

IV.I. Introduction

Bon nombre de polymères naturels se composent d'un squelette macromoléculaire hydrophobe sur lequel sont greffées plusieurs chaînes hydrophiles. Ils ont fait l'objet d'un grand nombre de recherches durant cette dernière décennie.

De nombreux travaux antérieurs ont entrepris l'idée développée dans ce travail qui porte sur la modification des polysaccharides par les polyacides (amidon, cellulose) [1, 2, 3,4].

Le greffage des acides poly carboxyliques est réalisé généralement en solution. La réalisation de cette réaction sur l'amidon au milieu sec fournirait des produits d'un intérêt économique et environnement important.

- Dans la première partie de ce travail, nous modifions l'amidon par acide citrique.
- La deuxième partie comporte l'étude des paramètres de l'estérification : temps, température, rapport Acide citrique /Amidon.
- Dans la troisième partie nous étudions les propriétés des citrates d'amidon en solution.
- Dans la quatrième partie nous étudions le comportement viscosimétrique des citrates d'amidon.
- Dans la cinquième partie nous étudions la stabilité thermique des citrates d'amidon préparés.
- Dans cette étude l'amidon sera noté [AM], l'Acide citrique [CTR], l'amidon modifié [CRAM].

IV.I.1.Séparation de l'amylose et l'amylopectine

L'objectif de cette partie est d'étudier la composition moléculaire de l'amidon de maïs utilisé et de donner le pourcentage de sa composition en amylose et en amylopectine

La précipitation est une méthode de séparation assez précise pour la détermination de la composition en amylose/amylopectine de l'amidon décrite par Song et Jane [5] comme suit :

Mettre dans un bain thermostaté à 100°C et sous agitation, à gélatiniser, une dispersion d'amidon à 0.8 %. La solution d'amidon est ensuite filtrée.

Ajuster le pH de la solution à 6.3 par une solution de phosphate. L'amidon est remis dans le bain pendant 2h pour dispersé ses molécules.

Ajouter du n-butanol (20% v/v) et poursuivre l'agitation sous reflux pendant 1h. Laisser la solution refroidir à température ambiante pendant une période de 24 à 36 h.

Centrifuger pendant 30 mn à 8700t/mn et récupérer le surnageant. Concentrer la solution et précipiter avec du méthanol.

La masse d'amylopectine obtenue à partir de 4g d'amidon est de 0.19g, correspondant à 4,75% en composition massique. L'amidon que nous avons utilisé est de l'amylomais constitué de plus de 80% d'amylose (environ 95.25% d'amylose).

IV.I.2. Préparation des citrates d'amidon

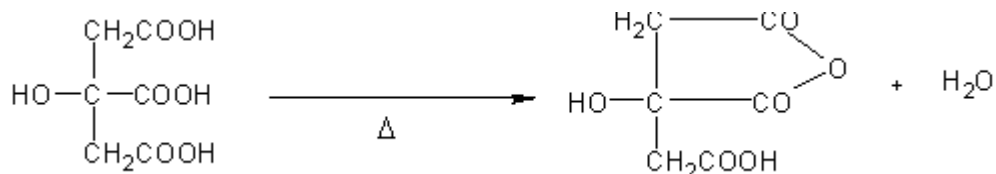
Les citrates d'amidon ont été obtenus par le mélange d'acide citrique et d'amidon au milieu sec, à différentes concentrations en acide citrique, à différentes températures et à différents temps de réaction. L'obtention de ces produits se fait par formation de l'anhydride de l'acide citrique ensuite de la réaction de la substitution des groupements hydroxyles de l'amidon sur le cycle anhydride. Les esters d'amidon ainsi synthétisés sont purifiés par la méthode dissolution-précipitation dans l'eau. En augmentant le temps et la température de réaction, la purification est réalisée par simple lavage à l'eau distillé.

▪ Mécanisme Proposé

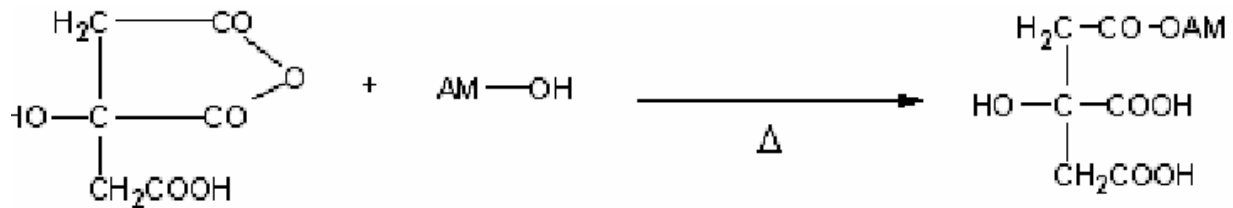
Pour réaliser l'estérification de l'amidon, il faut passer par trois étapes : Dans un premiers temps activé acide citrique pour former anhydride citrique puis fixer l'élément de substitution sur l'amidon comme on peut le voir sur les figures suivantes :

Dans les conditions de la réaction, un mélange d'acide citrique et d'amidon peut donner plusieurs réactions, les plus importantes sont :

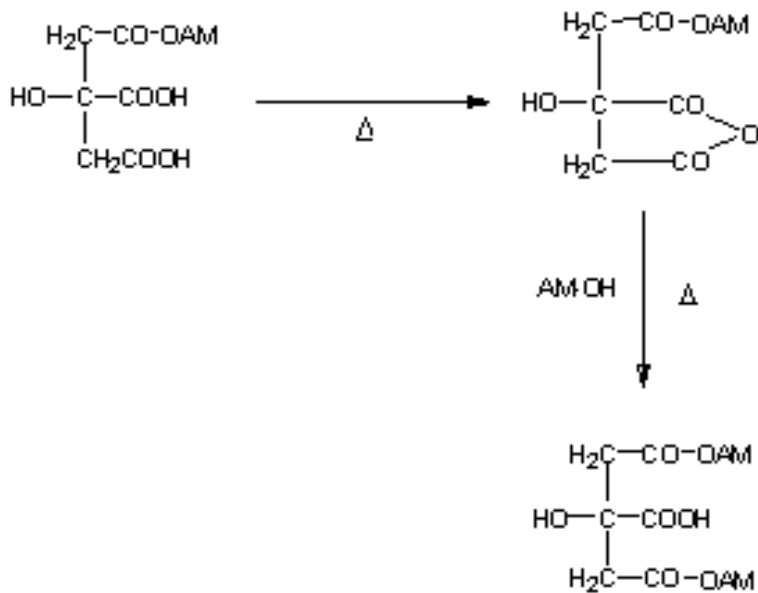
1 - Formation de l'anhydride de l'acide citrique [6, 7] :



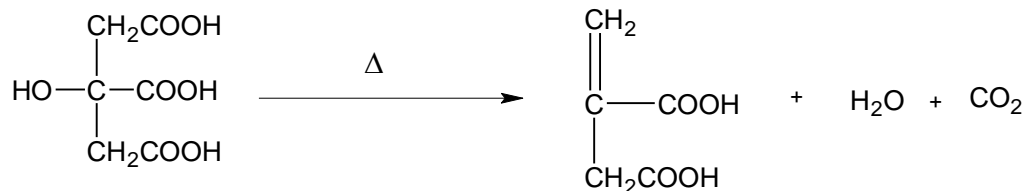
2-Estérfication des groupements hydroxyles de l'amidon [8] :



3-Pontage de l'ester d'amidon [8] :



En plus de ces réactions, l'exposition de l'acide citrique à des températures élevées pendant de longues durées peut provoquer sa décarboxylation ou déshydratation [9]. Exemple



IV.II. Techniques de Caractérisations

IV. II.1. Spectroscopie Infra-Rouge (IR):

Les esters d'amidon obtenus dans notre étude possèdent dans leurs structures certains groupements caractéristiques qui peuvent être mis en évidence assez facilement par spectroscopie

Chapitre IV – Résultats et discussions

IR. Les groupements carboxyles d'acide citrique constituent un bon marqueur caractéristique pour confirmer l'estérification. Ces groupements donnent en IR des bandes très différentes de celles des autres groupements présentes dans l'amidon.

Les résultats de la spectroscopie infra-rouge d'amidon et les esters préparés et l'acide citrique sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.1 : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour l'amidon [10,11].

Vibration	Attribution	Nombre d'onde (cm-1)
Elongation	L'eau	3442
Elongation	CH ₂	2930
Déformation	L'eau	1650
Déformation	CH ₂	1459
Déformation	CH ₂ , CH	1420
Déformation	CH ₂ , CH	1371
Déformation	C-O-C α -1 ,4 liaison	1159
Déformation	glucose	1082
Elongation	C-O-C unité glucose	1020
Vibration	C-O-H	929 -526
	Squelette (conformation)	

Tableau IV.2: Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour CRAM118010-Bf2 [12, 13,14].

Vibration	Attribution	Nombre d'onde (cm-1)
Elongation	OH libre	3452
Elongation	OH avec liaison l'hydrogène	3272
Elongation	C-H (substituant)	2965 -2924
Elongation	OH acide carboxylique	2251
Déformation	(associe)	1591
Déformation	Carboxylate COO ⁻	1439 -1419
Elongation	C-H	1305
Elongation	C-O alcool	1281
Elongation	CH-OH alcool secondaire, C-	1193
Elongation	O Acide carboxylique	1156
Elongation	C-O-C α -1 ,4 liaison	1079
Vibration	glucose	952 - 806
	C-O-C unité glucose	755 - 415
	C-C unité glucose	
	Squelette (conformation)	

Tableau IV.3 : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour acide citrique [12,13].

Vibration	Attribution	Nombre d'onde (cm-1)
Elongation	OH libre	3495
Elongation	OH associe	3037 -3373
Elongation	OH acide carboxylique	2564
Elongation	C-H	2954
Déformation	C=O acide carboxylique	1728-1756
Déformation	L'eau	1691
Elongation	CH ₂	1431
Déformation	C-O acide carboxylique	1214 - 1291
Elongation	C-C	723 -887
Vibration	squelette (conformation)	438- 697

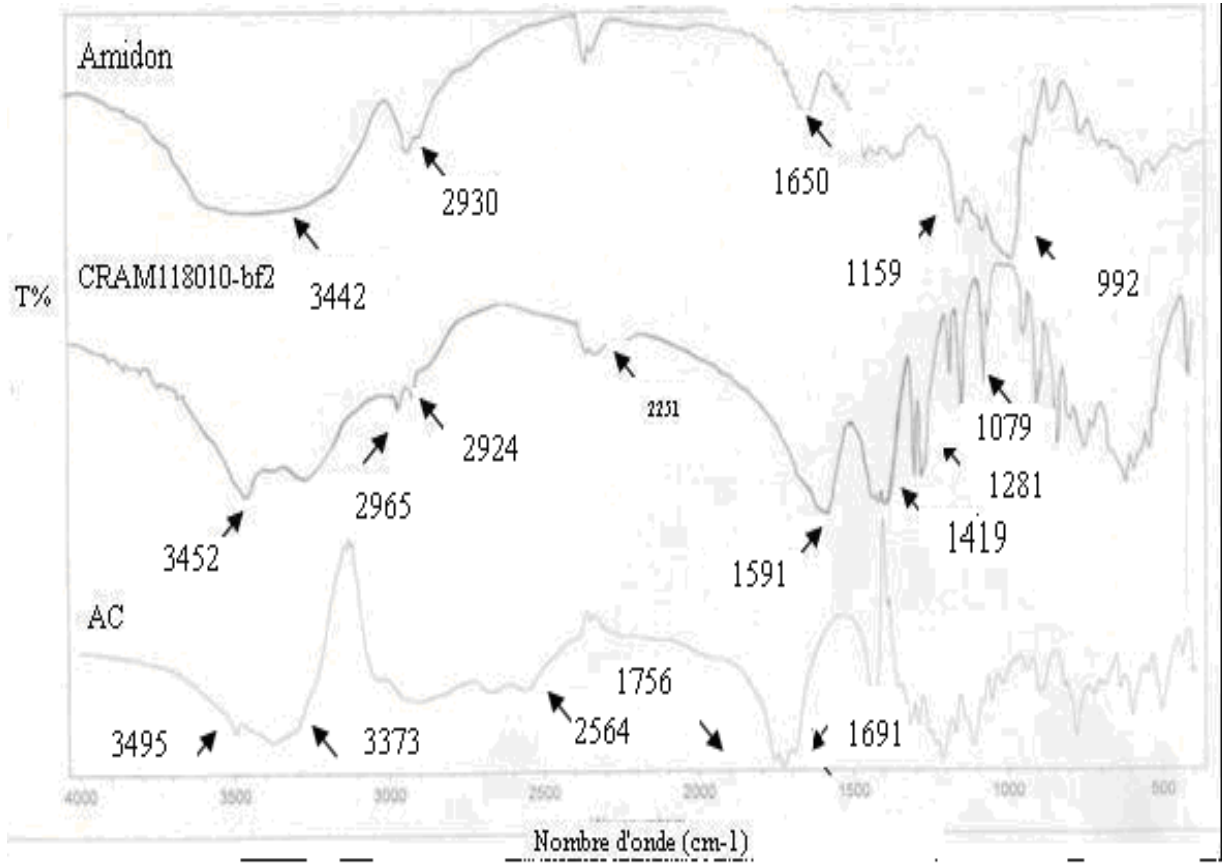


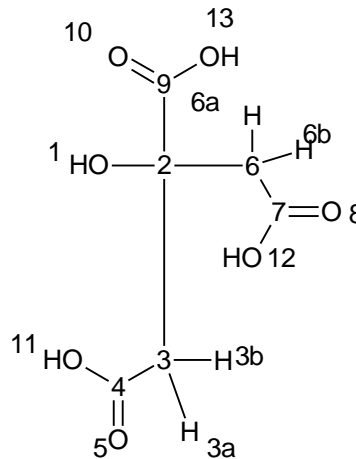
Figure IV.1: Les spectres infrarouges : L'amidon, L'acide citrique et CRAM118010-bf2.

Ces spectres sont comparables à ceux obtenus dans des études précédentes pour des esters d'amidon [15]. Ils montrent une augmentation de la bande de 3442 cm^{-1} caractéristique des fonctions hydroxyles et un déplacement de celle-ci vers 3452 cm^{-1} dû à la disparition des hydroxyles et bien évidemment des liaisons hydrogène de l'amidon de départ. Cette augmentation d'intensité se fait avec l'apparition d'une bande vers 1591 cm^{-1} caractéristique des carboxylates d'ester.

