

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de chimie
Filière : chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en chimie
Option : **chimie appliquée**

THEME :

Quelques modifications chimiques de l'amidon
synthèse et caractérisation

Etudiants: **Berfai Bendhiba Badredine**
Bezzekhami Mohammed Amin

Encadrant: Pr. Harrane Amine

Remerciements

Avant tout, nous remercions notre grand Dieu ALLAH le tout puissant qui nous a donné l'envie et la force pour mener à terminer ce travail.

Tout d'abord nos respectueux remerciements à tous les membres de jury qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail.

Nous remercions chaleureusement notre encadreur Pr. M. Harrane Amine d'avoir accepté de nous encadrer, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, et ses remarques pertinentes. Il a toujours su nous faire confiance et nous apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Nous ne manquerons pas de remercier Pr. M. Belouatek directeur du Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) à la Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique (FSEI), qui nous a permis de faire les essais d'infrarouge.

Nous remercions également l'ensemble de personnel du laboratoire pédagogique et laboratoire de recherche SEA2M pour leurs accueils chaleureux et leurs aides.

Sans oublier tous nos Enseignants Et toute la promotion M2 Chimie Appliquée 2018-2019 On Vous remercie tous pour cette incroyable année Et Un grand merci à tous ce qui nous a aidés de près ou de loin

❧ *Dédicace* ❧

Je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant, qui avec son aide, on a pu accomplir notre mémoire.

Je dédie ce mémoire à :

Mon très cher père, que j'espère qu'il va être fier et qu'il va trouver le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

Celle qui m'a transmis la vie, l'amour, le courage, la tendresse, à ma très chère et douce mère. Toutes les lettres, les joies et l'amour ne sauraient trouver les mots qu'il faut.

Mon très cher frère «Mohamed rayane »

Mes adorables sœurs : Romaiassa, Asma et Bochra qui méritent tout le bonheur, la joie et la réussite du monde.

Mon bras droit Mohammed amin pour son entente et sa sympathie durant toutes ces années

Tous mes amis, et à toute la promotion de chimie appliquée 2018-2019

BADRO

❧ *Dédicace* ❧

J'aimerais en premier lieu remercier mon dieu Allah qui nous a donné la volonté et le courage pour la réalisation de notre mémoire.

Je dédie ce mémoire à :

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mon cher frère « Abdelwahid » A tous les moments d'enfance passés avec toi mon frère, en gage de ma profonde estime pour l'aide que tu m'as apporté. Tu m'as soutenu, réconforté et encouragé. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

Mes adorables sœurs : Amina, Karima, Sanaa, Halima Je vous souhaite beaucoup de succès, de prospérité et une vie pleine de joie et de bonheur.

Mon très cher ami « badredine » qui a su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie

Tous mes amis, et à toute la promotion de chimie appliquée 2018-2019

Amine

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, physiques et chimiques par greffage du glycérol, la réticulation de l'hexaméthaphosphate sur l'amidon et l'estérification par l'anhydride acétique. 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 polymères a été étudiée.

Mots clés : Amidon de maïs, glycérol, anhydride acétique, hexaméthaphosphate, greffage, ester, hydrolyse, solubilité.

الخلاصة:

غُيِّرَ الِدراسَة فَع خَصَصَ قابليَة الذب ارن ش لبا م اة ح ا مزي ة وق ا مزي ة متوح سرن ا ل خواص ال و ك ال ية و ف ي ب ز ي ا ية و ال ي ي ط ية عن ط ر ي ق ت ط ي ا ل م غ ل ي س ر و ل ، و ال ب ط ا ل ت م ش ب ل ا ل س ل س ي ا ل ي س و ف ا ت ل م ي ا ل ش ا و ال م ت رة عن ط ر ي ق ا ل ي د ي د ا ل خ ل .

ال م و ا د ا ل م ح ص ل ع ل ي ه ق ت س ت ع ل م ف ي م ج ا ل ا ل و ر قة و ل ل غ ل ي ف و ف ي الص ن ا ع ا ل غ ن ط ية .

ت م ت د ا و سة م ا ل ي ر ا ل ع و ا م ا ل ا ل ج و ي ي ط ل ا خ ت ف ية ن م ل در جة ا ل ح ر ا رة ا ل ي و ق ت ل م ي در جة ا ل ح ل ا ل ل و ل ي م ر ا ت

ل ك ل م ا ن ف م ت ا م ي ق ن ش ا ل ذ رة ل م ا ج ل ي س ر و ل ، ا ل ي د ي د ا ل م ي ، س د ا س ي ن ح و ا ف و س و ف ا ت ، ا ل ت ط ي م س ر ا ت ر ا ل ت ح ل ل ا ل ط ي ، ا ل ذ ب ا ن

Abstract:

The objectives of the present study are to optimize the solubility properties of starch using acid and basic hydrolysis and to optimize the mechanical, physical and chemical properties by grafting glycerol, the crosslinking of hexamphosphate on the starch and esterification with acetic anhydride. The resulting products can be used in the field of paper making, packing industry and food industry. The influence of different experimental parameters such as temperature and time on the degree of substitution of polymers has been studied.

Keywords: Corn starch, glycerol, acetic anhydride, hexaméthaphosphate, grafting, ester, hydrolysis, solubility.

LISTE D'ABREVIATION

ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
ADN	Acide Désoxyribonucléique
PE	Le polyéthylène
DP	Degré de polymérisation
DRX	Diffraction des rayons X
pH	Potentiel d'hydrogène
CEE	La Communauté économique européenne
OSA	L'octénysuccinate amidon
St	Starch (amidon)
DS	Le degré de substitution
OGM	Un organisme génétiquement modifié
IUPAC	L'union internationale de chimie pure et appliquée
SHMP	Hexamétaphosphate de Sodium
SNC	Amidon nano cristallin (Starch nanocrystals)
IR	Le rayonnement infrarouge
FTRI	La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier
SNC(HA)	Amidon nanocristallin par hydrolyse acide
SNC (HB)	Amidon nanocristallin par hydrolyse basique
P%	Pourcentage de Phosphorylation
TG	Le taux de gonflement exprimé en pourcentage massique
DMF	Diméthylformamide

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II : RAPPEL SUR L'AMIDON

Tableau II.1. Modification des amidons alimentaires.....	18
Tableau II.2. Propriétés et applications des amidons physiquement et chimiquement modifiés	28

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

Tableau III.1. Propriétés chimique du glycérol.....	34
Tableau III.2. Propriétés physique du glycérol.....	35
Tableau III.3. Propriétés physiques et chimiques.....	36
Tableau III.4. Propriétés chimique de NaOH	37
Tableau III.5. Propriétés physique de NaOH	37
Tableau III.6. Propriétés chimique de HCl.....	38
Tableau III.7. Propriétés physique de HCl.....	38

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau IV.1. Effet de la température sur l'hydrolyse acide (t=30 minutes).....	47
Tableau IV.2. Effet du temps sur l'hydrolyse acide.....	47
Tableau IV.3. Tests de solubilité dans différents solvants.....	48
Tableau IV.4. Attribution des différentes bandes de vibrations de l'amidon et du SNC(HA)....	51
Tableau IV.5. Effet de la température sur l'hydrolyse basique.....	51
Tableau IV.6. Effet du temps sur l'hydrolyse basique.....	51
Tableau IV.7. Tests de solubilités.....	52
Tableau IV.8. Comparaison entre le SNC (HA) et le SNC (HB).....	54
Tableau IV.9. Attribution des différentes bandes de vibration du SNC(HA) et SNC modifié par l'hexaméthaphosphate SNC(HA)-SHMP 8%	58
Tableau IV.10. Les valeurs de la teneur en phosphore en (%) et le degré de substitution du phosphate.....	59
Tableau IV.11. Pourcentage de l'acétyle et le degré de substitution (DS) d'acétate amidon avec le temps.....	63
Tableau IV.12. Résultat final.....	65

Tableau IV.13. Attribution des différentes bandes de vibration de l'amidon natif et de l'acétate d'amidon.....	66
Tableau IV.14. Test de solubilité de l'amidon et de l'acétate d'amidon dans les solvants organiques.....	66
Tableau IV.15. Effet de la quantité de l'amidon sur la réaction.....	67
Tableau IV.16. Effet du volume du glycérol sur la réaction.....	68
Tableau IV.17. Attribution des différentes bandes de vibration de l'amidon natif et AM12G3..	70
Tableau IV.18. Le gonflement des échantillons à l'eau par effet du volume du glycérol.....	71
Tableau IV.19. Le gonflement des échantillons à l'eau par effet de la quantité de l'amidon.....	71
Tableau IV.20. Le taux de gonflement des échantillons à l'eau en (%) par effet du volume du glycérol.....	71
Tableau IV.21. Le taux de gonflement des échantillons à l'eau en (%) par effet de la quantité de l'amidon.....	72

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1. Schéma d'une macromolécule.....	7
Figure I.2. Schéma d'une macromolécule ramifiée en réseau ou réticulée.....	7

CHAPITRE II : RAPPEL SUR L'AMIDON

Figure II.1. Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$).....	10
Figure II.2. Structure et ultra structure d'un grain d'amidon classique.....	12
Figure II.3. Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon.....	13
Figure II.4. Structure chimique du D-glucopyranose.....	14
Figure II.5. Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose.....	14
Figure II.6. Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine.....	15
Figure II.7. Secteur d'application de l'amidon (exprimé en % par rapport à la réserve totale d'amidon).....	27
Figure II.8. Représentation schématique de la réticulation.....	19
Figure II.9. Réactions de réticulation.....	20
Figure II.10. Réactions de stabilisation des amidons par estérification.....	22
Figure II.11. Réaction de synthèse d'un amidon OSA.....	23
Figure II.12. Mécanisme de l'hydrolyse acide de l'amidon : cas de la liaison $\alpha : (1 \rightarrow 4)$	24
Figure II.13. Digestion de l'amidon par l'amylase.....	26

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

Figure III.1. Formule semi développée de l'hexaméthaphosphate.....	35
Figure III.2. Formule semi développée de l'anhydride acétique.....	36
Figure III.3. Exemples de valeurs des vibrations de valence (C=O ou C-O) de carbonyles, carboxyles et dérivés divers.....	41
Figure III.4. Spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTRI) SHIMADZU.....	42
Figure III.5. pH-mètre OHAUS.....	42

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure IV.1. La précipitation du SNC dans l'éthanol.....	48
Figure IV.2. L'amidon nanocristallin SNC (HA).....	48
Figure IV.3. Mécanisme d'hydrolyse acide de l'amidon.....	49
Figure IV.4. Dispersion du contrôle de SNC dans un mélange d'eau / dichlorométhane pendant 2 min (a) et 15 min (b).....	49
Figure IV.5. Résultat du FTIR de nanocristaux d'amidon SNC(HA) et d'amidon natif.....	50
Figure IV.6. Précipitation du SNC (HA) dans l'éthanol.....	52
Figure IV.7. L'amidon nanocristallin SNC (HB).....	52
Figure IV.8. Représentation schématique de la réaction d'alcalinisation entre l'amidon et l'hydroxyde de sodium.....	53
Figure IV.9. Résultat FTIR de nanocristaux d'amidon SNC (HB) et d'amidon natif.....	53
Figure IV.10. Résultat FTIR de nanocristaux d'amidon SNC (HB) et de SNC (HA).....	55
Figure IV.11. La précipitation du produit (a) et SNC modifié par l'hexaméthaphosphate SNC(HA)-SHMP 8% (b).....	56
Figure IV.12. Représentation schématique de la réaction de réticulation entre l'amidon nano cristallin (SNC) et l'hexaméthaphosphate de sodium (SHMP 8%).....	56
Figure IV.13. Résultat FTIR de nanocristaux d'amidon SNC(HA) et de SNC modifié par l'hexaméthaphosphate SNC(HA)-SHMP 8%.....	57
Figure IV.14. L'influence de SHMP en pourcentage sur le degré de substitution de phosphate.....	59
Figure IV.15. La dispersion dans l'eau : SNC non modifié (A), SNC réticulé avec SHMP 8% (B), SNC non modifiée ; 0,5 h plus tard (C) et SNC réticulée avec SHMP, 72 h plus tard (D).....	59
Figure IV.16. Réaction mise en jeu dans la synthèse de l'acétate amidon.....	60
Figure IV.17. Acétate d'amidon.....	60
Figure IV.18. Dosage pH-métrique de solution blanc (amidon).....	62
Figure IV.19. Dosage pH-métrique de solution acétate amidon de durée 0.5h d'hydrolyse.....	62
Figure IV.20. Dosage pH-métrique de solution acétate amidon de durée 1h d'hydrolyse.....	63
Figure IV.21. Dosage pH-métrique de solution acétate amidon de durée 3h d'hydrolyse.....	63
Figure IV.22. Effet du temps de réaction hydrolyse sur degré de substitution DS.....	64
Figure IV.23. Dosage pH-métrique de solution blanc (amidon) d'hydrolyse.....	64
Figure IV.24. Dosage pH-métrique de solution acétate amidon d'hydrolyse.....	65

Figure IV.25. Résultat FTIR d'amidon pur et de l'acétate d'amidon.....	65
Figure IV.26. Test de solubilité de l'amidon.....	67
Figure IV.27. Test de solubilité de l'acétate d'amidon.....	67
Figure IV.28. AM3G6.....	67
Figure IV.29. AM6G6.....	67
Figure IV.30. AM12G6.....	67
Figure IV.31. AM12G3.....	68
Figure IV.32. AM12G6.....	68
Figure IV.33. AM12G12.....	68
Figure IV.34. Glycérol.....	68
Figure IV.35. Amidon.....	68
Figure IV.36. Résultat FTIR d'amidon pur et de AM12G3.....	70
Figure IV.37. Test de gonflement des échantillons.....	72
Figure IV.38. Variation du taux de gonflement (TG%) des différents échantillons (effet du volume de glycérol) à T=25°C en fonction de temps.....	72
Figure IV.39. Variation du taux de gonflement (TG%) des différents échantillons (effet de la quantité d'amidon) à T=25°C en fonction de temps.....	73
Figure IV.40. Pourcentage du gonflement (%) des échantillons d'amidon réticulé avec différents volume de glycérol.....	74
Figure IV.41. Pourcentage du gonflement (%) des échantillons d'amidon réticulé avec différents masses d'amidon.....	74

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références bibliographiques.....	4
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. RAPPELS SUR LES POLYMERES.....	5
II. ARCHITECTURE D'UNE MACROMOLECULE.....	6
Références bibliographiques.....	8
CHAPITRE II : RAPPEL SUR L'AMIDON	
I. RAPPELS SUR LES POLYSACCHARIDES.....	9
II. L'amidon natif et ses propriétés.....	10
II.1. Généralités sur l'amidon.....	10
II.2. Présentation physique de l'amidon.....	11
II.3. Structure chimique de l'amidon.....	13
II.4. Amylose.....	15
II.5. Amylopectine.....	16
III. LES AMIDONS MODIFIEES.....	16
III.1. Technologies de modification des amidons.....	17
III.1.1. Modifications chimiques.....	17
1.1.1.1. Modification par réticulation et ses effets.....	19
1.1.1.2. Modification par substitution des fonctions hydroxyyles.....	21
1.1.1.3. Modifications hydrophobes.....	22
1.1.1.4. Modification par fluidification et ses effets.....	23
III.1.2. Action de la chaleur et traitement acide.....	24
III.1.3. Traitement enzymatique.....	25
IV. Secteur d'application de l'amidon.....	26
V. CONCLUSION.....	29
Références bibliographiques.....	30

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

I. PRODUITS ET MATERIAUX UTILISES.....	33
II. MODES OPERATOIRES.....	39
II.1. Hydrolyse acide.....	39
II.2. Hydrolyse basique.....	39
II.3. réticulation de l'amidon nano cristallin par l'héxaméthaphosphate.....	39
II.4. Estérification par l'anhydride acétique.....	39
II.5. Greffage du glycérol sur l'amidon.....	40
III. METHODES DE CARACTERISATION.....	41
III.1. La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier.....	42
III.2. Potentiomètre.....	42
Références bibliographiques.....	44

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. MODIFICATION DE L'AMIDON.....	47
I.1. Modification par hydrolyse.....	47
I.1. 1 Modification par hydrolyse acide.....	47
I.1. 2 Modification par hydrolyse basique.....	51
I.2. Modification par greffage.....	56
I.2.1 Réticulation de l'hexaméthaphosphate de sodium sur les nano cristaux d'amidon.....	56
I.2.2. Estérification par l'anhydride acétique.....	60
I.2.3. Greffage du glycérol sur l'amidon.....	67
Références bibliographiques.....	75
CONCLUSION GENERALE.....	78

Introduction Générale

Introduction générale

La chimie des composés macromoléculaires est une partie de la chimie appliquée, c'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 biopolymères 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 :

Introduction générale

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-glucopyranose 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

Introduction générale

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*, vol 33, p.1964, (2000).
- [2] H. Yavuz, C. Baba, K. Tuzlakoglu et E. Piskin ,*Polym. Degrad. Stab*, vol 75, p. 431 (2002).
- [3] S. Ponsart, J. Coudane et M. Vert M, *Bio-macromolecules*, vol 11, 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 Bio technological 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*, vol 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, la 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 1 nm) 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 thermodurcissables [1].

