallinité des amidons est essentiellement due aux molécules d'amylopectine bien qu'aucune preuve n'existe pour en exclure l'amylose.

L'amylose et l'amylopectine ont un degré d'association plus ou moins important suivant l'amidon considéré. La comparaison des amidons de maïs et de pomme de terre sur des critères de solubilité, de diffraction aux rayons X et d'attaque enzymatique. Il suggère que l'amylose et l'amylopectine sont localisées dans des zones bien différenciées des grains d'amidon de maïs, tandis que ces deux fractions sont plus intimement mélangées dans les grains d'amidon de pomme de terre. Il est difficile de décrire dans le détail l'organisation d'un grain d'amidon, même si des modèles tentent d'illustrer sa complexité (figure II.8).

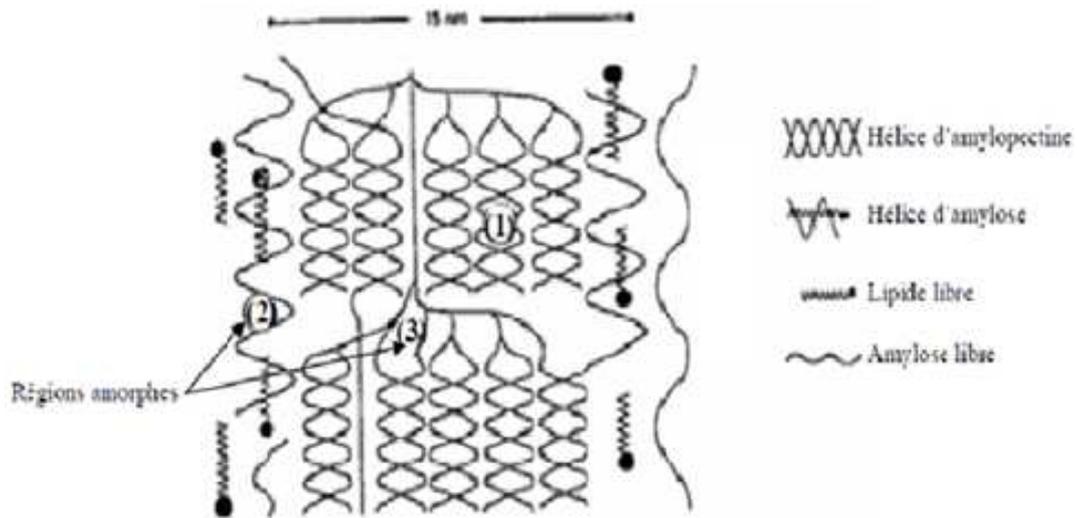


Figure II.8 : Modélisation de la structure du grain d'amidon montrant les positionnements des possibles et les interactions entre les différents composants 1) Microcristaux, 2) Fraction plus au moins complexé avec des lipides, 3) Fraction interrassiale rigide.

II.4. Propriétés hydrothermiques des grains d'amidon

A température ambiante, les grains d'amidon natifs sont insolubles dans l'eau. En présence d'un excès d'eau et à une température supérieure à 60 °C, le grain d'amidon passe successivement par trois états (II.9) : gonflement, gélification et solubilisation. Au cours de refroidissement, un gel physique se forme, c'est la rétrogradation.

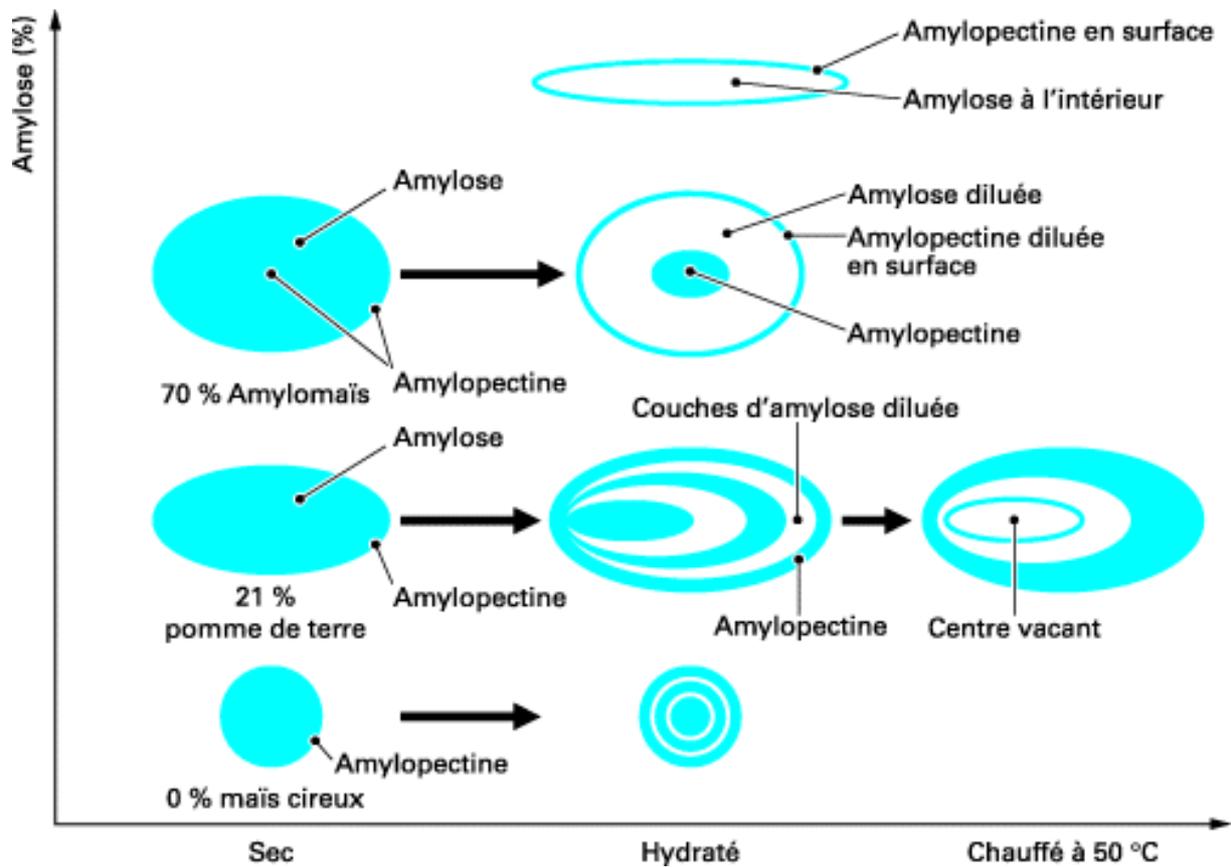


Figure II.9 : Modèle de localisation des fractions amylose, amylopectine dans des granules plus ou moins hydratés

II.4.1. Gélatinisation

La majorité des applications de l'amidon comporte un traitement préalable de dispersion du contenu granulaire : c'est la gélatinisation. Lors d'une transformation thermique classique, les grains d'amidon natif gonflent en présence de chaleur et d'eau. Ce gonflement s'accompagne de la fusion des cristallites et d'une libération progressive de molécules de petites masses moléculaires et solubles dans l'eau, venant de l'amylose et de l'amylopectine, jusqu'à l'éclatement de la structure granulaire et la libération totale des macromolécules d'amidon. La fusion de l'amidon est observée dès 70°C. Néanmoins, dans le cas de l'extrusion, la rupture de la structure granulaire (grains déformés, grains cisailés, grains fondus), la libération des macromolécules et la fusion des cristallites peuvent se faire aussi avec ou sans gonflement partiel des grains. Cela est dû aux fortes contraintes mécaniques auxquelles est soumis l'amidon, contraintes accentuées par les faibles teneurs en eau des formulations utilisées. A l'issue de cette phase, le produit est transformé en un matériau dense et compact, constitué par les macromolécules libres où les formes granulaires ont disparu.

L'analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC) met en effet en évidence un endotherme correspond à une transition thermique du premier ordre. Il s'agit d'une transition ordre (structure semi-cristalline)-désordre (structure amorphe). La température à laquelle commence le phénomène de gélatinisation est appelée température de gélatinisation et notée T_g . Cette température dépend de l'origine botanique et de la teneur en eau.

Le phénomène de gélatinisation peut également avoir lieu à température ambiante par ajout de solution aqueuse contenant des réactifs qui provoquent le gonflement du grain, comme le chlorure de calcium ou le nitrate d'ammonium [15].

➤ *Détermination du degré de gélatinisation*

Le degré de gélatinisation (DG) est défini comme le rapport de la masse d'amidon gélatinisé sur la masse totale de l'échantillon. La méthode est basée sur la complexation de l'amylose libre avec de l'iode pour mesurer ce degré de gélatinisation. Se basant sur des produits à base de semoule de maïs. L'effet du taux d'humidité H (%), de la température T (°C) et de l'EMS (kJ.kg^{-1}) sur le DG sous la forme :

$$DG = 6.6 \cdot 10^{-5} EMS^2 - 9.1 \cdot 10^{-4} T EMS + 2.98 \cdot 10^{-2} HT - 16.21 H + 307.8$$

Cette équation traduit une augmentation de la gélatinisation, et donc de la dégradation macromoléculaire, avec l'énergie fournie au produit sous forme mécanique (W) ou sous forme thermique. L'eau agissant comme plastifiant du produit, l'augmentation de l'humidité conduit à une diminution de l'énergie dissipée dans l'extrudeuse et donc du degré de gélatinisation [15].

II.4.2. Rétrogradation

La dégradation de l'amidon passe par une phase de dépolymérisation des molécules d'amylose et d'amylopectine contenues dans les grains cisailés ou libres après la disparition totale de la structure granulaire. La dégradation agit en premier lieu sur les molécules longues et ramifiées d'amylopectine avant de toucher les molécules d'amylose. Cela se traduit donc par une diminution progressive des fortes masses moléculaires au profit des plus faibles : cette étape constitue la dextrinisation. Le taux de dépolymérisation obtenu dépend bien entendu de l'intensité du traitement thermomécanique et, pour de forts taux de cisaillement appliqués pendant une longue période sur des produits à faible teneur en eau, on peut même ne plus obtenir qu'un mélange d'oligosaccharides et de sucres.

La formation d'un gel d'amidon s'effectue en deux étapes [16], on observe tout d'abord une séparation de phase de type polymère-polymère et polymère-eau qui a lieu à des températures inférieures à 90 °C. Elle résulte d'une part de l'incompatibilité de l'amylose et de l'amylopectine en solution très concentrées ($C > 3 \%$), et d'autre part d'une interaction défavorable du polymère avec l'eau. La deuxième étape consiste en une réorganisation de portions de chaînes linéaire (amylose) ou de grappes de chaînes (amylopectine). Il s'agit de la recristallisation ou rétrogradation proprement dite. Cette réorganisation se caractérise en premier lieu par une transition du type pelote statistique \rightarrow double hélice (figure 9) au niveau des segments de chaînes polymères et en second lieu par une cristallisation par empilement de chaînes.

Les gels sont donc formés de deux phases composées de plus de 70% du même polymère. Ils peuvent être assimilés à des matériaux composites avec un gel d'amylose comme matrice (figure II.10) et les grains gonflés comme charge de renfort. La composition de chacune des deux phases dépend principalement du degré de gélification et du rapport amylose / amylopectine du grain d'amidon [15]. La fusion de l'amylose recristallisée a lieu vers 120 °C, tandis que les cristaux rétrogradés de l'amylopectine fondent à plus température 45°C [16]. La gélification de l'amylose est plus rapide que celle de l'amylopectine mais requiert des concentrations plus élevées. Le mécanisme de gélification serait dominé par l'amylose même si ce n'est pas le constituant majoritaire.

La rétrogradation de l'amylopectine suit le même processus, sauf que les unités semi-cristallines correspondent à l'organisation des chaînes latérales de l'amylopectine.

Les structures cristallines rétrogradées sont de type B quelle que soit la macromolécule mise en jeu.

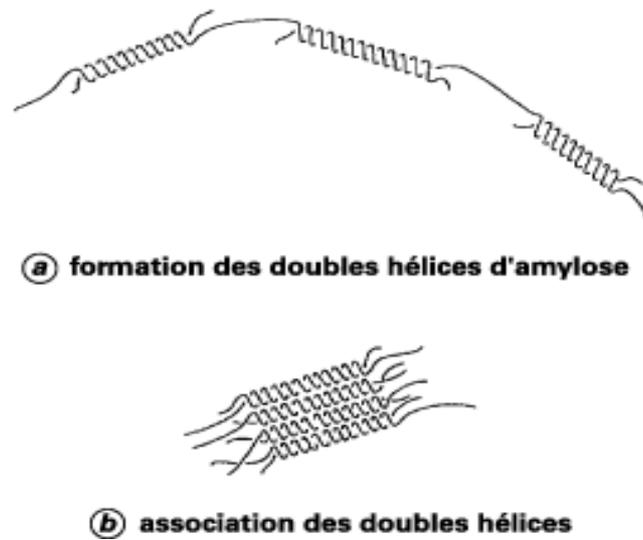


Figure II.10 : Formation des doubles hélices et des « cristaux » d'amylose

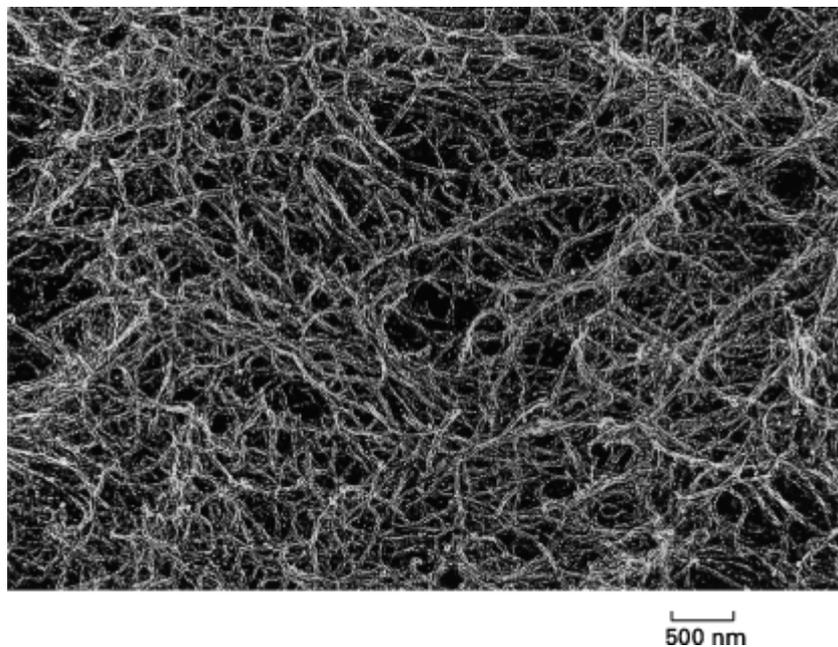


Figure II.11 : Structure du gel d'amylose

Dans un empois d'amidon de maïs, par exemple (figure II.11), la phase continue riche en amylose gélifie rapidement pour donner la fermeté du gel puis l'amylopectine recristallisera lentement à l'intérieur des granules avec augmentation progressive de la fermeté et synérèse.

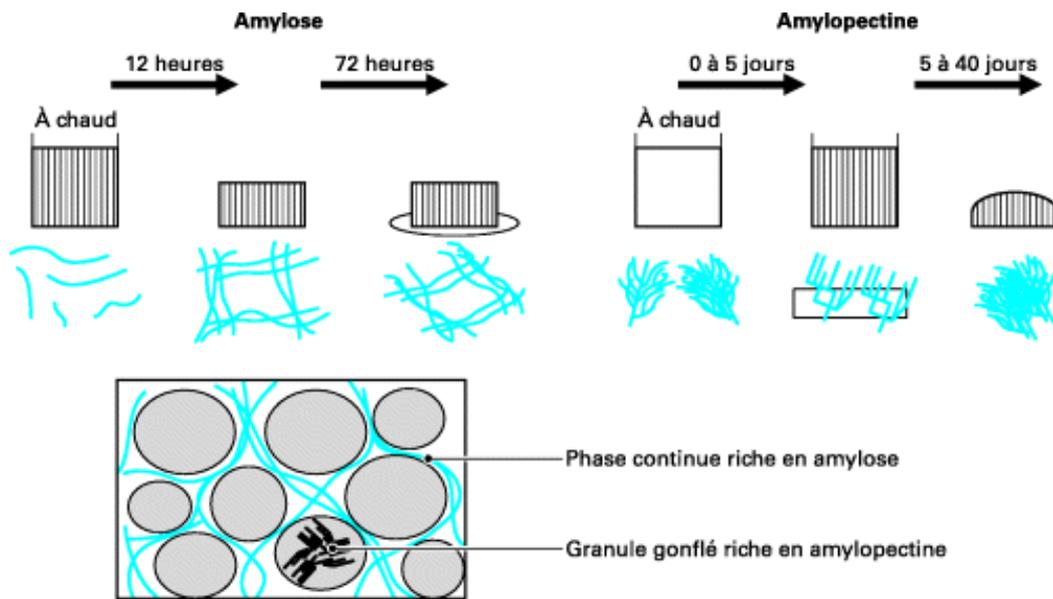


Figure II.12 : Transformations hydrothermiques des amidons. Comparaison amylose – amylopectine

II.5. Propriétés fonctionnelles de l'amidon

L'amidon est un matériau bon marché, et a beaucoup d'utilisations : comme épaississant, comme stabilisateur, comme agent gélifiant...etc.

La conformation spatiale de l'amidon contrôle ses propriétés physiques et chimiques. En effet, on sait que la région amorphe est beaucoup plus accessible à l'attaque des réactifs que la région cristalline [17]. De ce fait, il est préférable de traiter préalablement l'amidon de manière à rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaire et ainsi le modifier chimiquement. Ce traitement doit permettre de rompre les liaisons hydrogène de l'amidon de manière à ce que les hydroxyles soient libres et donc plus réactifs.

II.5.1 Solvants de l'amidon

Une analyse des résultats de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de système de solvant de l'amidon :

- Les solvants aqueux ; ce sont des solutions aqueuses très concentrées d'acides (sulfurique, nitrique...), et de bases (potasse..) [18]. Cependant, pour la plupart, ces solvants provoquent une importante dégradation de l'amidon. De plus, la présence d'eau limite l'éventail de modifications chimiques applicables à tels systèmes.
- Les systèmes de solvant utilisant le DMSO [19,20].

- Les systèmes de solvants contenant un halogénure de lithium (le plus souvent, il s'agit de chlorure de lithium mais le bromure de lithium est aussi utilisé en présence de N,N-diméthylacétamide [DMA][21]. Le chlorure de lithium peut être associé à différents solvants (DMSO).

III. Les amidons modifiés

Les premières modifications chimiques visant à réticuler l'amidon furent réalisées après 1940 : le but recherché était de modifier la texture du maïs cireux pour la rendre équivalente à celle du manioc.

Les modifications de l'amidon ont été ensuite développées pour « corriger » les défauts des amidons natifs, c'est-à-dire pour les adapter aux besoins des industriels de l'alimentation et aux exigences des consommateurs.

Deux grands types de réaction peuvent être distingués :

- ✓ réactions qui modifient la masse moléculaire du polymère : réactions de dégradation et réactions de réticulation.
- ✓ réactions qui modifient les propriétés (sans modification majeure de leur masse moléculaire) : réactions de stabilisation et réactions de fonctionnalisation [22].

Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base d'une molécule d'amidon.

Les amidons modifiés sont des substances obtenues au moyen d'un ou plusieurs traitements chimiques d'amidon alimentaire. Ils peuvent avoir été soumis à un traitement physique ou enzymatique, et peuvent être blanchis ou fluidifiés par traitement acide ou alcalin.

III.1. Action de la chaleur et traitement acide

L'action conjuguée de l'acidité et de la température ($>100^{\circ}\text{C}$) permet une hydrolyse efficace. La coupure des chaînes d'amidon se font au hasard, d'où une action liquéfiante entraînant une diminution brutale de la viscosité.

Ces deux technologies permettent aux amidons d'être solubles dans l'eau froide, et d'obtenir des préparations dont l'épaississement reste modéré.