Il apparaît sur le spectre la plupart des bandes caractéristiques d'amidon. La bande à 3442 cm^{-1} est attribuée à la liaison (OH). Les bandes successives à 1159 et à 1020 cm^{-1} , 1082 cm^{-1} sont caractéristiques C-O-C α -1,4 liaison glucose, C-O-H, C-O-C unité glucose. Les vibrations du squelette apparaissent à 929 - 526 cm^{-1} . La bande à 2930 cm^{-1} correspond à l'élongation des CH_2 .

Le spectre IR du CRAM118010-bf2 confirme la présence des fonctions carboxylate à 1591cm-1. La comparaison des spectres IR du citrate d'amidon (CRAM118010-bf2) et de l'amidon permet de voir les vibrations du carboxylate à 1591 cm-1 et les groupes hydroxyles à 2251 de l'acide citrique absentes sur le spectre de l'amidon seul. Les liaisons C-H de l'acide citrique sont aussi présentes à 2965 cm-1(vibration d'élongation). On note aussi la présence des liaisons C-O à 1078- 1193 cm-1 d'acide citrique sur le spectre. Le spectre IR confirme la structure du citrate d'amidon.

IV. II. 2. RMN¹H :



FigureIV.2 : Structure d'acide citrique.

Tableau IV.4: Caractéristiques RMN¹H de l'acide citrique.

Atome	Déplacement chimique (ppm)	Type	Référence
3a	2.65	D	[17]
6a	2.65	D	[17]
3b	2.53	D	[17]
6b	2.53	D	[17]

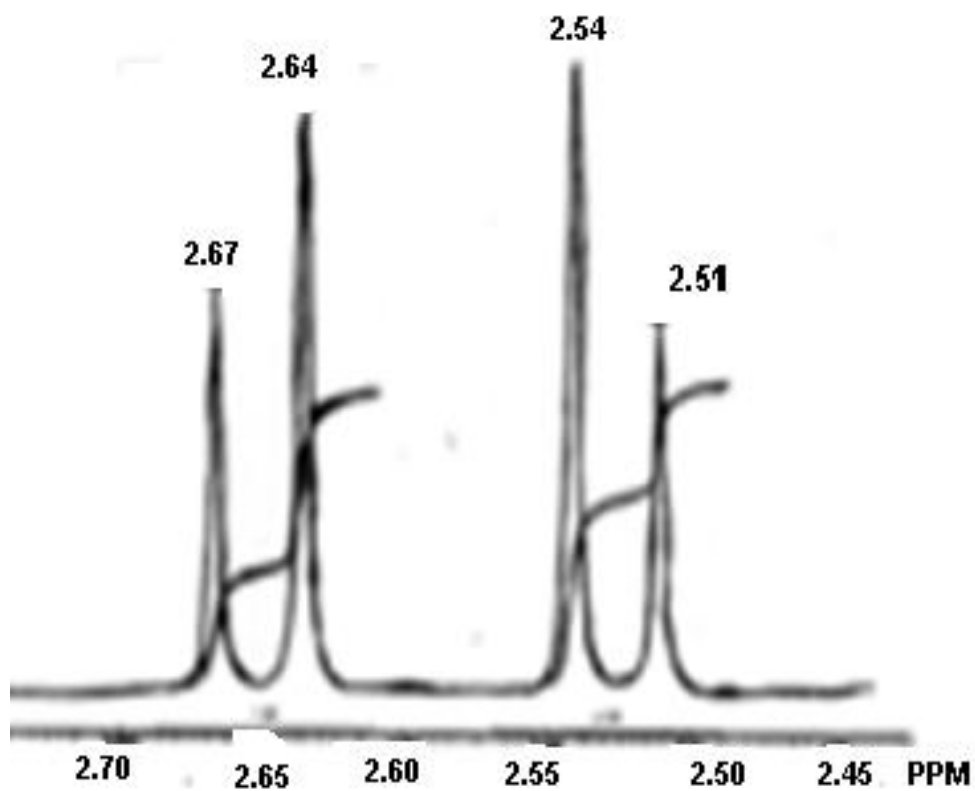


Figure IV. 3: Spectre RMN¹ H de l'acide citrique.

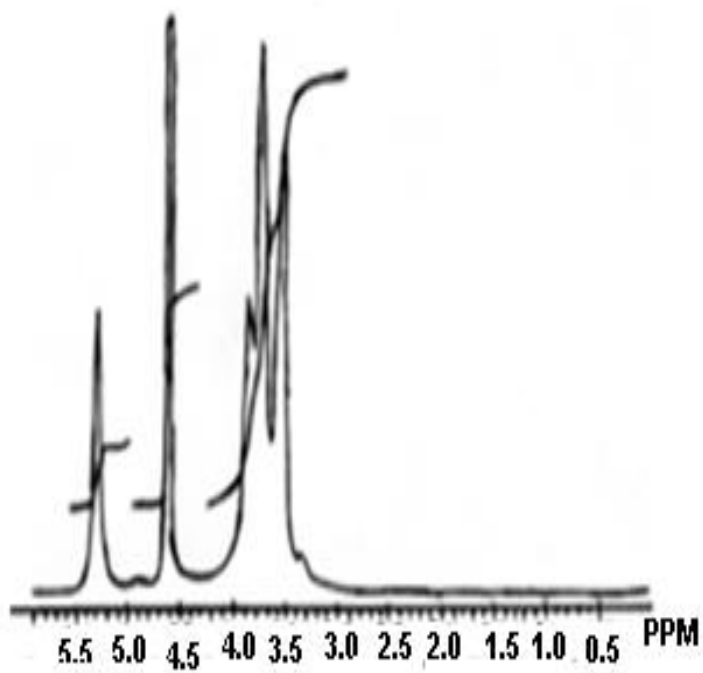


Figure IV. 4: Spectre RMN¹ H de l'amidon.

Tableau IV.5: Caractéristiques RMN¹H de l'amidon modifié dans le DMSO.

δ (ppm)	Attribution	Référence
5.11-5.22	OH-3.2 H-1 (amidon)	[16]
4.34 - 4.5	OH-6 (amidon)	[16]
3.33-3.66	H-2.3.4.5.6 (amidon)	[16]
2.5	DMSO d	[16]
2.53 - 2.65	CH ₂ 3a, 6a, 3b, 6b (Acide citrique)	[17]
10 - 12	OH-(groupe carboxylique)	[16]

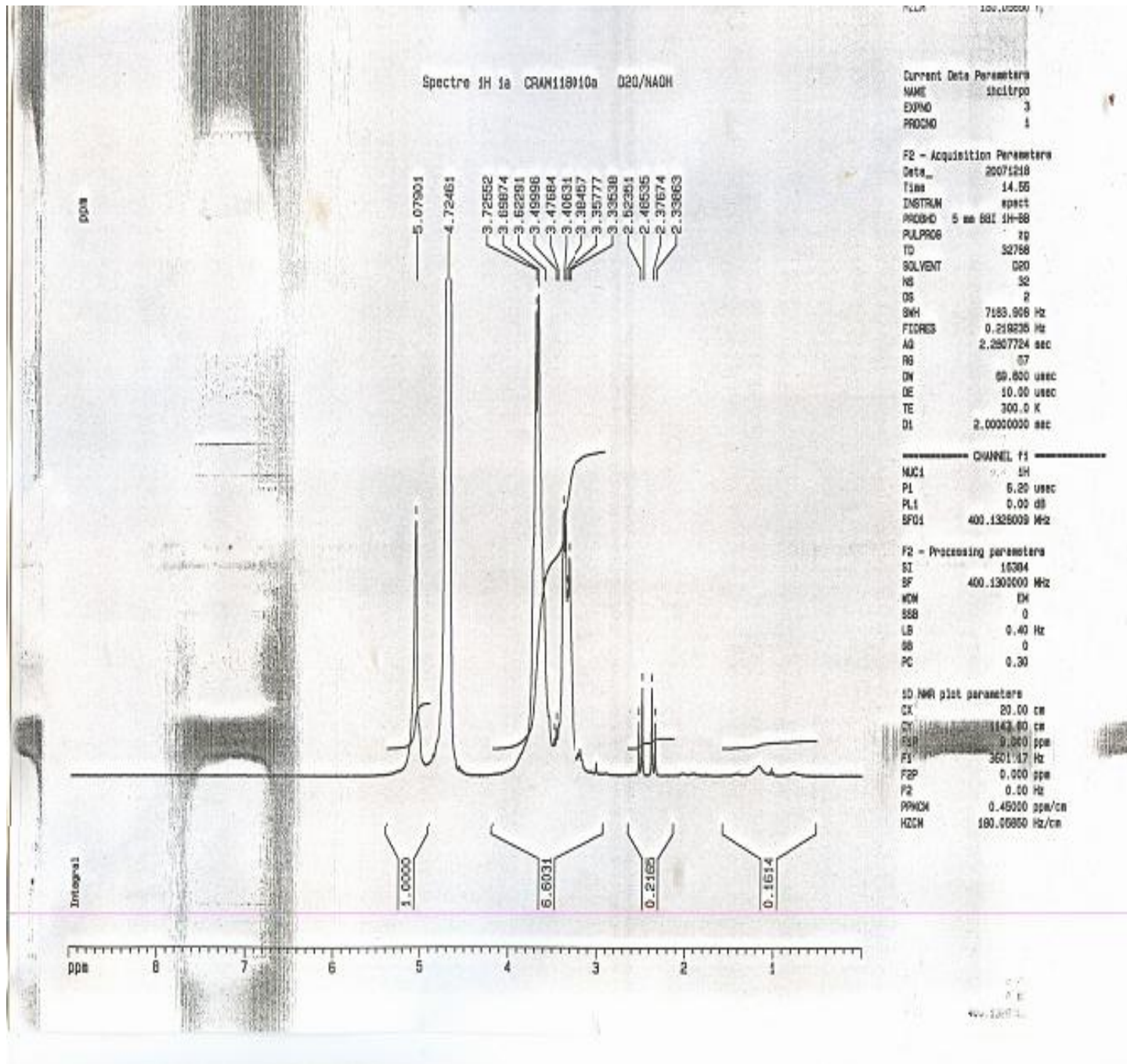


Figure IV. 5: Spectre RMN¹ H de citrate d'amidon

Ce spectre RMN¹H, présente en plus des signaux relatifs à l'amidon, des déplacements dus aux protons de l'acide citrique vers 2.33 -2.52 ppm [17].

IV .II.2. Dosages potentiométriques

Après avoir confirmé l'existence de la bande caractéristique du groupement carbonyle dans l'amidon estérifié par spectroscopie IR et l'apparition des pics caractéristiques aux déplacements chimiques des protons de l'acide citrique par RMN¹H, il est intéressant d'établir un bilan analytique permettant de quantifier cette estérification, c'est-à-dire de calculer la quantité d'acide fixée sur le polymère. Pour ce faire, on a eu recours au dosage potentiométrique des esters d'amidon préparés. Ce dosage a été utilisé aussi pour optimiser les paramètres de la réaction d'estérification : température, temps de réaction et quantités relatives de réactifs.

▪ Courbes de dosages

La quantité d'acide fixée sur l'amidon a été estimée par dosage potentiométrique en traçant les courbes $\text{pH} = f(V)$. Les dosages ont été effectués en utilisant un pH-mètre DENVER INSTRUMENT type 225. Tous les dosages ont été réalisés dans les mêmes conditions. Ils ont été utilisés pour estimer la quantité de fonction carboxylique fixée. La concentration de ces fonctions a servie au calcul du degré de substitution.

• Test estérification

Dans le premier temps, nous avons estérifié l'amidon avec de l'acide citrique avec un rapport $\frac{1}{2}$ à température 180 °C et le temps 10min.

Tableau IV.6: Résultats des dosages potentiométriques des esters préparés à 180 °C.

Produit	M (AM)(g)	M (CTR)(g)	T(°C)	Temps (min)	Ve _{eq} (ml)	DS
CRAM1/218010-a	20	10	180	10	4	0.13

La figure suivante représente la courbe du dosage

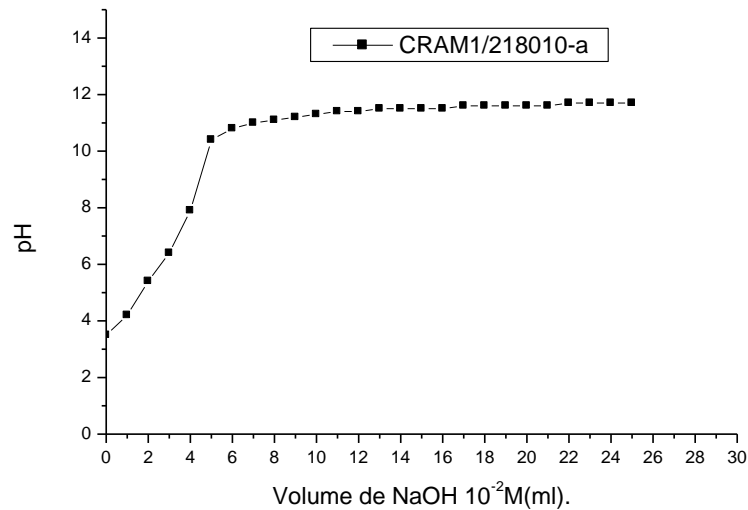


Figure IV.6: Courbe de dosage de citrate d'amidon CRAM1/218010-a.

Nous avons ensuite cherché à confirmer que le produit préparé ne contient pas de l'acide citrique résiduel, à cet effet nous utilisant la chromatographie sur couche mince (CCM). La CCM réalisé dans un système d'éluant composé de l'éthanol / acide citrique (80/20) (v/v) montre la présence en traces de l'acide citrique résiduel dans les citrates d'amidon préparés.

Après cette réalisation, nous avons voulu vérifier si l'ester d'amidon pourrait être formé à d'autres temps, température et rapport.

Chapitre IV – Résultats et discussions

Tableau IV.7: Résultats : Pourcentage de la fraction insoluble.

Produit	T°(C)	t (min)	M ₀ (g)	M(g)	M _f (g)	% fraction insoluble
				Avant la purification		
CRAM 1/2 180 5-a	180	5	30	28.84	15.53	51.76
CRAM 1/2180 10-a	180	10	30	28.47	7.54	25.13
CRAM 1/2180 15-a	180	15	30	27.56	3.88	12.93
CRAM 1/2180 20-a	180	20	30	26.69	11.92	39.73
CRAM 1/2 18 30-a	180	30	30	25.58	21.86	72.86
CRAM 1 180 5-a	180	5	30	26.56	11.96	39.86
CRAM 1 180 10-a	180	10	30	26.63	3.36	11.2
CRAM 1 180 15-a	180	15	30	27.66	1.60	5.33
CRAM 1 180 20-a	180	20	30	24.97		7.26
CRAM 1 180 30-a	180	30	30	25.16	2.18	60.73
CRAM116015-a	180	10	30	21.08	1.5	5
CRAM116030-a	180	30	30	25.82	10.46	24.76
CRAM1/216020-a	160	20	30	27.80	3.93	68.33
CRAM1/216015-a	160	15	30	21.08	1.5	13.1
CRAM1/217015-a	160	15	30	25.82	10.46	24.76
CRAM1/217515-a	160	15	30	27.80	3.93	68.33
CRAM1/216515-a	170	15	30	28.5	20.5	68.5
	175			26.5	20.55	72.56
	165			25		52.56

✓ Influence de la fraction insoluble en fonction du temps

Pour étudier l'influence du temps de la réaction sur la teneur des groupes -COOH nous avons tracés la variation du pourcentage de la fraction insoluble en fonction du temps.

