

III. I. Réactifs

III.I.1. L'amidon :

L'amidon de maïs, fourni par la Maïzerie de Maghnia (Algerie), a été utilisé comme matière première pour la préparation des citrates d'amidon.

III.I.2. L'acide citrique :

L'acide polycarboxylique utilisé dans cette étude est l'acide citrique monohydrate ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$).

Tableau III. 1. Les principales caractéristiques de l'acide citrique [1]

<i>Général</i>	
Formule brute	$C_6H_8O_7$
Nom IUPAC	acide 2-hydroxypropane-1, 2,3-tricarboxylique
<i>Propriétés physiques</i>	
Masse moléculaire	192.13 (g /mol)
Température de fusion	426 K (153 °C)
Température de vaporisation	448 K (175 °C)
Densité	1.665
Constante de dissociation	K= $8.2 \cdot 10^{-4}$ K= $1.8 \cdot 10^{-5}$ K= 4.010^{-6}
Solubilité dans l'eau	Soluble
toluène	Insoluble
Benzène	Insoluble

III.2. Modes opératoires

III 2. .1 Produits chimiques

- Solvant (prolabo) : diméthylsulfoxyde (DMSO), butanol 99.8%, toluène 98%, acétone, méthanol 99%, éthanol absolu. Ils sont utilisés sans purifications ultérieures.
- Réactif : l'amidon (commercialisé par la société ERLAD de Maghnia) est utilisé sans purification. L'acide citrique, l'hydroxyde de sodium 98% ; acide acétique 99.9% ; l'hydroxyde de potassium ; et le chlorure de potassium sont des produits (Prolabo) utilisés sans purifications ultérieures.

III.2.2.Synthèse des citrates d'amidon

Dans un mixeur, on a broyé 20g d'amidon et 10g d'acide citrique. Introduire ce mélange dans une boîte de pétrir, ensuite mettre ce mélange à l'étuve réagir à 180°C pendant 10min.

Les produits sont broyés, puis purifiés par dissolution dans l'eau distillée (100ml / 1g du produit) à 55°C pendant 15min. On filtre avec du papier filtre sur buschner,

Purification :

Pour la purification des esters d'amidon, la littérature rend compte de trois méthodes :

- ✓ La méthode par la dissolution / précipitation : l'ester d'amidon est dissous dans un minimum de solvants puis précipite avec du méthanol ou de l'éthanol. Cette manipulation est répétée plusieurs fois [2,3].
- ✓ L'extraction au Soxhlet : C'est la plus utilisée. Le solvant d'extraction peut être de l'eau si l'agent acylation possède une courte chaîne [4]. Cependant, quelle que soit la longueur de cette chaîne, on peut utiliser du méthanol [5,6] ou un mélange d'éthanol et d'acétone.
- ✓ Le lavage des esters solides : Si la réaction a été effectuée en phase homogène, l'ester est préalablement précipité avec de l'eau. Le solide est lavé avec de l'eau s'il s'agit d'un ester à courte chaîne [7] ou avec un solvant organique (méthanol, isopropanol, éther diéthylique) s'il s'agit d'un ester à chaîne courte ou longue [8,9].

III.3. Techniques de Caractérisations

Une des caractéristiques significatives des esters d'amidon est leur degré de substitution (DS). Celui-ci correspond au nombre moyen de chaînes greffées sur une unité anhydroglucose. Il

est donc compris entre 0 et 3. Il existe plusieurs méthodes de détermination du degré de substitution DS. La plus classique est la volumétrie [10].

De manière générale, le dosage volumétrique des dérivés carboxyliques d'amidon consiste à neutraliser les fonctions acides fixées sur l'unité anhydroglucose en utilisant une base (exemple NaOH) après dispersion de l'ester dans une solution de NaCl à 2 % [11].

Cependant, une autre méthode repose sur le titrage en retour à l'aide d'un acide (exemple HCl), après dissolution du dérivé carboxylique d'amidon dans un excès de base [12].