III.2. Traitement enzymatique

Il permet une plus large diversité dans la composition glucidique. L'amidon est hydrolysé par différentes espèces d'amylase (figure II.9) :

- L'alpha amylase : elle coupe les liaisons 1-4 des amyloses, au hasard, c'est une enzyme liquéfiante.
- La bêta amylase : elle libère surtout du maltose par rupture des liaisons 1-4 : hydrolyse saccharifiante, son action est stoppée au niveau des ramifications (1-6) de l'amylopectine.
- L'amylo 1-4 glucuronidase : utilisé dans la fabrication du dextrose [23] : elle libère du glucose (dextrose) par rupture des liaisons (1-4)

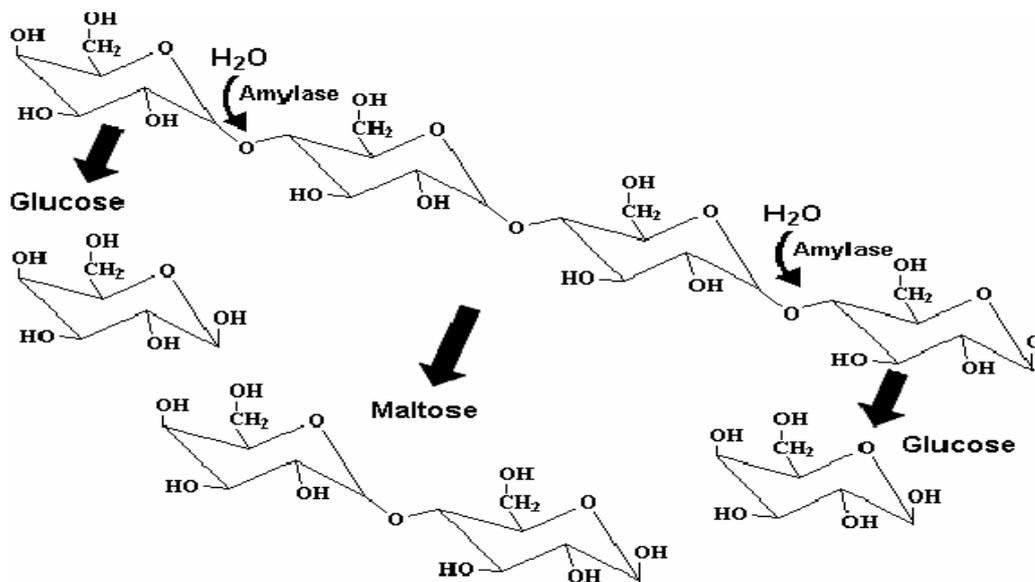


Figure II.13 : Digestion de l'amidon par l'amylase

Nous pouvons classer les grains d'amidon en trois classes selon leur sensibilité aux attaques enzymatiques :

- ceux qui sont facilement attaqués (manioc).
- ceux qui résistent (maïs riche en amylose, pomme de terre).
- ceux dont la sensibilité est intermédiaire (maïs, orge et tapioca).

Les différences sont dues à la plus ou moins grande compaction des chaînes de l'amidon, qui détermine la capacité de diffusion des enzymes à l'intérieur du grain d'amidon. Cela est en accord avec le fait que l'amidon solubilisé est toujours plus sensible aux enzymes que l'amidon natif. En effet, lorsque l'amidon est solubilisé, les molécules d'amylose et d'amylopectine sont dispersées dans le solvant et donc accessibles aux enzymes. En revanche, dans l'amidon natif, ces molécules sont "organisées", compactes et donc difficilement accessibles aux enzymes [24].

III.3. Traitements chimiques

Les amidons natifs supportent mal les températures élevées, les cuissons prolongées, l'appertisation. Ils peuvent aussi à la longue, dans un milieu légèrement acide, perdre leur pouvoir de liaison. De plus, le phénomène de rétrogradation, traduisant l'expulsion d'une molécule d'eau, est d'autant plus rapide que la température est basse ; ce qui rend ces amidons peu aptes à la fabrication des produits surgelés [24].

Afin de palier à ces inconvénients, on utilise les « amidons modifiés » qui peuvent se présenter : [25]

- Sous la forme réticulée, par des ponts créés entre les molécules afin de renforcer les ponts hydrogènes déjà présents. Ils sont très adaptés :
 - Aux aliments qui subissent des cuissons à température élevée car les liaisons chimiques sont plus stables que les liaisons hydrogènes.
 - Aux aliments qui subissent des forces de cisaillement car la réticulation diminue leur fragilité.
 - Aux aliments acides dans lesquels les amidons natifs ont une forte tendance à s'hydrolyser.
- Sous la forme stabilisée, par réaction des groupes hydroxyles de l'amidon avec des agents monofonctionnels pour introduire des groupes de substitution.
- Le but de ce traitement est de stabiliser l'amylose contre la rétrogradation et d'éviter l'association intermoléculaire des fractions d'amylopectine.
- Il s'agit d'amidons tels que l'acétate d'amidon, les monophosphates, les éthers d'hydroxypropyle.
- Ils se trouvent dans les aliments subissant un long stockage à basse température car le greffage d'hydroxyle augmente les phénomènes de répulsion entre les chaînes et minimise le phénomène de rétrogradation décrit précédemment.
- Sous la forme oxydée, comme les amidons blanchis. Ils sont traités avec de faible quantité d'agent oxydant. Ce traitement est directement dirigé vers le blanchiment des impuretés colorées associées à l'amidon. Il consiste en l'ajout d'hypochlorite de sodium. Ces amidons offrent une large variété de fluidité : plus le taux d'hypochlorite augmente, plus la fluidité augmente.
- sous la forme spécifique, portant des charges ou non. Ces amidons sont fabriqués pour des usages bien précis, les plus importants sont : les amidons anioniques, cationiques, bipolaires et fluidifiés.

- Les deux premiers concernent le secteur de la papeterie ; en revanche, les deux derniers interviennent dans l'industrie agroalimentaire.
- Le bipolaire permet de jouer un rôle stabilisant d'émulsion, en diminuant dans les produits alimentaires le relargage des matières grasses. Les fluidifiés sont recherchés pour la fabrication de confiseries gélifiées.

Les traitements cités précédemment sont les plus utilisés, cependant, il existe d'autres techniques moins connues telles que la technique par irradiation.

III.4. Traitements par irradiation

Cette technique très récente [26] permet la production d'amidons modifiés, par traitement aux rayons gamma. L'utilisation de cette méthode est couplée à l'action de peroxydes inorganiques. Ces deux éléments sont indissociables, l'absence d'un de ces deux éléments diminue la viscosité mais ne la stabilise pas. Par exemple, la combinaison d'ammonium et de rayons gamma a montré que la viscosité diminuait et était stabilisée.

III.5. Classification des amidons modifiés et propriétés

Les amidons modifiés font partie de la catégorie des agents de texture.

La texture est une caractéristique fondamentale d'un produit alimentaire. Dans les aliments "simples" (fruits, légumes, viande), elle contribue à leur spécificité au même titre que l'arôme et le goût. Dans les aliments complexes, elle peut être modifiée ou créée par un additif. C'est alors que des polyosides épaississants, gélifiants et stabilisants peuvent être utilisés.

III.5.1 Nature et origine [27]

Il y a plus de 30 polyosides répertoriés à l'Union européenne avec un code E---- attribué de façon précise.

Tableau 3 : Principaux polyosides utilisés comme épaississants, gélifiants ou stabilisants

	Carraghénances	Alginates	Pectines	Xanthane	Caroube	Amidon Modifiés
Code de fonction	E 407 Gélifiant	E 401 Epaississant Et gélifiant	E 440 Gélifiant	E 415 Epaississant	E 410 Epaississant	E 1400 Epaississant
Origine	Algues	Algues	Pomme / citron	Fermentation	Graines	Graines tubercules

Comme nous pouvons le voir sur le tableau 3, parmi les polyosides, nous distinguons :

- Les polyosides naturels
- Les polyosides modifiés ou semi-synthétiques, dérivés chimiques des premiers

(Amidons et cellulose modifiés)

Tous ces produits sont des polymères, avec généralement des poids moléculaires élevés.

Ils sont constitués d'enchaînement de sucres portant des substituants tels que les fonctions acides, carboxyliques, acétyles...etc. Ces molécules sont appelées également des hydrocolloïdes. Pour expliquer la fonction des amidons modifiés, nous avons choisi de décrire ces hydrocolloïdes d'une façon générale. Les hydrocolloïdes sont des molécules qui, à faible dose, sont capables de lier une quantité importante d'eau, et par la présence de la phase aqueuse du produit alimentaire de modifier son comportement. Cette modification rhéologique dépend également de la molécule : longueur, rigidité, possibilité d'association.

III.5.2 Conditions optimales d'utilisation d'un hydrocolloïde

III.5.2.1. Solubilisation et dispersion [28]

La première étape d'une bonne utilisation des hydrocolloïdes consiste, à faire en sorte que chaque grain arrive individuellement au contact de la phase aqueuse, et réagisse sans risque de s'agglomérer aux autres grains pour former des grumeaux. C'est la dispersion.

Dans un second temps, il faut passer du grain à la molécule individualisée : c'est la solubilisation. Pour cela, il faut que chaque macromolécule s'hydrate et se sépare des autres.

La solubilisation est réalisée et totale, lorsque la dernière macromolécule du grain se retrouve seule.

La solubilisation passe donc par l'hydratation du grain. Au contact de l'eau, suivant l'état de surface du grain et la nature des macromolécules présentes, le grain s'hydrate et gonfle.

Il dépend alors de la composition chimique :

- Chaîne linéaire ou ramifiée : les chaînes linéaires ont tendance à s'associer tandis que les chaînes ramifiées sont plus favorables à la solubilisation.
- Possibilité de liaisons le long de la chaîne. Les charges de même type ont tendance à écarter les chaînes.

La présence de ces grains gonflés dans la phase aqueuse, modifie sa mobilité. Lorsque les macromolécules sont associées dans le grain, il est nécessaire, pour les dissocier, de casser les liaisons, en apportant de l'énergie par agitation mécanique et surtout thermique. Suivant la nature et le nombre de liaisons, la température d'hydratation et de solubilisation est différente.

Dans le cas particulier de l'amidon, la texture caractéristique apportée par l'amidon, est due aux grains gonflés, obtenus à la température d'empesage (Empesage : l'action d'empeser revient à « apprêter » du linge avec de l'empois (gel d'amidon))

Celle-ci peut être retardée en créant des liaisons entre les macromolécules (réticulation). Leur rupture nécessite un apport supplémentaire d'énergie et la température d'empesage sera plus élevée.

III.5.2.2. Influence du traitement

Au cours du procédé de préparation du produit alimentaire, les hydrocolloïdes subissent un certain nombre d'agressions (mécaniques, thermiques, chimiques) liées au procédé choisi pour sa préparation. Ces agressions peuvent modifier leurs propriétés. En particulier, leurs molécules peuvent subir une dépolymérisation qui entraîne, dans le cas des épaississants comme les amidons modifiés, une diminution de la viscosité.

➤ Actions mécaniques : si les molécules se trouvent à l'état gonflé comme les amidons, alors, la taille des grains les rend très fragiles aux actions mécaniques. La viscosité apportée par la gêne à la mobilité des grains gonflés, va être modifiée en conséquence. Ces ruptures mécaniques s'accompagnent souvent d'une solubilisation partielle des macromolécules d'amidon, entraînant une modification du système rhéologique.

➤ Actions thermiques et chimiques : la viscosité diminue lorsque la température augmente. Suivant leur nature, les macromolécules sont plus ou moins sensibles au milieu qui les entoure. L'acidité que l'on rencontre dans certaines préparations alimentaires provoque, par exemple, une dépolymérisation des macromolécules. Les réactions dépendent de la sensibilité vis-à-vis de la dépolymérisation, de l'agressivité du milieu, des températures atteintes au cours du traitement et du temps de maintien à cette température.

Une fois « traité » l'aliment est conditionné, c'est à ce moment qu'apparaît la texture.

Suivant le type de produit, le conditionnement se fait :

- A chaud, pour diminuer les risques de contamination au cours du conditionnement,
- A froid, dans ce cas, le texturant est choisi parmi les épaississants non thixotropes (thixotropes : gel qui se liquéfie lorsqu'il est agité et retrouve sa consistance initiale au repos.).

III.5.2.3. Conservation des propriétés jusqu'à la consommation

Les macromolécules présentes dans la phase aqueuse, responsables de la tenue du produit, se trouvent, pendant toute la durée de vie du produit, dans un environnement physico-chimique susceptible d'influencer leurs propriétés.

Pour les amidons riches en amylose, la linéarité des molécules leur permet de se rapprocher, entraînant le rétrécissement de la structure ; ce qui a pour conséquence :

- Une modification de la structure de la texture vers un durcissement
- Et l'évacuation d'une quantité plus ou moins importante de phase aqueuse initialement comprise entre les macromolécules.

Pour conclure, le choix d'un hydrocolloïde prend en compte la compatibilité avec le milieu, les traitements thermiques et mécaniques, les conditions de maintien, la propriété recherchée, mais aussi la législation en vigueur. Cependant avant de passer à la législation, nous allons nous intéresser aux aliments faisant appel aux amidons modifiés.

III.5.2.4. Les aliments contenant de l'amidon modifié

Les préparations alimentaires contenant des amidons modifiés sont très variées. Pour mieux comprendre la grande gamme d'utilisation de ces amidons, nous allons décrire quelques produits que fabrique l'un des leaders de la fabrication d'amidons modifiés : l'entreprise National Starch & Chemical [29].

Les secteurs concernés par l'utilisation d'amidon modifié sont nombreux : boulangerie-pâtisserie, boissons, produits laitiers, infantiles, préparations à base de poisson ou de viande.

Les propriétés apportées par ces amidons modifiés sont de différents types : viscosité et stabilité (produits laitiers), influence sur la texture et la rhéologie, amélioration de la sensation en bouche (visée par exemple dans la nourriture pour enfant) et de l'aspect visuel (nappage). Ce secteur est en perpétuelle évolution et de nombreuses innovations arrivent régulièrement sur le marché.

Par exemple, l'entreprise Cerestar, qui fabrique des texturants alimentaires, a proposé récemment des amidons modifiés solubles à froid. Ces amidons ont la particularité d'avoir les mêmes propriétés que les amidons modifiés à cuire, comme, entre autre, la résistance aux forces de cisaillement. Ils peuvent être utilisés en biscuiterie, pâtisserie, ou nourriture infantile. Ces amidons sont également adaptés pour les produits épaissis destinés aux personnes souffrant de troubles de la déglutition [30].

Unipex distribue, quant à lui, des amidons modifiés de pomme de terre pour les produits laitiers, conférant aux yaourts un aspect crémeux et appétissant [30].

Récemment, National Starch a proposé, sur le marché, un amidon « spécial nouille » : cet amidon, à base de manioc, « promet une augmentation des rendements de cuisson, une meilleure processabilité et un contrôle plus efficace des paramètres du produit fini Il peut remplacer entre 10 et 15 % de la farine de blé... » [31]. Même si cette innovation prend un aspect tout à fait commercial, il faut reconnaître que l'utilisation de ces amidons modifiés apporte des avantages à la qualité nutritionnelle de certains aliments.

III.5.2.5. Amidons et OGM

L'optimisation des qualités des amidons, en vue de leur utilisation industrielle, est une autre perspective d'utilisation importante des OGM (Organismes Génétiquement Modifiés). Les travaux dans cette direction, sont déjà avancés, en ce qui concerne notamment, le maïs.

En effet, l'amidon du grain de maïs «normal » contient 25 % d'amylose et 75 % d'amylopectine. Les modifications génétiques permettent de modifier ces proportions et donc de contrôler la qualité de l'amidon (taille des granules, viscosité...) et de l'adapter le plus rapidement possible, aux applications industrielles, diminuant d'autant les traitements intermédiaires, coûteux et polluants.

Les amidons modifiés susceptibles de provenir de «maïs génétiquement modifié » sont nombreux : amidon oxydé, phosphate d'amidon, amidon acétylé, hydroxypropylé, succinate d'amidon... [32].

IV. Conclusion

Les amidons à l'état naturel, très sensibles à la chaleur ne présentent que très peu d'intérêt pour l'industrie alimentaire. Par contre, dès l'instant où ils sont modifiés, ils possèdent en tant qu'additifs alimentaires, des propriétés épaississantes très intéressantes. Les traitements qu'ils subissent alors, sont soit chimiques, soit physiques soit enzymatiques et permettent de conserver les avantages de l'amidon natif sans les inconvénients.

Les amidons modifiés semblent ne pas avoir d'effet nocif sur l'être humain aux doses autorisées par la législation en vigueur.

Le problème posé à la société actuelle par ces amidons, réside dans le fait qu'ils peuvent provenir d'Organismes Génétiquement Modifiés sans que cela soit signalé sur l'étiquette du produit qui les contient ; les additifs n'étant pas soumis aux règles très strictes des OGM.

Références bibliographiques

- [1] Arvisenet (G.) - Influence des interactions physico-chimiques entre amidons et composés d'arôme sur la libération des arômes et les propriétés rhéologiques dans des matrices aqueuses complexes - . Thèse de l'université de Bourgogne, Enesad, Ensba. 2001.
- [2] Atkin (N.J.) - Cheng (S.L.) - Abeysekera (R.M.) - Robards (A.W.) - Localisation of amylose and amylopectin in starch granules using enzyme-gold labelling - . Stärke 51, n° 5, p. 163-172. 1999.
- [3] Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive, thèse de doctorat, Ahmed TARA. page 15.
- [4] Dupra T F., Gallant D., Guilbot A., Mercier C., Robin J.P., l'amidon, in : les polymères végétaux., Ed Bernard Monties, 176-231. 1980.
- [5] Banks W., Greenwood C.T. Starch and its components, Edinburgh University Press. .1975.
- [6] Whistler R.L., Daniel J. R. Molecular structure of starch, starch: chemistry and Technology, R.L. Whistler, J.N. Bemiller and E.F. Paschall, 153-182. 1984.
- [7] Buleon A., Colonna P., Planchot V., Ball S. Starch granules : structure and biosynthesis., Int. J. Biol. Macromol., 23(3),85-112. 1998.
- [8] Jane J. Starch : Structure and Properties, in Chemical and Functional Properties of Food Saccharides, P. Tomasik Editor, CRC Press LLC, Boca Raton Fla., 81-101. 2004.
- [9] Banks W., Greenwood C.T., Muir D.D. The characterization of starch and its components. 5. Observation on the quantitative acid hydrolysis of starch and glycogen, Die Stärke, 25(12), 405-408. 1973.

- [10] Katz J. Uber die Anderungen im Rontgenspektrum der Starke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes., *Z Physik. Chem.*, 150, 37-59. 1930.
- [11] Zobel H.F. Starch crystal transformation and their industrial importance, *Starch/Stark*, 40(1), 1-7. 1988.
- [12] E.Leveque, B. Haye, A. Belaribi. L'amidon et ses dérivés, applications Industrielles, Collection Bio Campus, Edition Scientifiques et médicales Elsevier SAS 2000.
- [13] AM Regiant, E Frollini, GA Marson, OA El Seoud, Second International Symposium on Natural Polymers and composites 235-239. 1998.
- [14] Guilbot A., Mercier C. Starch, in *The polysaccharides*, Volume3, Edited by Gerald O. Aspinall, New York, Academic Press. 1985.
- [15] Buleon A., Colonna P., Planchot V., Ball S. Starch granules : structure and biosynthesis., *Int. J. Biol. Macromol.*, 23(3),85-112. 1998.
- [16] Miels M.J., Morris C.F., Ring S.G. Gelation of amylose, *Carbohydr. Res.*, 135,257-269. 1985.
- [17] AM Regiant, E Forllini, G A Marson, OA El Seoud, Second International Symposium on Natural Polymères and composites, 235-239. 1998.
- [18] J Hollo, J Szetji, *Anstrichmittel*, 61, 759. 1959.
- [19] P Salemis, M, Rinauldo *Polymer Bulletin*, 11, 397. 1984.
- [20] Bello-Pertz, L A and Colonna, P, *J Cereal Sci*,27,267. 1998.
- [21] T Heinze, R Dicke, A Koschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, *Macromol. Chem. Phys.* 201,627-631. 2000.
- [22] Wurzburg (O.B.) - *Modified starches : properties and uses* - . 1986, CRC Press, Inc.
- [23] J.L.MULTON. *Le sucre, les sucres, les édulcorants et les glucides de charge dans les IAA*, Collection sciences et techniques agro-alimentaires, Edition Tec&doc. Lavoisier,.