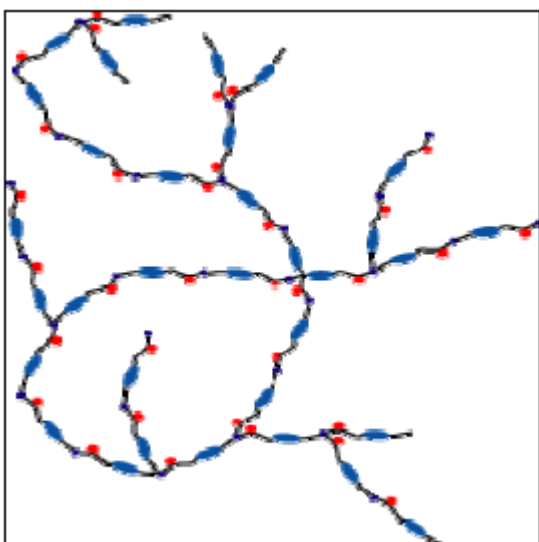


Figure I.1. Schéma d'une macromolécule

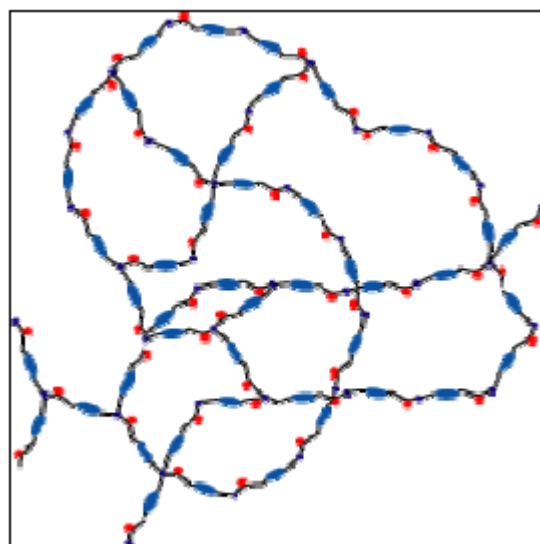


Figure I.2. Schéma d'une macromolécule ramifiée en réseau ou réticulée

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).

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. L'amidon natif et ses propriétés

II.1. Généralités sur l'amidon

L'amidon est le principal polysaccharide de réserve des végétaux supérieurs. L'amidon est biosynthétisé sous forme de grains dont la taille, la forme et la structure cristalline dépendent de son origine botanique (figure II.1) [1].

Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30% à 70%), les tubercules (60% à 90%) et les légumineuses (25% à 50%) 50% de l'amidon produit industriellement sont destinés à l'alimentation humaine. C'est un nutriment abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire. Sous forme hydrolysée, l'amidon est utilisé comme matière sucrante, liante ; il fait partie des additifs alimentaires [2].

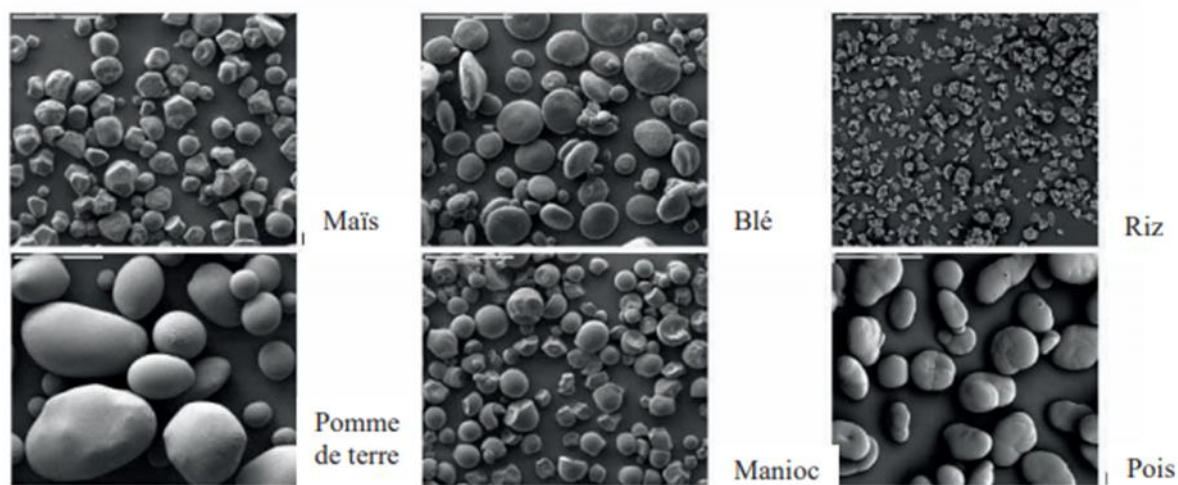


Figure II.1. Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$) [3]

Les amidons natifs correspondent au produit brut, extrait sans modification de structure moléculaire. Les principaux inconvénients des amidons natifs lors de leur utilisation en alimentation sont les suivants :

- Formation d'un gel le plus souvent opaque.
- Mauvaise résistance aux traitements thermiques élevés, aux cisaillements (cutterage), au stockage
- Prolongé à froid et surtout à la congélation.

- Mauvaise résistance à l'acidité, à un pH inférieur à 5.
- La température de gélatinisation diminue en même temps que la viscosité, entraînant une baisse du pouvoir liant et stabilisant.
- Ils nécessitent une cuisson [4].

L'emploi des amidons natifs est réservé à des sauces soumises à des cuissons et à des traitements technologiques modérés et consommées rapidement après leur préparation.

Les amidons natifs les plus utilisés sont la fécule de pomme de terre et l'amidon de maïs. La fécule de pomme de terre a une saveur plus marquée, de très bonnes qualités liantes, mais elle est fragile [5].

II.2. Présentation physique de l'amidon

L'amidon, après extraction à partir des organes de réserve des végétaux supérieurs et purification se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. Cette poudre est constituée d'entités microscopiques de 2 à 100 μm de diamètre selon l'origine botanique, nommées grains d'amidon. Les grains d'amidon ont une structure sphéroïdique avec une orientation moyenne radiale de leurs deux constituants macromoléculaires majeurs : l'amylose et l'amylopectine. Cette structure des grains d'amidon est faite de couches concentriques alternativement claires et sombres entourant un centre plus foncé appelé « hile » qui est le centre initial de croissance du grain (Figure II.2 et Figure II.3). Ces stries correspondent à une succession de zones dites « amorphes », peu résistantes à l'hydrolyse, et de zones présentant une structure semi-cristalline comportant une alternance de lamelles cristallines.

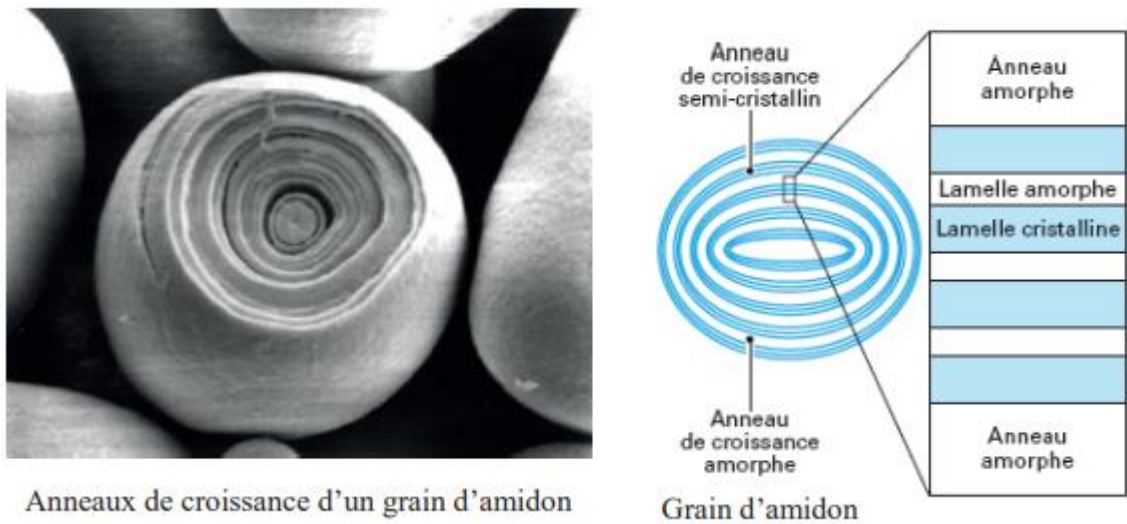
Ces lamelles cristallines sont composées des chaînes courtes (Shot) S de Degré de Polymérisation (DP) d'environ 15, de l'amylopectine et de lamelles amorphes composées en majorité des points de jonction des molécules d'amylopectine et éventuellement d'amylose [6].

L'empilement des lamelles cristallines et amorphes forme des ensembles appelés blocklet d'une taille comprise entre 300 et 500 nm qui s'assembleraient pour constituer les couches cristallines (Figure II.2) [7]. La grosseur, la forme et la structure des graines varient selon la plante d'où provient l'amidon [8].

En lumière polarisée, les granules d'amidon ont la forme d'une croix noire dite « croix de Malte ». Ce phénomène de biréfringence positive vient confirmer l'organisation semi-cristalline de ces granules. Les zones amorphes pourraient contenir des ensembles cristallins composés d'amylopectine de structure identique mais de taille réduite, de 50 à 70 nm [9]. Ces ensembles

dispersés dans l'amylose constitueraient avec les complexes amylose lipides les parties dites « amorphes » du granule. Le développement limité des blocklets pourrait être lié à la présence de l'amylose [7].

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin [11].



Anneaux de croissance d'un grain d'amidon

Figure II.2. Structure et ultra structure d'un grain d'amidon classique [8]

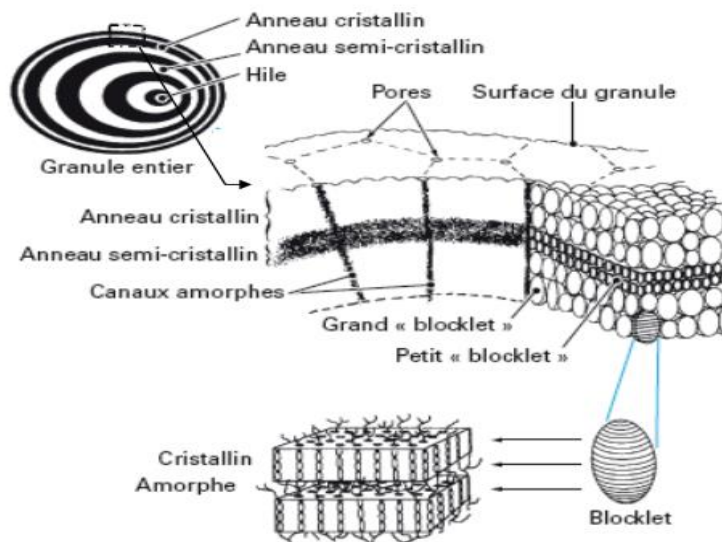


Figure II.3. Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon [13]

II.3. Structure chimique de l'amidon

L'amidon est à 98-99% essentiellement un homopolymère de D-glucose dans sa conformation chaise la plus stable (4C1), les groupements hydroxyles C2, C3, C4 et C6 étant en position équatoriale (Figure II.4). Les unités monomériques de D-glucose sont liées majoritairement par des liaisons de types α : (1 \rightarrow 4) (95-96%) et dans une moindre mesure par des liaisons de types α : (1 \rightarrow 6) (4-5%). Chaque molécule possède en son extrémité C1 une fonction pseudo aldéhydrique réductrice. La fraction glucidique est un mélange de deux polymères aux structures primaires très différentes : l'amylose, molécule essentiellement linéaire (Figure II.5) et l'amylopectine, molécule ramifiée (Figure II.6).

La teneur en amylose des amidons de diverses origines botaniques est généralement comprise entre 17 et 35%, bien que de grandes variations au sein d'une même variété soient possibles. L'amidon granulaire purifié contient également un certain nombre de constituants mineurs (protéines, lipides, minéraux) dont les teneurs sont fonction de l'origine botanique et de l'histoire technologique (séparation, séchage) de l'amidon. Ces constituants, bien que présents en faibles quantités (<1% MS), sont susceptibles de modifier le comportement général de l'amidon sans toutefois en changer les bases physico-chimiques. Deux types d'amidon sont alors identifiés. Les amidons dits "cireux" (waxy), sont principalement constitués d'amylopectine et de seulement 0% à 8% d'amylose. Les amidons "standards" en contiennent environ 75% [14].

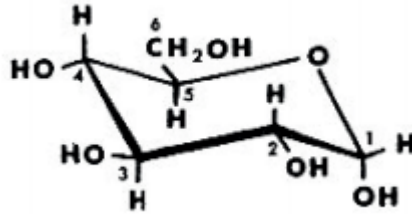


Figure II.4. Structure chimique du D-glucopyranose [9]

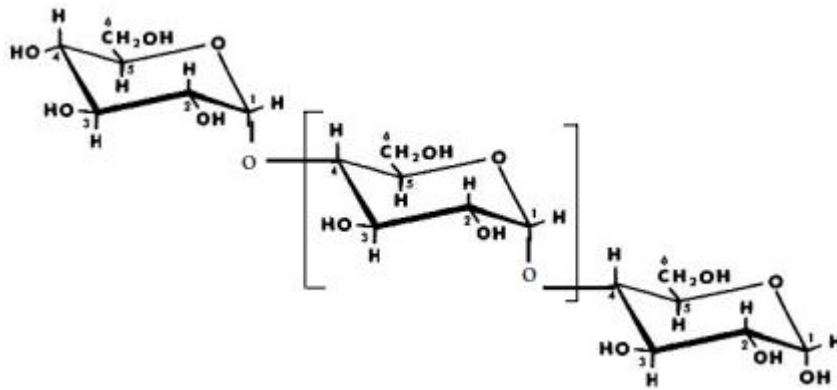


Figure II.5. Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose [9]

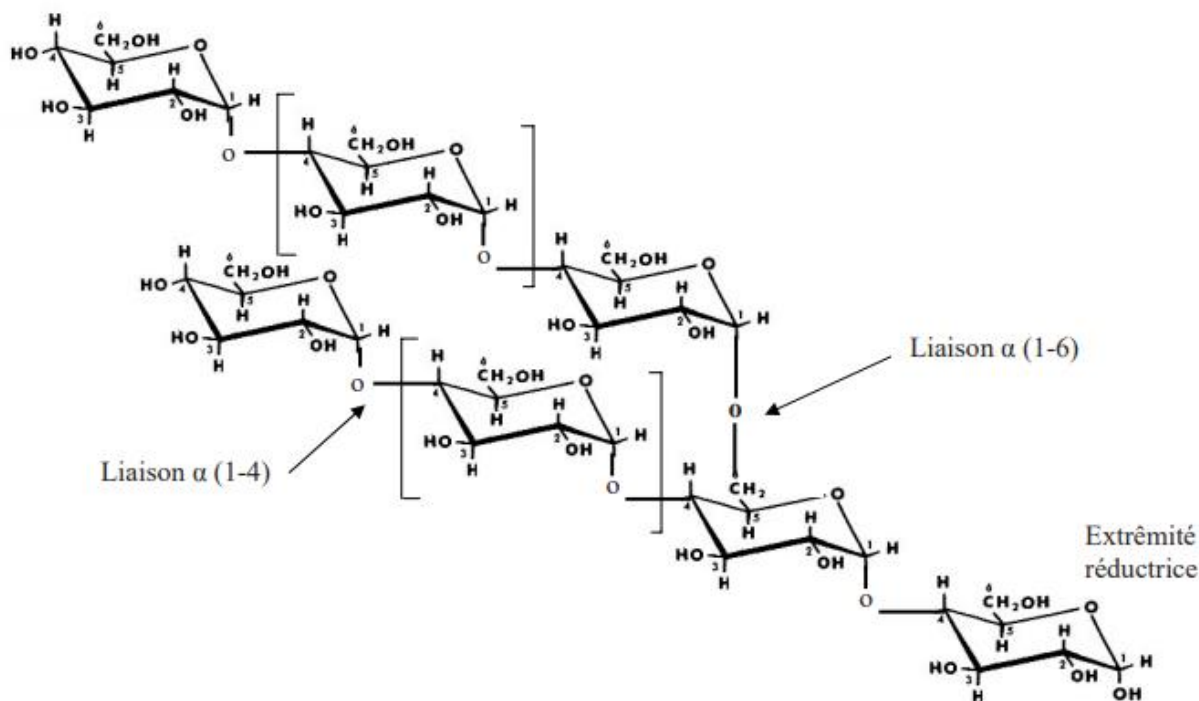


Figure II.6. Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine [9]

II.4. Amylose

L'amylose est un polymère essentiellement constitué d'unités de D-glucose liées par des liaisons de types α : (1 \rightarrow 4). Les variations dans la morphologie des cristaux de l'amylose dépendent non seulement de l'origine botanique mais aussi des conditions d'extraction.