Dans la figure nous avons représentés la variation du pourcentage de la fraction insoluble en fonction du temps.

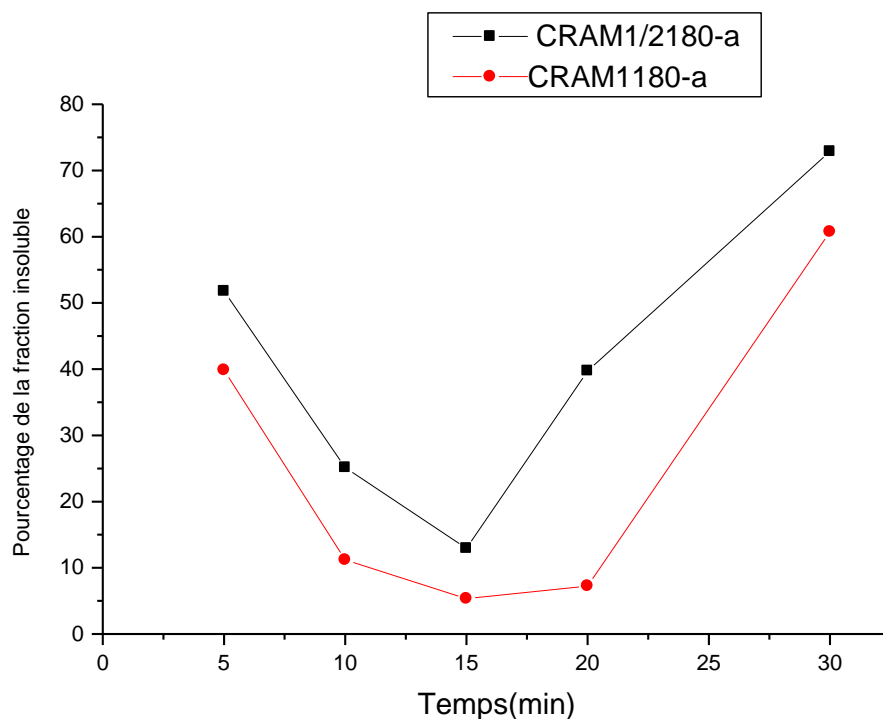


Figure IV.7: Influence du temps de réaction sur le pourcentage de la fraction insoluble

La figure IV. 7 montre l'effet du temps de la réaction sur la fraction insoluble du citrate d'amidon. Sur laquelle on peut remarquer qu'à 5 min de la réaction la fraction insoluble est importante, et après 5 min on a une diminution observable. Ceci est dû à l'augmentation de la quantité des groupements -COOH jusqu'à 15 min de la réaction. Au delà de cette durée, la fraction insoluble augmente rapidement jusqu'à un maximum égale à 72.86. Cette augmentation peut être expliquée par la décarboxylation probable du citrate d'amidon.

Le pourcentage de la fraction insoluble en fonction du temps devient plus important à 5min de la réaction pour le rapport [acide citrique /amidon] = 1, Ceci est expliqué par la formation l'anhydride (la réaction est en progression); puis diminue rapidement jusqu'à 10 min de la réaction. Cette chute est due par la double fixation des groupements -COOH (réaction 2). Dans l'intervalle 10min-15 min, la diminution de la fraction insoluble devient moins rapide. On a la diminution des groupements carboxyliques. Dans l'intervalle 15min-20min, on a un changement de signe de pente de la courbe. En effet, notre échantillon comporte de faibles proportions des groupes -COOH. Au delà de 20min de la réaction, on a une augmentation rapide de la fraction insoluble. Ceci confirme la décarboxylation du citrate d'amidon.

On peut conclure que l'amidon modifié comporte des groupes -COOH plus important

Pour :

- Un rapport $\frac{1}{2}$ à 15 min de la réaction.
- Un rapport 1 à 10 min de la réaction.

IV.III. Etude des paramètres de l'estérification de l'amidon

L'étude de la modification de l'amidon au cours du procédé d'estérification est primordiale si l'on souhaite trouver les conditions expérimentales optimales permettant d'avoir une structure adéquate pour un degré de substitution élevé. Il s'agit de suivre l'évolution de la structure finale du produit estérifier en fonction des différents paramètres opératoires : temps de la réaction, et la température, ainsi le rapport acide citrique /amidon. Le tableau III.1 résume les différents essais effectués.

Tableau IV.8 : Les concentrations des solutions en acide citrique et en amidon et conditions opératoires.

Echantillon	Masse Du CTR (g)	Masse d'amidon (g)	Temps (mn)	Température (°C)
CRAM1/21805	10	20	5	180
CRAM1/218010	10	20	10	180
CRAM1/218015	10	20	15	180
CRAM1/218020	10	20	20	180
CRAM1/218030	10	20	30	180
CRAM11805	15	15	5	180
CRAM118010	15	15	10	180
CRAM11815	15	15	15	180
CRAM118020	15	15	20	180
CRAM118030	15	15	30	180
CRAM116015	15	15	15	160
CRAM116030	15	15	30	160
CRAM1/216015	10	20	15	160
CRAM1/216020	10	20	20	160

- **Effet du temps de la réaction**

Les expériences ont été effectuées à différentes durées (5min, 10min 15min ; 20min ; 30 min)

Afin de déterminer le temps optimal qui permet d'atteindre à la fois un bon rendement et une acidité élevée du citrate d'amidon.

Les résultats du dosage potentiométrique des produits préparés à différents temps sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 9: Résultats du dosage potentiométrique des esters préparés à différents temps.

Produit	Température (°C)	Temps (min)	Ve _q
CRAM1/21805-a	180	5	2.4
CRAM1/218010-a	180	10	4
CRAM1/218015-a	180	15	8.2
CRAM1/218020-a	180	20	-
CRAM1/218030-a	180	30	-

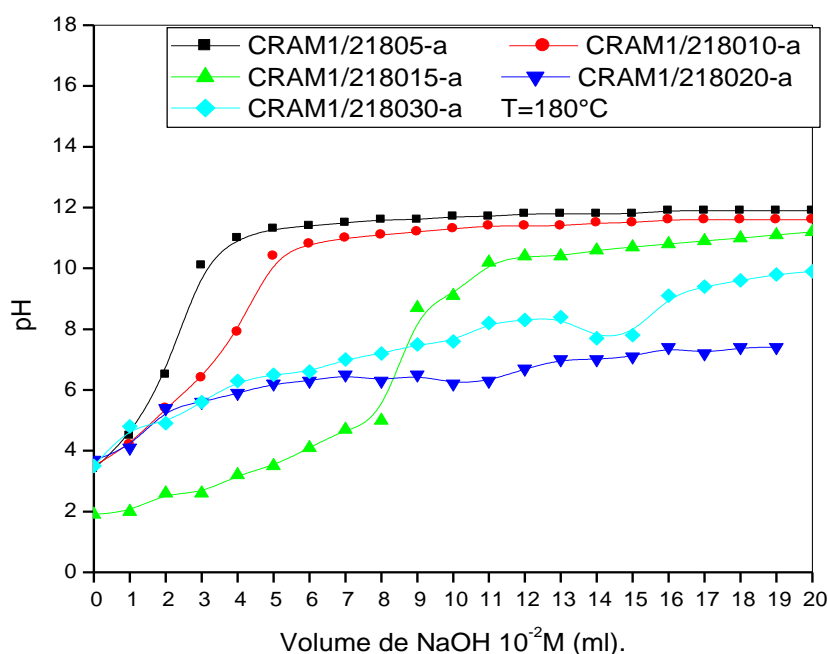


Figure IV.8: Dosage de l'amidon modifié par NaOH 10⁻²(M) à différents temps.

La détection des points d'équivalence est plus facile pour les durés (5mn, 10mn 15mn) et les volumes de neutralisation varient avec le temps de 2 à 8 ml.

On remarque un décalage plus important entre la courbe 5min et 10mn et ceux-ci peu être expliquer par:

A 5mn de la réaction on a la forme anhydride d'acide citrique (réaction 01) [18,19] i.e. La réaction est en cours mais à 10mn de la réaction on a la double fixation des groupements -COOH (réaction 2) [20]. Pour les durés 20mn et 30mn on remarque les deux échantillons

possèdent un comportement d'acide, ceci est expliqué par la présence de très faible quantités des groupes COOH .

On remarque que le pH reste constant après l'ajout une petite quantité de la base ça veut dire qu'il n'y a pas une consommation des groupes $-\text{COOH}$ ce phénomène peut être expliqué par la réticulation : effet d'enchevêtrement des chaînes engendre l'interaction inter chaîne électrostatique entre COO^- et Na^+ et le solvant qui empêche la pénétration OH^- à l'intérieur de réticulation.

- **Effet de la température**

L'influence de la température de la réaction sur l'acidité du citrate d'amidon et le rendement a été étudiée en changeant la température de la réaction de 160 °C et 180° C.

Les résultats du dosage potentiométrique des citrates préparés à différentes températures sont portés dans le tableau suivant :

Tableau IV.10. Résultats du dosage potentiométrique des esters préparés à différentes températures.

Produit	Température (°C)	Temps(s)	Ve _q (ml)
CRAM1/216015-a	160	15	1.9
CRAM1/216020-a	160	20	2
CRAM116015-a	160	15	2.4
CRAM116030-a	160	30	1.8
CRAM1/218015-a	180	15	8.2
CRAM1/218020-a	180	20	-
CRAM118030-a	180	30	-
CRAM1/218010-a	180	10	4
CRAM1/217515-a	175	15	8
CRAM1/2170 15- a	170	15	2.5
CRAM1/216515-a	165	15	2.2
CRAM1/216015-a	160	15	2

Les courbes de dosage des produits sont portées dans les figures suivantes

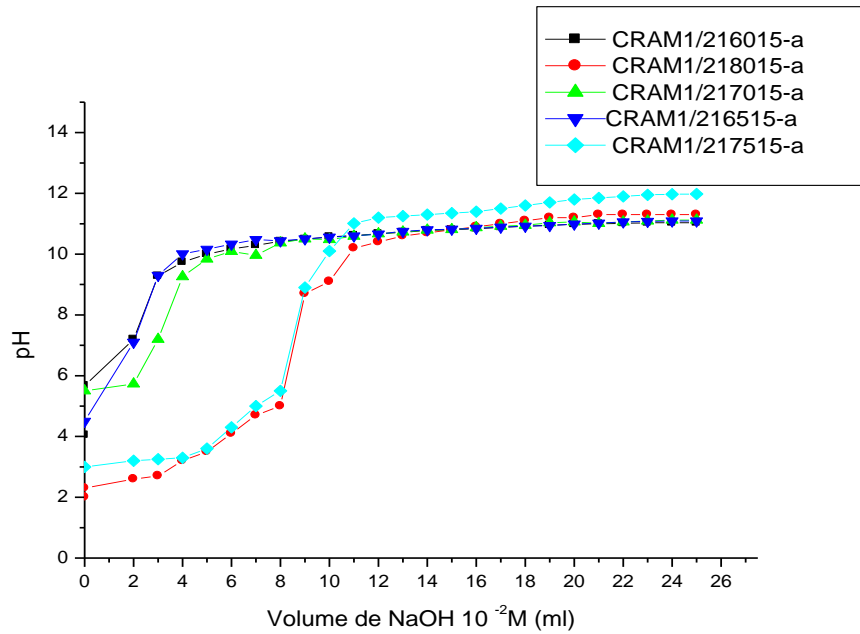


Figure IV.9: Courbes de dosage des citrates d'amidon à différentes températures pour le rapport acide citrique /amidon= 0.5.

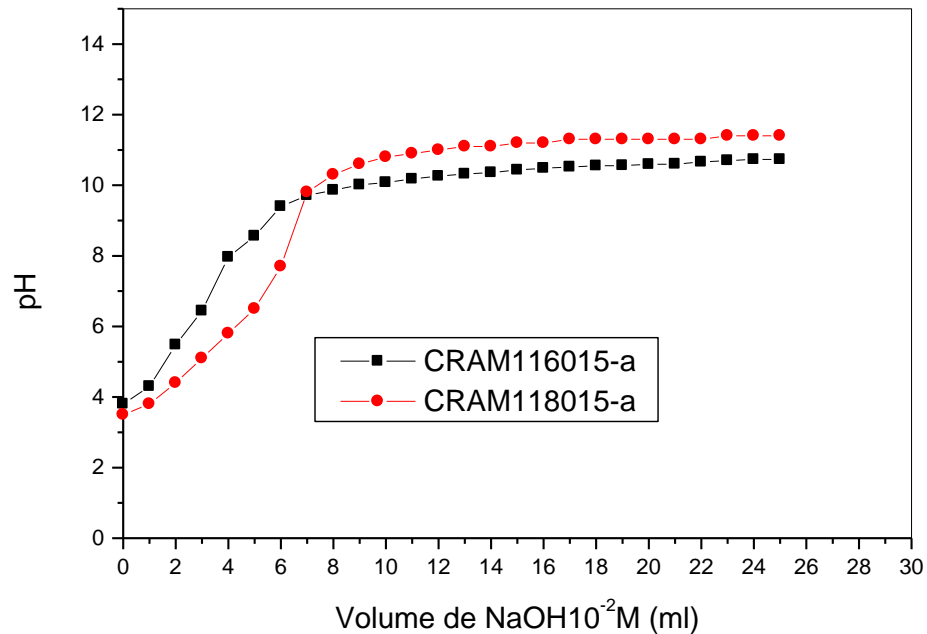


Figure IV. 10: Courbes de dosage des citrates d'amidon à différentes températures pour rapport acide citrique / amidon = 1.

On peut remarquer que la température de la réaction a un grand effet sur l'acidité des esters préparés ainsi, l'acidité augmente en fonction de la température. L'augmentation de l'acidité à 180°C est plus rapide par rapport à celle à 160 °C. A cet effet, on peut conclure que notre ester comporte une grande quantité des groupements -COOH à 180°C.