- p 286-287. 1992.
- [24] E. Leveque, B. Haye, A. Belarbi. L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, 2000.
- [25] D Kelmn, T Heinz, B Phillip, W Wagenknecht, Acta Polymer 48, 277 – 297, 1997.
- [26] J.L. Multon. Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires, à l'exclusion des produits utilisés au niveau de l'agriculture et de l'élevage : pesticides, hormones, etc. 3^{ième} édition, Collection Sciences et techniques agro- alimentaires, Edition Tec&doc.. p 44. 2002
- [27] Colonna (P.) - Amidons modifiés physiquement - . Formation Adria des 21 et 22 mars à Nantes, 2001.
- [28] Colonna (P.) - Propriétés fonctionnelles des amidons - . Formation Adria des 3 et 4 juin 1998 à Paris, 1998.
- [29] Doublier (J.L.) - Coté (I.) - Llamas (G.) - Charlet (G.) - * - Progress in Colloid & Polymer Science 90, 61-65. 1992.
- [30] Doublier (J.L.) - Caractérisation des empois, gels d'amidon et milieux complexes - . Formation Adria des 21 et 22 mars 2001 à Nantes .2001.
- [31] Duprat (F.) – Gallant (D.) - Guilbot (A.) - Mercier (A.) - Robin (J.P.) - L'amidon, dans les « Les polymères végétaux » - pp 176-231, Éd. Monties Gautier-Villars, Bordas. 1980.
- [32] Fures (P.) - Les amidons modifiés chimiquement - . Formation ADRIA des 3 et 4 juin à Paris, 1998.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les différents produits et matériaux utilisés et nous donnons un rappel bibliographique sur les principes fondamentaux des différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail.

I. Produits et matériaux utilisés

I.1. Les produits

Les solvants et produits sont utilisés sans purification complémentaire. Ils sont conservés à température ambiante.

I.1.1. Solvants de l'amidon

Une analyse des résultats de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de système de solvant de l'amidon :

- Les solvants aqueux sont des solutions aqueuses très concentrées d'acides (sulfurique, nitrique...), et de bases (potasse...) [1]. Cependant, pour la plupart, ces solvants provoquent une importante dégradation de l'amidon. De plus, la présence d'eau limite l'éventail de modifications chimiques applicables à tels systèmes.
- Les systèmes de solvant utilisant le DMSO [2,3].
- Les systèmes de solvants contenant un halogénure de lithium (le plus souvent, il s'agit de chlorure de lithium mais le bromure de lithium est aussi utilisé en présence de N,N-diméthylacétamide [DMA] [4]. Le chlorure de lithium peut être associé à différents solvants (DMSO).

L'amidon de Maghnia, HCl, NaOH et la glycérine.

I.2. Les matériaux

I.2.1. L'amidon

L'amidon est un homopolymère de D-glucose. Les unités D-glucosyle (conformation chaise) sont liées majoritairement par des liaisons de type α (1,4) (95 – 96 %) et, dans une moindre mesure, par des liaisons de type α 1,6 (4 – 5 %). L'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différente : l'amylose, molécule linéaire, et l'amylopectine, molécule ramifiée [5,6].

L'amylose représente 15 à 30 % de la plupart des amidons. C'est une molécule essentiellement linéaire composée d'unités D-glucose liées par des liaisons de type α (1,4).

Ces molécules linéaires peuvent être faiblement ramifiées. Elles comportent alors 2 à 8 chaînons latéraux constitués de 4 à 100 unités glucosyl, leur nombre augmente avec la

longueur de la chaîne linéaire. Le comportement hydrodynamique de ces chaînons est semblable à celui de la partie linéaire. [5,6].

L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons (70 à 100 %). Contrairement à la longue chaîne linéaire d'amylose, l'amylopectine est composée de multiples courtes chaînes d'unités glucose, reliées entre elles par des liaisons α (1,6) pour former une molécule arborescente. À côté des liaisons α (1,4), 5 à 6 % de liaison α (1,6) seront à l'origine de ces ramifications. Les masses moléculaires se situent entre 10^7 et 10^8 Daltons.[7-11] .

I.2.2. La glycérine

Le glycérol ou la glycérine ($C_3H_8O_3$) est un polyol. Son nom officiel est le propan-1,2,3-triol (ou 1,2,3-propanetriol). C'est un triol, il possède 3 fonctions alcool.

I.2.2.1 Propriétés chimiques

Dans les organismes vivants, le glycérol est un composant important des glycérides (graisses et huiles) et des phospholipides. Quand le corps utilise les graisses stockées comme source d'énergie, du glycérol et des acides gras sont libérés dans le sang.(tableau1)

Tableau1 : Propriétés chimique de la glycérine [12,13]

Nom IUPAC	propan-1,2,3-triol ou 1,2,3-propanetriol
Synonymes	Glycérine Trihydroxypropane
Apparence	liquide incolore, hygroscopique, visqueux.
Formule brute	$C_3H_8O_3$
Masse molaire	$92,0938 \pm 0,0039 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
pKa	14,4
Moment dipolaire	4,21 D
Diamètre moléculaire	0,547 nm

I.2.2.2 Propriétés physiques

Le glycérol se présente sous la forme d'un liquide transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré.

Le glycérol peut se dissoudre dans les solvants polaires grâce à ses 3 groupes hydroxyles. Il est miscible dans l'eau et l'éthanol; et insoluble dans le benzène, le chloroforme et le tétrachlorométhane, (tableau2).

Tableau 2 : Propriétés physique de la glycérine [14,15]

T° fusion	18,2 °C
T° ébullition	290 °C (se décompose au-delà de 171 °C)
Solubilité	Miscible avec l'eau ($1,00 \times 10^6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ à 25 °C), l'alcool. Soluble dans 11 parts d'acétate d'éthyle, 500 parts d'Éther diéthylique. Insoluble dans le benzène, le chloroforme, les huiles, CCl_4 , CS_2 , l'éther de pétrole
Masse volumique	$1,2604 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (17,5 °C)

1.2.2.3 Autre propriétés [15,16]

Le glycérol a un goût sucré de puissance moitié moindre que le saccharose, son pouvoir sucrant est de 0,56-0,64 à poids égal.

Le glycérol a des propriétés laxatives et diurétiques faibles.

1.2.3. NaOH

L'hydroxyde de sodium est un solide ionique de formule statistique NaOH. La solution issue de la dissolution de ce cristal est appelée soude, voire soude caustique. La solution aqueuse d'hydroxyde de sodium peut être vendue sous le nom de « lessive de soude ». Ce produit est assez courant dans le commerce, présenté comme déboucheur de canalisations.

L'hydroxyde de sodium se présente généralement sous la forme de pastilles ou de billes blanches, corrosives et hygroscopiques. L'hydroxyde de sodium est très soluble dans l'eau et soluble dans l'éthanol. La soude est une solution chimique transparente et corrosive.

L'ion hydroxyde est une base forte.

1.2.3.1 Propriétés chimiques

Tableau 3 : Propriétés chimique de NaOH [17]

Nom IUPAC	Hydroxyde de sodium
Formule brute	NaOH
Masse molaire	$39,9971 \pm 0,0004 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
pKa	Base forte

1.2.3.2 Propriétés physiques

Tableau 4 : Propriétés physique de NaOH [17]

T° fusion	318 °C
T° ébullition	1 390 °C
Solubilité	dans l'eau à 20 °C : 1 090 g·l ⁻¹
Masse volumique	2,1 g·cm ⁻³

1.2.4. HCl [18]

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse ayant pour solutés des ions oxonium H₃O⁺ et des ions chlorure Cl⁻. On peut l'obtenir par dissolution de chlorure d'hydrogène HCl qui est un gaz. Ce dernier est un acide fort qui s'ionise totalement en solution aqueuse. L'acide chlorhydrique est le principal constituant des acides gastriques. C'est un acide couramment utilisé comme réactif dans l'industrie chimique. L'acide chlorhydrique étant un liquide très corrosif, il doit être manié avec précaution. L'acide chlorhydrique concentré peut avoir un pH inférieur à 1.

1.2.4.1 Propriétés chimiques

Tableau 5 : Propriétés chimique de HCl

Nom IUPAC	acide chlorhydrique
Apparence	Liquide incolore
Formule brute	HCl
Masse molaire	36,461 ± 0,002 g·mol ⁻¹
pKa	acide fort dans l'eau

1.2.4.2 Propriétés physiques

Tableau 6 : Propriétés physique de HCl

T° fusion	-30 °C, 37 % HCl
T° ébullition	48 °C, 38 % HCl
Solubilité	700 g·l ⁻¹ (eau)
Masse volumique	1,19 g·cm ⁻³ (solution à 37%)
T° d'auto-inflammation	N/A
Viscosité dynamique	1,53 mPa·s à 25 °C

II. Modes opératoires

II.1. Hydrolyse acide : [19]

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 100 ml d'acide chloridrique HCl de concentration 0,25 N auquel on ajoute progressivement 20 gr d'amidon. On relie le ballon a un réfrigérant, et l'ensemble est soumis a une agitation, sous une température de 80 °C pendant un certain temps t, pour évaporer tous l'eau. On procède en suite à un ajustement de PH jusqu'à obtention d'un produit soluble et ainsi on calcule le rendement.

II.2. Hydrolyse basique

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 100 ml de NaOH de concentration 0,1 N auquel on ajoute progressivement 20 gr d'amidon. On relie le ballon a un réfrigérant, et l'ensemble est soumis a une agitation, sous une température de 80 °C pendant un certain temps t, pour évaporer tous l'eau. Après, on divise le produit ainsi obtenu en deux parties de masse égale:

II.2.1 Précipitation du produit dans l'éthanol

On ajoute 100 ml d'éthanol à la première moitié du produit a fin de la précipité, on calcule en suite le rendement et on effectue différents type de tests de solubilité.

II.2.2 Greffage de la molécule $CH_3(CH_2)_7 Br$ au produit :

Le greffage du produit se réalise on trois étapes :

Dans la première étape nous avons procédé à la préparation de la solution de $CH_3(CH_2)_7 Br$, en le dissolvant dans l'éthanol avec un rapport de masse de $CH_3(CH_2)_7 Br$ / volume éthanol = 1 /3, la quantité nécessaire pour la masse du produit est calculée comme suit :

Masse molaire de $CH_3(CH_2)_7 Br$ = 148 g/mol.

Masse de l'amidon = 20 g.

Masse molaire de l'unité d'amidon = 174 g/mol

$((20/174).0,1). 148 = 1,702$ g.

La deuxième étape se déroule comme suit : on introduit dans un erlenmeyer de 200 ml, la deuxième moitié du produit, sur lequel on ajoute la même quantité en masse d'eau. On relie l'erlenmeyer a un réfrigérant qui est soumis a une agitation et chauffage à 65°C. On ajoute a ce mélange la solution de $CH_3(CH_2)_7 Br$ préparé précédemment en goutte à goutte pendant une durée de 2 heures.

Dans la troisième étape qui consiste a la précipitation du produit, pour cela on transvase la solution préparée dans la deuxième étape dans une ampoule à décanté, ensuite

cette solution est ajoutée progressivement à 100 ml d'éthanol sous agitation, le précipité ainsi obtenu est lavé en deux fois avec de l'éthanol, pour ensuite être utilisé dans le calcul de rendement.

II.3. Hydrolyse basique avec greffage de $C_{16}H_{33}COOEt$

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 100 ml de NaOH de concentration 0,1 N auquel on ajoute progressivement 20 gr d'amidon. On relie le ballon à un réfrigérant, et l'ensemble est soumis à une agitation, sous une température de 80 °C pendant un certain temps t, pour évaporer toute l'eau, jusqu'à masse constante. Après évaporation de l'eau. On lui ajoute 5.16 gr de $C_{16}H_{33}COOEt$. Puis on fait une précipitation du produit, pour cela on transvase la solution préparée dans une ampoule à décanté, ensuite cette solution est ajoutée progressivement à 300 ml d'éthanol sous agitation, le précipité ainsi obtenu est lavé en deux fois avec de l'éthanol, pour ensuite être utilisé dans le calcul de rendement.

II.4. Greffage de Na_2CO_3 sur l'amidon

On dissout dans un bécher de 150 ml une certaine quantité de Na_2CO_3 , dans un volume V en H_2O . Le volume de la solution doit être au moins égale à 50 ml. On ajoute à cette solution 20 gr d'amidon par petites quantités et ceci sous agitation, jusqu'à obtention d'un mélange ayant un aspect laiteux. On procède après à une évaporation de l'eau par chauffage au bain marie suivi d'un séchage du produit dans une étuve portée à une température allant de 120°C jusqu'à 200°C et ceci jusqu'à ce que la masse du produit se stabilise. On calcule ensuite le rendement.

II.5. Greffage de la glycérine sur l'amidon

Le greffage de la glycérine sur l'amidon se déroule en trois étapes. Les première et deuxième étapes consistent en la préparation des solutions aqueuses de glycérine à 50% et d'amidon à différentes concentrations respectivement. Lors de la troisième étape on verse 50 ml de la solution de glycérine dans un erlenmeyer de 200 ml auquel on ajoute 3 ml de HCl sous agitation et chauffage pour évaporer toute la quantité d'eau, après on ajoute la solution d'amidon préparé dans la deuxième étape et on continue le chauffage et l'agitation dans le seul but d'évaporer toute l'eau dans la solution, puis on ajoute 3 ml de NaOH pour la neutralisation de HCl. En fin on procède aux tests de solubilités et à la caractérisation RMN¹H et IR de nos produits.

III. Méthodes de caractérisation

III.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

III.1.1. Principe et méthodes

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur: c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur: c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents [20]. Et il y a résonance si la fréquence appliquée correspond à la fréquence propre du noyau. Le signal (énergie absorbée en fonction de la fréquence) se traduit sous forme d'un pic. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Nous avons utilisé la RMN ^1H pour la caractérisation de nos échantillons

III.1.2. Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker 400 MHz.

III.2. La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTRI):

III.2.1. Définition:

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques.

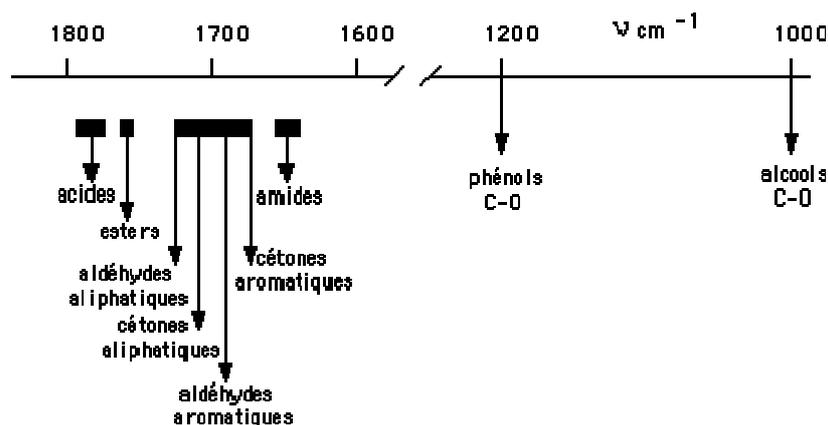


Figure III.1 : Exemples de valeurs des vibrations de valence (ν C=O ou C-O) de carbonyles, carboxyles et dérivés divers [21]

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500 cm^{-1}) : la méthode est donc peu sensible mais il existe maintenant des appareils dits "à transformée de Fourier" qui permettent l'accumulation et le moyennage de spectres successifs d'un même échantillon. En augmentant le temps d'accumulation, on arrive alors à obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" - CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 ou huile de paraffine Nujol®), ou solide (pastillage dans du KBr).

III.2.2. Principes de la spectroscopie infra- rouge:

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

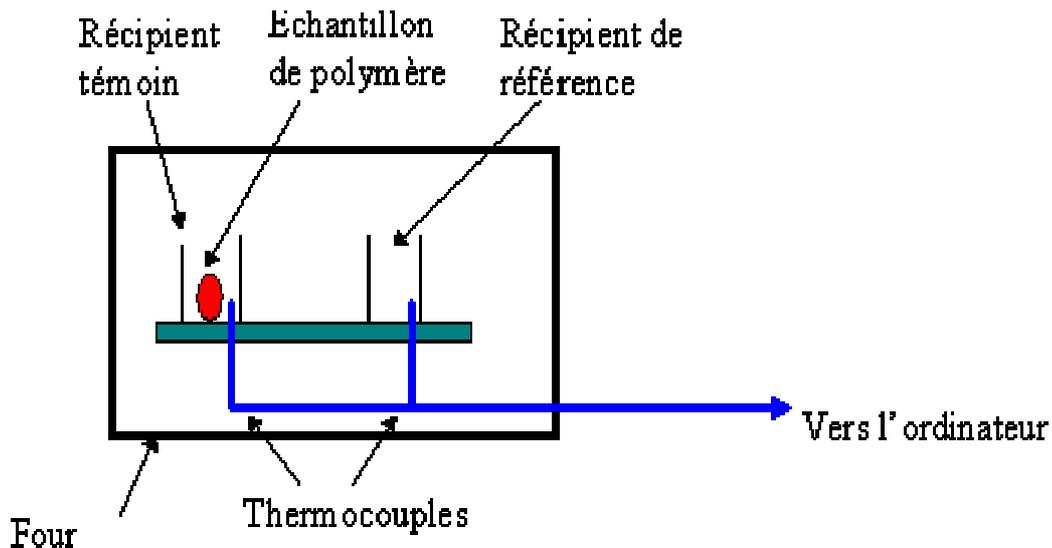
III.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

III.3.1. Principe de l'appareil

La calorimétrie à balayage différentielle est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand vous le chauffez. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.

Ainsi comment peut-on étudier ce qui arrive à un polymère lorsqu'on le chauffe? La première étape consiste à le chauffer, évidemment. C'est ce que l'on fait dans la Calorimétrie à Balayage Différentiel, DSC pour les intimes.

Le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela :



Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, vous mettez votre échantillon de polymère. L'autre, que vous laissez vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à quelque chose comme 10°C/minute. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" (plus y'a de matière, plus il faut de temps pour que tout soit chaud!) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

III.3.2. La transition vitreuse

III.3.2.1. Concept de la transition vitreuse

Il existe deux catégories de transitions de phase dans les glucides alimentaires : les transitions de phases de premier ordre et celles de second ordre. La cristallisation, la fusion ou la condensation sont des transitions de phase du premier ordre, lesquelles sont caractérisées par l'absorption ou le dégagement de chaleur latente pendant le changement isotherme d'un état physique en un autre (liquide – solide, solide – liquide et gaz – liquide). La transition vitreuse est une pseudo-transition de second ordre car elle a lieu sans la libération ou l'absorption de chaleur latente. Ainsi, la transition vitreuse est préférablement qualifiée d'état de transition plutôt qu'une transition de phase [22]. De plus, la transition vitreuse n'est pas réversible et est dépendante du temps, c'est-à-dire qu'elle est affectée par les conditions expérimentales telles que la vitesse de chauffage ou de refroidissement.

La transition vitreuse est généralement caractérisée par une modification rapide des propriétés physiques, mécaniques, électriques et thermiques du matériau [23]. Ces changements de propriétés physiques sont classés en deux groupes :

- les propriétés rhéologiques (viscoélasticité, etc.),
- les propriétés thermodynamiques (chaleur spécifique, etc.).

Bien qu'il existe divers outils thermo-analytiques qui exploitent ce changement de propriétés à la transition vitreuse, c'est l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) qui est la plus largement utilisée.

III.3.2.2. La température de la transition vitreuse (T_g)

- Définition de la température de la transition vitreuse :

La transition entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux se produit à la température de la transition vitreuse (T_g). Cette transition peut être déterminée par chauffage ou refroidissement du matériau [23-25]. La transition vitreuse n'a pas lieu à une température unique, mais sur une gamme de température. Pour cette raison, la T_g peut être déterminée en début (T_g, onset), au milieu (T_g, midpoint) ou à la fin de la transition (T_g, endset). Afin d'être

complet sur la valeur d'une T_g , il est nécessaire d'indiquer la vitesse de chauffage de l'analyse car la position de cette transition endotherme sur le thermogramme en dépend.

Références bibliographiques

- [1] J Hollo, J Szetji, Anstrichmittel, 61,759. 1959.
- [2] P Salemis, M, Rinauldo Polymer Bulletin, 11, 397. 1984.
- [3] Bello-Pertz, L A and Colonna, P, J Cereal Sci,27,267. 1998.
- [4] T Heinze, R Dicke, A Koschella, A Henning Kull, EA Klohr, W Koch, Macromol. Chem. Phys., 201,627-631. 2000.
- [5] Arvisenet (G.) - Influence des interactions physico-chimiques entre amidons et composés d'arôme sur la libération des arômes et les propriétés rhéologiques dans des matrices aqueuses complexes - . Thèse de l'université de Bourgogne, Enesad, Ensba. 2001.
- [6] Atkin (N.J.) - Cheng (S.L.) - Abeysekera (R.M.) - Robards (A.W.) - Localisation of amylose and amylopectin in starch granules using enzyme-gold labelling - . Stärke 51, no 5, p. 163-172. 1999.
- [7] Buléon (A.) - Caractéristiques structurales des amidons - . Formation Adria des 21 et 22 mars 2001 à Nantes 2001.
- [8] Buléon (A.) - Colonna (P.) - Planchot (V.) - Ball (S.) - Starch granules : structure and biosynthesis - . International Journal of Biological Macromolecules, vol. 23, p. 85-112. 1998.
- [9] Gallant (D.J.) - Bouchet (B.) - Baldwin (P.M.) - Microscopy of starch : evidence of a new level of granule organization - . Carbohydrate Polymers, vol. 32, p. 177-191, Elsevier Science Ltd. 1997.
- [10] MORRIS (W.R.) - Starch gelation and retrogradation - . Trends in food science & technology, 1, p. 2-6. 1990.
- [11] Chiotelli (E.) - Influence de la formulation sur le comportement thermomécanique de l'amidon - . Thèse de l'université de Bourgogne, Ensba, Dijon. 2002.