Une dernière méthode consiste à précipiter le sel sodique du dérivé d'amidon (issue du dosage en retour) par addition d'éthanol. Le précipité est séché à 60°C et dissous dans l'eau distillée. Il est encore une fois précipité par addition d'un excès de sulfate de cuivre. Après précipitation, l'excès de sulfate de cuivre est dosé avec une solution d'EDTA en présence de murexide [13].

La RMN du proton peut aussi être utilisée pour déterminer le degré de substitution dans le cas d'esters d'amidons solubles dans les solvants organiques deutérés. Cette méthode est basée sur le rapport des intégrations des protons des chaînes greffées sur celles des protons glucidiques. L'analyse élémentaire a aussi été utilisée pour la détermination du degré de substitution DS d'esters mixtes d'amidons [14].

S'ajoutant au degré de substitution (DS), les esters peuvent être caractérisés par la distribution des chaînes sur les unités glucose. Cette distribution peut être déterminée par RMN du carbone ou du proton [8]. Toutes ces études aboutissent aux mêmes résultats : le groupement hydroxyle primaire (en position 6) est estérifié préférentiellement, les hydroxyles en position 2 puis 3 sont ensuite substitués. La caractérisation des esters préparés a été réalisée par IR et RMN

III.3. .1 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La Spectroscopie RMN est un outil indispensable, non seulement pour le suivi cinétique des réactions de polymérisation (Ah et al, 2001) et pour la détermination des polymères synthétisés (Kang et Al, 1999, Ki et al 2001, Mautaude et al, 2000).

La Spectroscopie RMN est donc un outil très intéressant, applicable aux polymères pour déterminer la structure et la composition d'un ester d'amidon nous utiliserons donc pour identifier la structure de nos matériaux.

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un appareil Bruker DPX-400[®] à une fréquence de 400,13 MHz au Laboratoire de Physicochimie des Polymères de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, sur l'ester dissout dans le mélange D₂O/ NaOH . Le spectre se divise en deux parties : les protons des glucoses et les protons de l'acide citrique.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne ($\delta = 0$ ppm).

III.3. .2 Spectroscopie Infra-Rouge

La Spectroscopie Infra Rouge est applicable à tous types de composés (solide, poudre, liquide). Cette technique est plus souvent utilisée pour vérifier la structure d'un produit que pour l'identifier. A l'exception des molécules chirales à l'état cristallin, chaque espèce moléculaire a un spectre d'absorption infrarouge unique de même, la spectroscopie IR permet de faire la distinction entre deux composés renferment les mêmes groupements fonctionnels, mais d'enchaînements différents.

Les mesures de spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier ont été effectuées avec un spectromètre HYPERIR, SHIMADZU 1720 x avec une résolution de 4 cm⁻¹ en réalisant les acquisitions entre 400 et 4599 cm⁻¹.

III.4 Potentiométrie

III.4 .1. Constante de dissociation d'un polyacide monofonctionnel

La constante de dissociation d'un monoacide est une constante spécifique de la fonction acide considérée. Si A^- représente la fonction acide dissociée et AH la forme conjuguée protonée, la constante d'équilibre K_a d'une réaction acido-basique s'écrit, en négligeant les coefficients d'activité.

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (\text{III, 1})$$

et la constante de dissociation pKa :

$$pK_a = -\log K_a \quad (\text{III, 2})$$

La constante de dissociation dépend de la température et de la concentration en sel du milieu essentiellement.

Lorsque plusieurs fonctions acides sont proches, leurs propriétés acides se trouvent modifiées par la présence de leurs voisins immédiats. Le potentiel électrostatique subi par un proton au voisinage du groupement chargé n'est plus le résultat de l'action d'un seul site négatif, il résulte de la coopérativité des sites entre eux. Le proton se trouve dans un champ électrostatique d'autant plus intense que le nombre de sites chargés négativement est grand, à pH fixé.