- **Effet de la quantité relative d'acide citrique / amidon**

Dans un mixeur, mettre à broyer 15g de l'amidon et 15g l'acide citrique puis introduire dans une boîte de pétririe, mettre ensuite le mélange à l'étuve réagir à 180°C pendant 10min.

Pour étudier l'influence du rapport acide citrique / amidon sur l'acidité des citrates d'amidon préparé, cette réaction a été réalisée en changeant les rapports massiques des réactifs CTR/AM.

Le tableau suivant présente les résultats du dosage potentiométrique des produits préparés à différentes quantités relatives en réactif.

Chapitre IV – Résultats et discussions

Tableau IV.11: Résultats du dosage potentiométrique des citrates d'amidon à différents rapports massiques en relatifs.

Produit	Température (°C)	Temps(s)	Ve _q (ml)
CRAM118010-a	180	10	14.1
CRAM1/218010-a	180	10	4
CRAM1/218015-a	180	15	8.2
CRAM118015-a	180	30	6.1
CRAM1/218030-a	180	30	-
CRAM1/218020-a	180	20	-
CRAM118020-a	180	20	-
CRAM118030-a	180	30	-

Les courbes du dosage des produits sont portées dans les figures suivantes

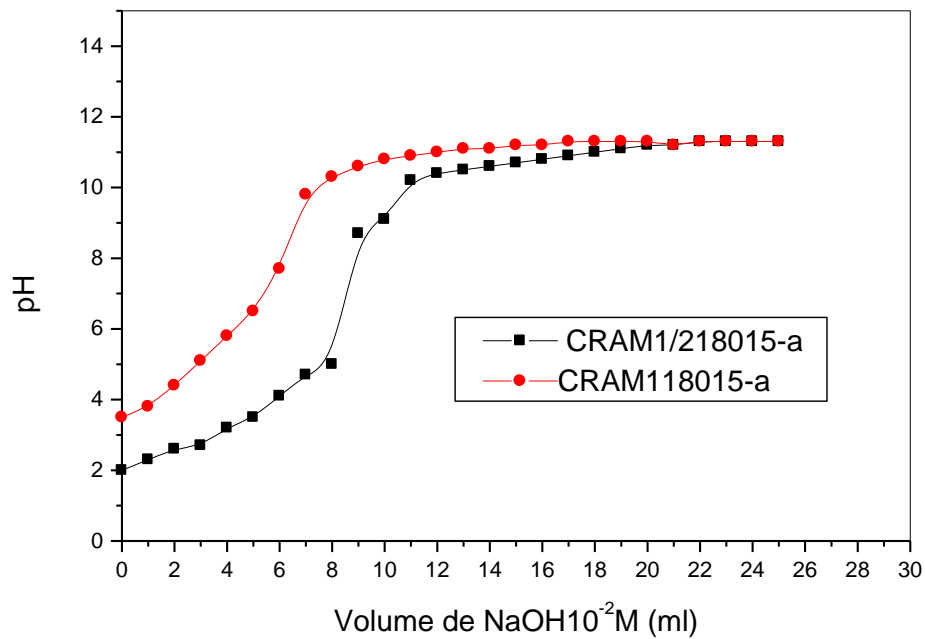


Figure IV. 11: Courbes de dosage des citrates d'amidon à 15 min.

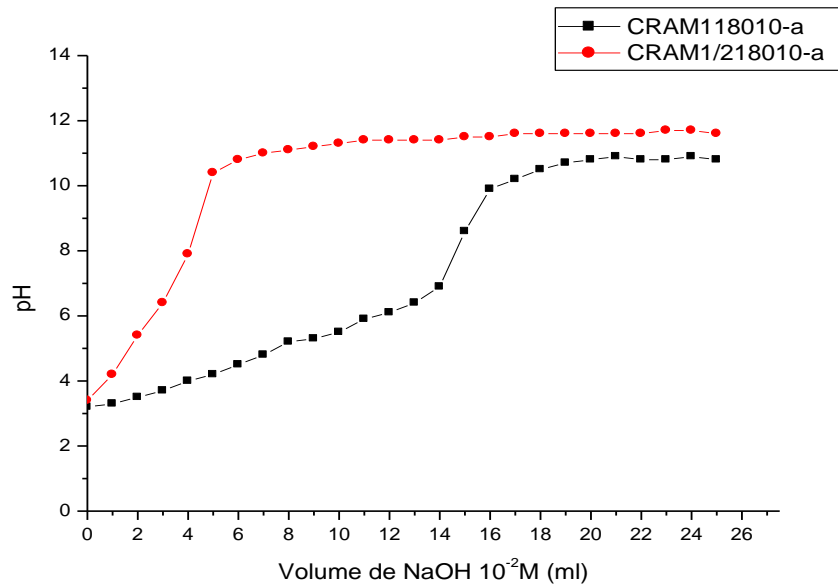


Figure IV. 12: Courbe de dosage des citrates d'amidon à 10 min.

On remarque que le rapport acide citrique/amidon supérieur à ½ influe sur la teneur des groupements $-\text{COOH}$ avec augmentation du temps.

Pour le rapport acide citrique /amidon > 1 l'acidité de notre échantillon devient plus importante et ceci peut être expliqué par la formation des esters soluble dans l'eau.

- **Degré de substitution de l'amidon**

Le degré de substitution DS de l'amidon peut être calculé selon les cas :

- ✓ **Degré de substitution de l'amidon**

Le degré de substitution DS de l'amidon peut être calculé selon les cas :

- ❖ On considère qu'on fixe une fonction acide par motif anhydroglucose [17]

La masse de l'unité de répétition sera : $m_0 = 162 + 174DS$

162 : masse molaire de l'unité glucose. 174 : Masse de l'acide fixé.

On définit la capacité Q comme le nombre d'équivalents OH^- nécessaire pour neutraliser un gramme d'ester d'amidon,

$$\text{Donc : } Q = \frac{2DS}{m_0} \quad \text{et} \quad DS = \frac{162Q}{2 - 174Q}$$

❖ On considère qu'un acide réagit avec deux unités anhydroglucose

$$\text{La masse de l'unité de répétition sera : } 2m_0 = 324 + 156DS$$

$$\text{Donc : } DS = \frac{324Q}{1 - 156Q}$$

❖ On considère que l'acide ponté deux groupements hydroxyles sur la même unité anhydroglucose

$$DS = \frac{162Q}{1 - 156Q}$$

Pour calculer le degré de substitution de l'amidon, On considère qu'un acide réagit avec deux unités anhydroglucose.

La deuxième formule est utilisée pour le calcul du degré de substitution des citrates d'amidon préparés dans les différentes conditions de la réaction.

✓ **Influence du temps sur le degré de substitution**

Nous avons constaté, avec ces produits, que la température et le temps influent sur le degré de substitution de l'amidon, comme nous pouvons le voir sur les résultats du tableau :

Tableau IV. 12: Variation du degré de substitution de l'amidon en fonction du temps.

Produit	Temps	Températures	DS
CRAM1/21805-a	5	180	0.08
CRAM1/218010-a	10	180	0.13
CRAM1/218015-a	15	180	0.30
CRAM1/218020-a	20	180	-
CRAM18030-a	30	180	-
CRAM11805-a	5	180	0.046
CRAM118010-a	10	180	0.45
CRAM118015-a	15	180	0.21
CRAM118020-a	20	180	-
CRAM1/218010-a	10	180	0.13

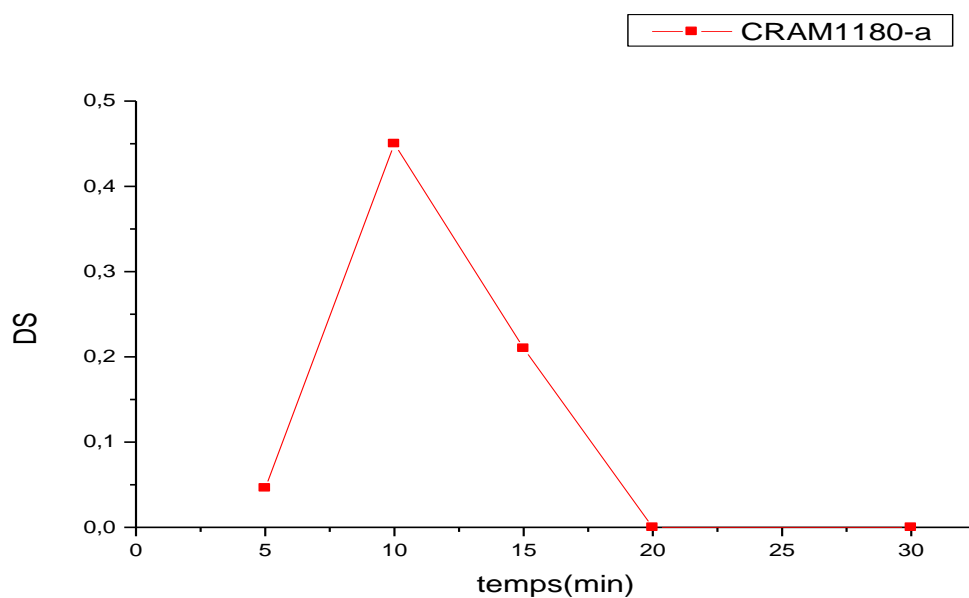


Figure IV. 13: Variation du degré de substitution de l'amidon en fonction du temps.

Chapitre IV – Résultats et discussions

Le prolongement des temps de la réaction de 5mn à 10min fait augmenter le DS de 0.046 à 0.45. Par contre l'augmentation des temps de la réaction à plus 10mn tend à diminuer les DS. L'explication est qu'en progressant dans le temps même à basse température la décarboxylation devient dominante par rapport l'estérification.

- **Influence de la température sur le degré de substitution**

Nous avons constaté, avec ces produits, que la température et le temps influent sur le degré de substitution de l'amidon, comme nous pouvons le voir sur les résultats du tableau.

Tableau IV. 13: Variation du degré de substitution de l'amidon en fonction de la température.

Produit.	Temps (s)	Température (°C)	DS
CRAM1/216015-a	10	160	0.013
CRAM1/218015-a	15	180	0.054
CRAM1/217515-a	15	175	0.053
CRAM1/216515-a	15	165	0.014
CRAM1/217015-a	15	170	0.016

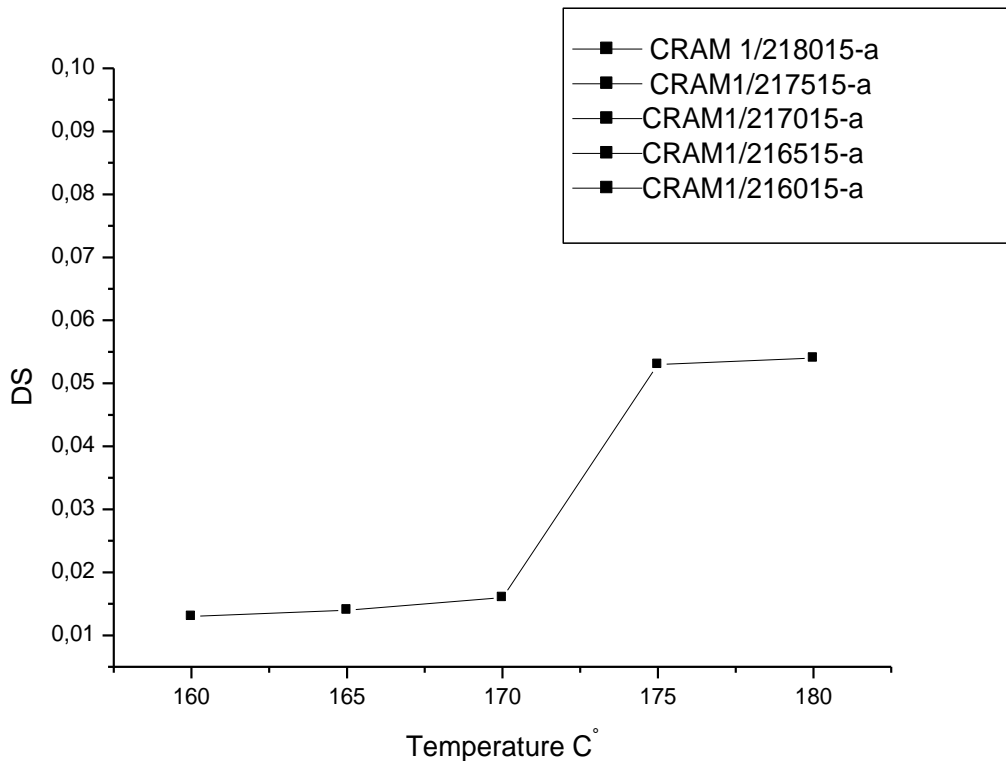


Figure IV.14: Variation du degré de substitution de l'amidon en fonction de la température

La figure IV.14 illustre les résultats de la variation du DS en fonction de la température de la réaction. Une élévation de la température de 160°C à 180°C a pour résultats une élévation considérable du DS de 0.013 à 0.054.

- **Influence du rapport acide citrique / amidon sur le degré de substitution**

Nous avons constaté, avec ces produits, que les quantités relatives acide citrique / amidon influent sur le degré de substitution de l'amidon, comme nous pouvons le voir sur les résultats du tableau IV.14 :

Tableau IV.14: Variation du degré de substitution de l'amidon en fonction du rapport Acide citrique/Amidon

Produit	Température (°C)	Temps(s)	DS
CRAM118010-a	180	10	0.45
CRAM1/218010-a	180	10	0.13
CRAM2/118010-a	180	10	-

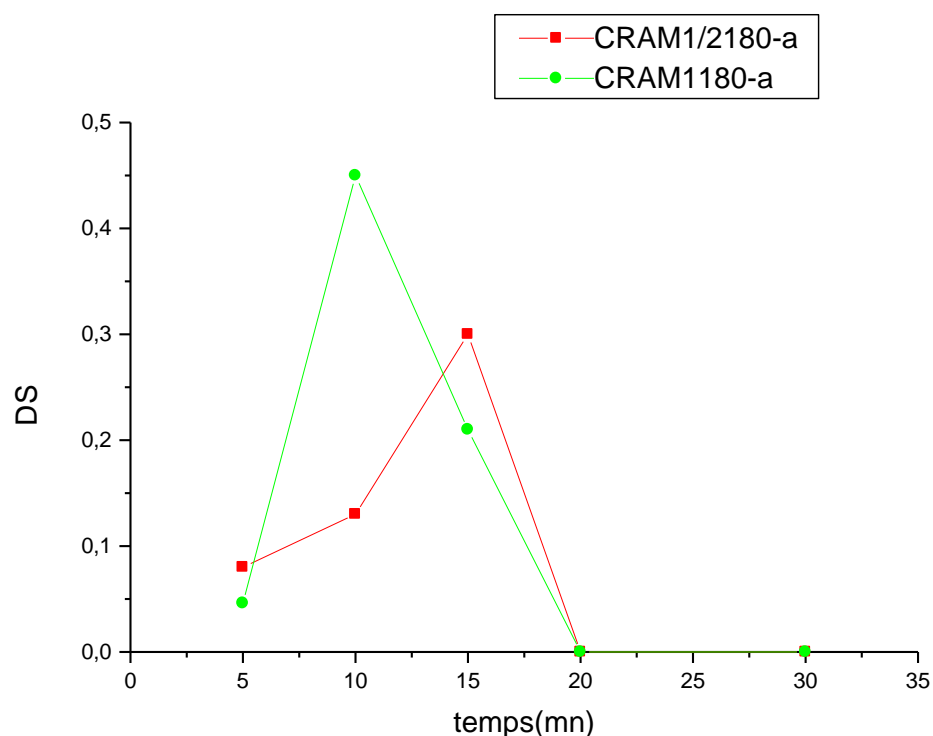


Figure IV.15 : Variation du degré de substitution de l'amidon en fonction du rapport acide citrique / amidon

La figure IV.15: montre la variation du degré de substitution en fonction du temps, on remarque que le degré de substitution à 5 min est très faible c.à.d la réaction est en cours, et on peut dire qu'on a la forme anhydride (réaction 01). Au delà de cette durée, ce degré augmente rapidement jusqu' à un maximum égale 0.45 environ 10 min de la réaction. Ceci est dû à la double fixation des groupements $-COOH$ (réaction 02).