- [12] Fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques
- [13] Yitzhak Marcus, *The Properties of Solvents*, vol. 4, John Wiley & Sons Ltd, England, , 239 p. (ISBN 0-471-98369-1). 1999.
- [14] J. G. Speight, Norbert Adolph Lange, *Lange's handbook of chemistry*, McGraw-Hill, , 16e éd., 1623 p. (ISBN 0071432205), p. 2.289. 2005.
- [15] Peter M. Collins, *Dictionary of carbohydrates*, CRC Press, 1282 p. (ISBN 0849338298), p. 584-986. 2005.
- [16] *Taste Chemistry*, Springer, London, 613 pages p. (ISBN 0751401501) [lire en ligne [archive]], « Chapter 4 - Polyhydroxy alcohols, cyclitols and carbonyl compounds », p. 141-152. 1993.
- [17] Fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques
- [18] « Hydrochloric acid solution » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la BGIA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail)
- [19] Kh. M. Mostafa, A. A. El-Sanabray: graft polymerization of different monomers onto carbamated starches derived from native and hydrolyzed starches
- [20] Skoog A, Holler F, Nieman A. *Principes d'analyse Instrumentale France: De Boeck*, Paris 2003.
- [21] S.R. Sandler, W. Karo, J. Bonesteel et E.M. Pearce, *Polymers and characterization*, p.99. 1998.
- [22] Schmidt S.J., 2004. Water and solids mobility in foods. *Adv.Food Nutr. Res.*, 48, 1-101.
- [23] Rahman M.S., Glass transition and other structural changes in foods. In: Rahman M.S., ed. *Handbook of food preservation*. New York, USA:Dekker, 75-93. 1999.

- [24] Bhandari B.R. & Howes T., Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *J. Food Eng.*, 40, 71-79. 1999.
- [25] Le Meste M. et al., Glass transition and food technology: a critical appraisal. *J. Food Sci.*, 67, 2444-2458. 2002.

Chapitre IV

Résultats et Discussions

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction

La protection de l'environnement est devenue aujourd'hui une priorité de tous les gouvernements. Il est important de préserver les ressources naturelles, en particulier les matières fossiles et de promouvoir l'exploitation des bio-ressources renouvelables, en particulier végétales [1].

L'amidon est probablement le polymère le plus abondant et le moins coûteux disponible sur le marché. La recherche scientifique sur la modification de l'amidon, constitue un champ important, cela pour améliorer ces propriétés, agrandissant la gamme de son utilisation [2]. Parmi ces modifications, nous allons nous intéresser aux modifications, par voie d'hydrolyse et par voie de greffage.

I. Modification de l'amidon

I.1. Modification de l'amidon par hydrolyse

I.1.1 Hydrolyse acide de l'amidon [2]

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 100 ml d'acide chlorhydrique HCl de concentration 0,25 N auquel on ajoute progressivement 20 gr d'amidon. On relie le ballon à un réfrigérant, l'ensemble est soumis à une agitation, et porté à une certaine température T pendant un temps t. Dans cette hydrolyse on fait varier la température T et le temps t de façon à obtenir un précipité sur lequel on effectuera les différents tests de solubilité et pour lequel on calculera le rendement de la réaction.

I.1.1.1 Effet de la température sur l'hydrolyse acide

résultats de l'étude de l'effet de la température pour un temps t = 30 minutes sur la précipitation sont représentés dans le tableau (1)

Tableau 1 : Effet de la température sur l'hydrolyse acide (t=30 minutes)

Température °C	55 °C	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C	75 °C	80 °C	80 °C
Test de précipitation	-	-	-	-	-	-	-	-

Le test de précipitation du produit formé se fait en introduisant une goutte de ce dernier dans environ 4 ml d'éthanol

I.1.1.2 Effet du temps sur l'hydrolyse acide

Les résultats de l'étude de l'effet du temps pour une température T = 80 °C sur la précipitation sont représentés dans le tableau (2)

Tableau 2 : Effet du temps sur l'hydrolyse acide

Temps minutes	30	90	135	195	225	270	310	330
Test de précipitation	-	-	-	-	-	-	-	-

Le test de précipitation du produit formé se fait en introduisant une goutte de ce dernier dans environ 4 ml d'éthanol.

Après 330 minutes de chauffage à T=80°C, le test de précipitation effectué sur le produit formé s'est avéré négatif, il n'y a pas eu polymérisation. Ceci nous a incité à continuer le traitement du produit formé qui consiste à ajouter progressivement une solution de NaOH 1N jusqu'à atteindre un pH compris entre 11 et 12, ceci en maintenant l'agitation et le chauffage à T= 80°C. Le chauffage est arrêté lorsque le pH du mélange atteint une valeur comprise entre 5 et 6, on procède alors à la précipitation du produit ainsi formé dans l'éthanol suivie d'un

lavage et d'un séchage. On effectue des tests de solubilité du polymère formé dans différents solvants et on calcule le rendement de la réaction. Les résultats des tests de solubilité sont représentés dans le tableau (3).

Tableau 3 : tests de solubilité dans différents solvants

Solvants	Alcool	DMF	Eau
Test de solubilité	-	-	Gonflement

Le produit obtenu est sous forme de grain de couleur claire, le rendement est de 47,65%. Le produit obtenu sera noté: **HA**

I.1.2. Hydrolyse basique

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 100 ml de NaOH de concentration 0,1 N auquel on ajoute progressivement 20 gr d'amidon. On relie le ballon à un réfrigérant, et l'ensemble est soumis à une agitation, et porté à une certaine température T et pendant un temps t. Dans cette hydrolyse on fait varier la température T et le temps t de façon à obtenir un précipité, qui sera divisé en deux parties de masse égale, sur lesquelles on effectuera les différents tests de solubilité et pour lesquels on calculera le rendement de la réaction.

I.1.2.1 Effet de la température sur l'hydrolyse basique

Les résultats de l'étude de l'effet de la température pour un temps t = 30 minutes, sont représentés dans le tableau (4)

Tableau 4 : Effet de la température sur l'hydrolyse basique

Température °C	55 °C	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C	75 °C	80 °C	80 °C
Test de précipitation	-	-	-	-	-	-	-	-

Le test de précipitation du produit formé se fait en introduisant une goutte de ce dernier dans environ 4 ml d'éthanol

I.1.2.2 Effet du temps sur l'hydrolyse basique

Les résultats de l'étude de l'effet du temps pour une température T = 80 °C, sont représentés dans le tableau (5) :

Tableau 5 : Effet du temps sur l'hydrolyse basique

Temps minutes	30	90	135	195	225	270	310	330
Test de précipitation	-	-	-	-	-	-	+	+

Une augmentation de la température ne permet pas de polymériser le produit, cependant en maintenant ce dernier à une température constante de 80°C pendant un temps plus long jusqu'à 330 minutes, il précipite dans l'éthanol. La quantité de précipité obtenu est divisée en deux parts égales en masse, la première sera précipitée totalement dans l'éthanol, et la seconde subira une modification par greffage.

I.1.2.3 Précipitation du produit dans l'éthanol

On introduit la première moitié du produit dans 100 ml d'éthanol, on obtient ainsi un précipité qui sera lavé et séché et sur lequel on effectue les différents tests de solubilité et pour lequel on calcule le rendement. Le pH du précipité a été mesuré et trouvé compris entre 12 et 13. Les résultats des tests de solubilité sont regroupés dans le tableau (6)

Tableau 6 : tests de solubilité

Solvants	Alcool	DMF	Eau
Solubilité	-	-	Gonflement

Le produit obtenu est sous forme de grain de couleur marron foncé, le rendement est de 56,50%. Le produit obtenu sera noté **HB**

Le tableau (7) regroupe les résultats obtenus lors des hydrolyses acide et basique. On constate que pour les deux voies l'amidon est hydrolysé à la même température et au bout du même temps, la différence réside dans le domaine de pH. On constate aussi que le rendement est plus important sans le cas de l'hydrolyse basique.

Tableau 7: comparaison entre le HA et le HB

	Température	Temps	pH	Rendement
HA	80°C	330	5 - 6	47,65%.
HB	80°C	330	12 - 13	56,50%.

I.1.2.4 Greffage de la molécule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{Br}$ sur le produit

Le greffage du produit se réalise en trois étapes :

Dans la première étape on a procédé à la préparation de la solution de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{Br}$, en le dissolvant dans l'éthanol avec un rapport masse de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{Br}$ / volume éthanol = 1 / 3. La masse $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{Br}$ est calculée comme suit : $((20/174).0,1). 148 = 1,702 \text{ g}$. avec 148 g/mol. est la masse molaire de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{Br}$.

20 g est la masse de l'amidon.

174 g/mol est la masse molaire de l'unité d'amidon

La deuxième étape se déroule comme suit : on introduit dans un erlenmeyer de 200 ml, la deuxième moitié du produit, sur lequel on ajoute la même quantité en masse d'eau. On relie l'erlenmeyer à un réfrigérant qui est soumis à une agitation et à un chauffage à 65°C. On ajoute à ce mélange la solution de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{Br}$ préparé précédemment goutte à goutte pendant 2 heures.

La troisième étape consiste en la précipitation du produit. On transvase la solution préparée lors de la deuxième étape dans une ampoule à décantation, ensuite cette solution est ajoutée progressivement à 100 ml d'éthanol sous agitation, le précipité ainsi obtenu est lavé deux fois avec de l'éthanol, pour ensuite être utilisé dans le calcul de rendement.

Les tests de solubilités regroupés dans le tableau (8) sont identiques à ceux observés dans le cas de la précipitation dans l'éthanol ; ils s'avèrent négatifs pour l'alcool et le DMF et le précipité gonfle dans l'eau. Le rendement de la réaction est légèrement plus élevé dans le cas du greffage de la molécule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{Br}$ sur le produit.

Tableau 8 : tests de solubilité

Solvants	Alcool	DMF	Eau
Solubilité	-	-	Gonflement

Le produit obtenu est blanc sous forme d'un chewing-gum, le rendement est de 59.5 %. Le produit obtenu sera noté **HB Br**

I.1.2.5 Hydrolyse basique avec greffage de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOEt}$

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 100 ml de NaOH de concentration 0,1 N auquel on ajoute progressivement 20 g d'amidon. On relie le ballon à un réfrigérant, et l'ensemble est soumis à une agitation, sous une température de 80°C pendant un certain temps au bout duquel l'eau est totalement évaporée et la masse du produit stabilisée. Après évaporation de l'eau, on ajoute 5.16 g de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOEt}$, puis on procède à la précipitation du produit. Pour ce faire, on transvase la solution préparée dans une ampoule à décantation, ensuite cette solution est ajoutée progressivement à 300 ml d'éthanol sous agitation, le précipité ainsi obtenu est lavé deux fois avec de l'éthanol. La masse du précipité lavé et séché est utilisée dans le calcul du rendement.

Le tableau (9) représente les résultats des tests de solubilités dans différents solvants.

Tableau 9 : tests de solubilité

Solvants	Alcool	DMF	Eau
Solubilité	-	-	Gonflement

Le produit obtenu est sous forme de grain de couleur blanche, le rendement est de 53.2 %. Le produit obtenu sera noté **HB ester**

On constate que les rendements calculés pour les différentes modifications de l'amidon par voie basique sont du même ordre de grandeurs et que le comportement des précipités obtenus vis-à-vis des solvants tels que l'alcool, le DMF et l'eau est identique. De ce fait on a étudié la solubilité de nos produits avec d'autres solvants à température ambiante de 25°C.

I.1.2.6 Aspect des produits issus de l'hydrolyse basique dans différents solvants

La figure (IV.1) montre l'aspect du produit HB dans les solvants : l'eau, l'heptane, le chloroforme et l'éthanol.

- 1 HB + eau :_gélification
- 2 HB + heptane : insoluble
- 3 HB + chloroforme : insoluble et le produit remonte à la surface
- 4 HB + éthanol : insoluble

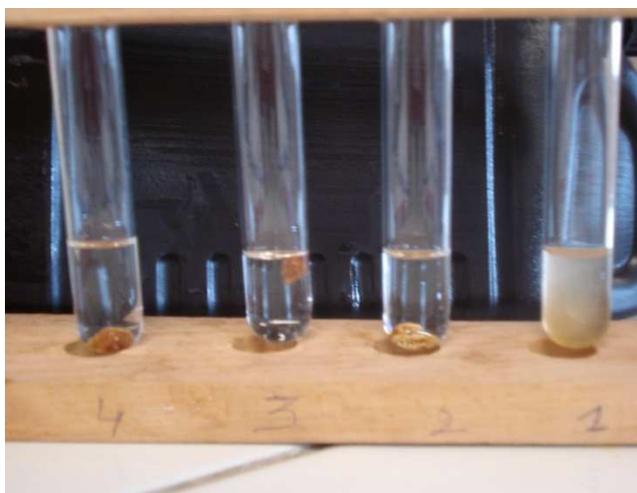


Figure IV.1 : Quatre tubes contenant du HB dans les solvants : eau, heptane, chloroforme et l'éthanol

La figure (IV.2) montre l'aspect du produit HB Br dans les solvants : l'eau, l'heptane, le chloroforme et l'éthanol.

- 1 HB Br + eau :_gonflement
- 2 HB Br + heptane : insoluble
- 3 HB Br + chloroforme : insoluble et le produit remonte à la surface

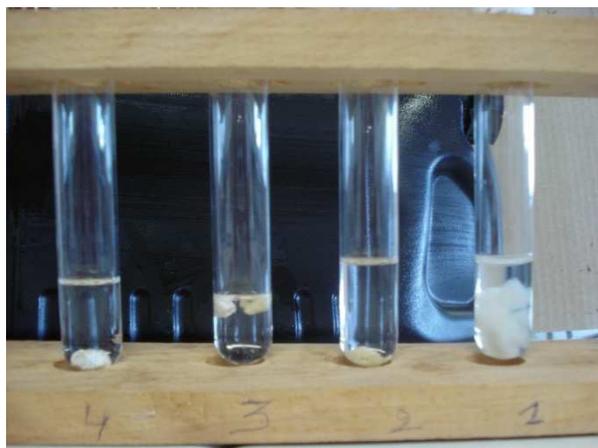
4 HB Br + éthanol : insoluble

Figure IV.2 : Quatre tubes contentent du HB Br dans les solvants : eau, heptane, chloroforme et l'éthanol

La figure (IV.3) montre l'aspect du produit HB ester dans les solvants : l'eau, l'heptane, le chloroforme et l'éthanol.

1 HB ester+ eau : gonflement

2 HB ester + heptane : insoluble

3 HB ester + chloroforme : insoluble et le produit remonte à la surface

4 HB ester + éthanol : insoluble



Figure IV.3 : Quatre tubes contentent du HB ester dans les solvants : eau, heptane, chloroforme et l'éthanol

La figure (IV.4) montre l'aspect des produits HB, HB Br et HB ester dans l'eau

1° eau + HB : gélification

2° eau + HB ester : gonflement

3° eau + HBBR : gonflement

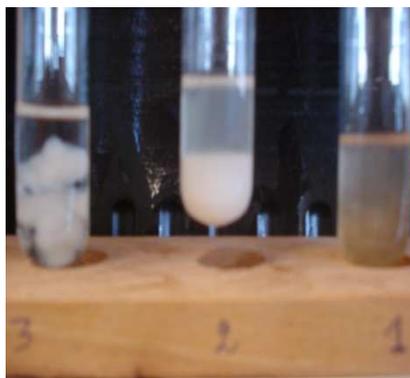


Figure IV.4 : Trois tubes contenant du HB HB ester et du HB Br dans le solvant eau

La figure (IV.5) montre l'aspect des produits HB, HB Br et HB ester dans l'heptane

1° heptane + HB : insoluble

2° heptane + HB ester : insoluble

3° heptane + HBBR : insoluble

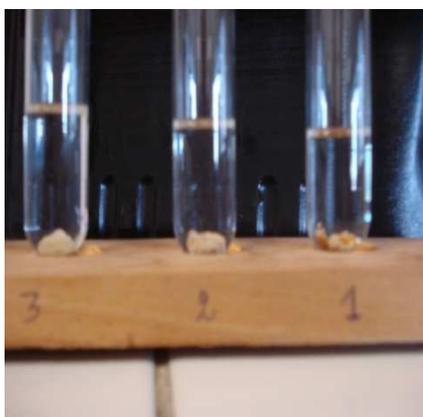


Figure IV.5 : Trois tubes contenant du HB HB ester et du HB Br dans le solvant Heptane

La figure (IV.6) montre l'aspect des produits HB, HB Br et HB ester dans le chloroforme.

1° chloroforme + HB : insoluble et le produit remonte à la surface

2° chloroforme + HB ester : insoluble et le produit remonte à la surface

3° chloroforme + HBBR : insoluble et le produit remonte à la surface

.

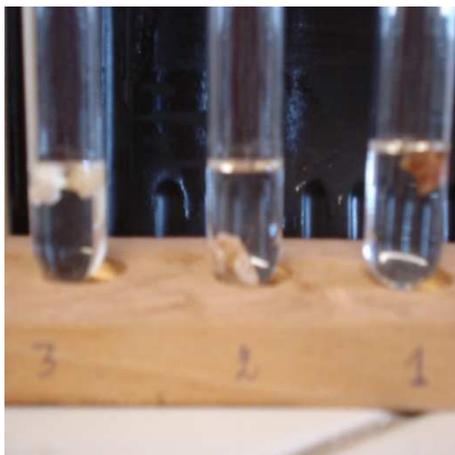


Figure IV.6 : Trois tubes contentent du HB HB ester et du HB Br dans le solvant chloroforme

La figure (IV.7) montre l'aspect des produits HB, HB Br et HB ester dans l'éthanol.

1° éthanol + HB : insoluble

2° éthanol + HB ester : insoluble

3° éthanol + HBBr : insoluble

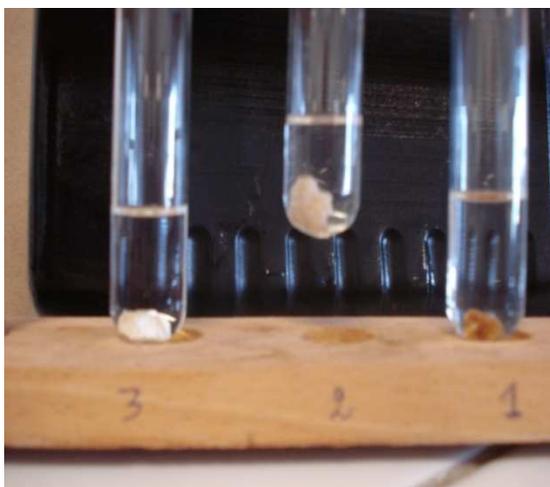


Figure IV.7 : Trois tubes contentent du HB HB ester et du HB Br dans le solvant éthanol

1.1.2.6.1. Effet de la température

Après l'étude du comportement des produits issus de l'hydrolyse basique dans les divers solvants, on constate que ces produits ne présentent aucune affinité avec ces solvants. De ce fait on a pensé à faire la même étude en augmentant la température. Les échantillons

composés de produit et de solvant sont plongés un bain marie porté à une température $T=50^{\circ}\text{C}$ ensuite à $T=70^{\circ}\text{C}$ pendant deux heures.

Sur le tableau (10) on peut constater le comportement des différents produits dans les différents solvants à $T=50^{\circ}\text{C}$ et pour une durée de 120 minutes. La température $T=50^{\circ}\text{C}$ ne semble pas avoir une influence sur la solubilité des produits.