Dans le cas d'un polyacide, la valeur du pK_a d'un groupement acide n'est plus une constante fixée par la température essentiellement mais dépend du degré de dissociation α de l'ensemble des fonctions acides portées par le polymère. Lors d'un dosage potentiométrique, le pK_a du groupement va être modifié pour chaque valeur de α , selon la relation de Henderson-Hasselbalch :

$$pK_a = pH - \log \frac{\alpha}{(1-\alpha)}, \text{ avec } \alpha = \frac{[A^-]}{[A^-] + [AH]} \quad (\text{III, 3})$$

Ainsi, lorsque α vaut 0,5, $pH = pK_a$.

A un pH donné, donc à une valeur de α donné, un acide individuel pris dans l'ensemble des sites acides du polyacide aura un pK_a moyen, constant, donnée par la relation ci-dessus. La

macromolécule constitue, en termes de propriétés acides, une entité différente à chaque valeur de α et dont le pK_a est donnée par cette relation. La variation du pK_a avec α est liée au potentiel électrostatique $\psi(\alpha)$ créé en un point au voisinage du polymère par l'ensemble des charges du polyacide par la relation [16] :

$$pK_a(\alpha) = pK_o + \Delta pK_a(\alpha) = pK_o + 0,434 \frac{e \psi(\alpha)}{k_b T} \quad (\text{III, 4})$$

Où pK_o est la constante de dissociation intrinsèque du polyacide. C'est la constante de dissociation du polyacide lorsqu'on extrapole la valeur du pK_a à $\alpha = 0$. Autrement dit, c'est une caractéristique du groupe acide constitutif du poly (mono)acide. Les autres groupes n'interagissent pas électrostatiquement avec lui car ils sont totalement neutralisés.

III.4 .2. Courbe de titrage potentiométriques en relation avec le pH et détermination du degré de substitution

Les titrages potentiométriques sont utilisés dans la détermination du degré de substitution (DS). Dans ces cas, la forme acide du polyion est titrée avec une base, par exemple NaOH. Contrairement aux acides à faibles poids moléculaires, le point d'équivalence de la courbe de titrage des polyacides n'est pas aussi simple et rend la détermination du point d'équilibre plus difficile, particulièrement pour les polyélectrolytes à faible densité de charge. Il est à mentionner que ces titrages sont effectués comme pour les électrolytes avec un pH -mètre. Dans ce travail, nous avons utilisé un pH-mètre modèle DENVER INSTRUMENT type 225. Les titrages ont été effectués à température ambiante.

III.4 .3. Préparation des Solutions pour le Dosage Potentiométrique

Une masse de 0.1g de l'ester d'amidon est introduite dans 50ml d'eau, laisser sous agitation rigoureuse pendant 15mn et doser ensuite avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 10^{-2} M. Le même mode opératoire a été utilisé pour le dosage de tous les esters d'amidon préparés.

III. 5. Chromatographie sur couche mince

Les chromatographies sur couche mince sont réalisées sur des plaques d'aluminium Merck recouverte d'un gel de silice 60F₂₅₄. La révélation se fait par UV ou sous atmosphère d'iode.

L'élution se fait par un mélange (acide acétique/éthanol) dans les proportions (70/30 v/v).

III.6. Viscosité des solutions polymériques

III.6.1. Définitions

III.I.6.1.1. Viscosité intrinsèque d'un polymère

La viscosité intrinsèque d'une molécule est par définition la valeur limite de l'indice de viscosité pour une dilution infinie. Pour les produits agro-alimentaires, les mesures de viscosité intrinsèque, exprimées en ml.g^{-1} , sont réalisés en faisant circuler des solutions à différentes concentrations dans des viscosimètres à tube capillaire, de type Ubbelohbe, thermostatés à 25°C.

Divers solvants peuvent être utilisés (hydroxyde de potassium, diméthyle sulfoxyde ...) Durant toutes les expériences nous avons utilisé la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH comme solvant.

La viscosité intrinsèque d'une molécule dépend de sa masse moléculaire, de sa structure (linéaire, ramifié) et interaction polymères –solvant. Banks et Greenwood (1968), en utilisant l'amidon linéaire (produit à base d'amylose) dans KOH 0.2M ont montré que la viscosité intrinsèque suivait la loi de Mark- Houwink en fonction de masse moyenne viscosimétrique M_v .

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

(III, 5)

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.