Dans l'intervalle 10 min -15 min le degré de substitution diminue, et ceci revient à la diminution des groupements -COOH dans le citrate d'amidon. A 20 min de la réaction ce degré devient nul et ceci peut être expliqué par la décarboxylation des citrates.

IV.IV. Hydrolyse basique du citrate d'amidon

Mode opératoire :

Dans un becher de 2000 ml, dissoudre 26.67gde CRAM118010-a dans 124 ml de NaOH 2M et 222 ml d' H_2O . Laisser réagir sous agitation pendant 24h à température ambiante ($T= 25^\circ$).

Filtrer sur Büchner pour récupérer le résidu et l'ester anionique est récupéré par précipitation de la partie soluble en ajoutant l'éthanol à 95% goutte à goutte.

Sécher à l'étuve à 50°C jusqu'à une masse constante l'ester anionique obtenu CRAMXYZ-b(X: rapport Amidon / Acide citrique, Y: température, Z : temps, b: forme basique).

Les résultats représentés dans les schémas suivants :

✓ Echantillon CRAM118010-a

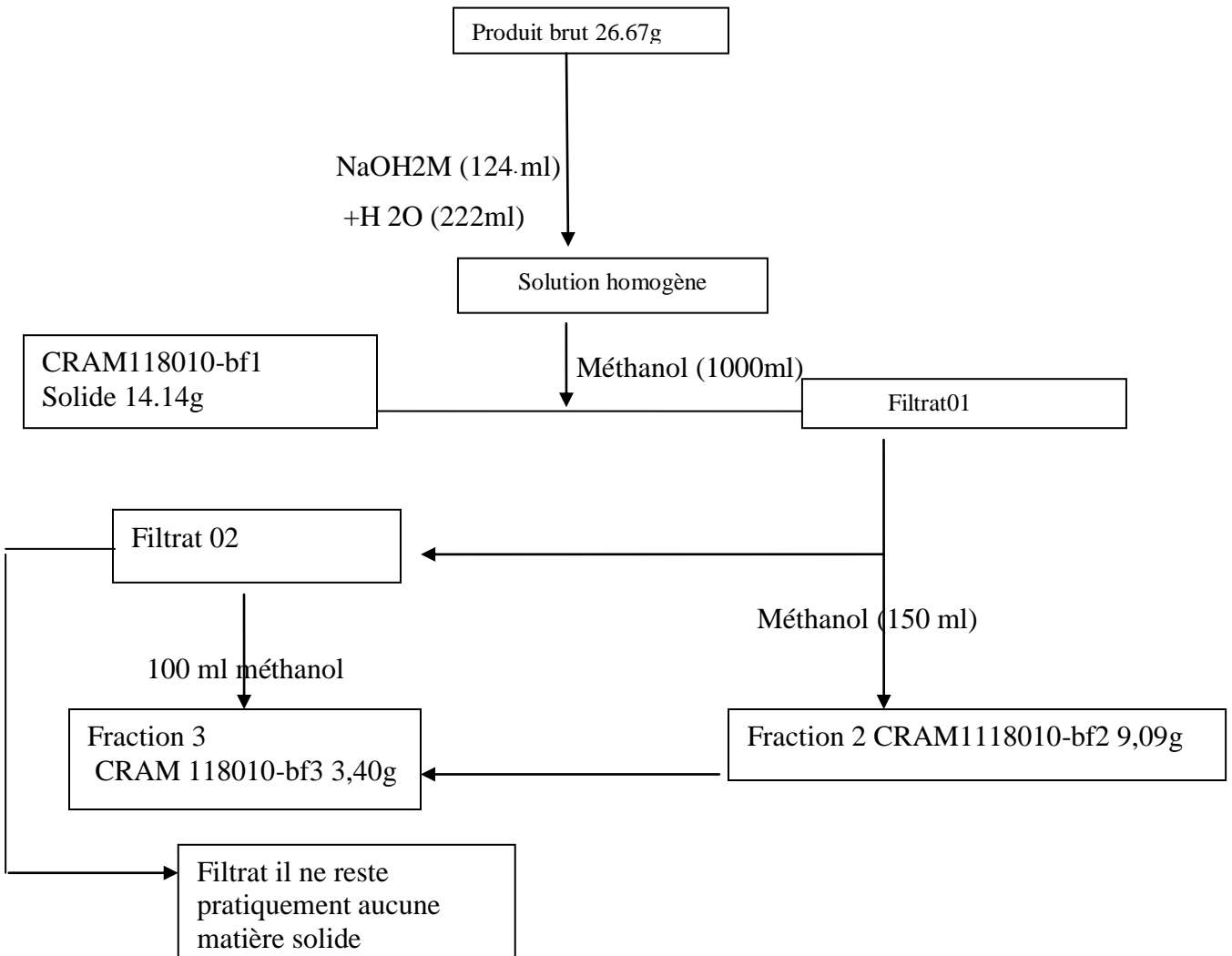


Figure VI.16 : Schéma présente l'hydrolyse basique d'ester d'amidon par NaOH (2M)

✓ Echantillon CRAM118015 –a

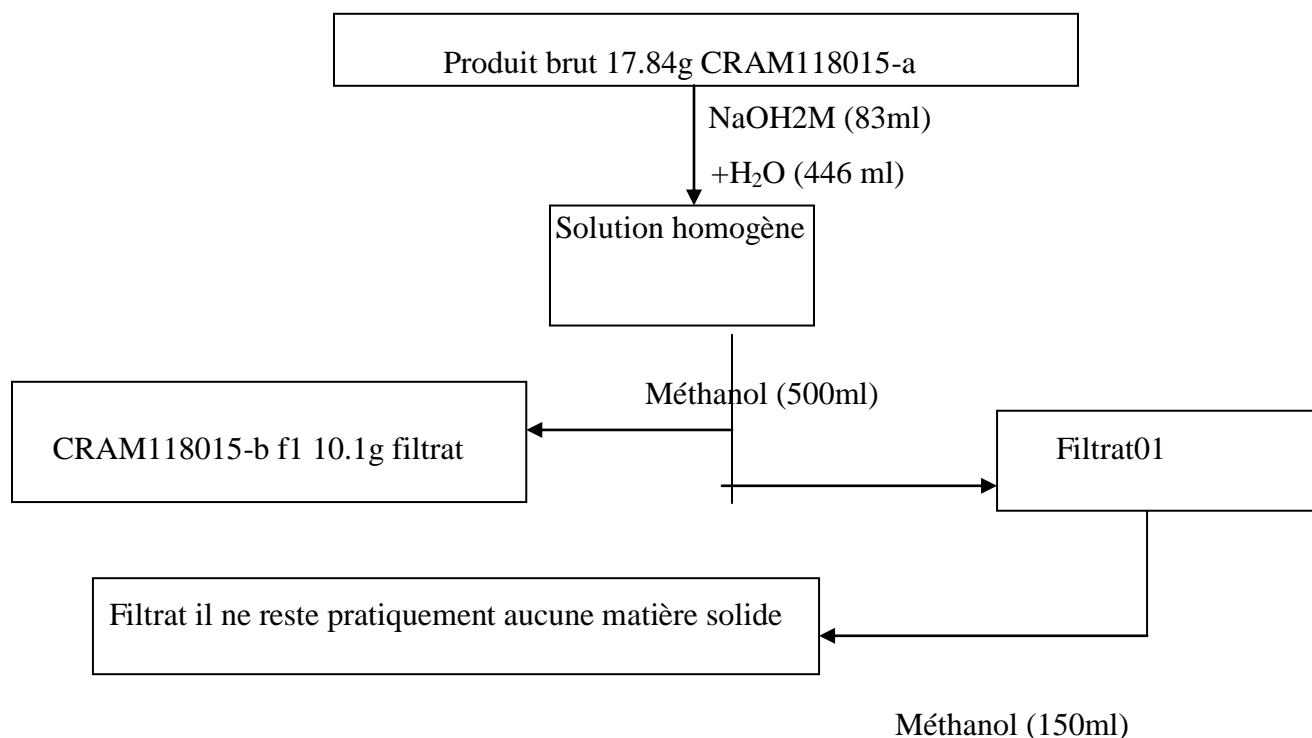


Figure VI.17 : Schéma présente l'hydrolyse basique d'ester d'amidon par NaOH (2M).

IV.VII. Propriétés physicochimiques :

Une expérience pour mettre en évidence l'effet de la modification chimique sur les propriétés physicochimiques de l'amidon. Consiste à disperser ce dernier non modifié et modifié dans différent solvant.

Ces tests donnent de façon qualitative une indication sur l'affinité des substrats à l'eau distillée et aux solvants (tous les tests sont réalisés à température ambiante $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

IV.VII .1 Premier test de solubilité :

50 mg de chaque ester d'amidon CRAMXYZ-a(X : rapport Amidon / Acide citrique, Y : température, Z : temps, a : forme basique) est mis dans un tube à essaie, sous agitation, ajouter à chaque tube 1 ml de solvant. Les résultats sont reportés sur le tableau suivant tableau VI.15 :

Chapitre IV – Résultats et discussions

Tableau VI.15 : Solubilité des différents esters CRAMXYZ-a(X : rapport Amidon / Acide citrique, Y : température, Z : temps, a : forme acide) obtenue dans différents solvants .

Produit	Eau	Hexane	DMSO	DMF	Chloroforme
CRAM118010-a	Trouble	Insoluble	Soluble à chaud	Insoluble	Insoluble
CRAM118015-a	Trouble	Insoluble	Soluble à chaud	Insoluble	Insoluble

IV.VII .1 Deuxième test de solubilité :

50 mg de l'ester anionique CRAMXYZ- b (X : rapport Amidon / Acide citrique, Y : température, Z : temps, b : forme basique) est mis dans un tube à essai, sous agitation, ajouter à chaque tube 1 ml de solvant. Les résultats sont reportés sur le tableau suivant :

Tableau VI.16: Solubilité des différents esters anioniques CRAMXYZ-b (X : rapport Amidon / Acide citrique, Y : température, Z: temps, b : forme basique, f : fraction) obtenue dans différents solvants

Produit	EAU	NaOH (0.1M)	Méthanol	NaOH (1M)
CRAM118010-bf1	Insoluble	Partialement	Insoluble	Soluble
CRAM118010-bf2	Soluble	soluble	Insoluble	Soluble
CRAM118010-f3	Trouble	Soluble	Insoluble	Soluble
Amidon	Trouble	Insoluble	Insoluble	Gélifié
Acide citrique	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Produit	DMSO	DMF	Chloroforme	Hexane
CRAM118010-bf1	Soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
CRAM118010-bf2	Soluble	Insoluble	Insoluble	InSoluble
CRAM118010-f3	Soluble	Insoluble	Insoluble	InSoluble
Amidon	Soluble	Insoluble	Insoluble	InSoluble
Acide citrique	Soluble	Soluble	Insoluble	Soluble

D'après les tests de solubilité :

La première fraction insoluble dans l'eau (même en chauffant) Il est réticulé et la fraction soluble dans l'eau est sans doute modifiée par l'acide citrique par une seule ou deux positions (qui a été vérifié par infra rouge) [21].

D'après ces résultats on peut conclure que notre ester comporte des groupes $-COOH$, mais le phénomène de réticulation empêche la dissolution (fraction 1).

(Comme le montre la figure suivante).



Figure VI.18 : Représentation du phénomène de réticulation

IV.V. Etude viscosimétrique :

✓ Effet polyélectrolyte

Les polyélectrolytes ont un comportement viscosimétrique particulier en milieu aqueux et leur viscosité augmente avec la dilution contrairement aux polymères neutres. En effet, l'ionisation des polyélectrolytes dans les solutions aqueuses provoque une extension des macromolécules dont les effets sont considérables. Ce phénomène est dû au changement de l'environnement moléculaire sous l'effet de la dilution, et qui est provoqué par la proximité des charges de mêmes signes sur le squelette macromoléculaires. Chaque macromolécule s'entoure de molécules de solvant et on peut considérer que les ions compensateurs se répartissent dans un plus grand volume de sorte que la neutralisation des charges du polyion est diminuée et les répulsions électrostatiques intramoléculaires sont augmentées. D'autre part, l'ajout d'un électrolyte simple (sel) peut modifier totalement les dimensions macromoléculaires du polyélectrolyte.

IV.V.1. Comportement d'amidon en solution

On dissout 0.2 g de d'amidon dans 100ml d'une solution de KOH 0.2N. On a laissé sous agitation pendant 48h

différentes dilutions ont été préparées pour l'étude viscosimétrique.