Tableau 10 : Effet de la température

solvant produit	Eau	Ethanol	Heptane	Chloroforme
HB	Apparition de deux phases	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement
HBBR	Gonflement vers le bas	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement
HB ester	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement

Le tableau (11) monte le comportement des différents produits dans les différents solvants à $T=70^{\circ}\text{C}$ et pour une durée de 120 minutes. La température $T=70^{\circ}\text{C}$ a un effet sur les différents produits dans l'eau, le HB perd de sa viscosité, le HB Br se solubilise partiellement et le HB ester est complètement solubilisé.

Tableau 11 : Effet de la température

solvant produit	Eau	Ethanol	Heptane	Chloroforme
HB	liquide	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement
HBBR	opaque	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement
HB ester	une phase	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement

1.1.2.6.2. Effet du pH

Pour les différents produits, on a mesuré le pH, les valeurs sont regroupées dans le tableau (12)

Tableau 12 : pH des différents produits

produit	HB	HB Br	HB ester
pH	12 – 13	10 - 11	09

Pour étudier l'effet du pH, on ajoute à trois tubes contenant chacun les produits HB, HB Br et HB ester de l'acide chlorhydrique HCl 1N jusqu'à atteindre un pH acide. Le tableau (13) représente les valeurs de pH des différents produits.

Tableau 12 : pH des différents produits

produit	HB	HB Br	HB ester
pH	3	1	2

L'aspect des produits HB, HB BR et HB ester est illustré sur la figure (IV.8), on constate qu'il y a un changement instantané de couleur et d'état pour le HB, ensuite formation de deux phases distinctes, la phase la plus dense est liquide et la plus légère a l'aspect d'une mousse blanchâtre. Les produits HB Br et HB ester deviennent complètement opaques.

1 HB.

2 HB ester.

3 HBBr.

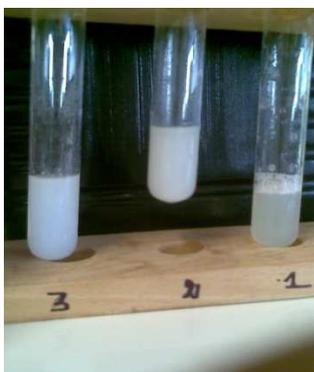


Figure IV.8 : Trois tubes contenant du HB, HB ester et du HBBr dans le solvant eau et avec du HCl a conc 1N

En milieu acides les produits HB, HB Br et HB ester n'étant pas solubles, une élévation de la température dans un milieu acide s'avère nécessaire pour probablement solubiliser ces produits.

I.1.2.6.3. Effet de la température en milieu acide

On plonge les tubes contenant les produits en milieu acide dans un bain marie porté à $T=70^{\circ}\text{C}$ pendant 120 minutes. La figure (IV.9) montre l'aspect de ces produits à $T=70^{\circ}\text{C}$. Au bout d'une heure on constate un changement sur le comportement qui se manifeste par une dissolution des produits en donnant des mélanges opaques.



Figure IV.9 : Trois tubes contenant du HB, HB ester et du HB Br dans les solvants eau et avec du HCl 1N et à $T = 70-75^{\circ}\text{C}$

On ajoute 2 ml de NaOH au produit HBBr. Au bout d'une heure on constate que le mélange prend l'aspect d'un gel avec un pH de 13 et ceci à température ambiante. L'aspect gel est conservé au cours du temps. Les figures (IV. 10.a) et (IV. 10.b) montrent l'aspect du produit après 12 heures et 24 heures respectivement. Afin d'étudier la solubilité de ce gel, on 1 ml d'eau, on constate que le mélange devient liquide et au bout de 50 heures il redevient gel.



Figure IV.10 a) : 200 mg de HB Br + 2 ml NaOH 1N et à température ambiante après 12 heures.



Figure IV.10 b) : 200 mg de HB Br + 2 ml NaOH 1N et à température ambiante après 24 heures.

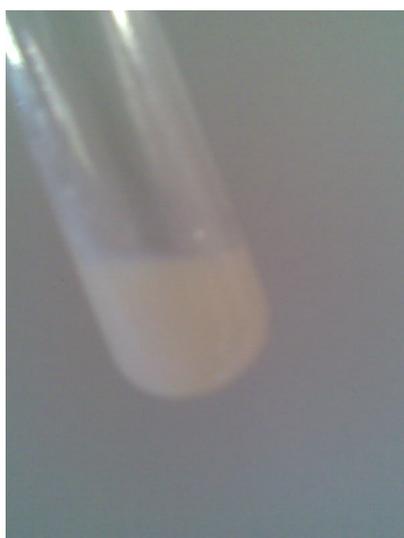


Figure IV.11 : 200 mg de HB Br + 2 ml NaOH + 1 ml d'eau à température ambiante après 48 heures.



Figure IV.12 : 200 mg de HB Br + 2 ml NaOH + 1 ml d'eau à température ambiante après 10 jours.



Figure IV.13 : 200 mg de HB Br + 2 ml NaOH + 1 ml d'eau à température ambiante après 26 jours.

1.1.2.6.4. Test de gonflement dans l'eau

Pour le test de gonflement on prend 0.05 g de HB, HBBr ou HB ester, on ajoute petit à petit des gouttelettes d'eau. Après chaque ajout de la gouttelette d'eau on prend le poids du mélange. Les masses pesées de l'ampoule et du produit HB, HB Br et HB ester passent respectivement de 19.30 g, 18.17 g et 19.51 g après ajout d'une goutte d'eau à 19,44 g, 18,39 g et 19,69 g après ajout de six gouttes d'eau. On conclue donc que les produits absorbent le

solvant. Une septième goutte d'eau ajoutée détruit le gel gonflé, cela veut dire que le produit est à son maximum de gonflement. Le calcul du taux de gonflement s'effectue comme suit :

Le taux de gonflement = (Masse du gel gonflé – Masse du produit sec) / Masse du produit sec

✓ Pour HB

$$1.28 - 0.05 / 0.05 = 24,60 \%$$

✓ Pour HB ester

$$0.23 - 0.05 / 0.05 = 3,60 \%$$

✓ Pour HBBr

$$1.53 - 0.05 / 0.05 = 29,60 \%$$

Les taux de gonflement sont respectivement pour HB, HB Br et HB ester égaux à 24,60%, 29,60% et 3,60%. On constate que le HB Br possède une plus grande capacité d'absorption vis-à-vis du solvant

I.2. Modification par greffage

I.2.1. Greffage du Na_2CO_3 sur l'amidon :

Dans un bécher de 150 ml, on prépare 50 ml de solution de Na_2CO_3 , en dissolvant un nombre de mole x variable de Na_2CO_3 dans l'eau. On ajoute à cette solution 20 g d'amidon par petites quantités et ceci sous agitation, jusqu'à obtention d'un mélange ayant un aspect laiteux. On procède après à une évaporation de l'eau par chauffage au bain marie suivie d'un séchage du produit dans une étuve portée à une température allant de 120°C à 200°C. On arrête le séchage lorsque la masse du produit ne varie plus. On calcule ensuite le rendement.

Le temps de séchage est pratiquement le même pour toute les valeurs de x.

Pour connaître la quantité nécessaire de Na_2CO_3 , le calcul se fait comme suit :

On a 20 g d'amidon, le nombre de mole de l'amidon est $20/M_{\text{glucose}}$, presque $M_{\text{amidon}} = M_{\text{glucose}}$ (l'amidon est un homopolymère de D-glucose), donc la masse nécessaire de Na_2CO_3 est : $(20/180).(2.(23) + 12 + 3.(16)) = 11,66$ g et ceci pour un rapport 1/1. Le tableau (11)

regroupe les masses de Na_2CO_3 prises pour des rapports masse Na_2CO_3 / masse d'amidon :
1/1 ; 1/2 ; 1/4 ; 1/5, 1/10

Tableau 11 : le rapport du nombre Na_2CO_3 de mole de avec l'amidon

	Nombre de mole Na_2CO_3	Masse de Na_2CO_3	Masse de l'amidon	Référence du produit
x mol	0,112 mol	11,66 g	20 g	AM1CS1
x / 2 mol	0,055 mol	5,83 g	20 g	AM2CS1
x / 4 mol	0,027 mol	2,91 g	20 g	AM4CS1
x / 5 mol	0,022 mol	2,33 g	20 g	AM5CS1
x / 10 mol	0,011 mol	1,17 g	20 g	AM10CS1

Le tableau (12) représente l'évolution du rendement en fonction des différents rapports AM/CS. On constate que le plus grand rendement est obtenu pour un rapport 1/1 et que le rendement de la réaction diminue en diminuant la quantité de Na_2CO_3 . Les produits obtenus sont sous forme de pate blanche

Tableau 12 : les rendements des réactions

Référence du produit	AM1CS1	AM2CS1	AM4CS1	AM5CS1	AM10CS1
Rendement	40 %	33 %	8 %	5 %	2 %

I.2.2. Greffage de la glycérine sur l'amidon :

Le greffage de la glycérine sur l'amidon se déroule en trois étapes. Les première et deuxième étapes consistent en la préparation des solutions aqueuses de glycérine à 50% (A) et d'amidon (B) à différentes concentrations respectivement. Lors de la troisième étape on verse 50 ml de la solution de glycérine (A) dans un erlenmeyer de 200 ml auquel on ajoute 3 ml de HCl sous agitation et chauffage pour évaporer toute la quantité d'eau, on ajoute ensuite la solution aqueuse d'amidon (B) et on poursuit le chauffage et l'agitation dans le seul but d'évaporer toute l'eau contenue dans la solution, on neutralise le mélange obtenu en ajoutant 3 ml de NaOH. Enfin on procède aux tests de solubilité et à la caractérisation des produits ainsi élaborés par la RMN¹H et par IR.

I.2.2.1 Résultats

Dans ce mode opératoire on a pris différentes concentrations d'amidon pour différents volumes de la glycérine :

- **Effet du volume de la glycérine sur la réaction :**

Effet du volume de la glycérine sur la réaction en maintenant la masse de l'amidon constant, les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Effet du volume de la glycérine sur la réaction

Masse de l'amidon	Volume de la glycérine	Référence	Température en °C	Masse initiale	Masse finale	Rendement
12.5 gr	25 ml	AM25G50	85 – 90 °C	39,87 gr	33,35 gr	16 %
25 gr	25 ml	AM25G25	85 – 90 °C	50,75 gr	44,64 gr	12 %
50 gr	25 ml	AM50G25	85 – 90 °C	75,94 gr	71,98 gr	6 %

On constate que plus la quantité de l'amidon augmente plus le rendement diminue

- **Effet de la quantité de l'amidon sur la réaction**

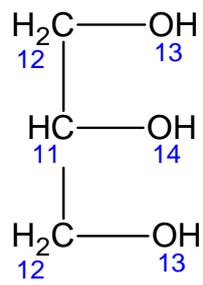
Effet de la quantité de l'amidon sur la réaction en maintenant le volume de la glycérine constante, les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Effet de la quantité de l'amidon sur la réaction

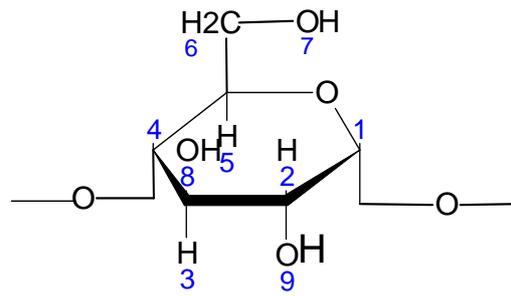
Masse de l'amidon	Volume de la glycérine	Référence	Température en °C	Masse initiale	Masse finale	Rendement
50 g	12.5 ml	AM100G25	85 – 90 °C	66,65 g	62,02 g	7 %
50 g	25 ml	AM50G25	85 – 90 °C	75,94 g	71,98 g	6 %

On constate que plus le volume de la glycérine augmente plus le rendement diminue

Avant de commencer l'interprétation de nos spectres RMN¹ H et IR, on procède à l'établissement des différentes possibilités de greffages de la glycérine sur l'amidon, pour cela on prend la molécule de la glycérine et de voir les différents sites de greffage sur l'amylopectine, car les conditions utilisées dans le mode opératoire nous permettent d'éliminer l'amylose.

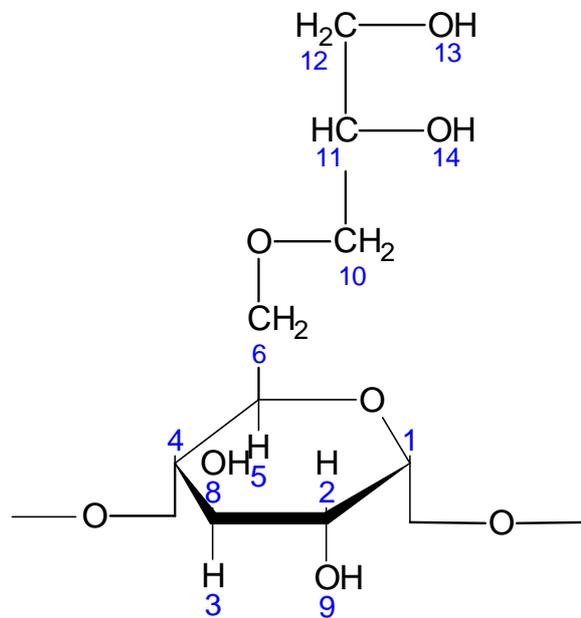


La glycérine

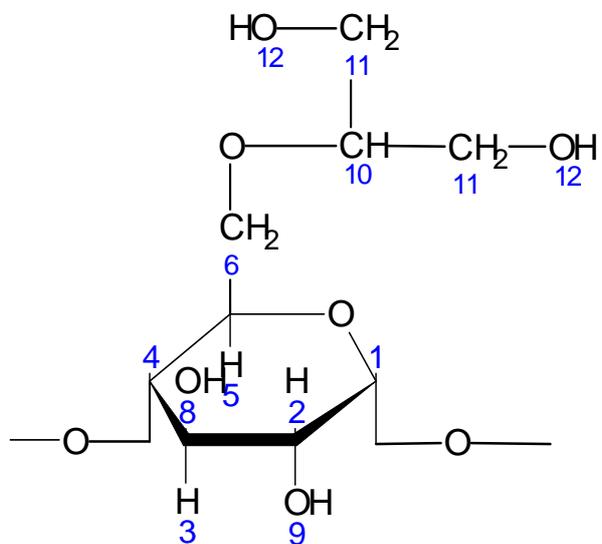


Amidon

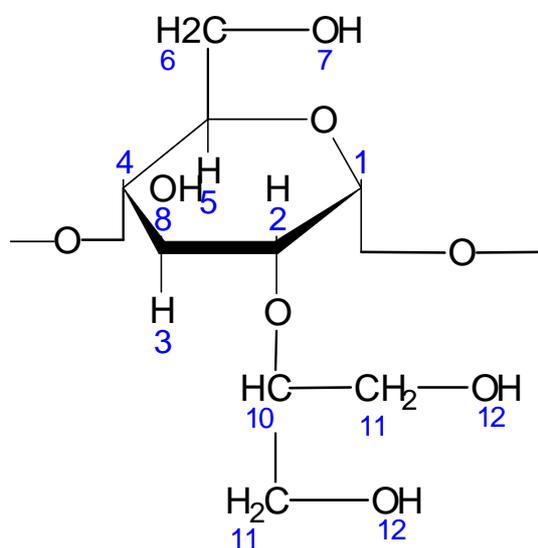
Première proposition



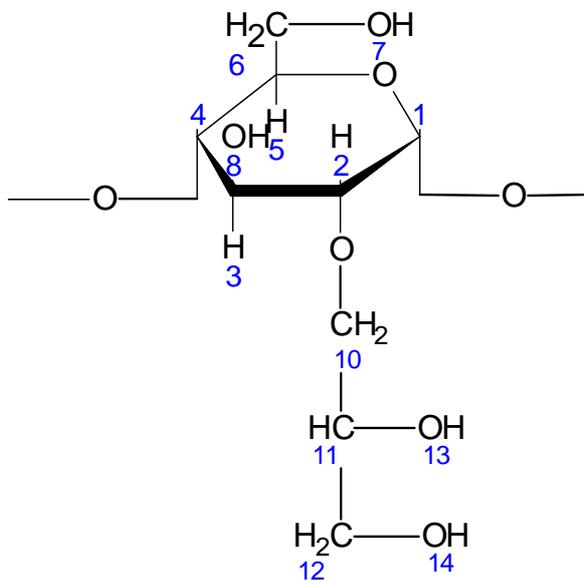
Deuxième proposition



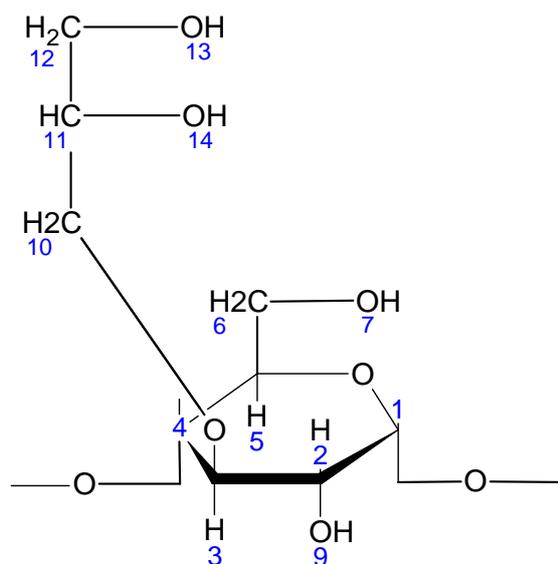
Troisième proposition



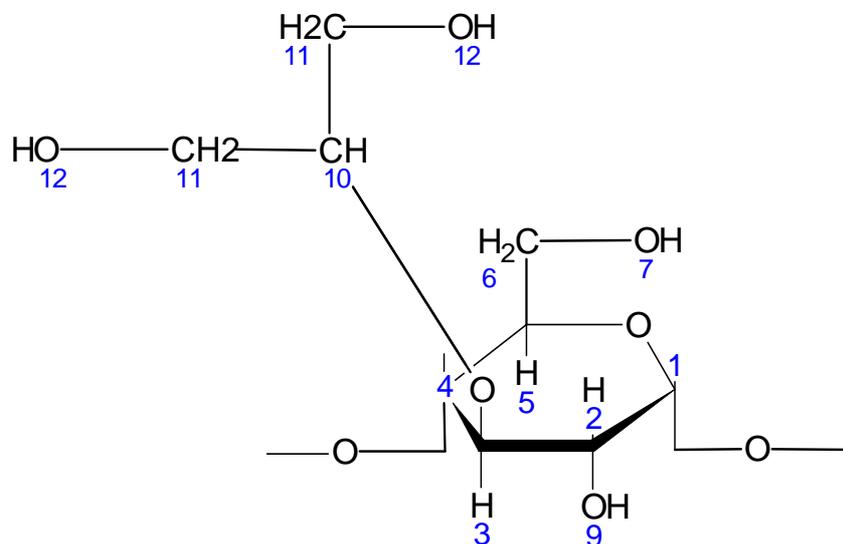
Quatrième proposition



Cinquième proposition



Sixième proposition



II. caractérisation

Nous avons utilisé pour la caractérisation de nos produits, les techniques d'analyse suivantes :

- la spectroscopie RMN ¹H,
- la spectroscopie Infra- Rouge (IR),
- l'analyse thermogravimétrique (DSC).

II.1. caractérisation par résonance magnétique nucléaire RMN

Les spectres RMN ¹H de l'amidon greffé à la glycérine ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker de 400MHZ et dissous dans le DMSO.