L'amylose natif contient en moyenne 500 à 6000 unités glucosyl en plusieurs chaînes (1 à 20) et d'un degré de polymérisation (DP) moyen de 500 [16]. Son poids moléculaire varie entre 200 000 et 800 000 Daltons. Il est responsable de plusieurs propriétés de l'amidon, notamment la synérèse et la rétrogradation.

Du fait de son caractère essentiellement linéaire, l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées).

Cette complexation est fondée sur une conformation hélicoïdale (6 glucoses/tour) dans laquelle tous groupements hydrophiles (OH) de la chaîne sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes (H, CH₂OH) vers l'intérieur. Il en résulte une cavité hydrophobe ($\varnothing \approx 4,5\text{\AA}$) pouvant être occupée par de nombreux composés tels que l'iode moléculaire, certains alcools, les lipides et les agents tensioactifs.

La complexation de l'amylose avec l'iode est à la base de sa caractérisation analytique [17]. L'amylose est caractérisé par une capacité de fixation à l'iode de l'ordre de 20 mg pour 100 mg d'amylose et d'un maximum d'absorption compris entre 620 et 640 nm [9].

II.5. Amylopectine

L'amylopectine est le principal constituant glucidique de l'amidon (70-80%). Il s'agit d'une molécule ramifiée où les unités de D- glucose sont principalement liées par des liaisons de types α : (1→4) et quelques liaisons de types α : (1→6) (Figure II.6). L'amylopectine est caractérisé par des masses moléculaires très élevées (107 à 108 Daltons) qui dépendent de l'origine botanique, du cultivar et des conditions physiologiques lors de la synthèse. Une distribution trimodale, au minimum, des chaînes constitutives d'amylopectine a été mise en évidence avec : des chaînes courtes (S, short) de DP moyen 15-20 ; des chaînes longues (L, long) de DP moyen 40-45 ; des chaînes de DP moyens supérieurs à 60.

Les différences structurales dues à l'origine botanique portent essentiellement sur le rapport chaînes L / chaînes S qui est de l'ordre de 5, pour les amylopectines des tubercules, et de 8 à 10 pour les amylopectines des céréales [10].

III. Les amidons modifiés

Les amidons modifiés sont des produits obtenus au moyen d'un ou de plusieurs traitements, physiques et/ou chimiques d'amidons alimentaires. Ils peuvent avoir subi un traitement physique ou enzymatique, et avoir été blanchis ou fluidifiés par traitements acide ou alcalin. Les amidons modifiés sont issus des traitements de réticulation (création de nouveaux ponts entre les chaînes par des réactions d'estérification ou d'éthérisation) ou de greffage (substitution des hydrogènes, des groupes hydroxyles par un radical chimique). Les amidons modifiés offrent une meilleure résistance aux températures élevées (appertisation), aux milieux acides (pH<5), aux traitements mécaniques (cisaillement) et au stockage à l'état congelé que les amidons natifs [19].

III.1. Technologies de modification des amidons

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

III.1.1. Modifications chimiques

Les modifications chimiques de l'amidon sont développées pour corriger les défauts des amidons natifs, c'est-à-dire pour les adapter aux besoins des industriels de l'alimentation via les exigences des consommateurs [20]. Le tableau 2 donne quelques modifications autorisées des amidons alimentaires. Deux principaux types de réactions peuvent être distingués. Il s'agit des réactions qui modifient :

- la masse moléculaire du polymère : réactions de dégradation et réactions de réticulation.
- les propriétés (sans modification majeure de leur masse moléculaire) : réactions de stabilisation et réactions de fonctionnalisation.

Pour un même amidon, plusieurs modifications peuvent être réalisées.

Les combinaisons de traitements autorisées conduisent à l'obtention des amidons suivants avec leur codification CEE :

- amidon oxydé acétylé : E 1451
- phosphate de diamidon phosphaté : E 1413
- phosphate de diamidon acétylé : E 1414
- phosphate de diamidonhydroxypropylé : E 1442
- adipate de diamidon acétylé : E 1422

Tableau II.1. Modification des amidons alimentaires [19]

Nature de la modification	Modifications chimiques	Effets de la modification	Réglementation en Europe	Principales propriétés
Réduction du degré de polymérisation par hydrolyse	- Fluidification par acide - pyrolyse -dextrinification hydrolyse - polymérisation - oxydation	Réduction de la masse moléculaire	Amidon modifiée Amidon oxydé E 1404	Viscosité réduite
Introduction de liaisons inter- et intramoléculaires (diestérification)	- Réticulation phosphate - Réticulation adipate	Augmentation de la masse moléculaire	Phosphate de diamidon E 1412 Adipate de diamidon	Résistance à la température, à l'acidité, aux cisaillements
Greffage de groupements chimique à la place des fonctions hydroxyles	- Stabilisation acétate (ester) - Stabilisation phosphate (ester) - Stabilisation hydroxypropyl (éther)	Stabilisation	Amidon Acétylé E 1420 Amidon phosphaté E 1410 Amidon hydroxypropylé	Peu ou pas de rétrogradation
Greffage de groupements hydrophobes	/	Fonctionnalisation	Octényl succinate amidon (OSA)	Emulsifiant

Aux traitements chimiques peuvent être associés des traitements physiques qui, n'étant pas considérés comme modification, ne donneront pas lieu à des déclarations particulières. Des traitements légers d'oxydation dits traitements de blanchiment sont utilisés pour améliorer la couleur (action sur les pigments), le goût et la qualité bactériologique des amidons. Ces traitements sont repris par la législation (sur les traces d'oxydants résiduels), mais ces amidons ne sont pas considérés comme modifiés. Ce type de traitement a également un effet « réticulant » des amidons et améliore donc leur résistance aux traitements industriels (cuisson, cisaillement...) [19].

III.1.1.1. Modification par réticulation et ses effets

La réticulation consiste à créer des pontages inter ou intramoléculaires dans les granules d'amidon (Figure II.8).

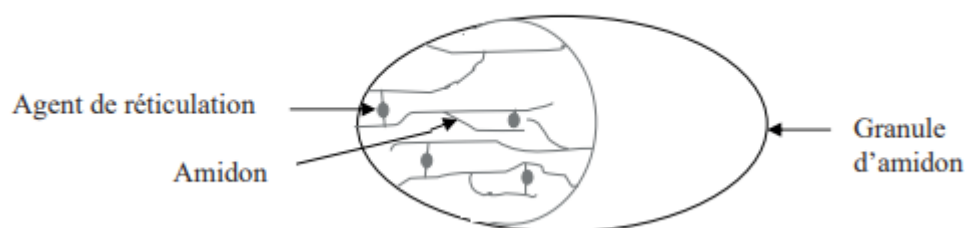
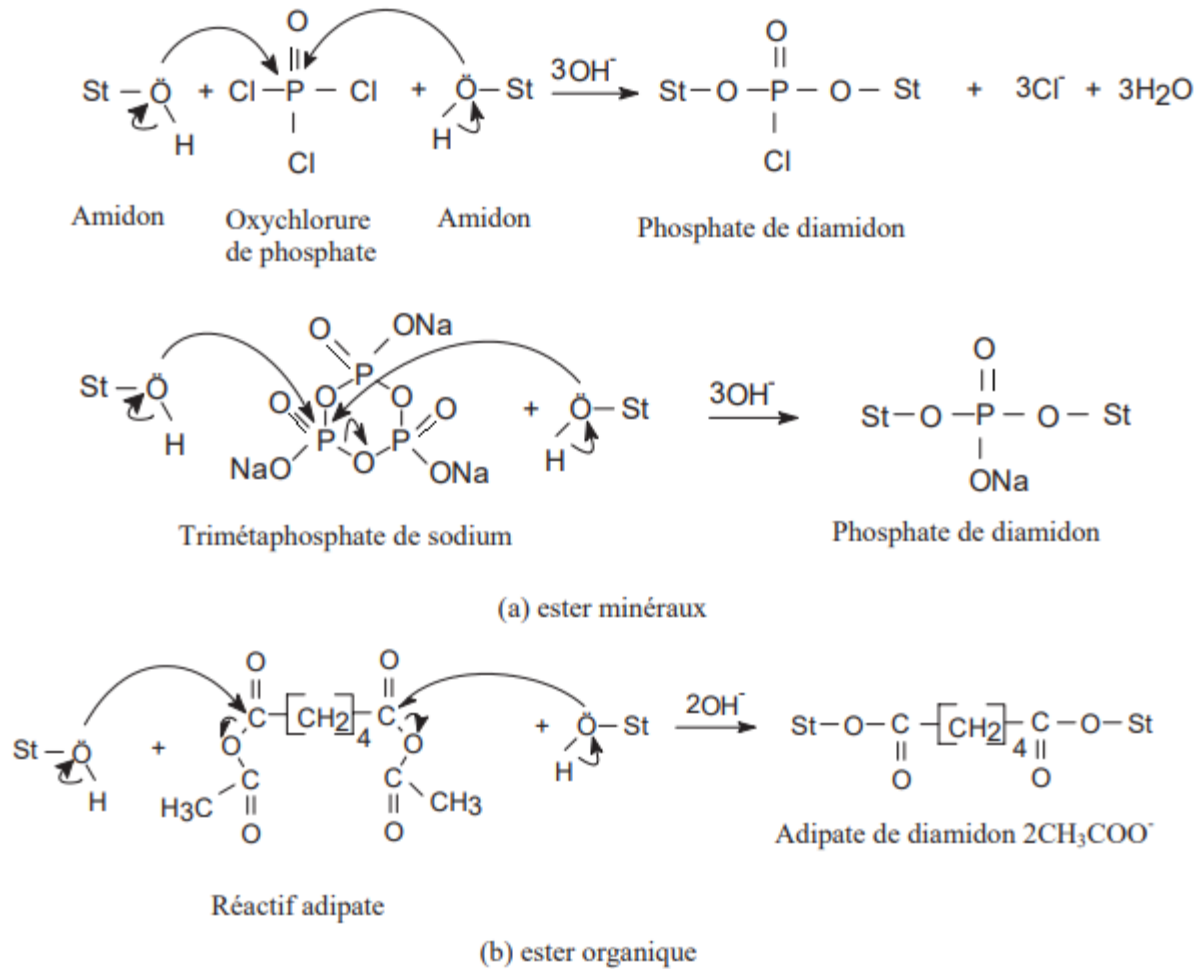


Figure II.8. Représentation schématique de la réticulation [15]

Elle est réalisée par ajout des agents de réticulation à la suspension d'amidon maintenue à une température inférieure à celle de la gélatinisation (Figure II.9). Au cours de la réaction de réticulation, les agents de réticulation forment au niveau des molécules d'amylose et d'amylopectine des ponts inter et extra moléculaire. L'évolution de la réaction est contrôlée par la mesure de la viscosité à la cuisson. Lorsque l'opération est terminée, l'amidon est essoré et lavé pour éliminer les traces de réactifs avant séchage. Le taux d'agents réticulant, c'est-à-dire le nombre de pontages inter- ou intramoléculaires dans le granule d'amidon est ajusté suivant la résistance qui doit être conférée à l'amidon. Ce nombre varie d'environ 1 pontage pour 3000 unités de glucose pour un amidon faiblement réticulé à 1 pontage pour 300 unités glucose pour un amidon fortement réticulé. La localisation et la distribution de ces pontages sont mal connues.

Ces modifications intéresseraient essentiellement la fraction amylopectine sur la partie périphérique des granules [6].

Un faible niveau de réticulation induit des modifications importantes du comportement de l'amidon à la cuisson. La mise en évidence analytique de ces pontages est difficile, aussi le niveau de réticulation est souvent caractérisé par une méthode indirecte comme la mesure de viscosité lors d'une cuisson dans l'eau en milieu acide [21].



St = Starch (amidon)

Figure II.9. Réactions de réticulation [21]

La réticulation a des effets sur le gonflement de l'amidon lors d'un traitement hydrothermique. Ce gonflement intervient à une température proche de la température de gélatinisation de l'amidon natif de référence. Les pontages chimiques apportent une intégrité suffisante pour maintenir le granule à l'état gonflé. Le volume de gonflement détermine la viscosité qui diminue avec l'augmentation de la réticulation [19].

Contrairement aux amidons natifs, les amidons réticulés gardent l'état gonflés et pour des amidons ayant un taux de réticulation élevé, leur propriété (gonflement) est maintenue même lorsque :

- la température de cuisson croît.
- les cisaillements mécaniques augmentent.

- le pH du milieu diminue jusqu'à la rupture des pontages chimiques [19].

III.1.1.2. Modification par substitution des fonctions hydroxyles

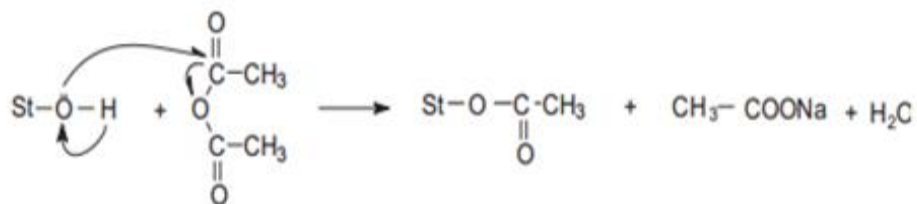
Les substitutions sont réalisées au niveau des groupements hydroxyles libres par l'intermédiaire de liaisons :

- esters pour les succinates (additif codifié CEE : E 1450), les acétates (E 1420) et les monophosphates (E 1410) d'amidons.
- éthers pour les amidons hydroxypropylés (E 1440).

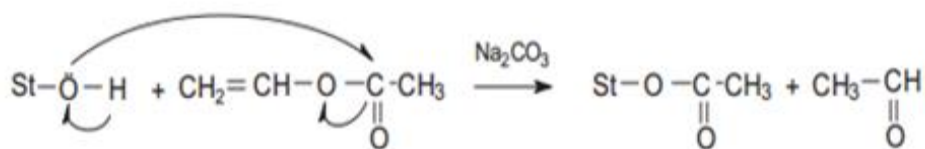
Si le degré de substitution (DS) maximal est de 3 (1 fonction alcool primaire et 2 fonctions alcool secondaire substituables par unité glucose), les amidons habituellement employés en alimentation présentent des DS compris entre 0,01 et 0,2. Ces modifications permettent de limiter la rétrogradation (stabilisation), de réduire la température de gélatinisation de l'amidon ou d'introduire de nouvelles propriétés c'est le cas de l'octénylsuccinate amidon (OSA) [21].

Le greffage de groupements acétate ou hydroxypropyle (Figure II.10) (ou phosphate, peu usité) sur les molécules d'amidon augmente les phénomènes de répulsions inter-chaînes. Ceci a pour conséquence d'éviter les réassociations de ces molécules après cuisson, c'est-à-dire de minimiser ou supprimer tous les phénomènes liés à la rétrogradation. Il s'agit entre autres de :

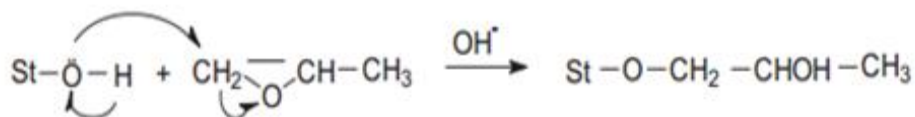
- l'augmentation de la viscosité et de l'opacification au refroidissement.
- la gélification.
- la synérèse.



(a) Estérification par l'anhydride acétique



(b) Estérification par l'acétate de vinyle

**Figure II.10.** Réactions de stabilisation des amidons par estérification [21].

Les différentes réactions d'estérification se font par substitution au niveau des groupements hydroxyles libres des amidons. L'estérification par l'anhydride acétique et l'acétate de vinyle permet d'obtenir l'amidon acétylé, tandis qu'avec l'oxyde de propylène, l'amidon hydroxypropylé est produit.