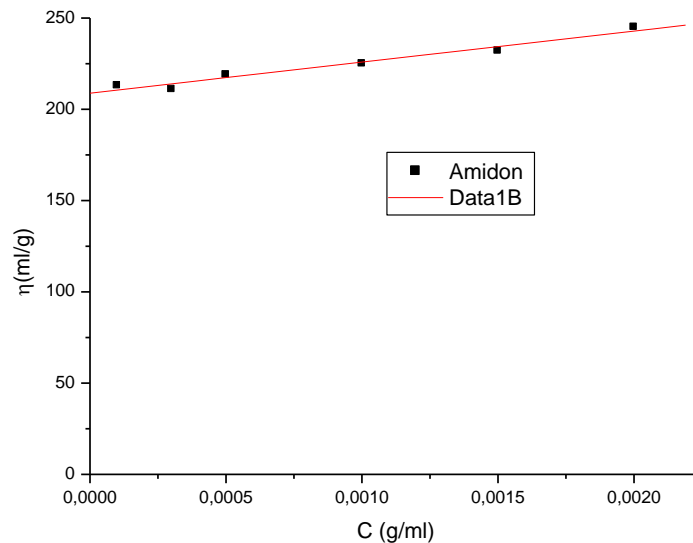
La viscosité intrinsèque $[\eta]$ de l'amidon est déterminée par extrapolation à l'origine des concentrations de la viscosité réduite de ce polymère. Cette valeur, de l'ordre de 210 ml/g, est

comparés à celles déterminées par d'autres auteurs pour le même polymère .parmi ces valeurs nous citons 170 ml/g pour une concentration 1.06N [22].

Les résultats sont représentés sur le tableau suivant:

Tableau IV.17: Viscosité réduite de l'amidon en fonction de la concentration

$C \cdot 10^{-3}$ (g/ml)	η_{red} (ml/g)
0.05	219
0.1	213
0.3	211
1	225
1.5	232
2	245



FigureIV.19: Variation de la viscosité réduite de l'amidon en fonction de la concentration.

La viscosité réduite varie linéairement avec la concentration en polymère (comportement d'un polymère neutre).

La détermination de la masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique M de l'amidon devient facile, connaissant les valeurs des deux constantes a et k de l'équation de Mark –Howink[22].

$$[\eta] = K.M^a$$

Où K_a ($6.92 \cdot 10^{-3} \text{ ml.g}^{-1} \cdot (\text{g.mol}^{-1})^{-a}$) et a (0.78) sont deux coefficients qui dépendent du système polymère solvant et de la température reflétant les conformations des molécules en solution.

$$M = ([\eta]/k)^{1/a}$$

Nous obtenons donc une masse moyenne viscosimétrique de l'ordre 557274 g/mole

Cette valeur de l'ordre de 557274 g/mole, est utilisée pour le calcul du degré de polymérisation D_p .

$D_p = (M/M_a)$ M_a est la masse de l'unité anhydroglucose donc : $D_p = 34340$ qui appartient à l'intervalle de D_p de l'amylose compris entre 500 et 60000.

➤ Comportement CRAM118010-a en solution

On dissout 0.2 g de citrate d'amidon CRAM 118010-a dans 100 ml d'une solution de KOH 0.2N. On a laissé le mélange sous agitation pendant 48 h. Différentes dilutions ont été préparées pour l'étude viscosimétrique.

Le même mode opératoire a été utilisé pour les autres citrates d'amidon.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant

Tableau IV.18: Viscosité réduite de CRAM118010-a en fonction de la concentration

$C \cdot 10^{-3}$ (g/ml)	η_{red} (ml/g)
0.05	116.24
0.1	69.70
0.3	49.40
0.5	40.68
1	30.80
1.5	34.09
2	34.87

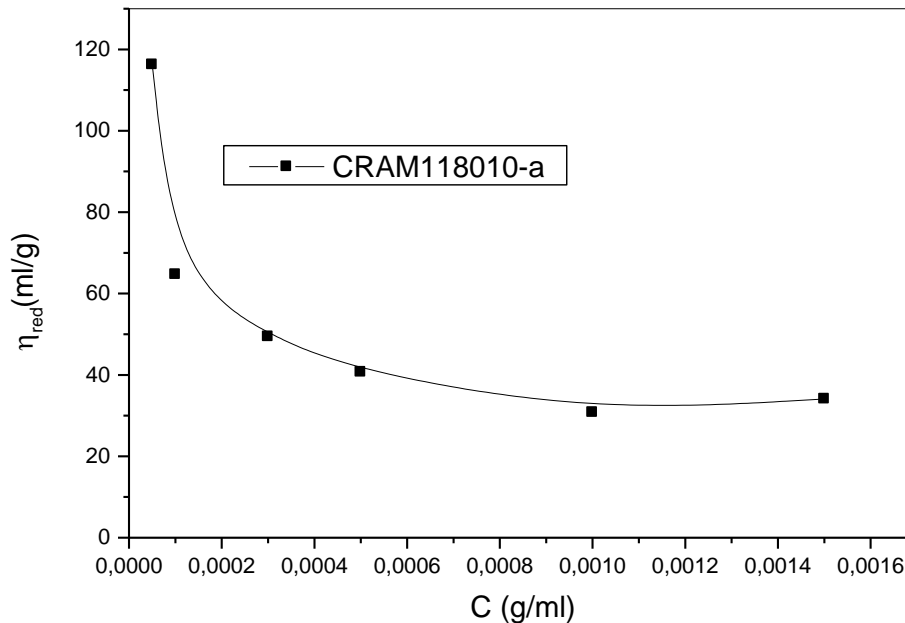


Figure IV.20: Variation de la viscosité réduite de CRAM118010-a en fonction de la concentration.

Dans le domaine des concentrations étudiées ($0 - 2 \cdot 10^{-2}$), ce polymère chargé montre un caractère polyélectrolyte typique (figure IV.20). Sa viscosité réduite reste constante une valeur 30ml/mg pour un intervalle de concentration compris entre 10^{-3} et $1.5 \cdot 10^{-3}$ g/ml. La plus forte valeur de la viscosité réduite enregistrée à 116.24 ml/g pour la plus faible concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ g/ml.

➤ **Comportement CRAM118015-a en solution**

Ce polymère chargé en solution aqueuse montre un comportement analogue à celui de CRAM118010-a, montre un caractère polyélectrolyte typique (figure IV.21). Sa viscosité réduite reste constante à 0.5 ml/mg dans un large intervalle de concentrations. La plus forte viscosité réduite enregistrée pour la plus faible concentration de $2.5 \cdot 10^{-5}$ g/ml est de l'ordre de 777.043ml/g.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.19: Viscosité réduite de CRAM118015- a en fonction de la concentration

$C \cdot 10^{-3}$ (g/ml)	η_{red} (ml/g)
0.025	777.043
0.05	508.82
0.1	219.899
0.15	149.229
0.3	84.146
0.5	57.390
1	44.57
1.5	41.416
1.75	35.612
2	35.893

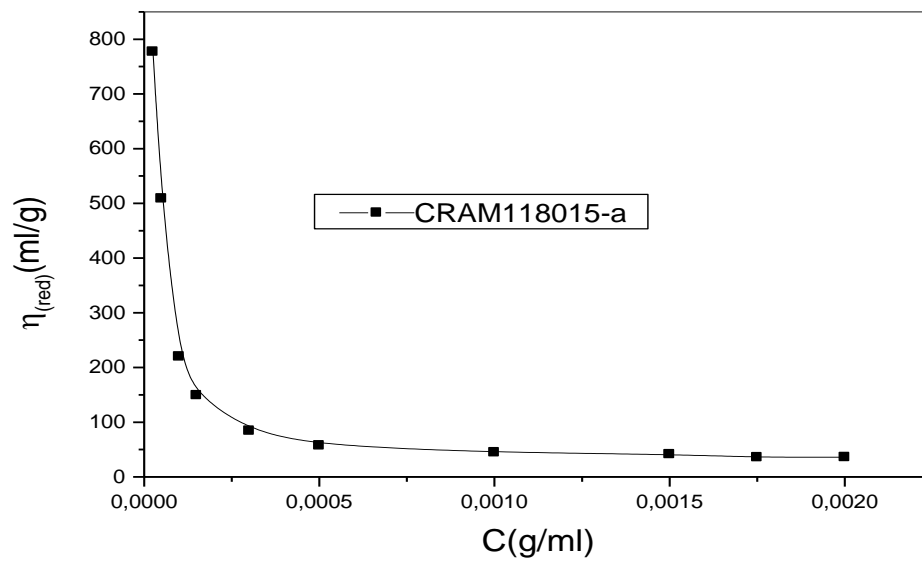


Figure IV.21 Variation de la viscosité réduite de CRAM118015-a en fonction de la concentration.

Dans le cas d'une dilution infinie (faible concentration en polymère) on a un étirement de la chaîne, alors la structure du polymère devient rigide (interactions répulsives emportent interactions attractives) ce qui donne une augmentation de la viscosité.

L'augmentation de la concentration en polymère donne une diminution de la viscosité interactions électrostatiques très fortes.

Afin de montrer l'influence du temps sur l'écoulement de nos échantillons, nous représentons la figure suivante:

➤ **Effet du temps sur la viscosité réduite**

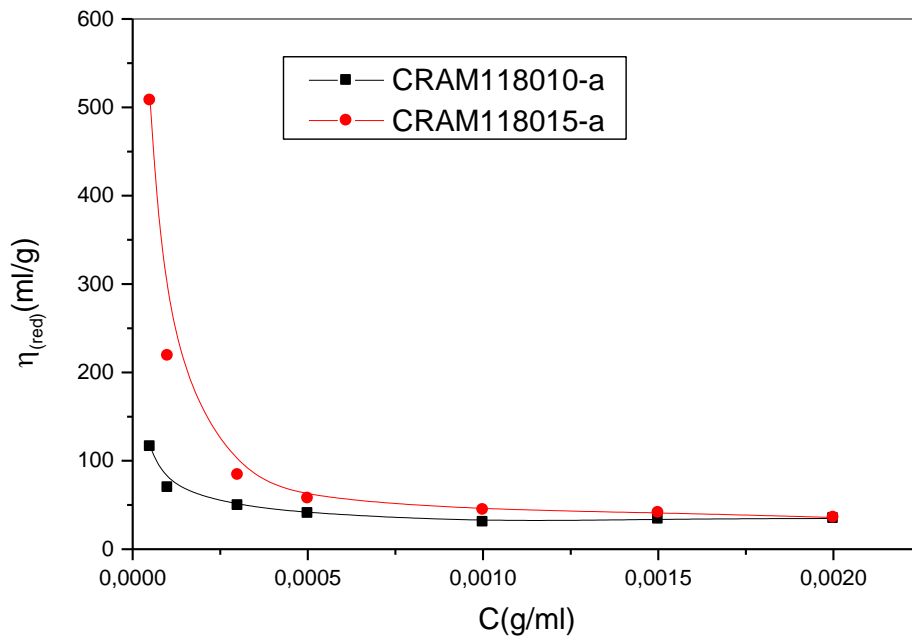


Figure IV.22: Variation de la viscosité réduite de CRAM118015-a et CRAM118010-a en fonction de la concentration.

L'examen de cette figure IV.22 montre que la viscosité de CRAM1180 à 15min est plus grande par rapport à celle du même échantillon à 10 min.

En effet, on peut expliquer cette différence d'augmentation de la viscosité comme suit :

A 15min les forces répulsives emportent les forces attractives (étirement des chaînes), ce qui donne une structure rigide de la chaîne polymérique, cela se traduit par l'augmentation de la viscosité du polymère

A 10 min, les forces attractives emportent les forces répulsives (écrantage entre les charges), ce qui donne un effondrement des chaînes polymériques, alors que les valeurs de la viscosité diminuent par rapport au premier cas.

Ce qui nous permet de conclure que la viscosité des citrates d'amidon dépend du temps de la réaction.

➤ Comportement CRAM118010-bf1 en solution

Ce polymère chargé en solution aqueuse montre un comportement polyélectrolytes typique comme les esters précédents (figure IV.23). Sa viscosité réduite reste constante à 1.510^{-3} g/ml la plus forte viscosité réduite enregistrée pour la plus faible concentration de $2.5 \cdot 10^{-5}$ g/ml est de l'ordre de 170.042ml/g.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.20 : Viscosité réduite de CRAM118010-bf1 en fonction de la concentration.

$C \cdot 10^{-3}$ (g/ml)	η_{red} (ml/g)
0.025	170.042
0.03	121.74
0.08	68.106
0.4	63.865
0.125	50.294
0.15	47.899
0.25	51.891
0.3	40.581
1	32.232
1.5	27.342
1.75	28.967
2	30.036

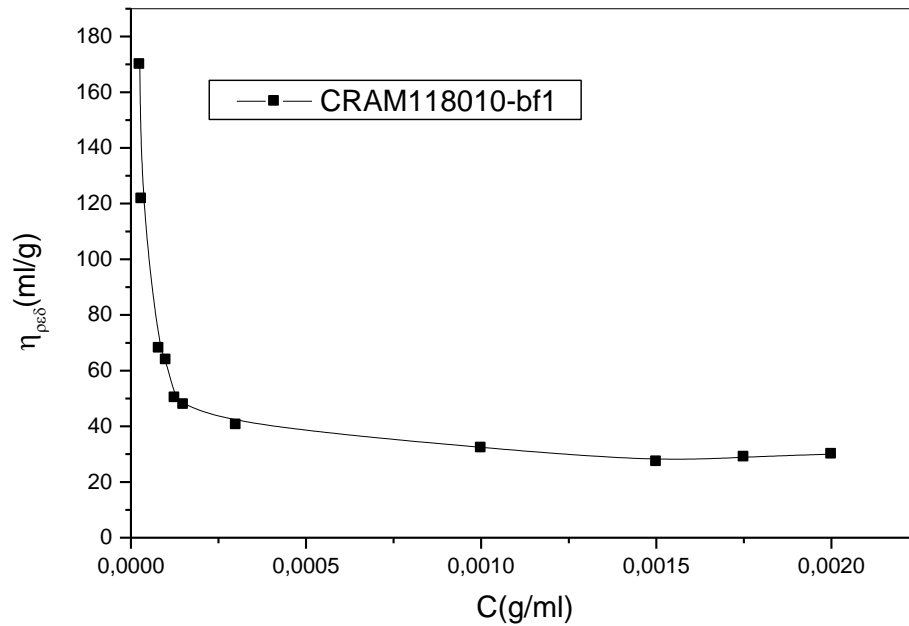


Figure IV.23: Variation de la viscosité réduite de CRAM118010-bf1 en fonction de la concentration.

➤ **Comportement CRAM118015-b en solution**

Ce polymère chargé en solution aqueuse montre un comportement polyélectrolytes typique comme les esters précédents (figure IV.24). Sa viscosité réduite reste constante et égale environ 110ml/g dans un large intervalle de concentrations, puis en diluant la solution ce polymère voit sa viscosité réduite augmenter d'une façon brusque à partir d'une concentration de 10^{-5} g/ml

La plus forte viscosité réduite enregistrée pour la plus faible concentration est de l'ordre 488.973 ml/g.