Avant d'interpréter les spectres RMN ¹H des produits AM25G25, AM25G50 et d'AM100G25, nous allons procéder à l'analyse et à la détermination des pics d'amidon natif trouvé dans la littérature [3]. Le spectre de l'amidon natif est représenté ci-dessous

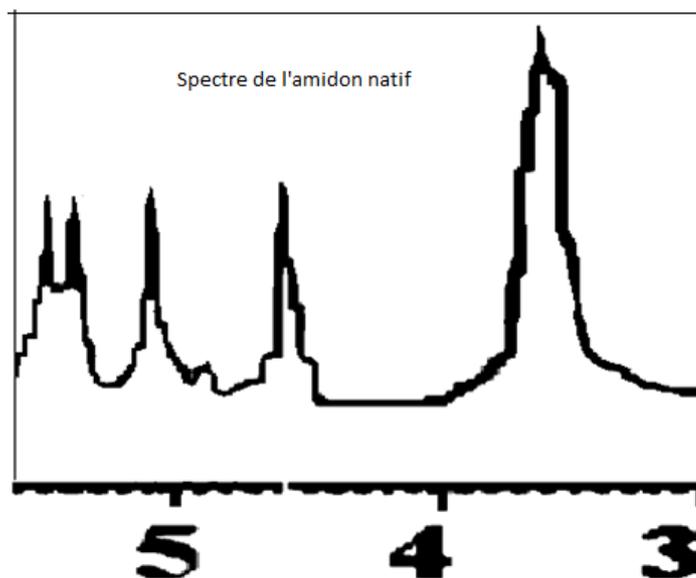


Figure IV.14 : Spectre de l'amidon natif [3]

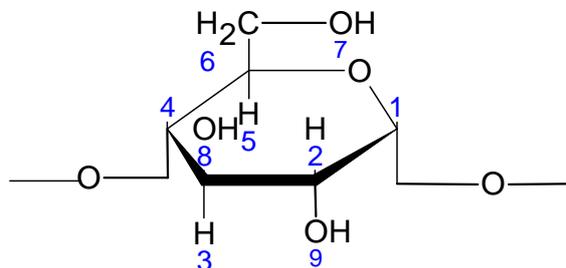


Tableau 14 : les déplacements de l'amidon natif

δ (pmm)	Attributions	Références
3.6	H 2,3,4,5,6	[4]
4.6	H ₇	[4]
5.1	H ₁	[4]
5.6	H ₈ H ₉	[4]

Après analyse du spectre RMN¹ H de l'amidon natif, on passe à la comparaison entre nos spectres RMN¹ H des produits AM25G25, AM25G50 et de AM100G25, on constate que les

déplacements sont identique, la différence entre ces spectres c'est l'intensité des pics. Maintenant on procède a la comparaison entre un des spectres de nos produits avec le spectre de l'amidon natif et essayé de voir la différence dans les pics. La figure 2 représente la comparaison entre le spectre RMN ^1H de l'amidon natif et d'AM25G50.

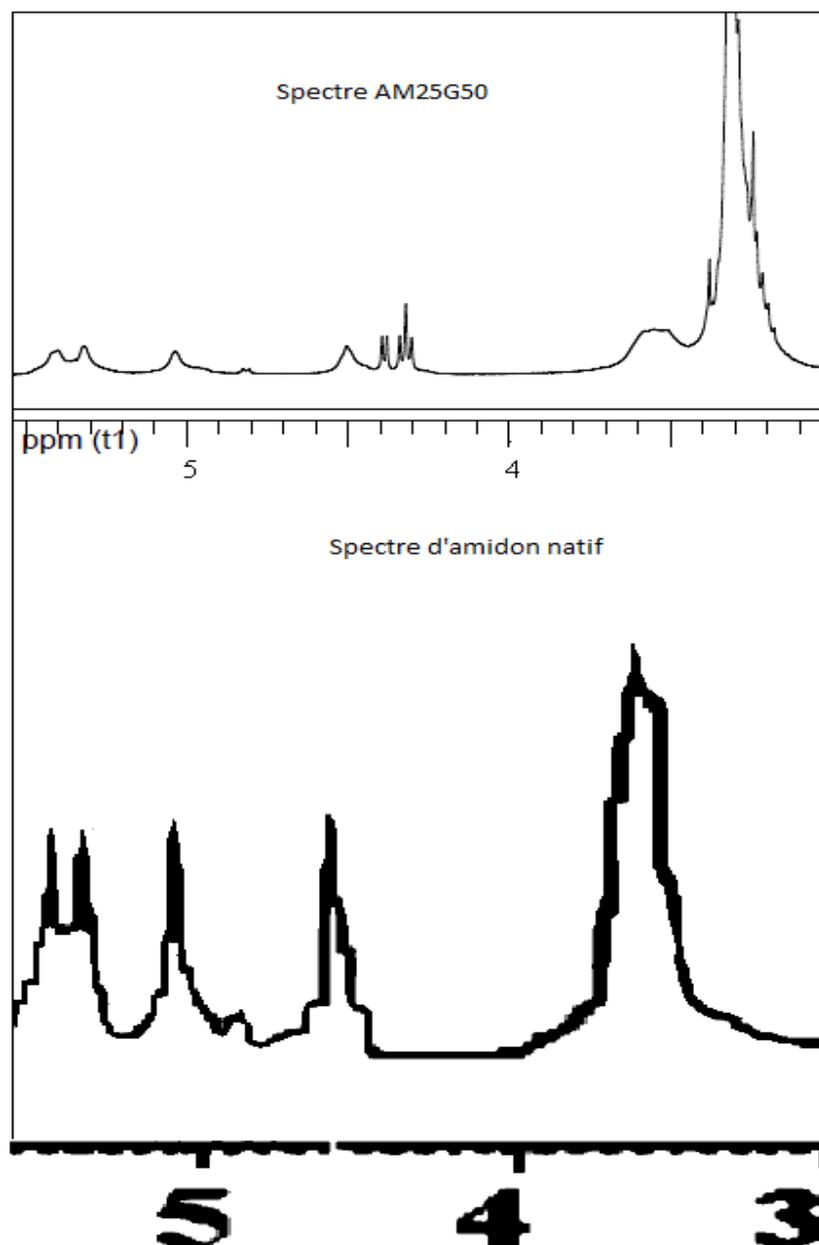


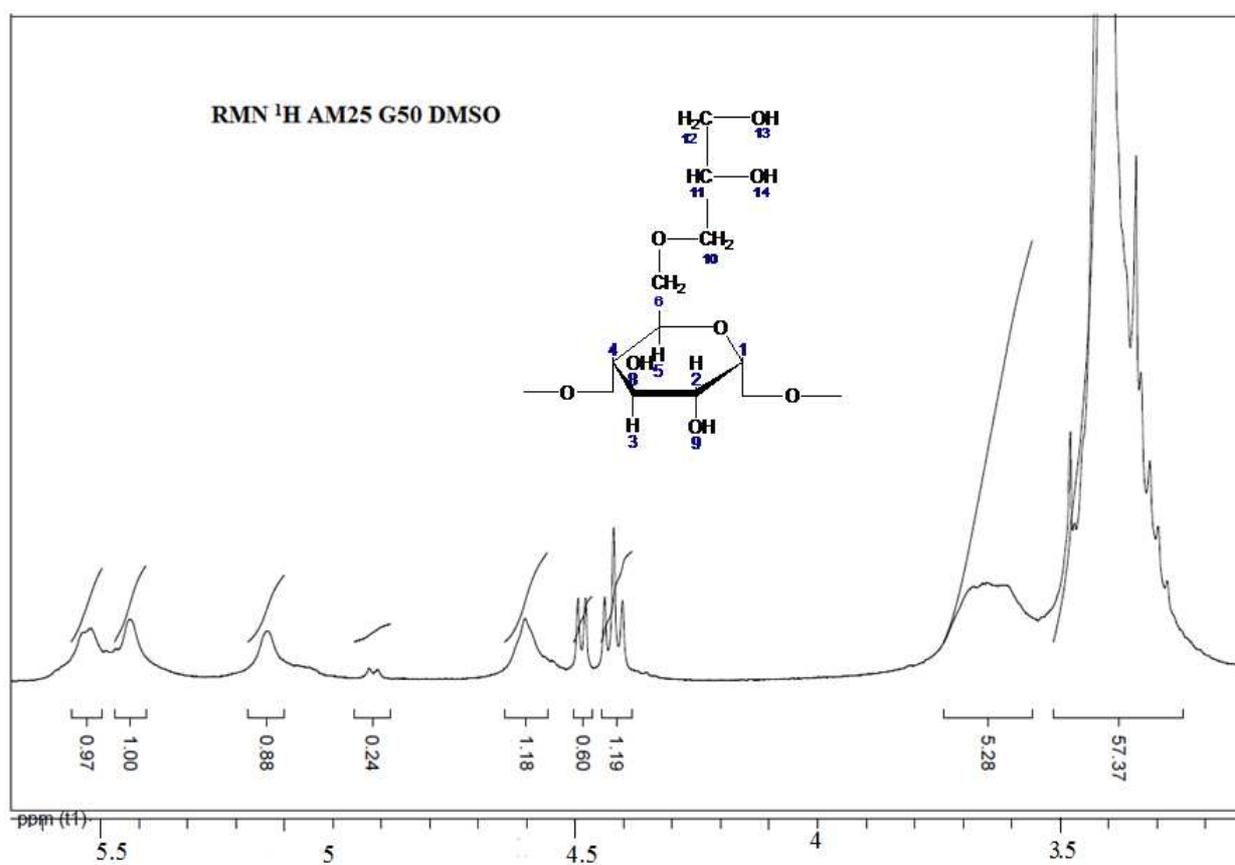
Figure IV.15 : Spectre RMN ^1H de l'amidon natif et de AM25G50

Avec la comparaison des deux spectres, on distingue clairement les pics de la glycérine, de cela on peut confirmer que la réaction de greffage a bien eu lieu. Les pics de la glycérine sont représenté dans le tableau suivant :

Tableau 15: les déplacements de la glycérine

δ (ppm)	Attribution
4,3	CH
4,4	CH ₂

Pour les pics des OH de la glycérine, ils peuvent se confondre avec les pics OH de l'amidon. Après analyse des spectres RMN¹H de AM25G25, AM25G50 et de AM100G25, on peut confirmer les pics de la glycérine et par ca confirmé le greffage. Les spectres RMN¹H de AM25G25, AM25G50 et de AM100G25, sont représenté comme suit :

**Figure IV.16 :** Spectre RMN ¹H d'AM25G50

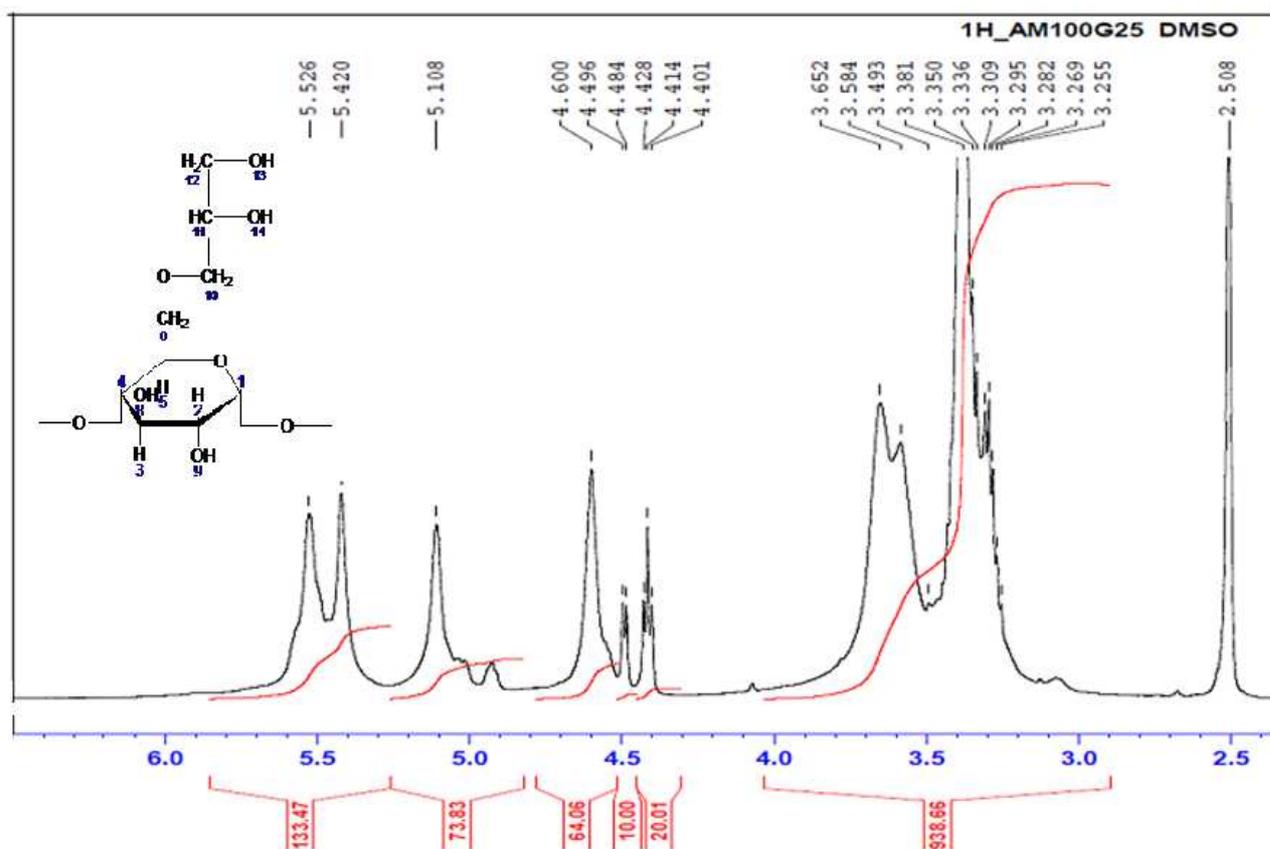


Figure IV.17: Spectre RMN ^1H d'AM100G25

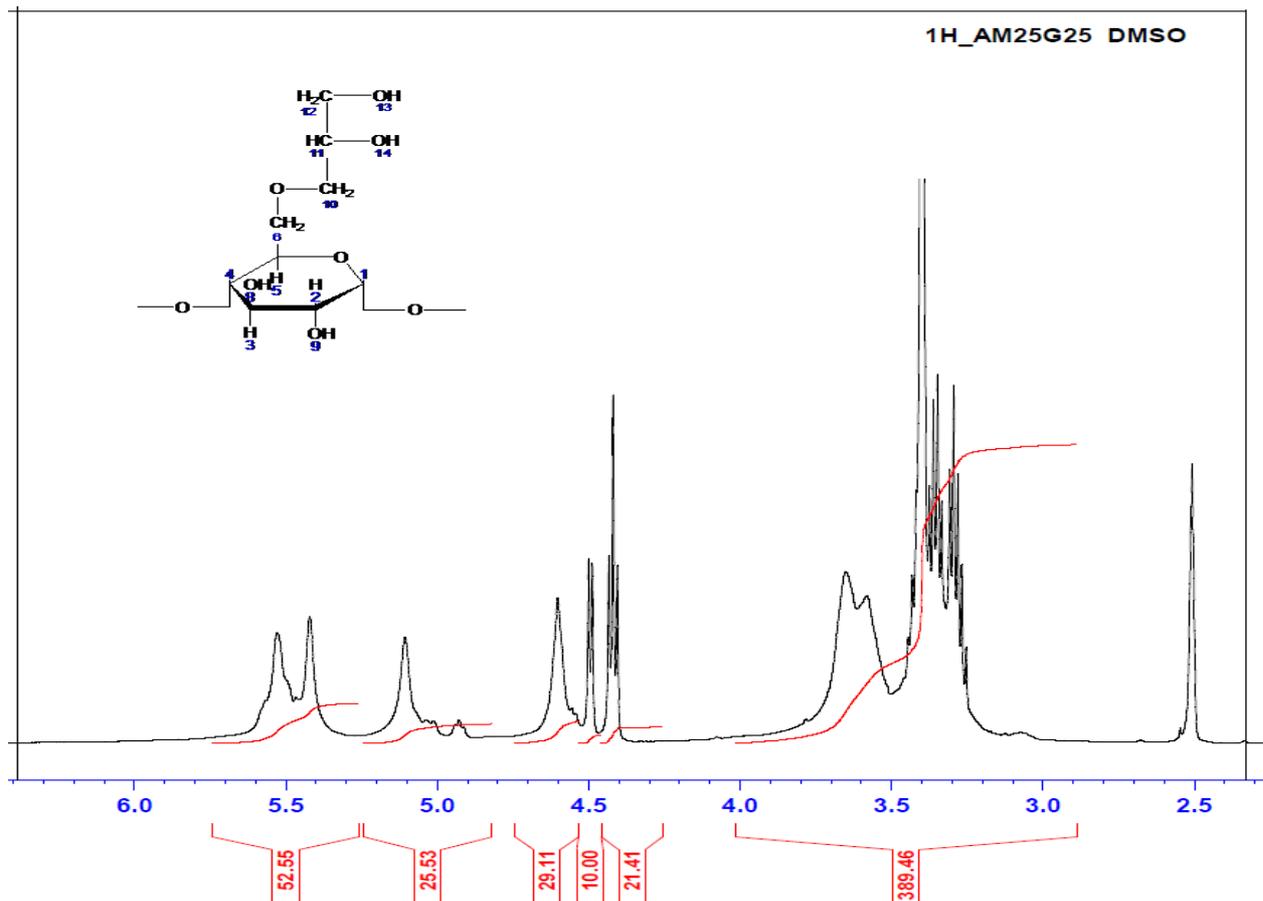


Figure IV.18 : Spectre RMN ^1H d'AM25G25

Calcul du nombre de protons de l'amidon et de la glycérine

AM100G25

$$X_1=0,75 \quad \text{Donc} \quad X_1 = G_1 = 703,99$$

$$X_2=0,25 \quad X_2 = G_2 = 234,66$$

Le nombre de protons dans la glycérine est 7 :

$$G_1 + G_2 + G_3 = 734,00$$

$$10 + 20,01 + 703,99 = 734,00$$

Le proton H est de valeur de 104,85

Le nombre de protons dans l'amidon est 9, le pourcentage de protons est égale à :

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 + A_7 = 505,98$$

$$133,47 + 73,83 + 64,02 + 234,66 = 505,98$$

Le proton H est de valeur de 56,22

AM25G25

On refait le même calcul pour AM25G25

Le proton H de la glycérine est de valeur de 47,60

Le proton H de l'amidon est de valeur 21,84

AM25G50

On refait le même calcul pour AM25G50

Le proton H de la glycérine est de valeur de 8,45

Le proton H de l'amidon est de valeur de 1,06

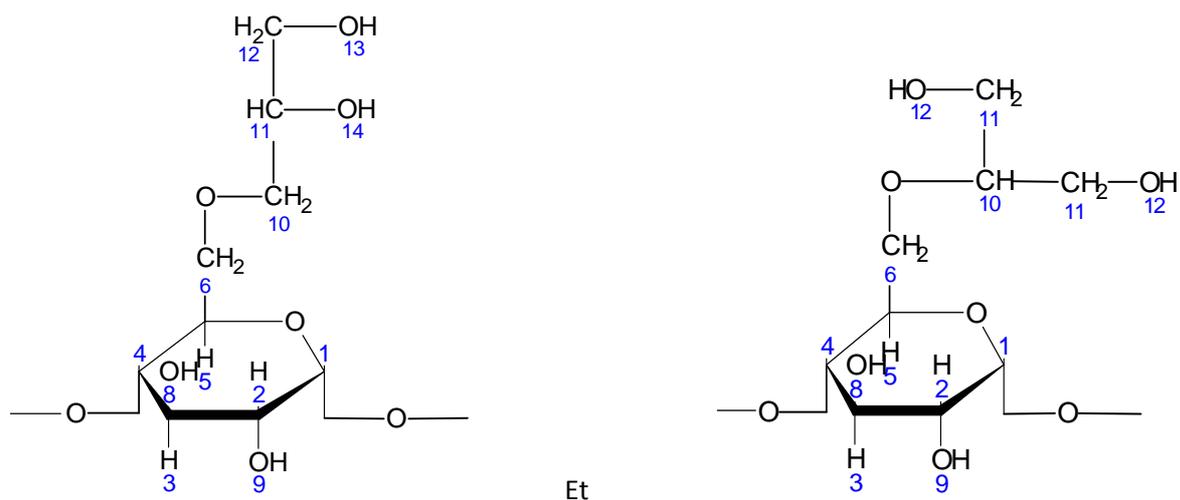
On reporte sur le tableau suivant le pourcentage des protons H de l'amidon et des protons H de la glycérine

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

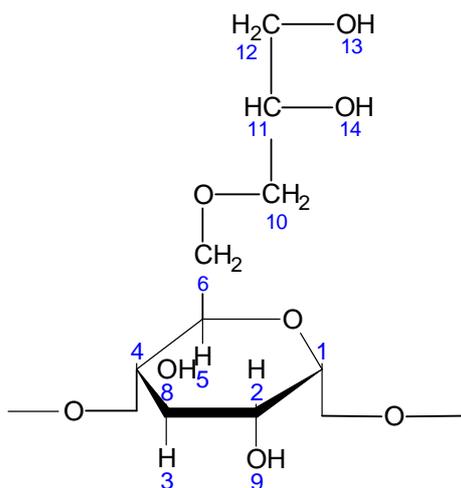
	% AM	% GLY
AM100G25	59,19	40,82
AM25G25	63,11	36,89
AM25G50	86,47	13,52

Après avoir conclu que la glycérine s'est greffée à l'amidon, la question qui se pose c'est ou c'est greffé la glycérine. Les différents sites où peut se greffer la glycérine ont déjà été fait précédemment.