III.1. 1.3. Modifications hydrophobes

La substitution de l'amidon, molécule hydrophile, par des groupements octényl succinique hydrophobes conduit à la fabrication des molécules (OSA : octénylesuccinate amidon) présentant les deux fonctions opposées capables de développer des capacités émulsifiantes (Figure II.11)

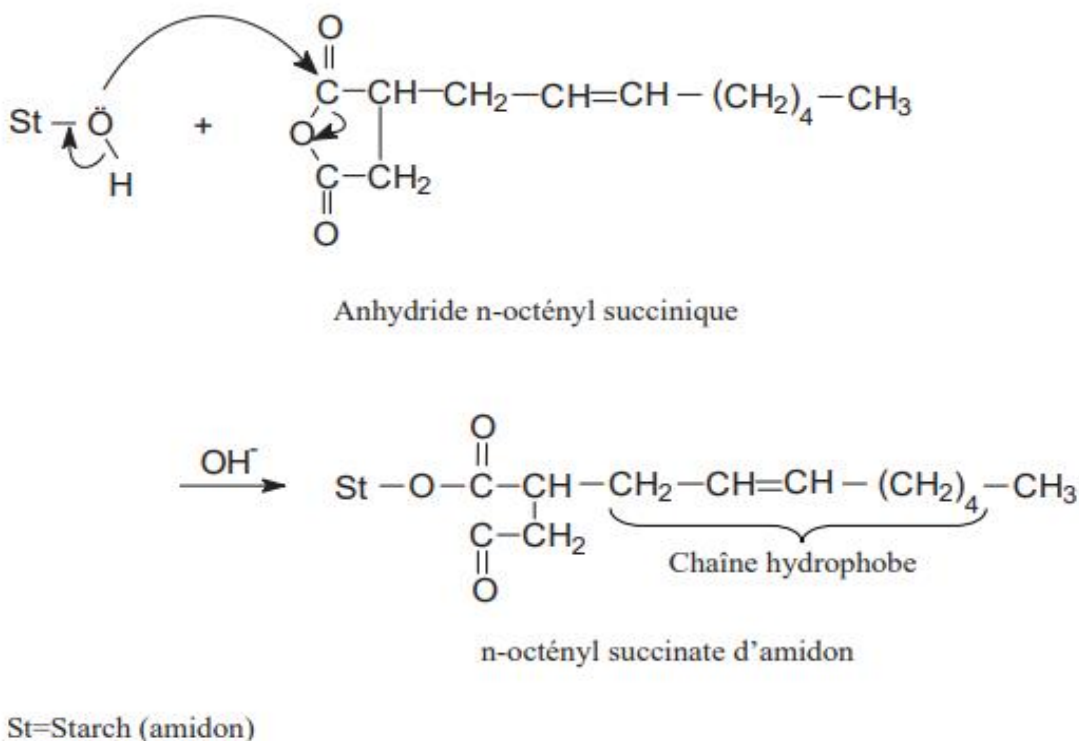


Figure II.11. Réaction de synthèse d'un amidon OSA [21]

En présence des groupements hydroxyles (OH^-), l'amidon réagit avec l'anhydride noctényl succinique pour donner le n-octénylsuccinate d'amidon.

III.1.1.4. Modification par fluidification et ses effets

La fluidification vise à traiter l'amidon par voie chimique et/ou physique afin de provoquer une hydrolyse plus ou moins importante des polymères. La viscosité à chaud des empois sera réduite selon l'intensité du traitement. Ces traitements ont pour effet d'affaiblir la structure granulaire jusqu'à rendre les grains solubles dans l'eau froide pour les traitements les plus poussés [24].

Différentes méthodes permettent d'obtenir ces amidons fluidifiés. Il s'agit entre autres de l'hydrolyse acide ou fluidification (Figure II.12), de l'oxydation, de la dextrinification et de l'hydrolyse enzymatique ménagée [19].

Ces amidons fluidifiés se comportent comme des polymères très solubles susceptibles d'être utilisés à forte concentration sans induire des viscosités élevées. Ils trouvent leurs utilisations

comme agents de texture des gommages de confiserie, comme support d'atomisation ou comme agents nutritifs dans les préparations liquides [23].

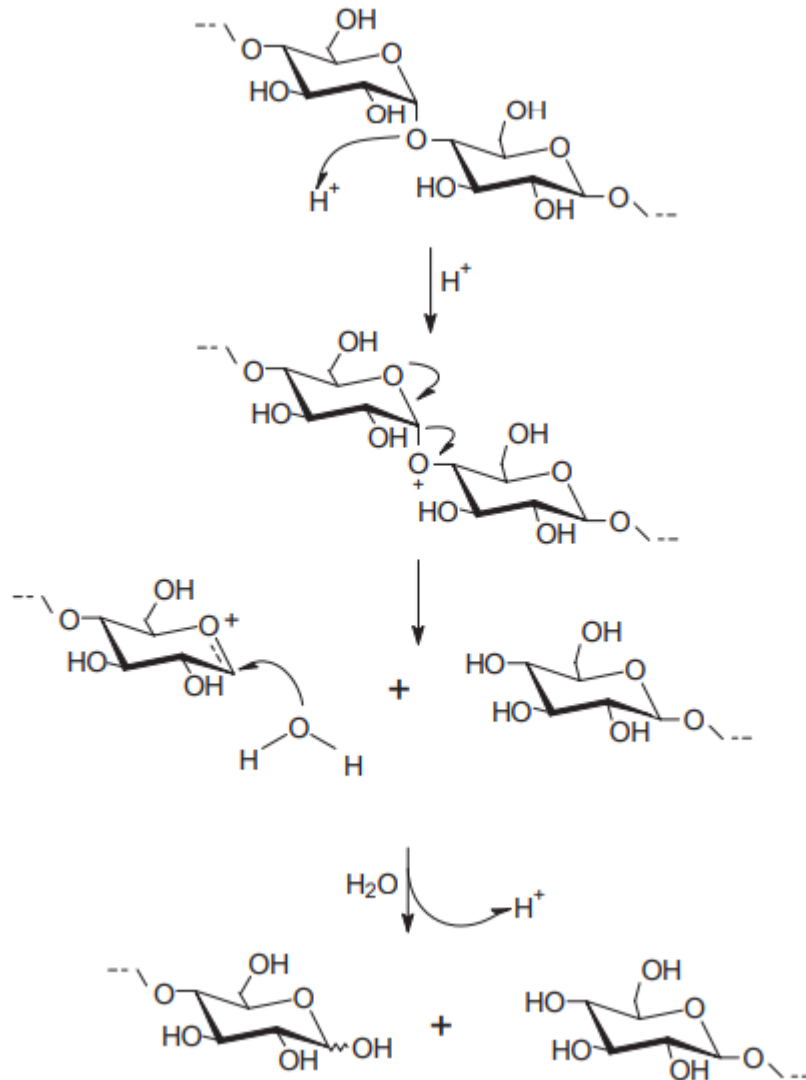


Figure II.12. Mécanisme de l'hydrolyse acide de l'amidon : cas de la liaison α : (1 \rightarrow 4) [25]

III.1.2. 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 liquéfiant 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.1.3. 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 : hydrolysesaccharifiante, son action est stoppée au niveau des ramifications (1-6) de l'amylopectine.
- L'amylo 1-4 glucuronidase : utilisé dans la fabrication du dextrose [26] : elle libère du glucose (dextrose) par rupture des liaisons (1-4).

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 [27].

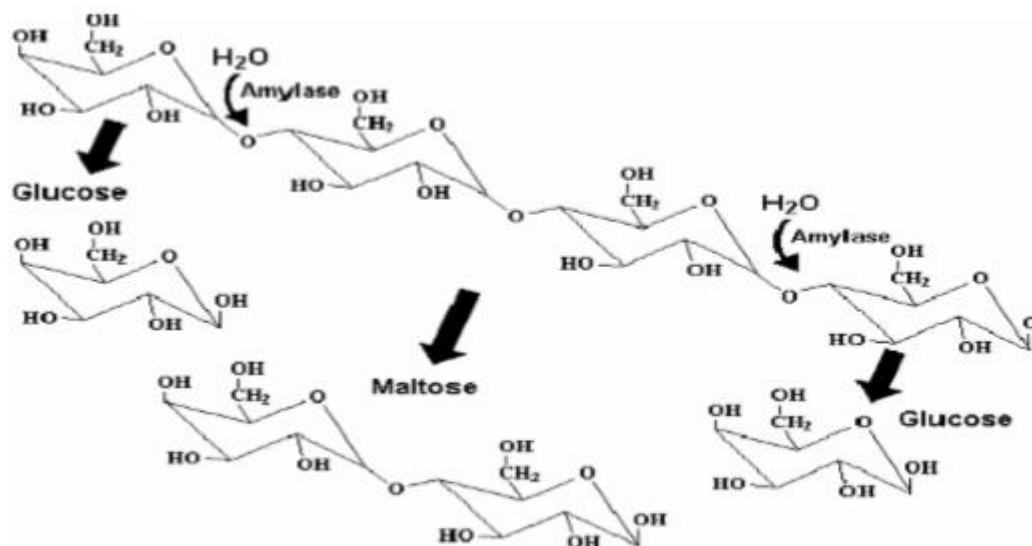


Figure II.13. Digestion de l'amidon par l'amylase

IV. Secteur d'application de l'amidon

L'amidon est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui se trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant et matières sucrantes. Les diverses caractéristiques de l'amidon lui confèrent de nombreuses applications, plus au moins développées dans ces dernières années, dans les secteurs suivants : adhésifs et colles (fabrication des cartons ondulés, ...), textiles (préparation des chaînes de tissage et d'impression des tissus), industrie chimique (substrat de fermentation, liant...), et quelques applications pharmaceutiques et cosmétiques, et il est devenu une matière première intéressante pour la production de matières plastiques renouvelables et biodégradables [28].

Aujourd'hui, les principales utilisations de l'amidon n'ont pas beaucoup changé, avec près de 60% utilisé pour la nourriture et 40% pour les applications industrielles (comme décrit dans la figure II.7).

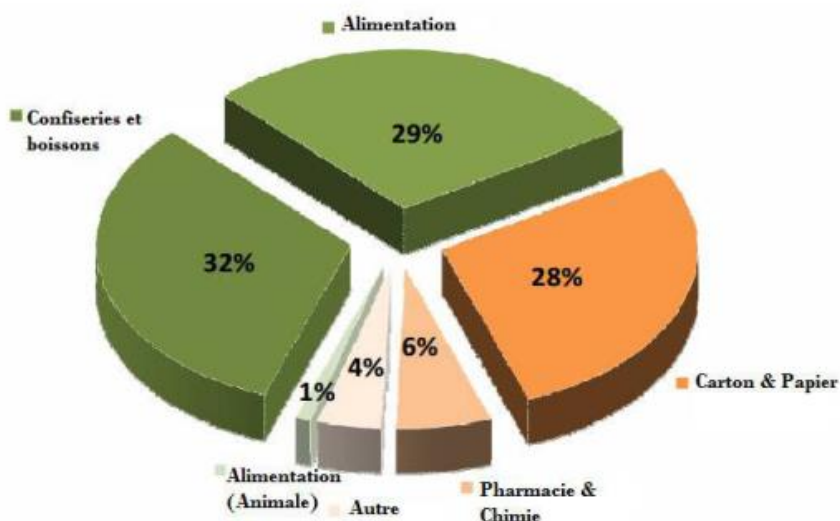


Figure II.7. Secteur d'application de l'amidon (exprimé en % par rapport à la réserve totale d'amidon) [22]

L'amidon peut être utilisé comme extrait de la plante et est appelé « amidon natif », ou bien il subit une ou plusieurs modifications chimiques pour atteindre des propriétés spécifiques et est appelé « amidon modifié ». Cependant, la plupart des amidons dans leur forme native ont des limitations qui les rendent moins idéaux pour la diversité des applications souhaitées. Pour cette raison, souvent l'amidon granulaire utilisé dans des applications alimentaires ou industrielles est d'abord modifié [29] chimiquement et / ou physiquement pour accentuer leurs caractéristiques positives, diminuer leurs qualités indésirables (tels que la haute viscosité, la sensibilité à la rétrogradation, le manque de tolérance de processus), ou ajouter de nouveaux attributs (rétention, la formation du film, digestibilité, solubilité,...), tout dépend de leur utilisation finale prévue. Les principales propriétés et applications des amidons modifiés sont rassemblées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Propriétés et applications des amidons physiquement et chimiquement modifiés.

Type de modification	Propriétés	Applications
Modifié par un acide	Diminution de la viscosité à chaud par rapport aux amidons non modifiés	Agent de collage en Textile, Liant dans le carton de décision
Réticulation	Pic de viscosité réduite, une stabilité accrue de la pâte	Ingrédients dans les anti sudorifiques et pâte d'impression textile; boue de forage de puits de pétrole, de l'encre d'impression, fibre de verre
Acétylation (ester)	Une excellente stabilité de la pâte, bonne stabilité en conditions de gel / dégel, caractère hydrophobe pour un degré de substitution (DS) important	Faible DS : agent de surface en papeterie, dans les colles et adhésifs. Haut DS : moulage de thermoplastiques et plastifiants
Estérification (par Mono-esters de phosphate)	Température de gélatinisation réduite, rétrogradation réduite	additifs dans la fabrication du papier, épaississants dans les encres d'impression sur textile
Modifié par éther	Clarté accrue de la pâte, une rétrogradation réduite, une bonne stabilité au gel-dégel	Agent de surface dans la fabrication du papier; DS faible: comme enveloppe de dimensionnement dans le textile

V. 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] BULEON A., COLONNA P., PLANCHOT V. & BALL S. (1998) "Starch granules: structure and biosynthesis. International Journal of Biological Macromolecules " vol 23: 85–112. (1998).
- [2] SINGH J., KAUR L. & MCCARTHY O.J. "Factors influencing the physicochemical, morphological ", thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food application-A review. Food Hydrocolloids. 21: 1-2 (2002).
- [3] ATKIN N.J., CHENG S.L., ABEYSEKERA R.M. & ROBARDS A.W." Localisation of amylose and amylopectin in starch granules using enzyme-gold labelling". Starch/Stärke, 51: 163-172. (1999).
- [4] BRETON-DOLLET V, « Influence du couple température/cisaillement sur les propriétés rhéologiques de préparations à base d'amidon ». Thèse Génie des procédés industriels, université de technologie de Compiègne, (1992).
- [5] DUPIN H., CUP J.-L. & MALEWIAK M.I, " Amidon. Alimentation et nutrition humaine ». Paris-France : ESF éditeur, Pp.127-135. (1992).
- [6] BOURSIER B. « Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. Technique de l'ingénieur » Dossier F4690, 22P (2005).
- [7] GALLANT D.J., BOUCHET B. & BALDWIN P.M « Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization". Carbohydrate Polymers. 32 : 177191. (1997).
- [8] LEVEQUE E., HAYE B. & BELARBI A. « L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus », Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, P14 (2002).
- [9] BULEON A., Caractéristiques structurales des amidons. Formation Adria des 21 et 22 mars (2001).
- [10] THURN A. & BURCHARD W. " Heterogeneity in branching of amylopectine", Carbohydrate Polymer. 5: 441-460.
- [11] WALISZEWSKI K. N., APARICIO M. A., BELLO L. A. & MONROY J.," Changes of banana starch by chemical and physical modification". Carbohydrate Polymers 52: 237–242.
- [12] L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, P 14.
- [13] JENKINS P.J. & DONALD A.M., (1998) Gelation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. Carbohydrate Research, 308: 133-147.

-
- [14] DUPRAT F., GALLANT D., GUILBOT A., MERCUER C. & ROBIN J.P, « L'amidon dans les polymères végétaux ». Ed. B. Monties, Gauthier-Villars. Pp. 176-231 (1996).
- [15] Les amidons modifiés chimiquement. Formation ADRIA des 3 et 4 juin 1998 à Paris (France).
- [16] BANKS W. & GREENWOOD C.T. "Starch and its components". Ed. W. Banks et C.T. Greenwood, Edinburgh University Press (1975).
- [17] JOHN M., SCHMIDT J. & KNEIFEL H., Iodine maltosaccharine complexes: relation between chain length and colour. Carbohydrate Research, 119: 254-25 (1983).
- [18] CHENE C. Les amidons 2èmes partis. Journal de l'adrianor, Agro-Jonction N°35 Aout/ (Septembre 2004).
- [19] WURZBURG O. B. "Modified starches: properties and uses". CRC Press, Inc. (1986).
- [20] BULEON A., COLONNA P. & LELOUP V,(199. Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. Actualités des industries alimentaires et agro-industrielles; Institut National de la Recherche Agronomique, Nante - France, 6 : 515 (2001).
- [21] FUERTES P.1998 « Les amidons modifiés chimiquement ». Formation ADRIA, paris (France) des 3 et 4 juin (1998).
- [22] Association des Amidonniers et Féculiers, The markets: Sectors of application of starch products. <http://www.aaf-eu.org/html/markets.php> (2009), Access (July 9th 2011).
- [23] WHISTLER R.L., BEMILLER J.N. & PASCHALL E.F. (1984). Starch, chemistry and technology. 2e édition, Academic Press, Inc (1984).
- [24] BOURSIER B. « Applications alimentaires des amidons modifiés ». Actualités technique et industrielles IAA, Pp. 583-592, (Septembre 1994).
- [25] BEMILLER . Acid hydrolysis and other lytic reactions of starch. In: Starch:Chemistry and Technology, R. L. Whistler, New York, Academic Press, 1: 495-516, J.N. (1965).
- [26] 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).
- [27] E. Leveque, B. Haye, A. Belarbi. L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS (2000).
- [28] Rabetafika. H. N, Paquot. M, Dubois. P, Les polymères issus du végétal « matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique » , Biotechnol. Agron. Soc. Environ , 10 (3), 185 – 196 (2006).