Le viscosimètre utilisé est un viscosimètre de type Ubbelohbe(fig III.1).

Le protocole suivi pour mesurer la viscosité intrinsèque est le suivant : une solution mère est d'abord préparée avec 47 mL d'eau à 75°C, 2,8 g d'hydroxyde de potassium (solution de KOH à 1,06 N) et 0,25 g d'amidon natif préalablement broyé, l'ensemble étant agité pendant

3 heures. Cette solution permet la préparation de 4 solutions contenant de 1 à 4 g d'amidon par litre. Le viscosimètre est constitué principalement par quatre parties tubulaires : le tube avec capillaire(1) un tube avec ventilation(2) le tube de remplissage(3) un réservoir (4).le tube capillaire(7) avec sphère de mesure(8)est suivi d'un sphère des avants coulants (9) pour les viscosimètres selon Ubbelohbe et d'un vase à niveau(5) Au- dessus et au-dessous de la sphère de mesure(8) les marques annulaires M1 et M2 imprimées sur le tube(1) ces marques définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne h. le tube capillaire (7) se termine dans la partie supérieure réalise comme calotte sphérique(6) du vase a niveau(5) Par la surface intérieur de cette calotte sphérique(6) l'échantillon s'écoule du tube capillaire capillaire (7) sous forme d'un film mince(niveau sphérique suspendu).le tube de nettoyage(10) sert au raccordement du dispositif de rinçage automatique du viscosimètre.pour des mesures automatiques du temps d'écoulement le système dispose de barrières photoélectrique et d'impression des résultats.le viscosimètre est placé dans un bain marie thermo staté à 25°C.Le solvant utilise est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont le temps d'écoulement t_0 (s).Pour calculer la viscosité intrinsèque on trace $(t-t_0) / t_0 \cdot C$ en fonction de la concentration de l'échantillon C. L'extrapolation à une concentration nulle donne la viscosité intrinsèque (170mlg^{-1} pour l'amidon natif figure III.2).

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{t - t_0}{t_0 \times C} \right)$$

(III, 6)

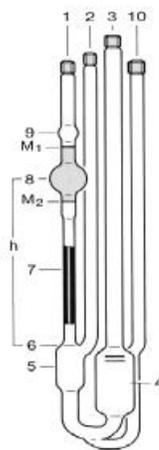


Figure III.1 : Viscosimètre de type Ubbelohde.

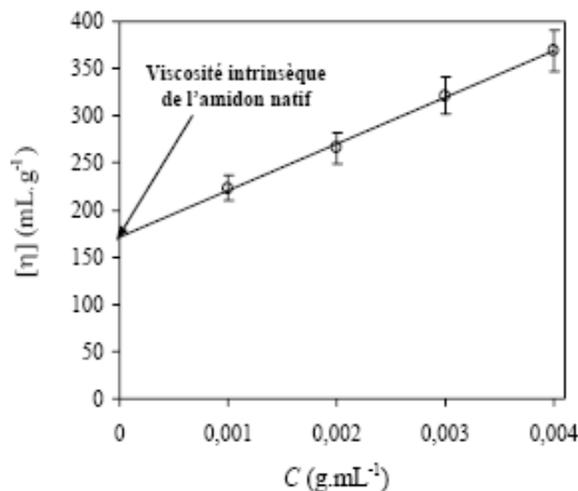


Figure III.2: Calcul de la viscosité intrinsèque [17] .

III. I.6. 2. Préparation des solutions pour étude viscosimétriques

On dissout 0.2 g de citrate d'amidon CRAM118010-a dans 100ml d'une solution de KOH 0.2N. On a laissé sous agitation pendant 48h. Différentes dilutions ont été préparées pour l'étude viscosimétriques.

Le même mode opératoire a été utilisé pour les citrates étudiés

III. 7. Analyse thermogravimétrique

III.7.1. Principe

Généralement, l'analyse thermogravimétrique est une technique de mesure qui consiste en la mesure continue de la perte en poids de l'échantillon tandis à des températures variables et\ou contrôlées. La perte en masse peut être également mesurée en fonction du temps à température constante. L'utilisation de la TGA dans l'application des polymères se résume à l'étude de leurs décompositions et de leurs stabilités.