Les hydrogènes des OH possibles sont : H₇, H₈, H₉, pour les H₈, H₉ c'est impossible car leurs pics sont représentés dans tous les spectres, donc c'est le H₇, donc il nous reste deux propositions :



Et comme y'a les déplacements chimiques le triplet 4.3 ppm, et le doublet à 4.4 ppm qui correspondent à CH et CH₂, donc la molécule est :



Les déplacements chimiques sont représenté dans le tableau suivant :

δ (pmm)	Attributions
3,6	H 2,3,4,5,6
4,3	H 11
4,4	H 12
4,6	H 13
5,1	H 1
5,6	H 8,9,14

La différence dans l'intensité est du au taux de greffage de la glycérine diminue l'intensité diminue.

II.2. Caractérisation par infra rouge [6]

En raison de la présence des groupes fonctionnels dans la structure des esters préparés, nous avons utilisé une infra- rouge à transformation de fourrier pour les caractériser.

Les spectres IR sont réalisés sur une grande gamme de fréquence entre 500 et 4000 cm^{-1} . Elles ont été réalisées au centre de mesure du laboratoire, enregistrés sur un appareil Mttson Genesis II. FTIR, piloté par ordinateur. Les échantillons sont déposés sur pastille de KBr et les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

Tableau 15: Attribution des différentes bandes de vibration de l'amidon

Nombre d'onde: ν (cm^{-1})	Attribution	Nature	Référence
2927 cm^{-1}	CH ₂	Elongation	[7]
1637 cm^{-1}	Groupe hydroxyle	Déformation	[7]
1155 cm^{-1}	La liaison C – O	Elongation	[8]
1080 cm^{-1}	La liaison C – O	Elongation	[8]
1021 cm^{-1}	La liaison C – O	Elongation	[8]
930 cm^{-1}	La liaison C – O	Elongation	[8]

Tableau 16 : Attribution des différentes bandes de vibration d'AM25G25

Nombre d'onde: ν (cm^{-1})	Attribution	Nature
Au-dessous de 600	Vibration du squelette polysaccharidique	
998.71 - 1000.10	Liaison C-O-C antisymétrique	élongation
1078.59	Liaison C-O-C antisymétrique	élongation
1149.84	Liaison C-O-C antisymétrique	élongation
1362.59 - 1359.95	-OH dans le plan	déformation
1416.76 - 1415,06	Liaison C-H	déformation
1641.98 - 1644,62	H-O-H vibration de l'eau adsorbée	déformation
2929.18 -2931.80	C-H et CH ₂ d'un polysaccharide	élongation
3274.32 – 3284.70	OH associer	élongation

Avec analyse du spectre IR on confirme le greffage de la glycérine, par les bandes de CH_2 et les bandes d'OH caractéristiques à la glycérine.

La figure montre les spectres IR de l'amidon natif en comparaison avec l'amidon modifié.

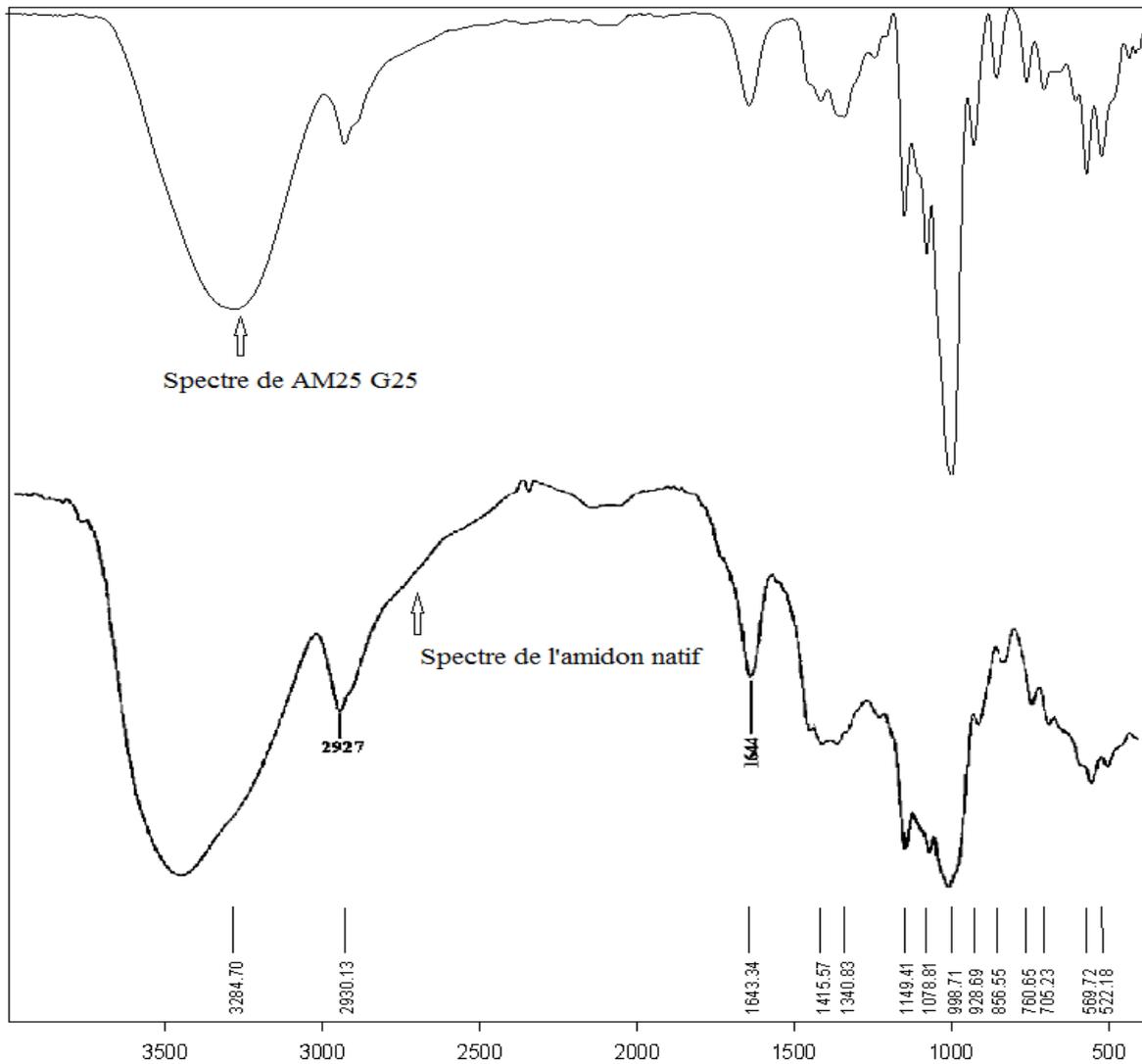


Figure IV.19 : Spectre IR d'AM25G25 et de l'amidon natif

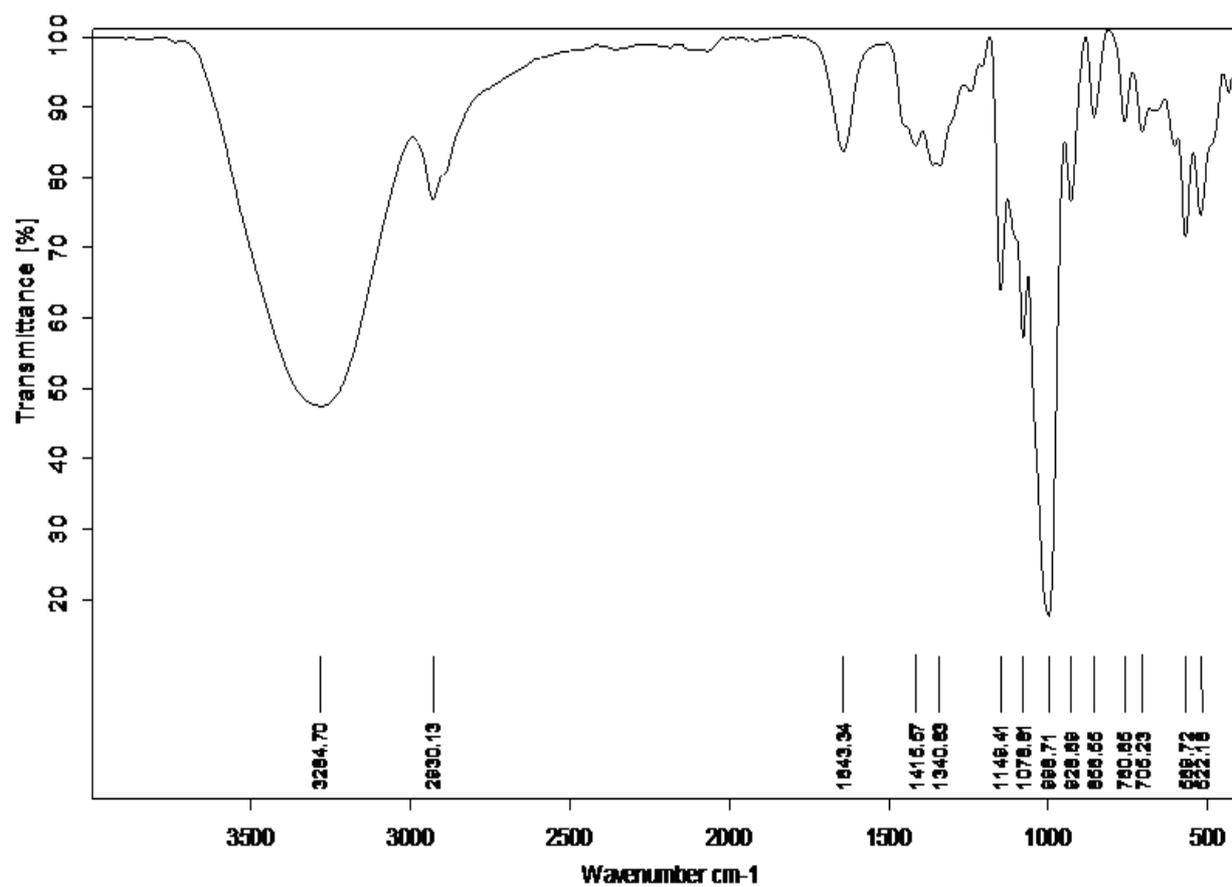


Figure IV.20 : Spectre IR d'AM25G50

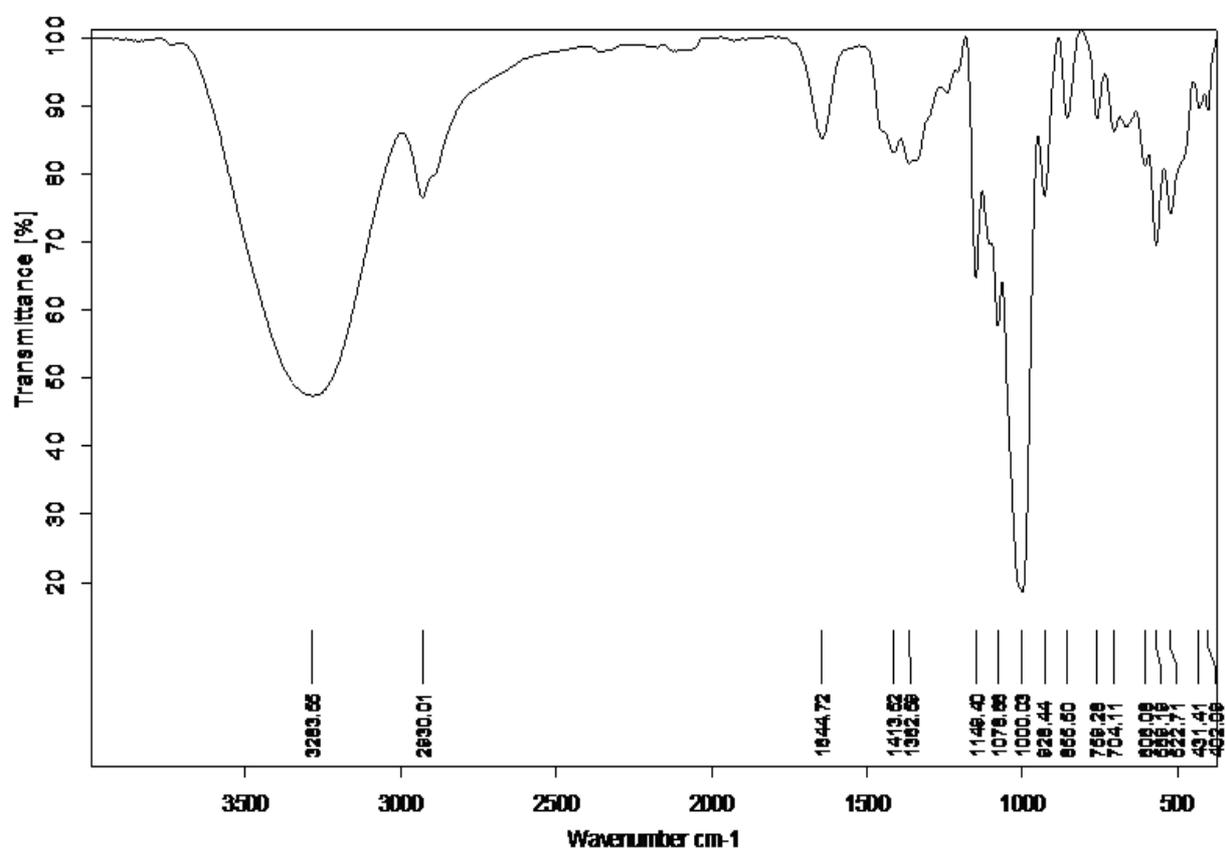


Figure IV.21 : Spectre IR d'AM50G50

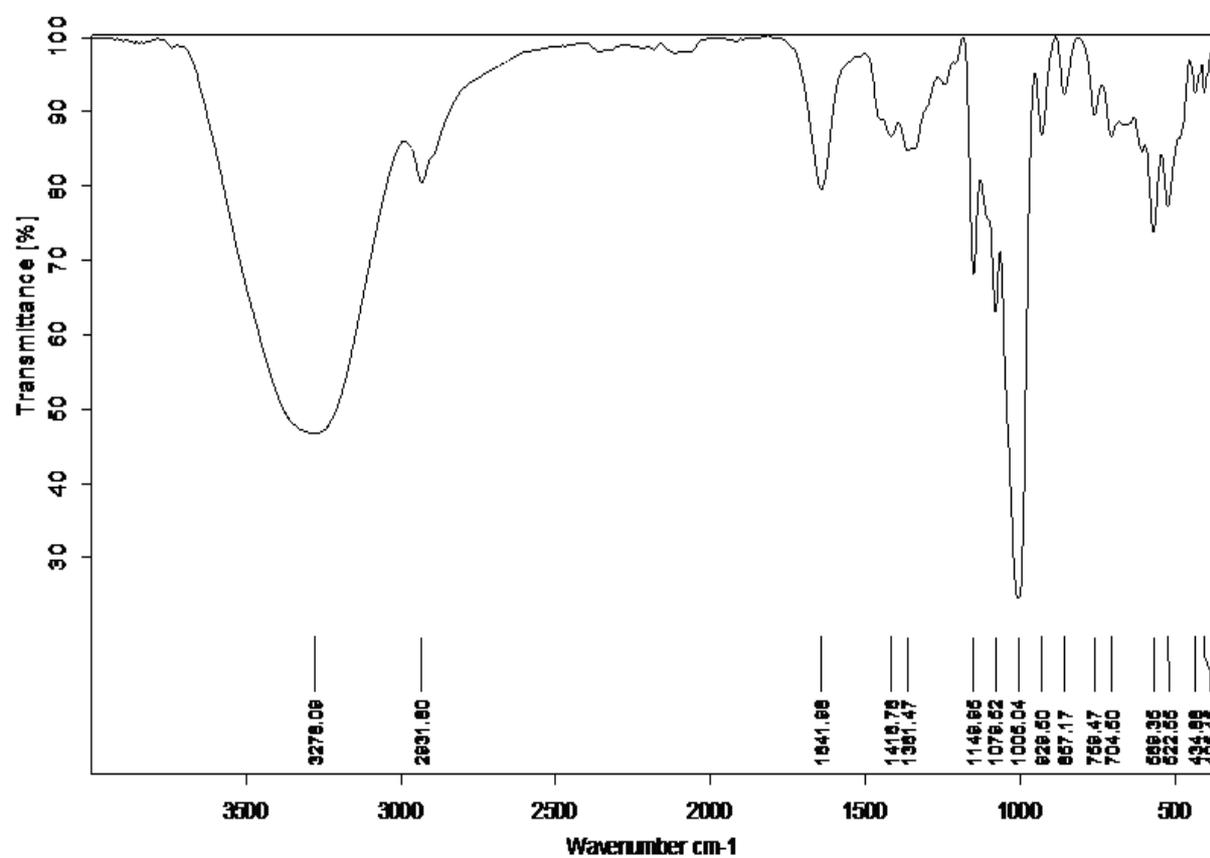


Figure IV.22 : Spectre IR d'AM50G25

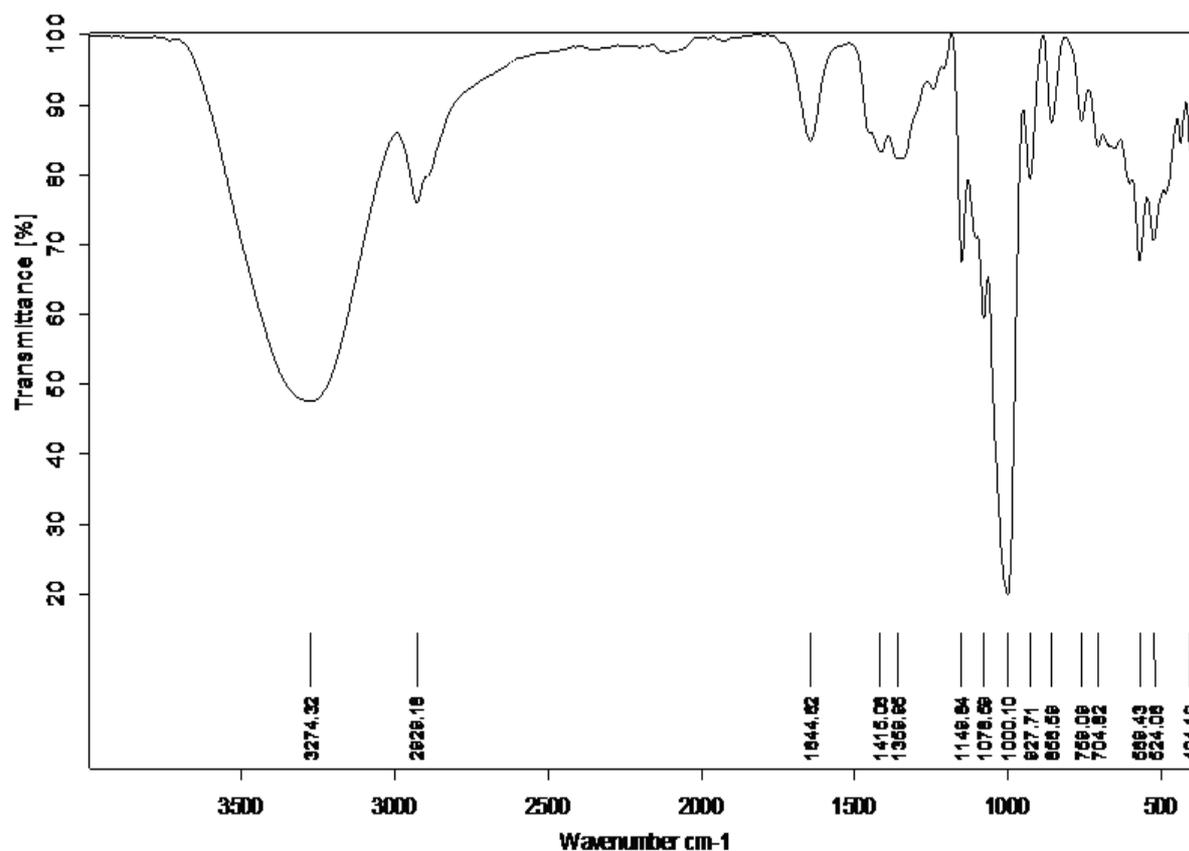


Figure IV.23: Spectre IR d'AM25G25

On compare les différents spectres IR du greffage de la glycérine sur l'amidon avec différents proportions, et la différence entre ces spectres c'est la bande de OH qui s'élargie, et on constate que la bande de liaison C-O-C change de fréquence à cause de l'effet de la proportion de la glycérine par rapport à l'amidon, on voit que plus la proportion de la glycérine augmente plus la fréquence diminue, cela est confirmé par les spectres de AM25G25 et AM50G50 la bande est à la même fréquence.