[29] Huber. K. C, BeMiller. J. N, Modified starch: Chemistry and Properties. In Starches: Characterization, Properties and Applications, Bertolini, A. C., Ed. CRC Press: Boca Raton, 145-203 (2010).

Chapitre III

Matériel 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.

L'amidon, HCl, NaOH, l'anhydride acétique, l'hexaméthaphosphate et le glycérol.

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 [2-3].

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 [2-3].

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 107 et 108 Daltons [4-5].

I.2.2. Le glycérol

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 (Tableau III.1).

Tableau III.1. Propriétés chimique du glycérol [6-7]

Nom IUPAC	propan-1,2,3-triol ou 1,2,3-propanetriol
Synonymes	Glycérol Trihydroxypropane
Apparence	liquide incolore, hygroscopique, visqueux.
Formule brute	$C_3H_8O_3$
Masse molaire	$92,0938 \pm 0,0039 \text{ g.mol}^{-1}$
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 (tableau III.2).

Tableau III.2. Propriétés physique du glycérol [8-9]

T° fusion	18,2 °C
T° ébullition	290 °C (se décompose au-delà de 171 °C)
Solubilité	Miscible avec l'eau ($1,00 \times 10^6$ mg.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 g.cm ⁻³ (17,5 °C)

I.2.2.3. Autre propriétés

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 [9-10].

I.2.3. SHMP hexamétaphosphate de Sodium ou de Polymetaphosphate de Sodium

Hexamétaphosphate de sodium (SHMP) est un hexamère de composition (NaPO₃)₆. Hexamétaphosphate de sodium du commerce est généralement un mélange de polymères métaphosphates, Il est plus correctement appelé polymetaphosphate de sodium.

SHMP est utilisé comme un séquestrant et trouve des applications dans une grande variété d'industries, notamment comme additif alimentaire dans lequel il est utilisé sous numéro E452i. Il est également utilisé comme agent dispersant pour briser d'argile et autres types de sols.

Une des utilisations moins connus de l'hexamétaphosphate de sodium est comme un défloculant. Il est également utilisé comme dispersant [11].

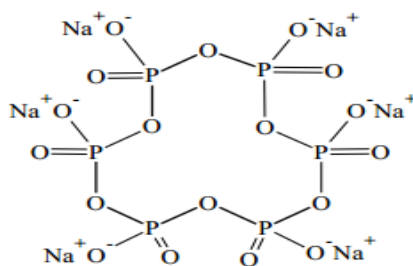
**Figure III.1.** Formule semi développée de l'hexamétaphosphate

Tableau III.3. Propriétés physiques et chimiques [12]

Formule moléculaire	Na ₆ P ₆ O ₁₈
Poids moléculaire	611.7708 g/mol
Aspect	Blanc
État physique	Solide
Odeur	Inodore
pH	6.0 - 7.7
Point/intervalle de fusion	640 °C / 1184 °F
Densité	2.181
Hydrosolubilité	Soluble

La poudre d'hexamétaphosphate de sodium a une forte hygroscopicité. Il va absorber l'humidité de l'air et se transforme en forme pâteuse; L'hexamétaphosphate de sodium peut former des chélates solubles avec des ions Ca, Ba, Mg, Cu, Fe, etc [11].

III.1.2.4. L'Anhydride acétique

L'anhydride éthanoïque ($M = 102,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho = 1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $T_{\text{Eb}} = 140,0 \text{ °C}$) est lacrymogène, ses vapeurs sont irritantes.

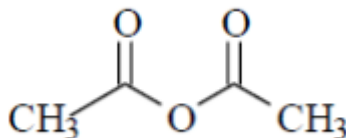
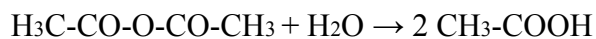


Figure III.2. Formule semi développé de l'anhydride acétique

Il réagit avec l'eau en formant de l'acide éthanoïque selon la réaction suivante:



Cette réaction exothermique peut être violente.

I.2.5. 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.

I.2.5.1. Propriétés chimiques

Tableau III.4. Propriétés chimique de NaOH [13]

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

I.2.5.2. Propriétés physiques

Tableau III.5. Propriétés physique de NaOH [13]

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

I.2.6. HCl

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 [14].

I.2.6.1. Propriétés chimiques

Tableau III.6. Propriétés chimique de HCl

Nom IUPAC	acide chlorhydrique
Apparence	Liquide incolore
Formule brute	HCl
Masse molaire	$36,461 \pm 0,002 \text{ g.mol}^{-1}$
pKa	acide fort dans l'eau

I.2.6.2. Propriétés physiques

Tableau III.7. 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%)

II. Modes opératoires

II.1. Hydrolyse acide

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 100 ml d'acide chlorhydrique HCl de concentration 0,25 N auquel on ajoute progressivement 20g d'amidon. On relie le ballon a 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 [15].

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 g d'amidon. On relie le ballon a un réfrigérant, et l'ensemble est soumis à une agitation, sous une température de 80 °C pendant un certain temps t.

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.3. Réaction de la réticulation des nano cristaux d'amidon par l'hexamétaphosphate (SHMP)

Les SNC ont été préparées par hydrolyse acide d'amidon.

3 g de SNC ont été dispersées dans 100 ml d'eau et sous agitation continue pendant 30 min à 40 °C pour obtenir la suspension SNCs. Ensuite, 1 g de NaCl et 0,24 g de SHMP (8% en poids de SNC) ont été ajoutés à la suspension de SNC, le pH de la suspension a été ajustée à 10,0 avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) et on a laissé la réaction se poursuivre pendant 4 h sous agitation continue à 40 °C. A la fin de la réaction, le pH de la suspension a été ajusté à 6,8 avec de l'acide chlorhydrique solution aqueuse ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), on procède alors à la précipitation du produit ainsi formé dans l'éthanol suivie d'un lavage et d'un séchage [17].

II.4. Estérification d'amidon par anhydride acétique

Synthèse

Dans un ballon de 500 ml on introduit 10 g d'amidon, on ajoute 15 ml d'acide acétique glaciale et 1 ml d'acide sulfurique à 95 %, le mélange est porté à reflux entre 80-90 °C pendant 30 min, ensuite on refroidit le mélange avant l'ajout de 15 ml d'anhydride acétique concentré, le mélange est chauffé de nouveau à T=70 °C jusqu'à ce que l'amidon ait disparu totalement (environ 15-30min). Le milieu est refroidit puis 15ml d'une solution aqueuse d'acide acétique à 20 % en volume est ajoutée.

Précipitation

Après un refroidissement complet le contenu du ballon est versé dans un bécher de 500 ml, 400 ml d'eau distillée froide a été ajoutée lentement en agitant, l'acétate d'amidon se précipité, on filtre sur un Büchner puis on lave le produit avec de l'eau, l'opération de lavage est répétée plusieurs fois jusqu'à la neutralisation des eaux de lavage (pH prélevé à l'aide de papier pH), le produit finale est séché dans l'étuve à 85 °C jusqu'à une masse constante.

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

Le greffage du glycérol sur l'amidon se déroule en trois étapes. Les première et deuxième étapes consistent en la préparation des solutions aqueuses de glycérol à 50% (A) et d'amidon (B) à différentes masses respectivement. Lors de la troisième étape on verse chaque solution aqueuse de glycérol (A) dans un bécher de 100 ml auquel on ajoute 3 ml de HCl sous agitation et chauffage, on ajoute ensuite les différentes masse d'amidon (B) et on poursuit le chauffage et l'agitation, on neutralise le mélange obtenu en ajoutant 3 ml de NaOH.. Enfin on procède aux tests de gonflement et à la caractérisation des produits ainsi élaborés par spectroscopie IR.

III. Méthodes de caractérisation

III.1. La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTRI)

III.1.1. 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.

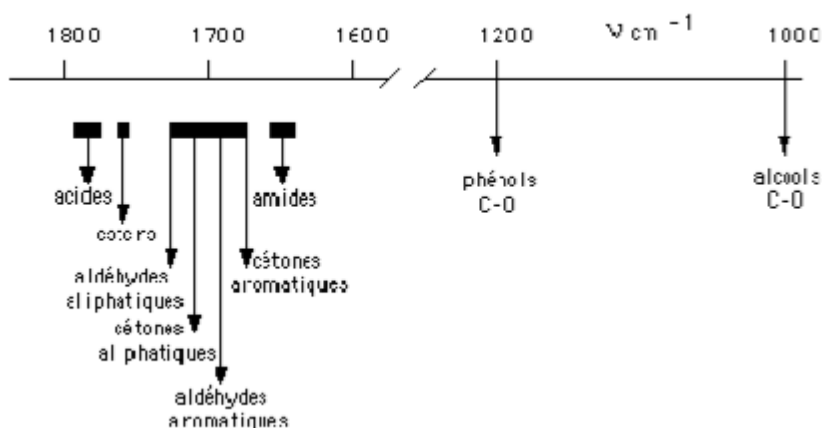


Figure III.3. Exemples de valeurs des vibrations de valence (C=O ou C-O) de carbonyles, carboxyles et dérivés divers [16]

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.1.2. 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...



Figure III.4. Spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTIR) SHIMADZU

III.2. Potentiomètre

III.2.1. Définition

Une méthode classique pour mesurer le degré de substitution consiste à la titration du polymère après une hydrolyse totale par une solution acide de concentration connue.

Le dosage acido-basique permet de remonter à l'estimation quantitative de la fonction acétate fixées sur le polysaccharide lors de la synthèse.

III.4.2.1. Appareillage

Les titrage potentiométrique ont été effectués à l'aide d'un pH-mètre OHAUS



Figure III.5. pH-mètre OHAUS

Nous ajoutons goutte à goutte de la solution titrante de HCl (1M) à l'aide d'une burette. Les différentes solutions à titrées sont laissées sous agitation et les dosages sont fait à température ambiante ($25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$). La mesure du pH est prise à agitation constante est après stabilisation.

Références bibliographiques

- [1] J Hollo, J Szetji, Anstrichmittel, vol 61,759 (1959).
- [2] 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, Ensbana (2001).
- [3] Kh. M. Mostafa, A. El-Sanabray "graft polymerization of different monomers onto carbamated starches derived from native and hydrolyzed starches" (2002).
- [4] Buléon (A.), « Caractéristiques structurales des amidons », Formation Adria des 21 et 22 mars 2001 à Nantes (2001).
- [5] Chiotelli (E.) « Influence de la formulation sur le comportement thermomécanique de l'amidon, Thèse de l'université de Bourgogne », Ensbana, Dijon (2002).
- [6] Fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques.
- [7] Yitzhak Marcus, the Properties of Solvents, vol.4, John Wiley & Sons Ltd, England, 239 p. (ISBN 0-471-98369-1) (1999).
- [8] J. G. Speight, Norbert Adolph Lange, Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, 16e éd., 1623 p. (ISBN 0071432205), p. 2.289 (2005).
- [9] Peter M. Collins, Dictionary of carbohydrates, CRC Press, 1282 p. (ISBN 0849338298), p. 584-986 (2005).
- [10] 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).
- [11] Frank Feng, fengchengroup, Shenzhen Road, Qingdao, disponible sur : <http://fr.fengchengroup.net/chemicals/mineral-inorganic-substance/sodium-hexametaphosphate-68-powder-shmp-food.html>, Chine (2009).
- [12] Société Fisher Scientific UK Bishop Meadow Road, FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ, Loughborough, Leicestershire LE11 5RG, United Kingdom, 25-juin (2014).
- [13] Fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques
- [14] « 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), (2011).
- [15] Kh. M. Mostafa, A. El-Sanabray, "graft polymerization of different monomers onto carbamated starches derived from native and hydrolyzed starches", vol 16, p.58, (1997).

[16] S.R. Sandler, W. Karo, J. Bonesteel et E.M. Pearce, *Polymers and characterization*, p.99, (1998).

[17] Ren, L. L., Jiang, M., Wang, L. Y., Zhou, J., & Tong, J, “A method for improving dispersion of starch nanocrystals in water through crosslinking modification with sodium hexametaphosphate”. *Carbohydrate Polymers*, vol 87(2), p.1874–1876, (2012).

Chapitre IV

Résultats et Discussions

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

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 IV.1

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

Température °C	55	60	65	70	75	75	80	80
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 IV.2

Tableau IV.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 agrégation. Ceci nous a incité à continuer le traitement du produit formé qui consiste à ajouter progressivement une solution de NaOH 1 N 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 figure IV.1 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.



Figure IV.1. La précipitation du SNC dans l'éthanol

Les résultats des tests de solubilité sont représentés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Test 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 46,75 %. Le produit obtenu sera noté : (HA) (figure IV.2)



Figure IV.2. L'amidon nanocristallin SNC (HA)

I.1.1.3 Mécanisme d'hydrolyse acide de l'amidon

La figure IV.3 montre les séquences du mécanisme de modification de l'acide. Tout d'abord, l'ion hydroxonium (H_3O^+) effectue une attaque électrophile sur l'atome d'oxygène (figure IV.3A), puis les électrons sur l'un des liaisons carbone-oxygène se déplacent sur l'atome d'oxygène (figure IV.3B) pour produire un intermédiaire de carbocation irrégulier à haute énergie (figure IV.3C).

L'intermédiaire de carbocation est un acide de Lewis, donc réagit ensuite avec l'eau (figure IV.3D), entraînant la régénération d'un groupe hydroxyle (figure IV.3E).

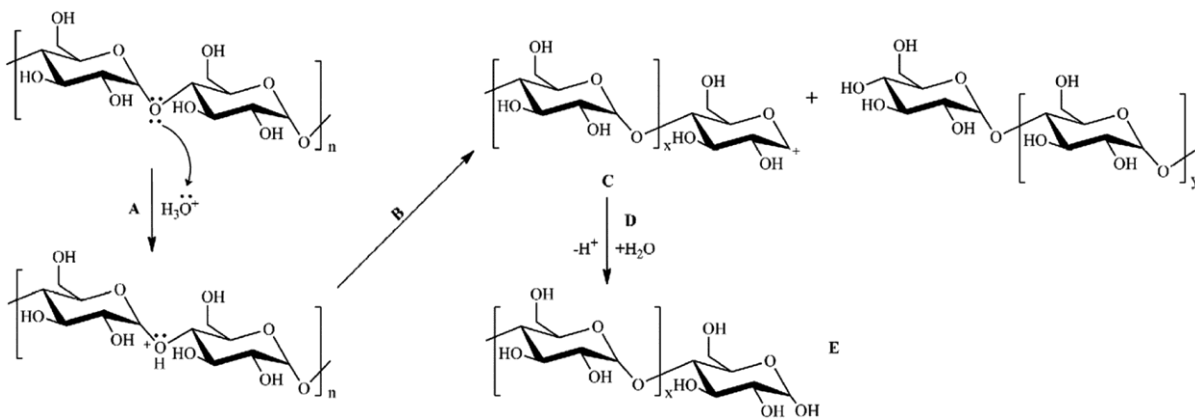


Figure IV.3. Mécanisme d'hydrolyse acide de l'amidon

I.1.1.4. Test de dispersion du SNC

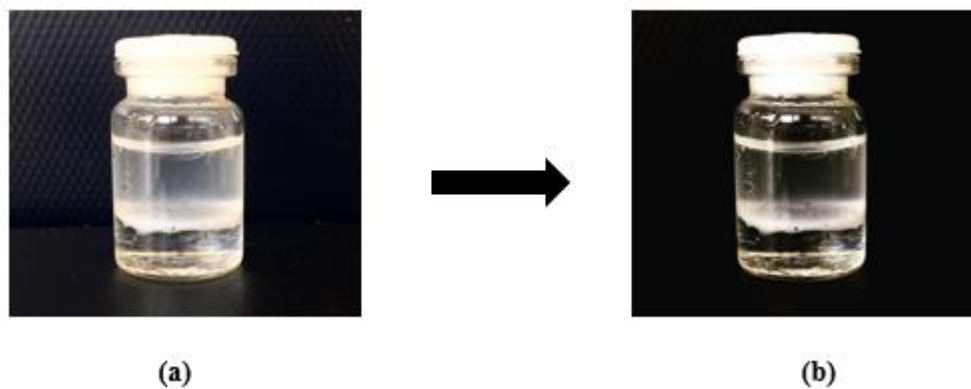


Figure IV.4. Dispersion du contrôle de SNC dans un mélange d'eau / dichlorométhane pendant 2 min (a) et 15 min (b)

Dans le test de dispersion le système de solvant constitué d'eau ($d=1\text{ g/cm}^3$) et de dichlorométhane ($d = 1,335\text{ g/cm}^3$), (eau / dichlorométhane) a été utilisé.