III.7.2. Facteurs affectant la TGA

L'augmentation de la vitesse de chauffage fait augmenter la température apparente de décomposition, la présence d'un gaz vecteur peut rendre difficile les détails du processus, souvent il est avantageux de fournir un petit flux d'un gaz inerte dans la chambre de combustion. Les

processus de décomposition en analyse thermogravimétrique dépendent de la surface interne de l'échantillon à analyser.

Des particules larges de l'échantillon, ou de fines sections peuvent mener à une mesure inefficace de gradients de température. Le problème de diffusion des substances volatiles peut aussi se produire.

En général, la diminution de la taille de la particule fait diminuer la température au départ et à la fin de la décomposition thermique.

III.7.3. Paramètres Cinétiques

La forme des thermogrammes est fonction de la cinétique de décomposition de la réaction en particulier de son ordre, l'énergie d'activation et le facteur de l'équation d'Arrhénius.

III. 7.4. Applications

La TGA est idéale pour l'étude de la stabilité et de la décomposition sous air ou sous atmosphère inerte, en plus des phénomènes des réactions en phase solide, la détermination de l'humidité, les substances volatiles, l'adsorption et la désorption, les chaleurs latentes d'évaporation ou de sublimation, la dégradation par oxydation, la déshydratation et le phénomène d'hygroscopie, mesure de l'importance de la vulcanisation dans les polymères de condensation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F.H.Verhoff, Citric acid, Miles laboratories, Elkhart, Indiana 46515, United States.
- [2] C. J. Malm, J.W. Mench, D.L Kendall, GD. HiattI, Ind. Eng. Chem., (1951), 4,684-688
- [3] T. Heinze, R .Dicke, A Koschela, A Henning Kull, EA Klour, W Koch, Macromoli Chem. Phys., (2000), 201, 627-631.
- [4] W. Glasser, B.K. McCartney, G. Samaranayake, Biotechnol. Prog. (1994), 10, 214-219.
- [5] C .Gourson, R. Benhaddou, R . Granet, P. Krausz, B. Verneuilr, P.Branla Chauvelon, JF Thibault, L. Saulnier, J. Appl. Polym. Sci., (1999), 74, 3040-3045.
- [6] A .G. Chauvelon, L. Saulnier. A. Buleon, JF. Thibault, C. Gourson, R. Benhaddou, R Granet, P Krausz, J. Appl. Polym. Sci., (1999), 74, 1933-1940.
- [7] B .Tosh, CN Saikia, NN Dass, Carbohydr. Res., (2000), 327, 345-352.
- [8] A.M. Regiani, E. Frollini, G.A. Marson, O.A. El Seoud, Second International Symposium on Natural Polymers and composites, (1998), 235-239.
- [9] C.J. Malm, J.W. Mench, D.L. Kendalle, G.D. Hiatt, Ind. Eng. Chem., (1951), 43, 684-688.
- [10] C .Vaca-Garcia, S. Thiebaud, M.E. Borredon, G. Gozzelino, J. Am. Oil Chem. Soc., (1998), 75, 315-319.
- [11] J. Xie, Ylhsieh, Polym. Mater. Sci. Eng., (2000), 82, 406-407.
- [12] K. El Tahlawy, M. A, Gaffar, Safaa El – Rafie, carbohydrate polymers 63(2006) 385- 392.
- [13] G .Mitchell, A. C. Wijnberg, Starch/Starke, (1997), 49, 485-488.
- [14] H. Kessel, Starch/Starke, (1985), 37, 334-336.
- [15] L.B. Genung, R.C. Mallatt, Ind. Eng. Chem., (1941), 13, 369-374.

[16] G.S. Manning. " Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. I. Colligative properties ", The Journal of Chemical Physics,(1969),51, 924-933

[17] S.L. Young, Torres, J.A., " Xanthan : effect of molecular conformation on surface tension ", Food Hydrocolloids,(1989) , 3, 365-377.