Tableau IV.21: Viscosité réduite de CRAM118015-b en fonction de la concentration

C 10 ⁻³ (g/ml)	η_{red} (ml/g)
0.01	488.973
0.015	372.550
0.025	331.304
0.05	181.618
0.08	138.459
1	125.735
1.25	78.235
1.5	65.196
1.75	64.5
2	64

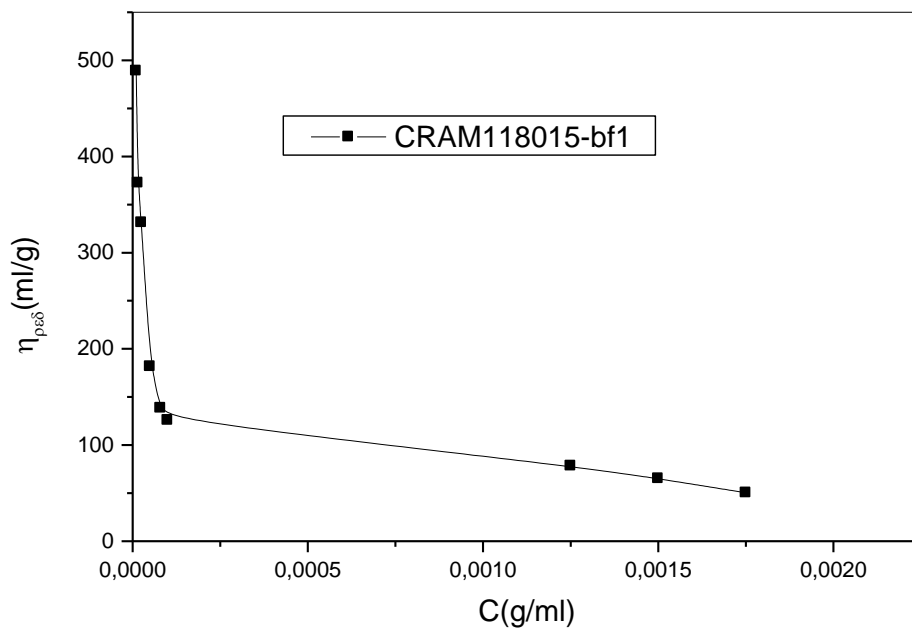


Figure IV.24 : Variation de la viscosité réduite de CRAM118015-b en fonction de la concentration.

IV.VI. Etudes des propriétés thermique

Afin d'étudier le comportement thermique du citrate d'amidon, l'analyse thermogravimétrique (ATG) où l'échantillon est chauffé. Ses changements de masse sont enregistrés en fonction de la température et /ou du temps

La stabilité thermique des citrates d'amidon a été étudiée dans l'intervalle de température 31- 800 °C, sous air; l'appareillage utilisé est un instrument d'analyse thermogravimétrique 2950TGAV54.

Rappelons que la dégradation thermique de l'amidon correspond à sa dépolymérisation suivie de la formation de glycosane [23,24]. En effet, lorsqu'elle est soumise à de très hautes températures, elle a absorbé suffisamment d'énergie pour entraîner la rupture de la liaison glycosidique et donc la formation d'un mélange de levoglucosane(1,6-anhydro-B- D-glycopyranose), de dérivés monosaccharidiques et d'oligosaccharides[25,26].

La dépolymérisation peut être accompagnée également de la déshydratation des sucres donnant des composés insaturés et une de dérivés furaniques.

Cette décomposition se produit essentiellement dans une zone de température comprise entre 310 et 350°C [27]. Lorsque cette dernière est atteinte environ 450°C, la production de composés volatils (glyoxal, acroléine, acétaldéhyde) est totale. Outre, selon Kosik et coll [26], pour des températures inférieures comprises entre 210 et 260°C, une réaction de déshydratation de l'amidon a lieu.

L'acide citrique fondre à 153°C et déshydrate à 175°C pour donner l'acide aconitique (II) plus de chauffage entraîne la formation de méthyle anhydride maléique (III) [28].

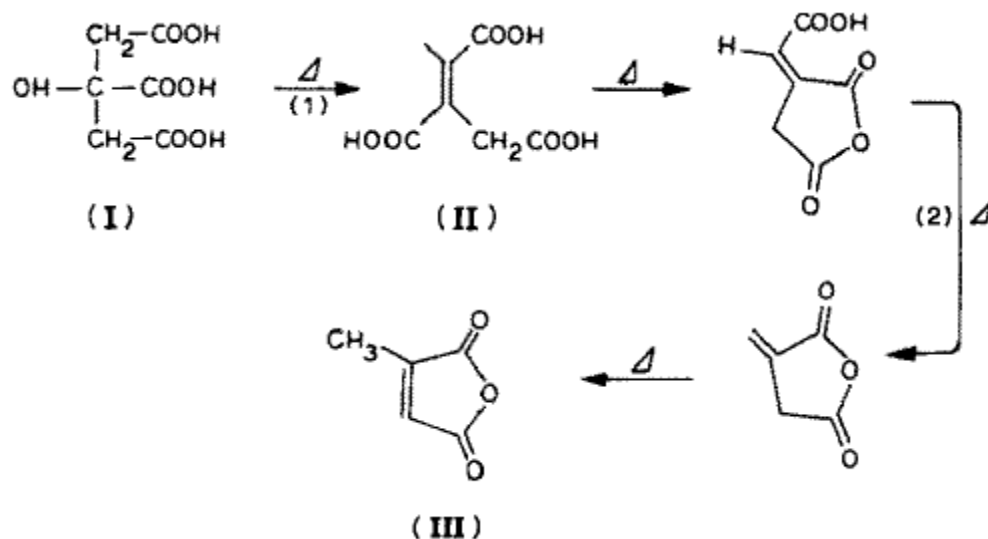


Figure IV.25: Mécanisme de dégradation de l'acide citrique

- Les analyses thermiques de nos échantillons

L'analyse thermogravimétrique de notre échantillon indique une perte de masse de presque 10% est observée jusqu'à 100°C et correspondrait au départ des molécules de solvants tels que le méthanol ; éthanol et l'eau, comme représenté sur la (figure IV.26).

Sur la courbe thermogravimétrique des citrates d'amidon (CRAM118010-a et CRAM118015-a) nous pouvons distinguer deux autres variations de masse : l'une de 56% entre 250°C-350°C suivie par une autre de 35% entre 350°C-550°C ; pour CRAM118010-bf1 65% entre 250-550°C suivie une chute brutale de 15% à 520°C indique le phénomène de la réticulation [29].

Le bon produit est celui qui possède une bonne stabilité thermique (les esters d'amidon) RUDNIK et al 2005 [30].

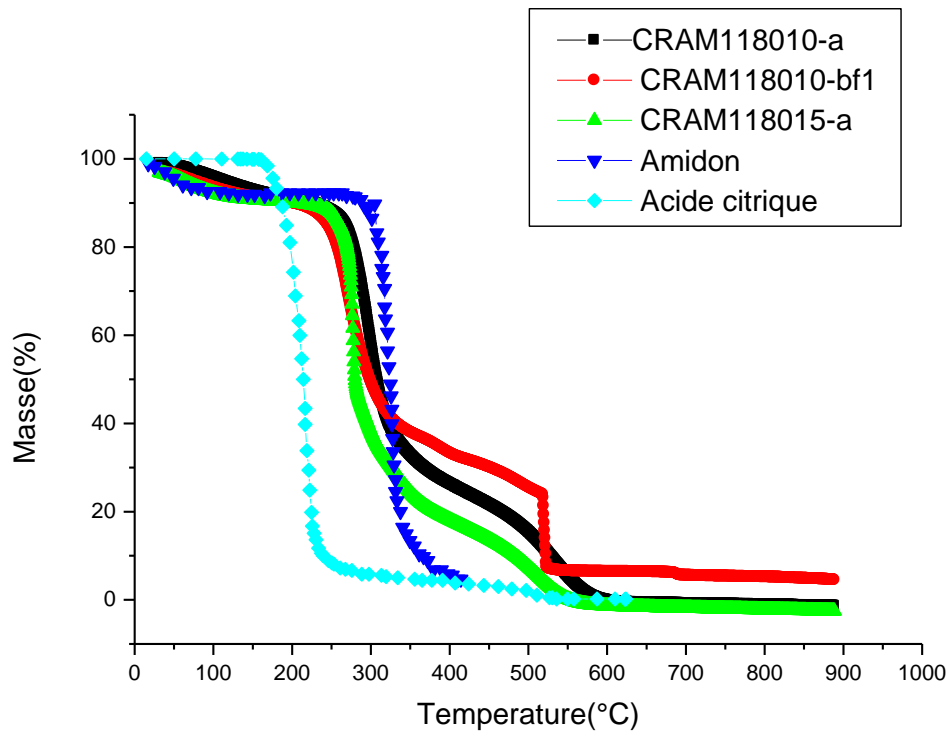


Figure IV.26: CourbesTG des Amidon, acide citrique, CRAM 118010-a, CRAM118015-a, CRAM 118010-bf1.

Partie II : Préparation du citrate d'amidon en solution

Mode opératoire:

Dans ballon de 100ml on a introduit 2 g d'acide citrique et on a ajouté 20 ml DMSO , sous agitation , le mélange est porté sous reflux à 120°C pendant 30min (solution 1) d'autre montage on a mis 4 g d'amidon dans un ballon de 100ml , on a ajouté 20ml DMSO sous agitation l'ensembles est porté à reflux sous agitation pendant 15 min (solution 2) puis on a mélangé la solution 1 sur la solution 2, le mélange est porté sous reflux à 100°C pendant 1h , ensuite on a précipité dans 50ml du méthanol , après on a lavé le solide par 50 ml de méthanol (filtrat 1) , enfin on a mis dans un dessiccateur , l'ester obtenu CRAMDMSO- I 2,58 g .

- **L'hydrolyse basique de la fraction soluble :**

Le résidu est ensuite mis dans un 100ml NaOH (1M), laisser réagir sous agitation pendant 30 min à température ambiante ($T = 25^{\circ} \text{C}$).

Filtrer sur buchner pour récupérer le résidu par précipitation en ajoutant le méthanol à 95% goutte à goutte (300 ml).

Enfin on a mis dans un dessiccateur, l'ester anionique obtenu CRAMDMSO- II 2,9 g.

IV.VII.2. Caractérisation du ester d'amidon.

Les esters de l'amidon peuvent être caractérisés par spectroscopie infrarouge et par RMN.

IV.VII. 2. Spectroscopie Infra-Rouge (IR):

Tableau IV.22: Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour

CRAMDMSO-I

[10, 11, 12,13, 14]

Vibration	Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Elongation	OH libre	3421
Elongation	OH associe	3264
Elongation	OH Acide carboxylique	2089
Elongation	C-H (substituant)	2925
Elongation	C=O ester	1669- 1784
Elongation	C=O carbonyle d'anhydride	1802-1824
Déformation	CH ₂	1472
Elongation	O-C-H, C-C-H , C-O-H	1339
Elongation	C-O , C-C, O-H	1158 -1082
Elongation	C-O-C unite glucose	1082
Elongation	C-O-H	1022
Déformation	C-H	860-960
Vibration	Squelette (conformation)	573 -706

Tableau IV.23 : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour CRAMDMSO-II
[11, 12,13]

Vibration	Attribution	Nombre d'onde (cm-1)
Elongation	OH libre	3456
Elongation	OH associe	3265
Elongation	OH Acide carboxylique (associé)	2502
Elongation	CH ₂	2989
Elongation	Carboxylate COO ⁻	1591
Déformation	CH ₂	1451
Déformation	CH-OH Alcool secondaire	1305
Déformation	C-O acide carboxylique	1282
Elongation	C-O , C-C, OH, C-O-C unite glucose	1078-1193
Déformation	C-H	860-930
Vibration	Squelette (conformation)	596-618

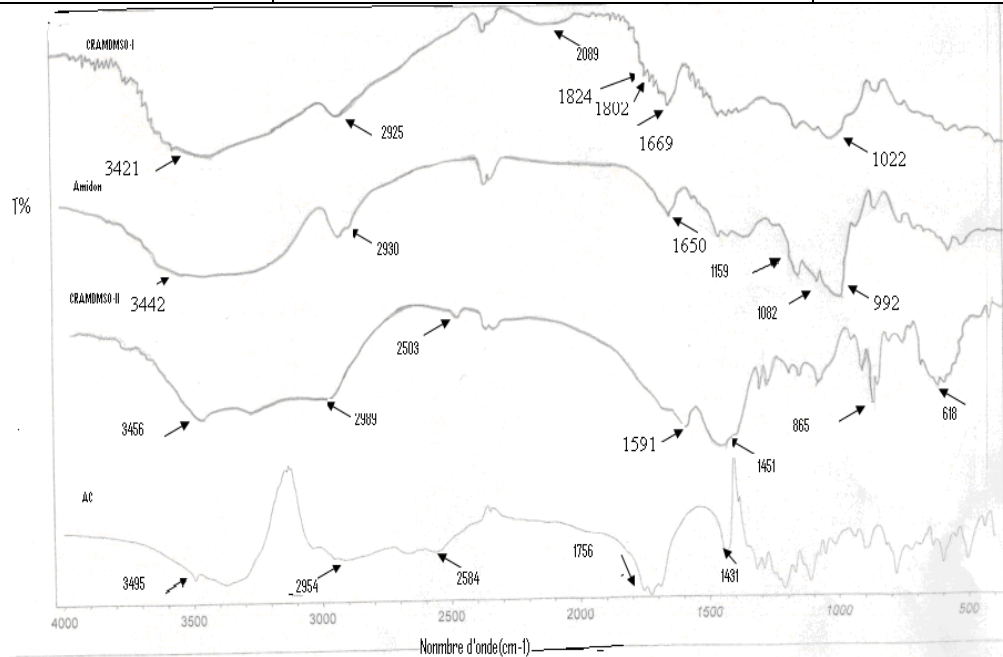
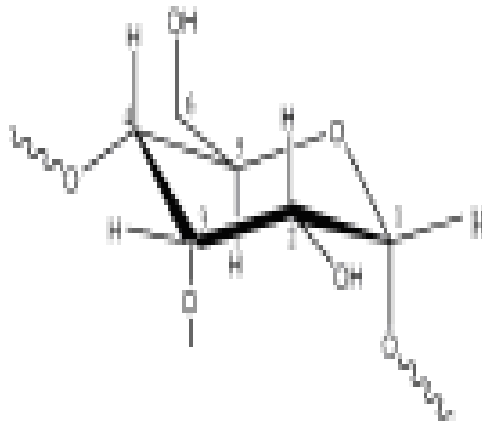


Figure IV.27: Les spectres infrarouges : L' amidon, L'acide citrique, CRAMDMSO-I,

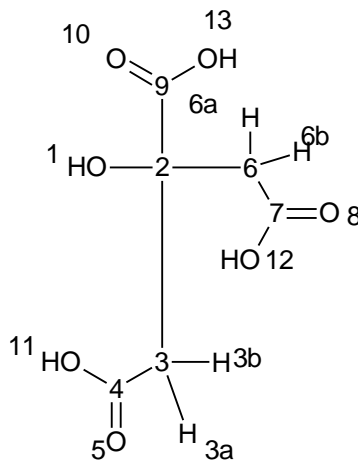
CRAMDMSO-II.