Le SNC a été mélangé avec ces deux solvants non miscibles dans un flacon à une concentration de 4 mg/ml. Comme le montre la figure IV.4 (a), les SNC contrôlées ne peuvent rester que dans le milieu aqueux des systèmes de solvants mélangés en raison des fortes caractéristiques hydrophiles et n'ont pas été en mesure de migrer dans le dichlorométhane même après agitation. De plus, les

SNC de contrôle ont commencé à s'installer en quelques minutes à cause de la sédimentation gravitationnelle des SNC agrégées et presque complètement décantées au fond du milieu aqueux du solvant mélangé systèmes (eau / dichlorométhane) en 15 min (la figure IV (b)). Il est établi que les forces répulsives causées par les charges de surface des SNC sont beaucoup plus faibles que celles de van der Waals et de la liaison hydrogène [4].

I.1.1.5. Structure chimique du SNC acide et de l'amidon analysé par FTIR

Les résultats FTIR d'amidon pur et du SNC acide sont fournis en la figure IV.5.

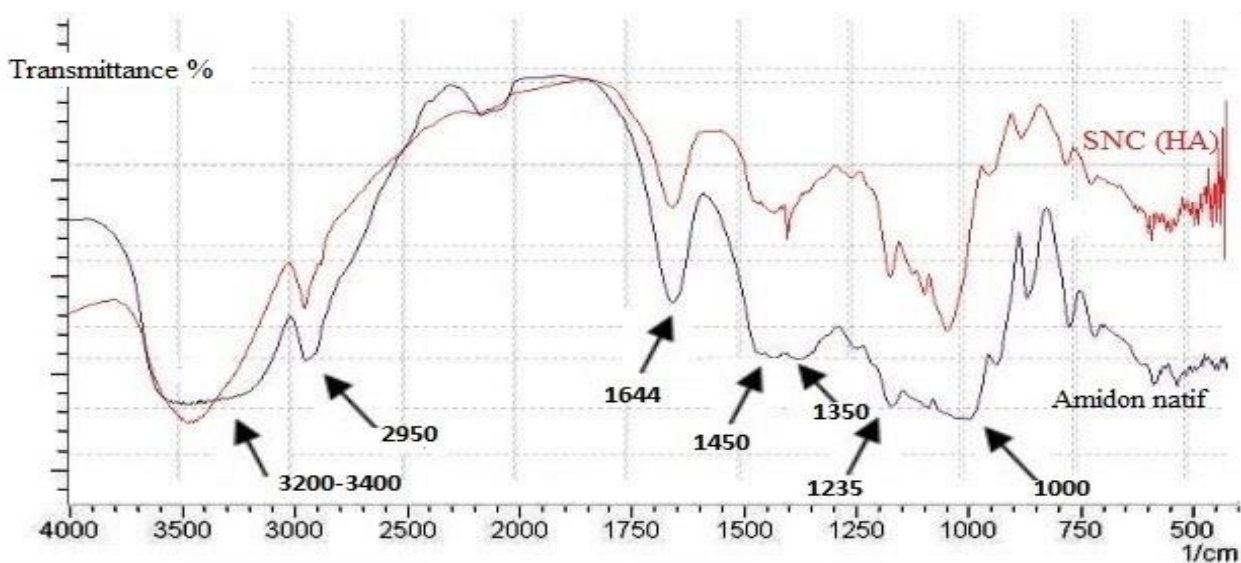


Figure IV.5. Résultat du FTIR de nanocristaux d'amidon SNC(HA) et d'amidon natif

Pour l'amidon natif, le résultat FTIR révèle que la bande d'absorption à $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ appartient à l'O-H étirement des vibrations de l'unité de glucose. La bande d'absorption entre 1350 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} est attribué à la bande de vibration de flexion O-H dans l'unité de glucose [6].

De plus, la bande d'absorption entre 1000 cm^{-1} et 1235 cm^{-1} est attribuée à C-O étirement de la vibration d'unité glucose. Des résultats similaires sont observés dans la littérature [5] Les résultats FTIR du SNC ont indiqués qu'ils n'y avaient pas de changements significatifs avant et après l'hydrolyse acide, ce qui peut expliquer que la structure des unités de glucose était stable pendant le procédé d'hydrolyse acide totale.

Des résultats similaires sont observés dans la littérature [6].

Tableau IV.4. Attribution des différentes bandes de vibrations de l'amidon et du SNC (HA)

Nombre d'onde: ν (cm^{-1})	Attribution	Nature
1000	La liaison C–O	Élongation
1235	La liaison C–O	Élongation
1350	-OH dans le plan	Déformation
1450	-OH dans le plan	Déformation
1644	H-O-H vibration de l'eau adsorbée	Déformation
2950	C-H et CH ₂ d'un polysaccharide	Élongation
3200-3400	OH associer	Élongation

I.1.2. Hydrolyse basique

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 IV.5

Tableau IV.5. Effet de la température sur l'hydrolyse basique

Température °C	55	60	65	70	75	75	80	80
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 IV.6

Tableau IV.6. 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 se précipite dans l'éthanol.

I.1.2.3. Précipitation du produit dans l'éthanol

On introduit le produit dans 100 ml d'éthanol figure IV.6, on obtient ainsi un précipité qui sera lavé et séché et sur lequel on effectuera les différents tests de solubilités et pour lequel on calculera le rendement. Le pH du précipité a été mesuré et trouvé compris entre 12 et 13.



Figure IV.6. La précipitation du SNC (HB) dans l'éthanol

Les résultats des tests de solubilités sont regroupés dans le tableau IV.7

Tableau IV.7. Test de solubilités

Solvants	Alcool	DMF	Eau
Solubilité	-	-	Gonflement

Le produit obtenu est sous forme de grain de couleur marron foncé, le rendement est de 57,36%.

Le produit obtenu sera noté (HB) figure IV.7



Figure IV.7. L'amidon nanocristallin SNC (HB)

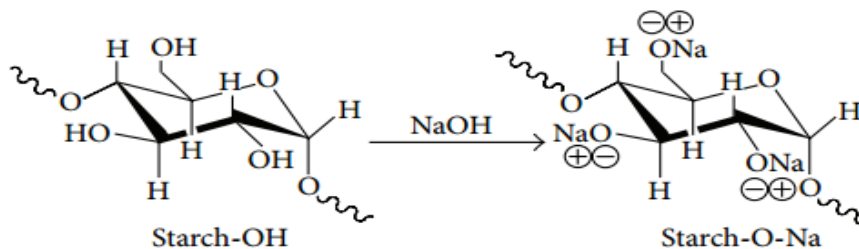


Figure IV.8. Représentation schématique de la réaction d'alcalinisation entre l'amidon et l'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium a été couramment utilisé pour la dissolution de l'amidon [7].

NaOH joue un rôle important dans la rupture des liaisons hydrogènes intermoléculaires et intramoléculaires entre les molécules d'eau et d'amidon entraînant la perturbation des ordres moléculaires dans le granule d'amidon [8], améliorant ainsi la solubilité dans l'eau de l'amidon [9]. NaOH a réagi avec les groupes hydroxyles (OH) des molécules d'amidon seront transformés en molécules d'alcoolate d'amidon sodique (Amidon-O-Na) [10], comme illustré à la figure IV.8

I.1.2.4. Structure chimique du SNC basique et de l'amidon analysée par FTIR

Les résultats FTIR d'amidon pur et du SNC basique sont fournis à la figure IV.9.

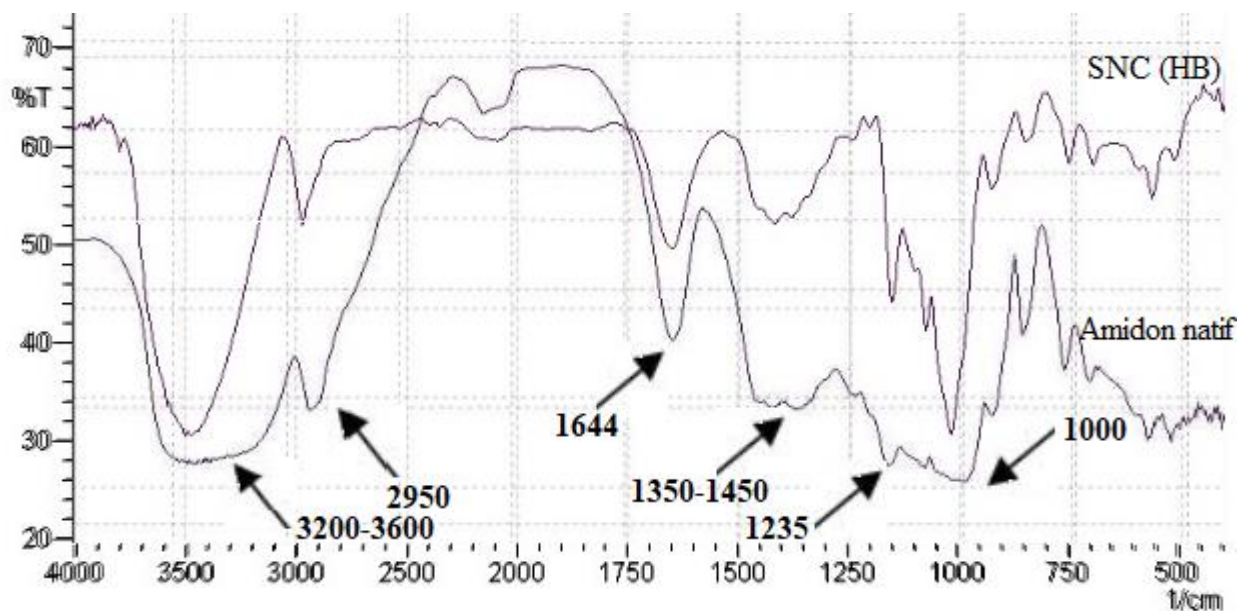


Figure IV.9. Résultat FTIR de nanocristaux d'amidon SNC (HB) et d'amidon natif

Pour l'amidon natif, le résultat FTIR révèle que la bande d'absorption à $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ appartient à l'O-H étirement des vibrations de l'unité de glucose. La bande d'absorption entre 1350 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} est attribué à la bande vibration de flexion O-H dans l'unité de glucose.

De plus, la bande d'absorption entre 1000 cm^{-1} et 1235 cm^{-1} est attribuée à C-O étirement de la vibration d'unité de glucose.

Les résultats FTIR du SNC HB ont indiqué qu'il n'y avait pas de changements significatifs avant et après hydrolyse basique, ce qui peut expliquer que la structure des unités de glucose était stable pendant le procédé d'hydrolyse basique totale.

I.1.3. Etude comparative entre HA et HB

Le tableau IV.8 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 IV.8. Comparaison entre le SNC (HA) et le SNC (HB)

Produit	Température °C	Temps (minutes)	pH	Rendement
SNC (HA)	80°C	330	5 - 6	46,75 %
SNC (HB)	80°C	330	12 - 13	57.36 %

I.1.3.1. Structure chimique du SNC HA et SNC HB analysé par FTIR

Les résultats FTIR sont fournis en la figure IV.10

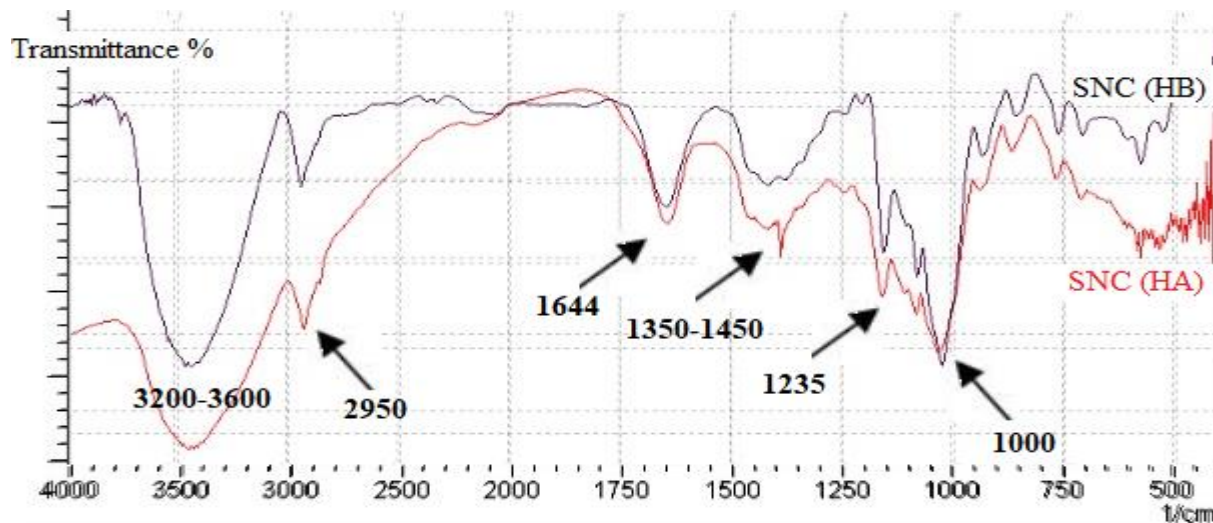


Figure IV.10. Résultat FTIR de nanocristaux d'amidon SNC (HB) et de nanocristaux d'amidon SNC (HA)

Les résultats FTIR du SNC HB et du SNC (HA) ont indiqué qu'il n'y avait pas de changements significatifs dans les résultats FTIR entre l'hydrolyse basique et acide, ce qui peut expliquer que la structure des unités de glucose était stable pendant les deux procédés d'hydrolyse.

I.2. Modification de l'amidon par greffage

I.2.1. Réticulation de l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP) sur les nano cristaux d'amidon SNC

Le produit obtenu est se forme de grain figure IV.11 (b).

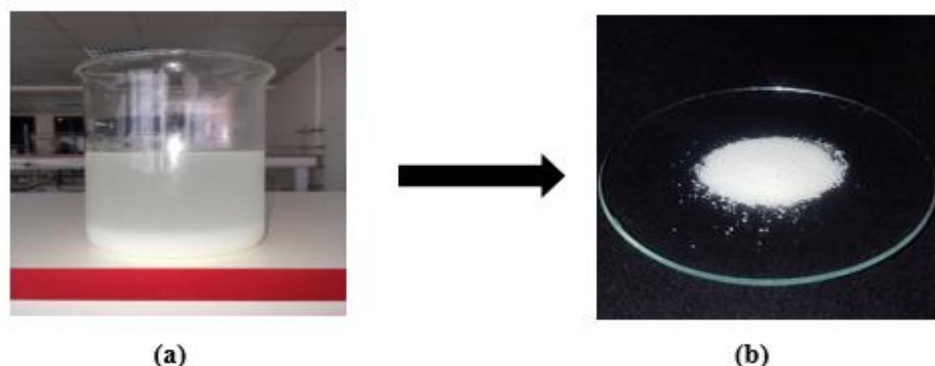


Figure IV.11. La précipitation du produit (a) et SNC modifié par l'hexaméthosphate SNC(HA)-SHMP 8% (b)

On a préparé des SNCs réticulées avec des différentes masses de SHMP (16%,24% en poids de SNC).