II.3 l'analyse thermogravimétrique (DSC).

Avec l'analyse DSC on montre que les produits obtenus n'ont pas de pic de cristallinité, on conclut par ces spectres qu'on a cassé la cristallinité du polymère.

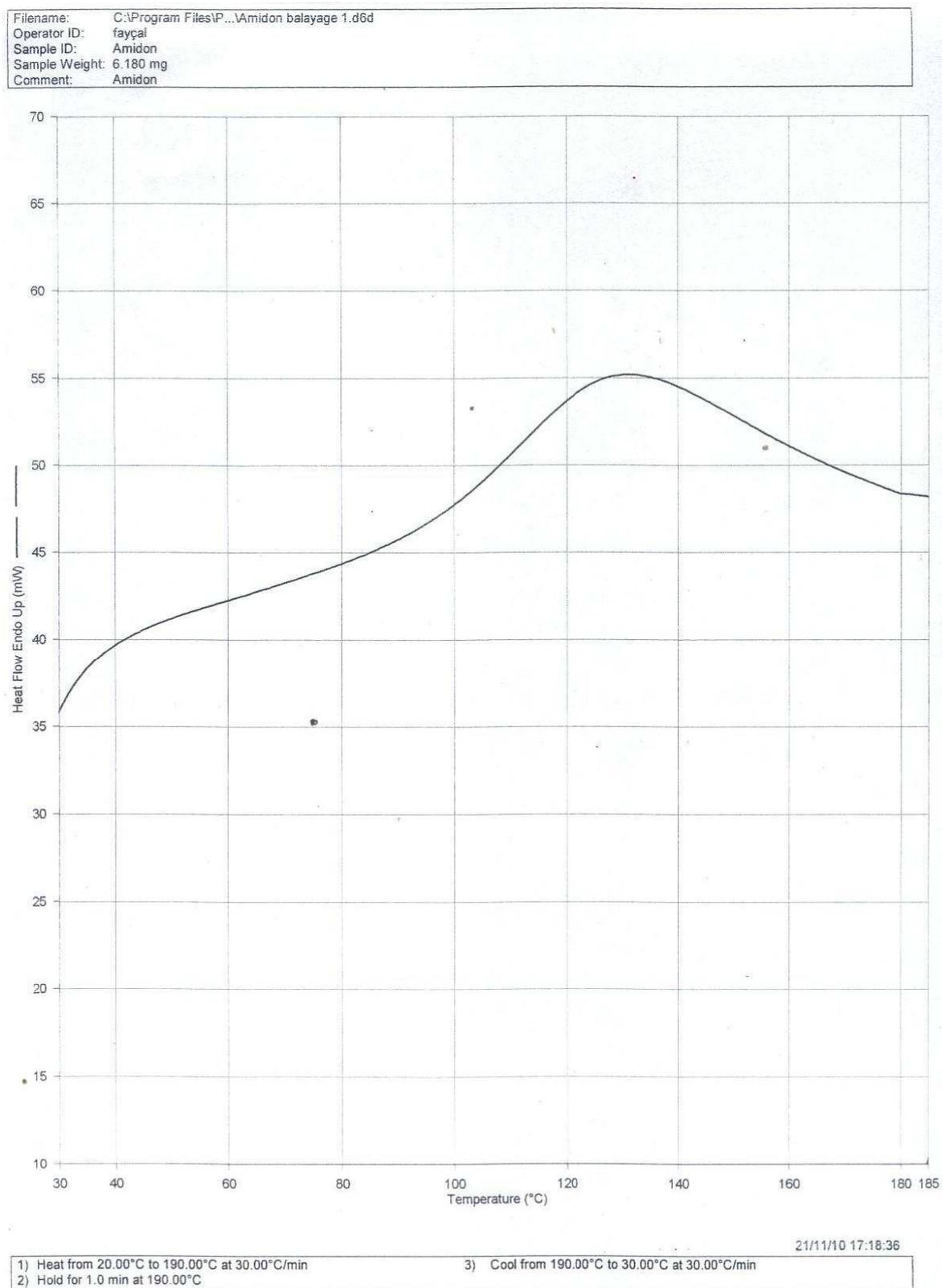


Figure IV.24 : Spectre DSC de l'amidon

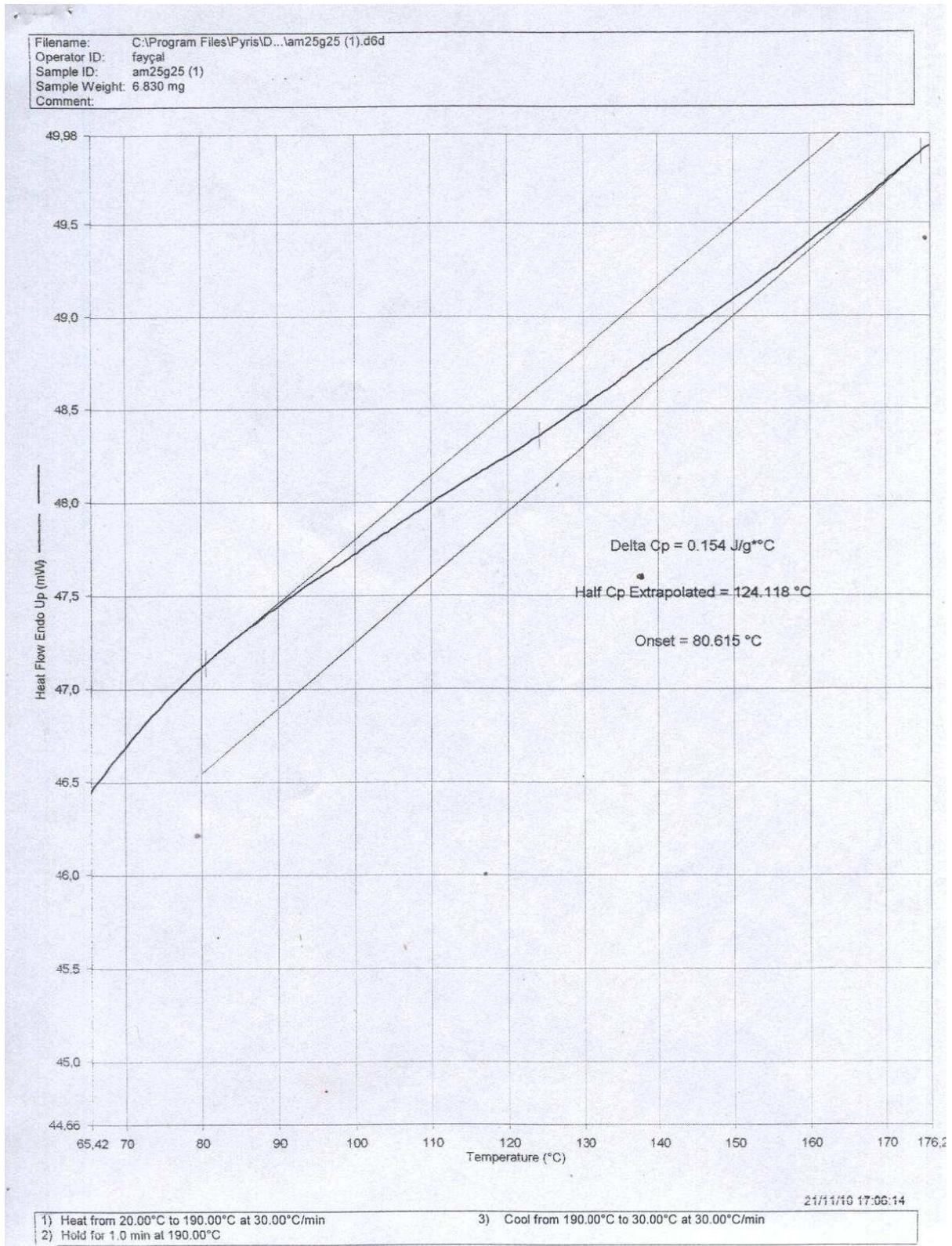


Figure IV.25 : Spectre DSC de AM25G25

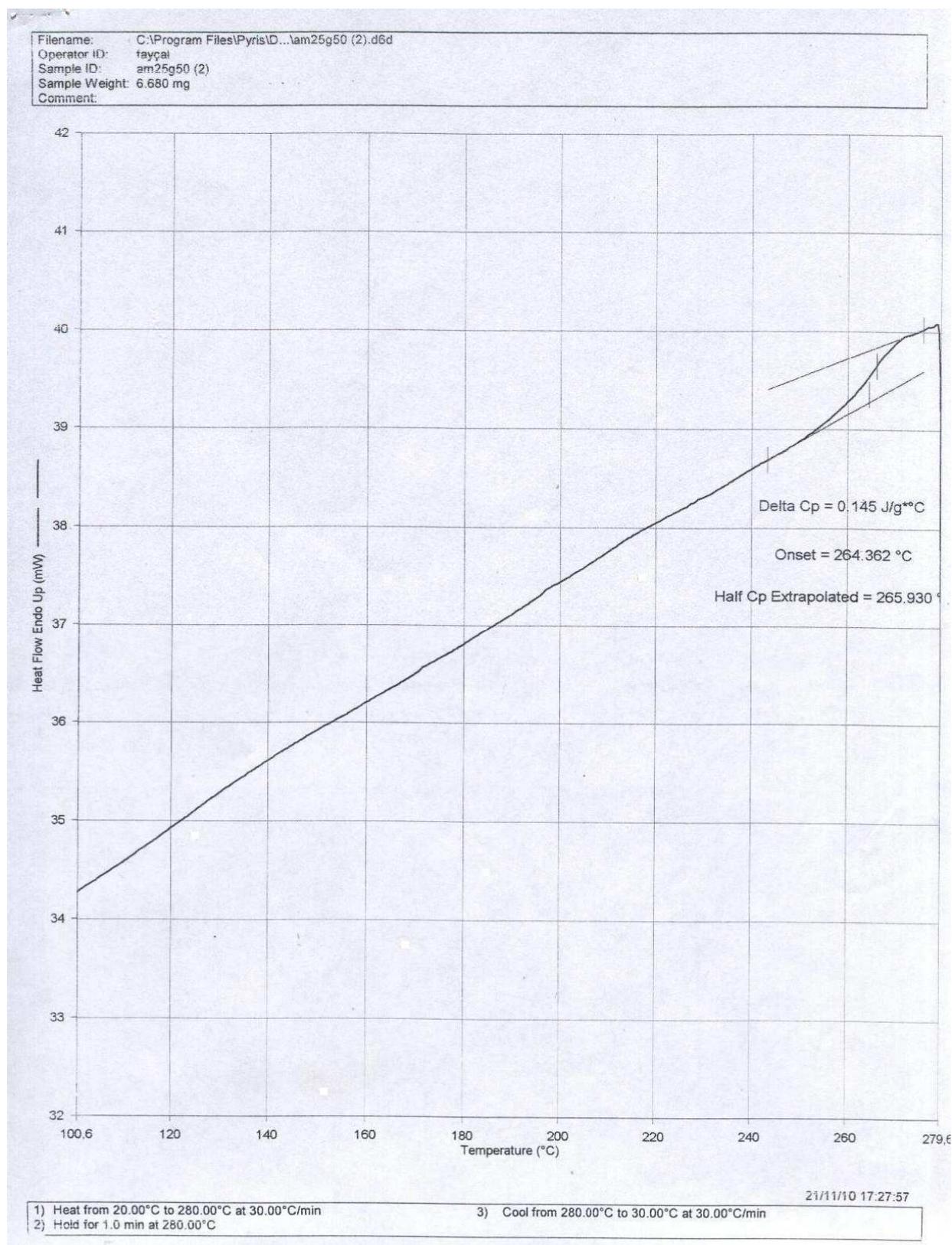


Figure IV.26 : Spectre DSC de AM25G50

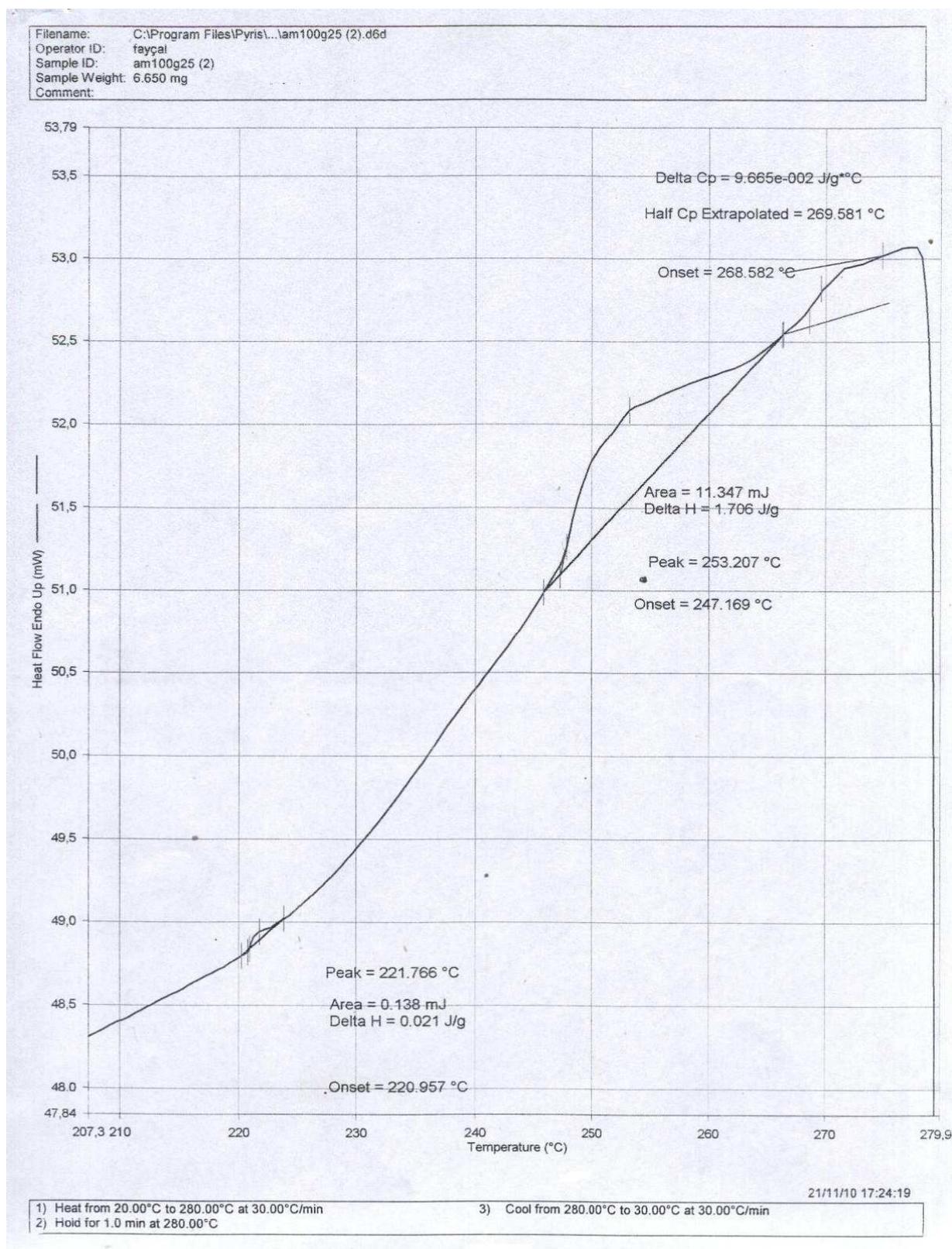


Figure IV.27 : Spectre DSC de AM100G25

Références bibliographiques

- [1] W.G.T. Willats, M.Cartney, L.Mackie et W.Knox, J.P., *Plant Mol. Biol*, 47 (12), 9-27. 2001.
- [2] Kh. M. Mostafa, A. A. El-Sanabray: graft polymerization of different monomers onto carbamated starches derived from native and hydrolyzed starches, 2002.
- [3] Shui-Dong Zhang, Yu Rong Zhang : preparation and properties of starch oxalate half – ester with different degrees of substitution, *Polym Res*, 2010.
- [4] Fringant C, Desbriers J, Rinauso M, *Polmer*, 37 : 2663. 1996.
- [5] Chen Z, Schols H A, voragen A G J, *carbohydr polym* 56:219, 2004.
- [6] Thygesen L G, Lokke M M, MickLander E, engelsen S B, *Trends food Sci Technol* 14:50, 2003.
- [7] Kweon D K, Choi J K, Kim E K, Lim S T, *carbohydr polym* 46: 171, 2001.
- [8] Fang G M, Fowler P A, Sayers C, Williams P A, *carbohydr polym*, 55:283. 2004.

Conclusion Générale

Les objectifs de ce travail sont la valorisation de la biomasse et le développement, par modification de nouveaux matériaux biodégradables de type polysaccharides. Les nouveaux copolymères recherchés seraient susceptibles de répondre aux exigences des applications dans les domaines industriels. Le contrôle et l'amélioration des propriétés physico-chimiques de ces bio-polymères représentent l'un de nos objectifs majeurs.

En effet, l'objectif principale est d'obtenir des amidons modifiés de nature hydrophile ou de nature hydrophobe. Nous avons procédé à la dégradation partielle de la macromolécule d'amidon, pour ensuite utilisés des réactions organiques telles que l'estérification, la substitution nucléophile ou encore l'éthérification pour fixer des molécules en chaînes latérales du squelette polysaccharidique.

Dans le but d'étudier les différentes modifications, nous avons choisi, l'amidon de maïs comme polymère support. Des hydrolyses acide et basique ainsi qu'un greffage d'un ester ont été appliqués sur ce support afin de tester sa solubilité. La substitution des fonctions hydroxyles présentes dans les chaînes de ce polymère par des radicaux glycérols a été effectué par simple chauffage et en modifiant les taux d'amidon par rapport à la glycérine.

La réalisation des modifications de l'amidon objets de notre travail a commencé par l'étude de la solubilité de l'amidon hydrolysé par voie acide et par voie basique et de l'amidon greffé par un ester dans différents solvants. Enfin, le greffage d'une fonction glycérol sur l'amidon a permis d'obtenir un copolymère avec de nouvelles propriétés.

Dans cette étude plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées, mais beaucoup d'autres restent à réaliser. En perspective, nous aurons à étudier en détail les propriétés des copolymères obtenus.

En effet, il est impératif de procéder à une analyse structurale approfondie en commençant par la mesure des masses moléculaires.

L'examen de la solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques, ainsi que les propriétés d'écoulement sont programmés dans la suite de ce travail.

Résumé :

Les objectifs de la présente étude sont d'optimiser les propriétés de solubilité de l'amidon, par hydrolyses acide et basique et d'optimiser les propriétés mécaniques par greffage de la glycérine avec différents taux sur l'amidon. Les produits obtenus peuvent être utilisés dans le secteur de la papeterie, de l'emballage et dans l'industrie agroalimentaire.

L'influence des différents paramètres expérimentaux tels que la température et le temps sur le degré de substitution des copolymères a été étudiée.

Enfin, les taux de greffage des copolymères à base d'amidon ont été déterminés par caractérisation spectroscopique infra-rouge (IR) et RMN¹H, et par analyse DSC.

Mots clés : Amidon de maïs, glycérine, greffage, ester, bromo-alcanes, solubilités

Abstract :

The objectives of this study are to optimize the solubility properties of starch using acid and basic hydrolyses and the mechanical properties by grafting glycerin on starch, at different rates. The resulting products can be used in the field of paper making, packing industry and food industry.

The influence of the various experimental parameters, such as temperature and time, on the substitution degree of copolymers, was studied.

Finally, the grafting rates of copolymers based on starch were determined by Infrared and NMRH spectroscopic characterization and by DSC analysis.

Keywords: Corn starch, glycerin, grafting, ester, bromoalkanes, solubilities.

الخلاصة :

غاية الدراسة المقدمة هي رفع إلى أقصى خصائص دويان النشاء، بإمهاة حامضية، قاعدية، و رفع الخصائص الميكانيكية عن طريق تطعيم الغليسيرين مع مختلف النسب على النشاء. المواد المحصل عليها قد تستعمل في مجال الوراق، التغليف و الصناعة الغذائية. إن تأثير مختلف العناصر التجريبية كالحرارة و الزمن على نسبة استبدال المواد قد درست. نسبة تطعيم البوليمير المصنوعة من النشاء استنتج بتشخيصات مجهرية ¹H NMR, IR و التحليل DSC.

كلمات مفتاحية : نشاء، الغليسيرين، التطعيم، الأسترة، النويان، برموألكان.