IV.VII. 2. RMN¹H :

Les spectres RMN montrent cinq types de protons : les protons de l'acide citrique qui résonnent entre 2.53-2.65 ppm, les protons d'amidon OH - 3.2, H-1 entre 5.11-5.22 ppm, et les protons d'amidon 4.34-4.5 ppm OH-6, et les protons d'amidon H-2.3.4.5.6, et les protons du méthyle de DMSO-d₆ à 2.5 ppm [16, 17].



FigureIV.1 : Structure d'un motif anhydroglycose.



FigureIV.2 : Structure d'acide citrique

Chapitre IV – Résultats et discussions

Tableau IV.24: Caractéristiques RMN¹H de l'amidon modifier dans le DMSO.

δ (ppm)	Attribution	Référence
5.11-5.22	OH-3.2 H-1(amidon)	[16]
4.34-4.5	OH-6(amidon)	[16]
3.33-3.66	H-2.3.4.5.6 (amidon)	[16]
2.5	DMSOd	[16]
2.53-2.65	CH ₂ 3a, 6a, 3b, 6b (Acide citrique)	[17]
10-12	OH-(groupe carboxylique)	[16]

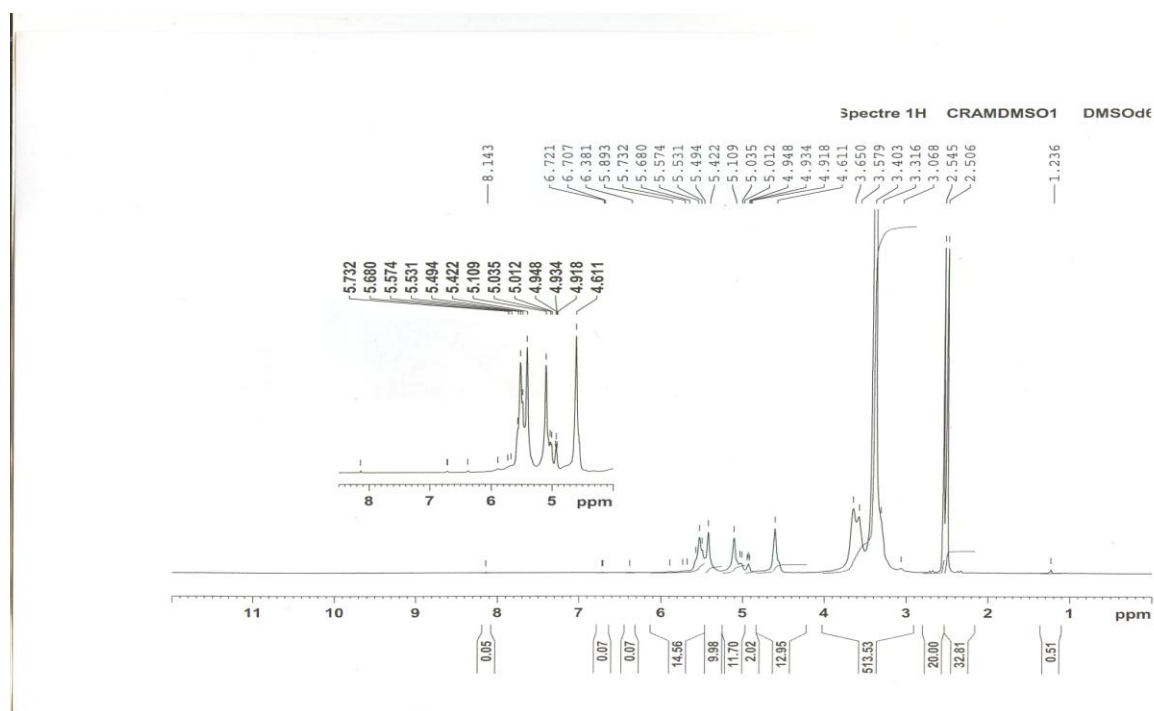


Figure IV . 28: Spectre RMN¹ H de CRAMDMSO-I

- **Courbe de dosage**

La quantité d'acide fixée sur l'amidon a été estimée par dosage potentiométrique en traçant les courbes $\text{pH} = f(V)$. Les dosages ont été effectués en utilisant un pH-mètre DENVER INSTRUMENT type 225. Ils ont été utilisés pour estimer la quantité de fonction carboxylique fixée. La concentration de ces fonctions a servi au calcul du degré de substitution.

Tableau IV.25: Résultats des dosages potentiométriques des esters.

Produit	V_{eq}	DS
CRAMDMSO-I	4.1	0.14

Mode opératoire :

- Dosage CRAMDMSO-I
- Remplir la burette de 50 ml avec la solution de NaOH 10^{-2} M.
- Dissoudre 0.5 g de CRAMDMSO-I dans 20 ml H_2O .
- Ajouter un barreau magnétique et installer le bécher sur une plaque.
- Utiliser un statif à burette.
- Laisser sous agitation pendant 24 h.
- Titrer par la solution NaOH 10^{-2} M jusqu'à ce que le pH reste constant.

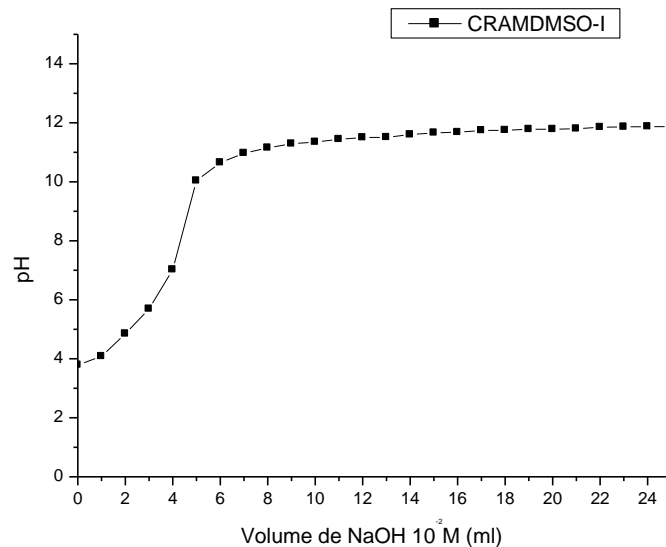


Figure IV.29: Dosage de l'amidon modifié par NaOH 10⁻²(M).

Tableau VI.26: Solubilité du citrate d'amidon CRAMDMSO- I obtenue dans différentes solvants.

Produit	Chloroforme	DMSO	Hexane	DMF
CRAMDMSO-I	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
CRAMDMSO-II	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble

IV.VII.2. Etude Viscosimétrique :

IV.VII.2.1 Mode opératoire :

IV. VII.2.3.Préparation de la solution du CRAMDMSO-I

Pour obtenir une solution mère du CRAMDMSO-I de concentration (0.5mg/ml), une quantité de 50 mg de ce polymère est introduite dans une fiole jaugée de 100ml.Compléter par DMSO jusqu'au trait et agiter à l'aide d'un barreau magnétique pendant15min .

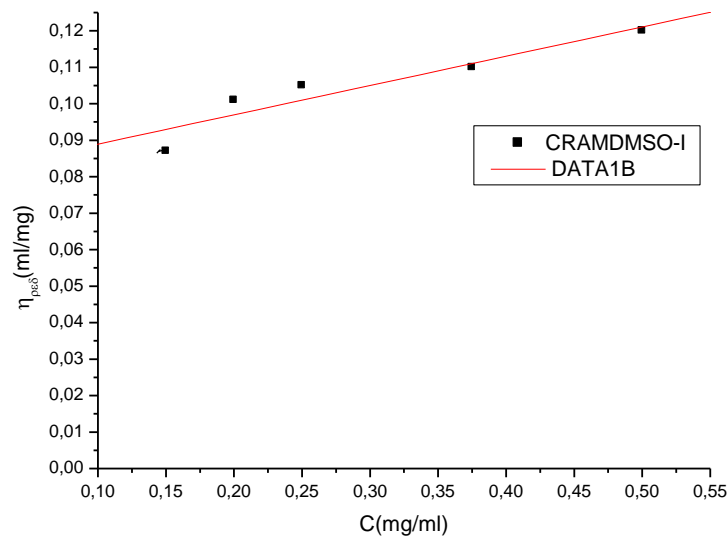
Divers concentrations ont été préparées par dilution des solutions mères en utilisant des pipetes et des érlenens.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ de CRAMDMSO-I est déterminée par extrapolation à l'origine des concentrations de la viscosité réduite de ce polymère. Cette valeur, de l'ordre de 0.089 ml/mg.

Les résultats sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau VI.27: Viscosité réduite de CRAMDMSO-I en fonction de la concentration.

C (mg/ml)	η_{red} (ml/mg)
0.5	0.120
0.375	0.11
0.25	0.105
0.20	0.101
0.15	0.087



FigureIV.30: Variation de la viscosité réduite de CRAMDMSO-I en fonction de la concentration

La viscosité réduite varie linéairement avec la concentration en polymère (comportement d'un polymère neutre).

La détermination de la masse macromoléculaire moyenne viscosimétrique M_v de CRAMDMSO-I devient facile, connaissant les valeurs des deux constantes a et k de l'équation de Mark –Howink[23].

$$[\eta] = K.M^a$$

Où K et a sont deux coefficients qui dépendent du système polymère solvant et de la température reflétant les conformations des molécules en solution.

$$M_v = (\eta / k)^{1/a}$$

Si la teneur en amylose est de 95%, il faut prendre une loi de l'amylose (polymère linéaire).

Nous prenons la relation qui donne pratiquement le même ordre de grandeur.

Amylose : $K=0.00125 \text{ ml/g}$ $a=0.87$ [31, 32].

Nous obtenons donc une masse moyenne viscosimétrique de l'ordre 378062 g/mol. Cette valeur de la masse est en accord avec la valeur donnée dans la littérature 375000 g/mol [33].

Cette valeur de l'ordre 378062g/mol est utilisée pour le calcul du degré de polymerisation D_p . $D_p = (M/M_a) M_a$ est la masse de l'unité anhydroglucose donc : $D_p = 2333$ qui appartient à l'intervalle amylose compris entre 500- 6000.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Wepner, E . Berghofer, E .Miesenbeger, *Starke*(1999), 51, 354-361.
- [2] B.Martel, M . Weltrowski, D Ruffin, M Morcellet, *Journal of Applied Polymer Science* (2002), 83, 1449-1456.
- [3] M .A Gaffar, *Starke* (2002), 54, 185-192.
- [4] X J Xie, Q Liu, *Starke* (2004), 56, 364-370.
- [5] Y. Song, J Jane, *Carbohydr .Polymers* (2000), 41 365-377.
- [6] C. M .Welch,B K A Andrews, *Am. Dyest. Rep* (1994), 83, 9-19.
- [7] C. Q. Yang, *Text. Research Journal* (1995), 63, 706.
- [8] R W. Wing, *Starch/ Starke*, (1996), 48, 275.
- [9] E. Bouchard, E G Merritt: Citric acid in *Encyclopedia of chemical technology*
- [10] XJ Xie, Q Liu, S W Cui, *Food Research International* (2006), 39, 332-341.
- [11] J.j.Cael, j.L. Koenig, j .Blackwell, *Carbohydr.Res.*1979, 76,239-244.
- [12] J.J .G.van Soest , H.Tournois, D.deWitt, J .F.G.Vlie-genthart , *Carbohydr. Res* 1995, 279, 201-21
- [13] Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP). *Initiation a la chimie et a la chimie –macromoléculaires : Vol15 Exercices et travaux dirigés. Chimie et physico-chimie.*
- [14] Cava, Johnson, De Jongh, Lebel, Stevens.volume1, *Chimie organique, structure des molécules*, Alinger 1983.
- [15] Xuju (Sherry) Xie, Qiang Liu, SteveW. Cui, *Food Research International* 39(2006) 332-341.
- [16] XJ Xie, Q Liu, S W Cui, *Food Research International* (2006), 39, 332-341.

- [17] A. Nakamura, H. Furuta, H. Maed , T. Takao , Y. Nagamastu, *Biosci. Biotech .biochem* 2002, 66(5), 1155-1158.
- [18] G. P. LINey , L. W . Turnbull, M lowry , L. S. Turnbull , A. J . knoxles et A. Horsman Elsevier science Inc . PII SO730-725X (97)00182-3.
- [19] Z. Stojanovic, K Jeremic, *Starch/Starke* (2005), 57, 79-83.
- [20] C.M.Welch, B.A.k Andrews: Formaldehyde-Free DP Finishing with Polycarboxylic Acids *Am. Dyest.Rep.*(1994), 83(9),19.
- [21] C.Q.Yang, *Text .Res. J.* (1995), 63,706.
- [22] R.W.Wing , *Starch /starke* (1996), 48,275.
- [23] Heritage K.J., Mann J., Roldan-Gonzales, *Journal of Polymer Science.* (1963), Part A, 1, 671-685
- [24] Nguyen T., Zavarin E., Barrall EM , *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macramolecular Chemistry.* (1981), C20 (1), 1-65.
- [25] Bouchard J., Leger S., Chornet E., Overnd R, *Biomass* (1986), 9, 161 -171.
- [26] Kosik M, Luzakova V., Reiser V, *Cellulose Chemistry and Teçhnology* (1972), 6,589-597.
- [27] T. Arma «Differential scanning calorimetry of wood and wood component II". (1973) 19(9), 443-450.
- [28] M .Sindhu , T.Abraham , *Food Chemistry* 105(2007) 579-589.
- [29] Narendra Reddy, Yiqi Yang, *food chemistry* 1185 (2010) 702-711.
- [30] D. Barton and W.D. Ollis, *Comprehensive Organic Chemistry Vol.2*, Pergamon, Oxford, (1979), P, 769.
- [31] JMG Cowie, *Makromolekulare Chemie* 42, 230-247 (1961)
- [32] M.FUJI, K.Konda, H.Fujita, *Biopolymers* 12, 1177-1195 (1973)
- [33] Y. feng Chen , Christophe Fringant and Margerite Rinaudo , *carbohydrate Polymer* 33(1997)736-78.