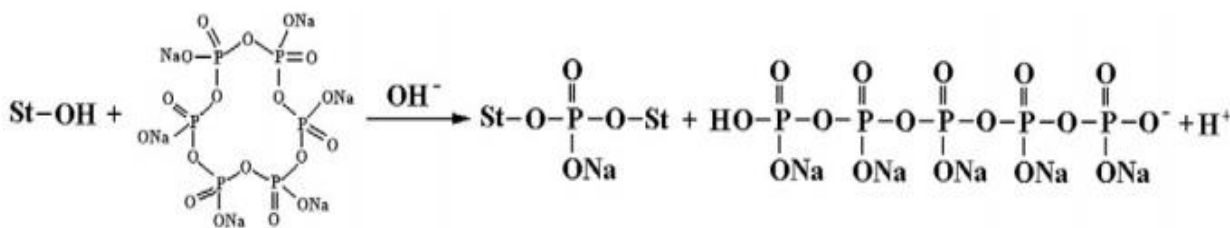


Figure IV.12. Représentation schématique de la réaction de réticulation entre l'amidon nano cristallin (SNC) et l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP 8%) [12]

I.2.1.1. Caractérisation de l'amidon modifié par analyse FT-IR

Les résultats FTIR du SNC (HA) et d'amidon réticulé sont fournis dans la figure IV.13

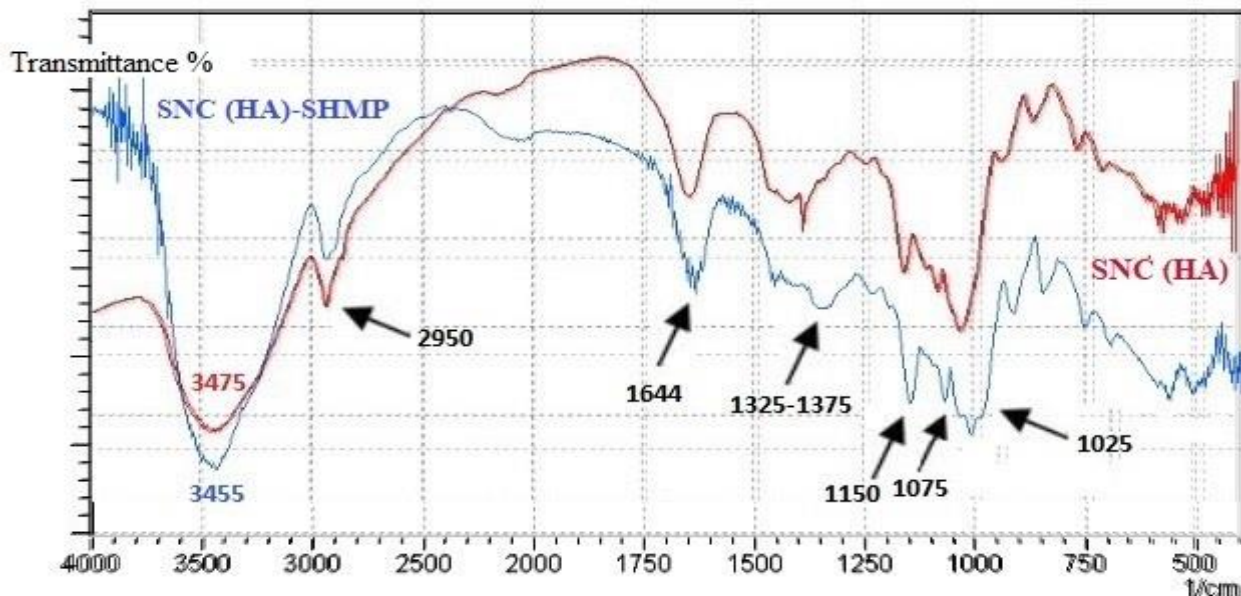


Figure IV.13. Résultat FTIR de nanocristaux d'amidon SNC(HA) et de SNC modifié par l'hexaméthosphate SNC(HA)-SHMP 8%

Au cours de la réaction de réticulation entre l'amidon nano cristallin et le SHMP, le SHMP réagit avec les groupes hydroxyle des molécules d'amidon en formant liaisons intra et inter ester.. FT-IR a été utilisé pour trouver des preuves de la réaction, et les spectres FT-IR pour SNC non modifié et réticulée ont été présentés à la Figure IV.13. Depuis le pic d'absorbance de la vibration P=O, situé entre 1325-1375 cm^{-1} [13], était trop faible et le pic d'absorption de la vibration P-O-C, situé à 1025 cm^{-1} , chevauchant le pic d'absorbance de la vibration C6-OH de l'unité glucose amidon [14], il est difficile de caractériser directement la réaction de réticulation entre SNC et SHMP via FTIR. Cependant, il a été noté que le pic attribué à l'étirement des groupes hydroxyle à 3475 cm^{-1} décalé réduire le nombre d'ondes, suggérant de nouvelles interactions formées après modification [15].

Tableau IV.9. Attribution des différentes bandes de vibration du SNC(HA) et SNC modifié par l'hexamethaphosphate SNC(HA)-SHMP 8%

Nombre d'onde: ν (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
1025	Liaison P–O–C	Élongation
1075	Liaison C-O	Élongation
1150	Liaison C-O-C antisymétrique	Élongation
1325-1375	Liaison P=O	Élongation
1644	H-O-H vibration de l'eau adsorbée	Déformation
2950	C-H et CH ₂ d'un polysaccharide	Élongation
3455 et 3475	OH associer	Élongation

I.2.1.2. Calcul du degré de substitution de phosphate

La teneur en phosphate a été déterminée selon la méthode de L Passauer , F Liebner et K Fischer [16] avec une légère modification. SNC phosphorylé (0.5 g) a été placée dans un ballon de 250 ml et 50 ml de l'éthanol à 75% a été ajouté. Le mélange a été agité et chauffé à 50 °C pendant 30 min, refroidi et 40 ml de KOH 0,5 M était ajouté. L'excès alcalin a été titré avec 0,5 M HCl en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur. Un échantillon contenant uniquement du SNC non modifié a été utilisé comme témoin. Le phosphore (%) a été déterminé comme suit :

$$P\% = \frac{(V(\text{mL})_0 - V(\text{mL})_n) \times C \times 0,031}{\text{masse de l'échantillon (g)}} \times 100 \quad [16]$$

V_0 : volume équivalent de HCl (ml) utilisé pour titrer le blanc (SNC).

V_n : volume équivalent de HCl (ml) utilisé pour titrer l'échantillon (SNC modifié par l'hexamethaphosphate).

C : molarité de HCl utilisé.

31 : poids moléculaire de phosphore.

La teneur en P (%) a été utilisée pour calculer le degré de substitution (DS), équation suivante :

$$DS = \frac{162 \times P\%}{3100 - 102 \times P\%} \quad [16]$$

162 : poids moléculaire de l'unité d'anhydroglucose.

102 : la masse molaire du phosphate de sodium NaPO_3 en SNC modifié par l'hexaméthaphosphate).

Le degré de substitution (DS) peut aller de 0,02 jusqu'à 0,37 [20].

Tableau IV.10 Les valeurs de la teneur en phosphore en (%) et le degré de substitution du phosphate

SNC	SHMP (% en poids de SNC)	La teneur de phosphore en (%)	Degré de substitution phosphate
SNC modifié par l'hexaméthaphosphate	0	0	0
	8	0,93	0,05
	16	1,55	0,08
	24	2,48	0,14

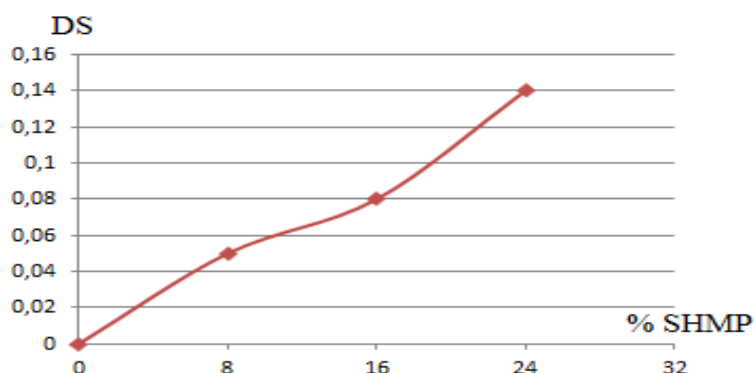


Figure IV.14. L'influence de SHMP en pourcentage sur le degré de substitution de phosphate. L'étude de degré de substitution phosphate DS en fonction de SHMP % en masse montre que plus la masse de ce dernier augmente, plus que le DS augmente.

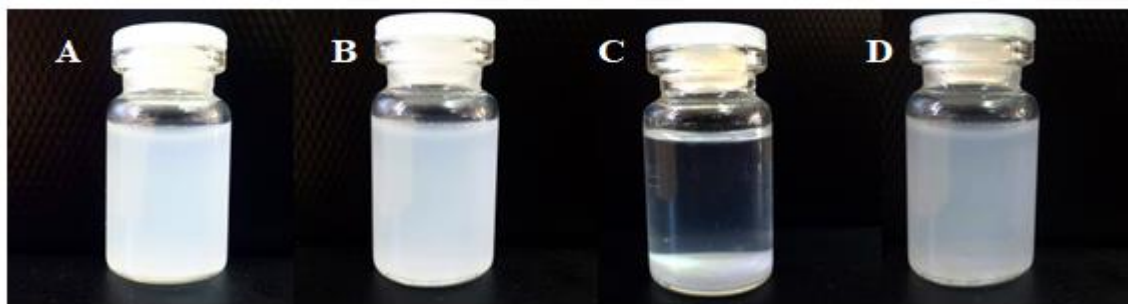


Figure IV.15. La dispersion dans l'eau : SNC non modifié (A), SNC réticulé avec SHMP 8% (B), SNC non modifiée ; 0,5 h plus tard (C) et SNC réticulée avec SHMP, 72 h plus tard (D)

Les SNC non modifiées et réticulées ont été dispersées dans l'eau à une concentration de 4 mg/ml à la température ambiante.

Les dispersions des SNC dans l'eau ont été représentées à la figure IV.15. Bien que les SNC non modifiés et réticulées se soient bien dispersées dans l'eau après agitation, comme indiqué sur la figure IV.15 A et B, le SNC non modifié a commencé à se précipiter en quelques minutes à cause de l'agrégation et s'est complètement déposé au fond du récipient en 30 min, comme indiqué sur la figure IV.15 C, tandis que le SNC réticulé était toujours bien dispersé même après 72 h (figure IV.15 D). Il convient de souligner qu'aucune différence n'a été observée entre les dispersions du SNC réticulé, de sorte que seul le SNC réticulé avec Le SHMP à 8% a été utilisé pour la comparaison avec celui intact de la figure IV.15.

Cette stabilité des dispersions peut être expliquée par la modification de la nature de la surface des SNC par la réticulation en utilisant le SHMP ce qui empêche les SNC de se rassembler dans l'eau. Il est supposé que la modification pourrait donner des charges négatives aux SNC, ce qui réduit leur agrégation.

I.2.2. Estérification de l'amidon par l'anhydride acétique

L'estérification a été réalisée avec un rendement massique de 89,33 %.

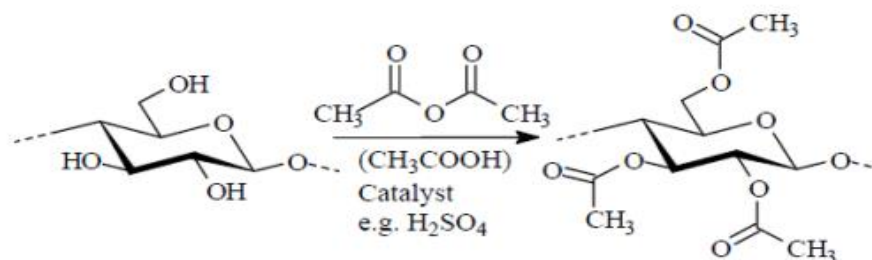


Figure IV.16. Réaction mise en jeu dans la synthèse de l'acétate amidon



Figure IV.17. Acétate d'amidon

I.2.2.1. Calcul du degré de substitution

Le calcul de degré de substitution de l'acétate amidon synthétisé est indispensable, il joue un rôle fondamental sur les propriétés chimiques. Ce degré de substitution est traditionnellement déterminé par une réaction totale d'hydrolyse basique. On fait réagir une quantité connue d'acétate d'amidon avec un excès de soude (ce qui produit de l'acide acétique) et on dose en retour la soude non réagie. On obtient ainsi le contenu en acétyle et donc le DS.

I.2.2.1.1. Méthode 1 hydrolyse basique à température 25 °C

1 g d'acétate d'amidon et 25 ml d'eau distillée ont été mélangés dans un erlenmeyer, puis une solution de NaOH 1 M a été ajoutée pour atteindre un pH=12 (on a ajouté environ 5 ml), le mélange a été agité à température ambiante, on ne sait pas le temps suffisant pour l'hydrolyse, pour cela la réaction d'hydrolyse est refaite trois fois en changeant la durée d'hydrolyse (0,5 h, 1 h et 3 h). L'excès d'alcalin dans le mélange a été titré avec une solution de HCl 1 M on a utilisé le titrage par méthode potentiométrique. Un test à blanc a également été effectué avec de l'amidon de maïs en utilisant le même processus.

La formule utilisée pour le calcul du % acétyle est la suivante :

$$\text{Acétyle}(\%) = \frac{(V(\text{mL})_0 - V(\text{mL})_n) \times C \times 0,043 \times 100}{\text{masse de l'échantillon (g)}} \quad (1) \quad [17]$$

V_0 : volume équivalent de HCl (ml) (à déterminer graphiquement) utilisé pour titrer le blanc (amidon natif).

V_n : volume équivalent de HCl (ml) (à déterminer graphiquement) utilisé pour titrer l'échantillon (l'acétate d'amidon).

C : molarité de HCl utilisé.

43 : poids moléculaire d'acétyle groupe.

La teneur en acétyle (%) a été utilisée pour calculer le degré de substitution (DS), par l'équation suivante :

$$\text{DS} = \frac{162 \times \text{acétyle}(\%)}{43 \times 100 - ((43 - 1) \times \text{acétyle}(\%))} \quad (2) \quad [18]$$

162 : poids moléculaire de l'unité d'anhydroglucose,

1 : la masse moléculaire d'hydrogène.

- **Dosage potentiométrique**

On prélève 20 ml de chaque solution d'hydrolyse et on dose par le HCl 1M à température ambiante.

Les courbes donnant le pH en fonction de volume de HCl ajouté sont données ci-dessous.

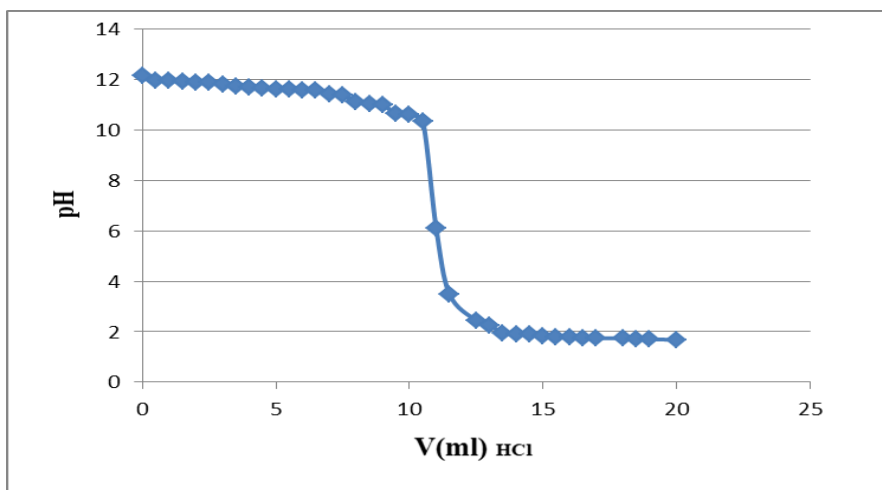


Figure IV.18. Dosage pH-métrique de solution blanc (amidon)

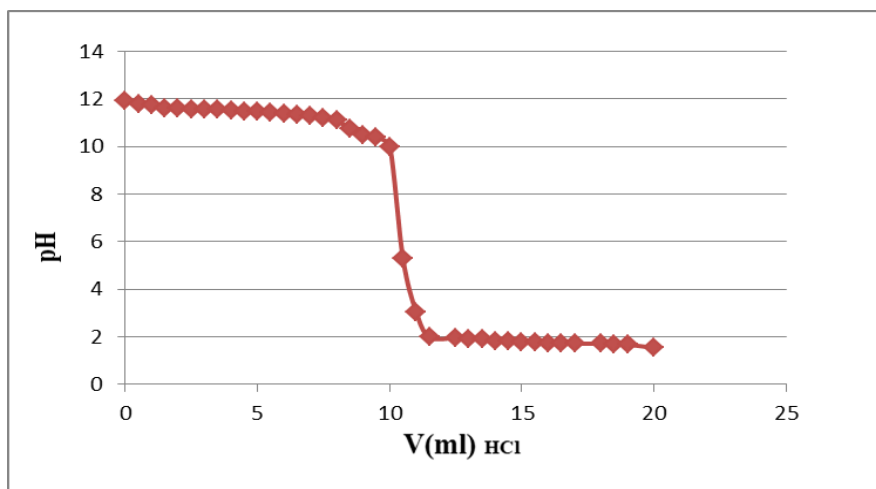


Figure IV.19. Dosage pH-métrique de solution acétate amidon de duré 0.5 h d'hydrolyse

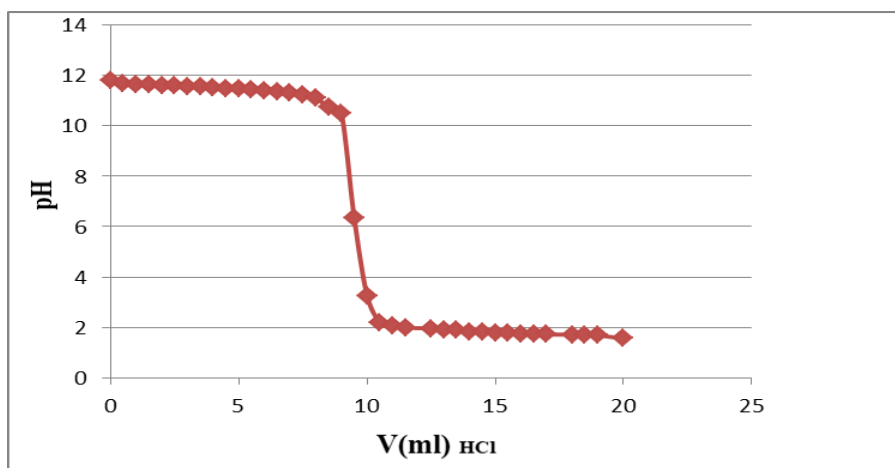


Figure IV.20. Dosage pH-métrique de solution acétate amidon de duré 1h d'hydrolyse

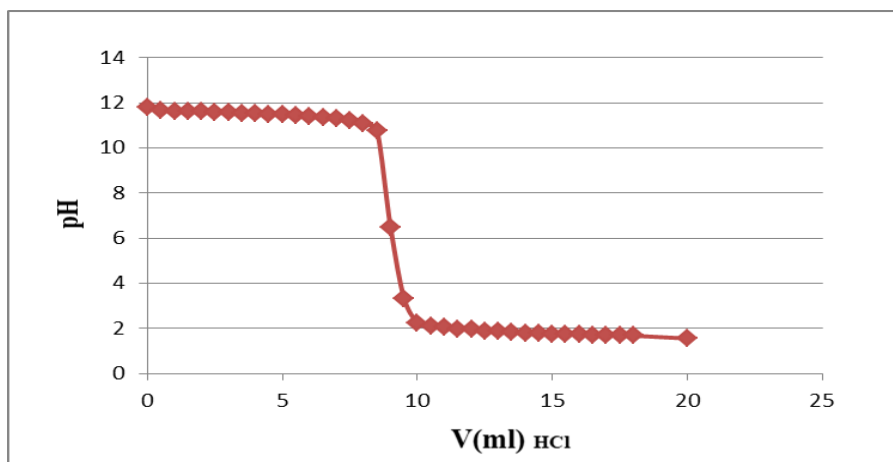


Figure IV.21. Dosage pH-métrique de solution acétate amidon de duré 3h d'hydrolyse

Tableau IV.11. Pourcentage de l'acétyle et le degré de substitution (DS) d'acétate amidon avec le temps

Temps (heure)	0,5	1	3
Acétyle (%)	2,152	6,450	8,601
Degré de substitution DS	0,083	0,260	0,350

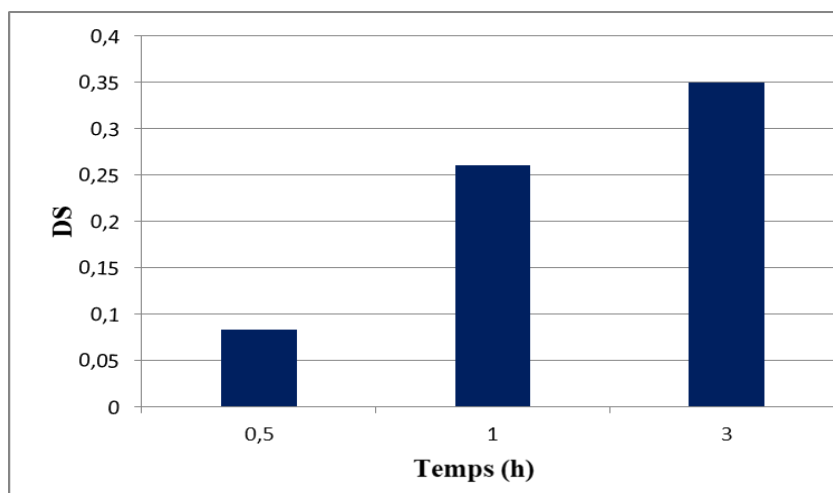


Figure IV.22. Effet du temps de réaction hydrolyse sur le degré de substitution DS

I.2.2.1.2. Méthode 2 : hydrolyse basique à température 120 °C

Dans un ballon de 250 ml, on a introduit 100 ml d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 0,5 N auquel on a ajouté 0.5g d'acétate d'amidon. On a relié le ballon a un réfrigérant, l'ensemble est soumis à une agitation à température $T=120\text{ °C}$ pendant 4 heures.

L'excès d'alcalin dans le mélange échantillon a été titré avec une solution de HCl 0,5 N on a utilisé le titrage par méthode potentiométrique. Un test à blanc a également été effectué avec de l'amidon de maïs en utilisant le même processus.

Pour calculer le degré de substitution on peut également utiliser les deux formules (1) et (2).

- **Dosage potentiométrique**

Les deux courbes donnant le pH en fonction de volume de HCl ajouté sont données ci-dessous.

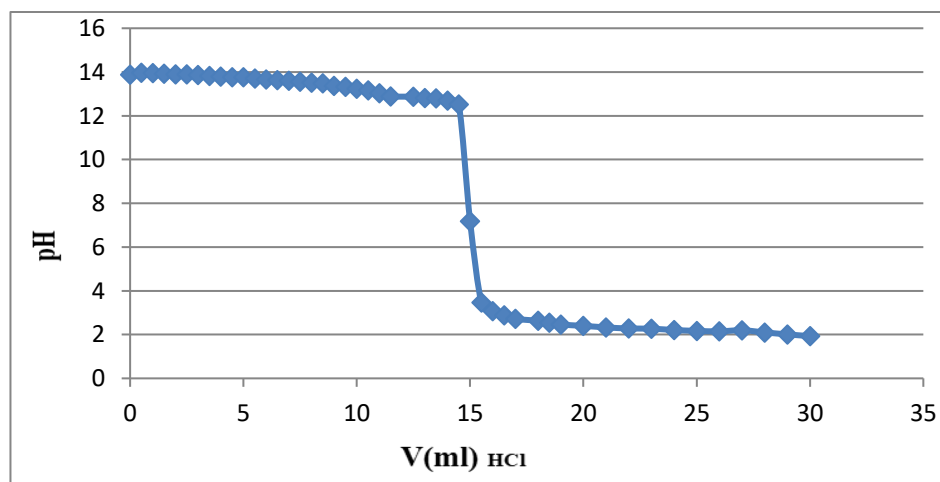


Figure IV.23. Dosage pH-métrique de solution blanc (amidon) d'hydrolyse

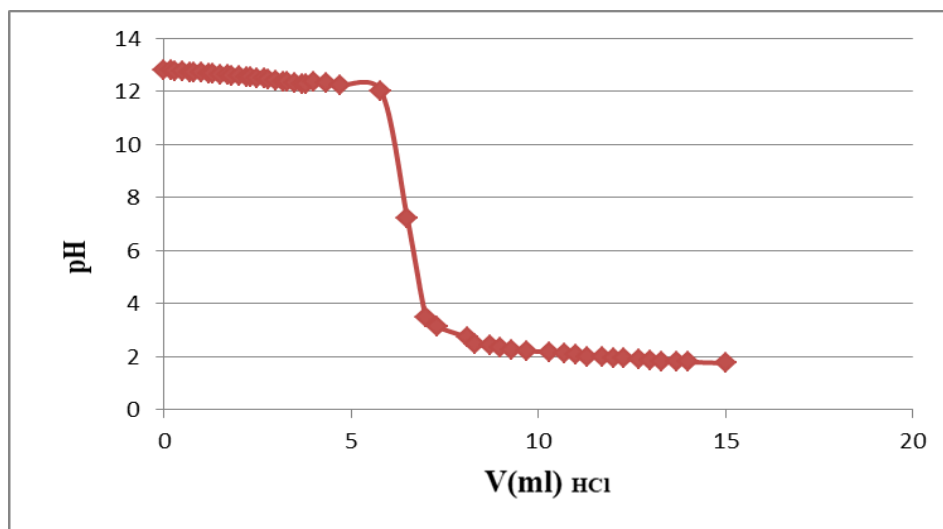


Figure IV.24. Dosage pH-métrique de solution acétate amidon d'hydrolyse

I.2.2.1.3. Résultat final

Tableau. IV.12. Résultat final

Temps	Acétyle(%)	Degré de substitution DS
4 heures	36,55	2,14

Le degré de substitution (DS) peut aller de 0 à 3,0 [21].

Les résultats de DS obtenus par les deux méthodes ne sont pas proches. Nous pouvons aussi conclure que l'acétate d'amidon obtenu dans notre travail est pratiquement partiellement acétylé (DS = 2,14).

I.2.2.1. Caractérisation de l'acétate amidon par analyse FT-IR

Les résultats FTIR d'amidon pur et de l'acétate d'amidon sont représentés dans la figure IV.25.

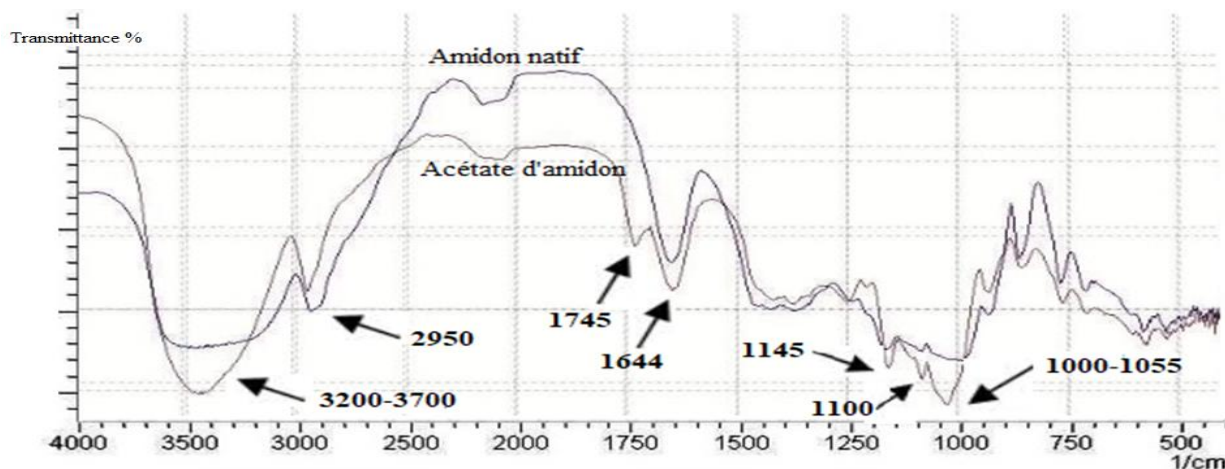


Figure IV.25. Résultat FTIR d'amidon pur et de l'acétate d'amidon

Tableau IV.13. Attribution des différentes bandes de vibration de l'amidon natif et de l'acétate d'amidon

Nombre d'onde: ν (cm^{-1})	Attribution	Nature
1000-1055	Liaison C-O	Élongation
1100	Liaison C-O	Élongation
1145	Liaison C-O-C antisymétrique	Élongation
1644	H-O-H vibration de l'eau adsorbée	Déformation
1745	C=O d'ester	Élongation
2950	C-H et CH ₂ d'un polysaccharide	Élongation
3200-3700	OH associer	Élongation

La structure chimique d'amidon natif et acétylé ont été étudiés au moyen de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres collectés sont inclus dans figure IV.25. L'acétylation conduit à la substitution de groupes hydroxyle dans les molécules d'amidon avec des groupes contenant du carbonyle. Les pics caractéristiques à 3200-3700 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} sont respectivement les groupes hydroxyle (O-H) et (C-H, CH₂) étirant la vibration de l'unité glucose. L'absorption à environ 1644 cm^{-1} est due à l'eau résiduelle liée (H₂O). Une nouvelle bande d'absorption à 1745 cm^{-1} de C=O étirement de la vibration d'un groupe ester apparaissait dans le spectre d'acétate d'amidon [19,3].

I.2.2.2. Tests de solubilité

Tableau IV.14. Tests de solubilité de l'amidon et de l'acétate d'amidon dans les solvants organiques

Les solvants organique	Ether	Benzène	DMF	Toluène	Acid acétique
Amidon	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Acétate d'amidon	Insoluble	Partiellement Soluble	Complètement Soluble	Insoluble	Aspect trouble



Figure IV.26. Test de solubilité de l'amidon d'amidon

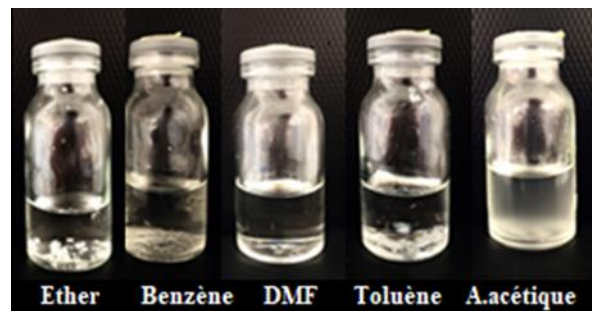


Figure IV.27. Test de solubilité de l'acétate d'amidon

I.2.3. Greffage du glycérol sur l'amidon

Dans ce mode opératoire on a pris différentes masses d'amidon pour différents volumes du glycérol:

• Effet de la quantité de l'amidon sur la réaction

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

Tableau IV.15. Effet de la quantité de l'amidon sur la réaction

Masse de l'amidon	Volume du glycérol	Référence	Température en °C
3 g	6 ml	AM3G6	85 – 90 °C
6 g	6 ml	AM6G6	85 – 90 °C
12 g	6 ml	AM12G6	85 – 90 °C



Figure IV.28. AM3G6



Figure IV.29. AM6G6



Figure IV.30. AM12G6

• **Effet du volume du glycérol sur la réaction**

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

Tableau IV.16. Effet du volume du glycérol sur la réaction

Masse de l'amidon	Volume du glycérol	Référence	Température en °C
12 g	3 ml	AM12G3	85 – 90 °C
12 g	6 ml	AM12G6	85 – 90 °C
12 g	12 ml	AM12G12	85 – 90 °C



Figure IV.31. AM12G3



Figure IV.32. AM12G6



Figure IV.33. AM12G12

Avant de commencer l'interprétation de nos IR, on procède à l'établissement des différentes possibilités de greffages de la glycérine sur l'amidon.

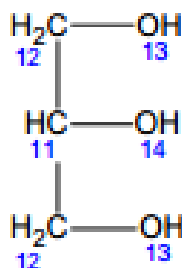


Figure IV.34. Glycérol

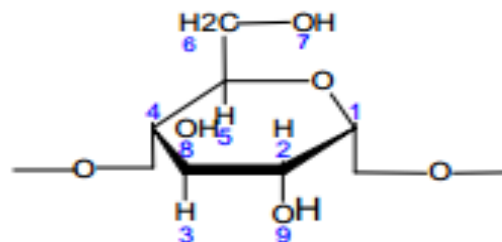
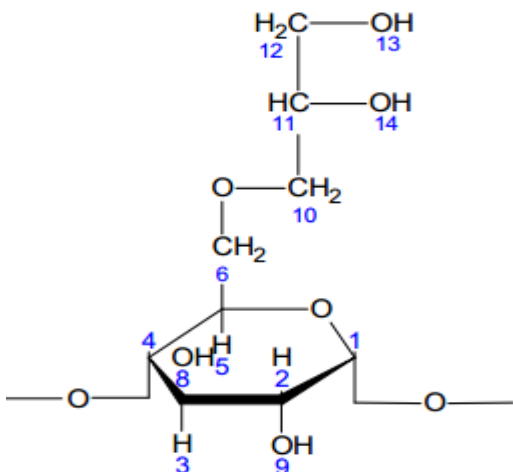
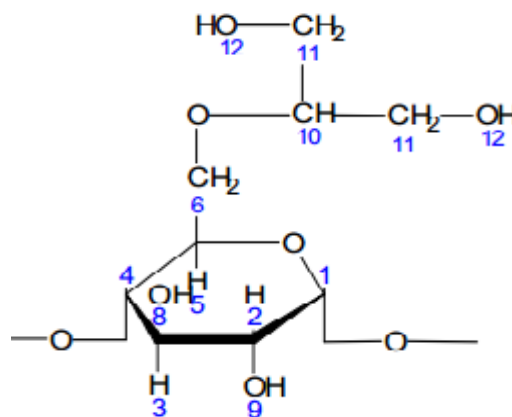


Figure IV.35. Amidon

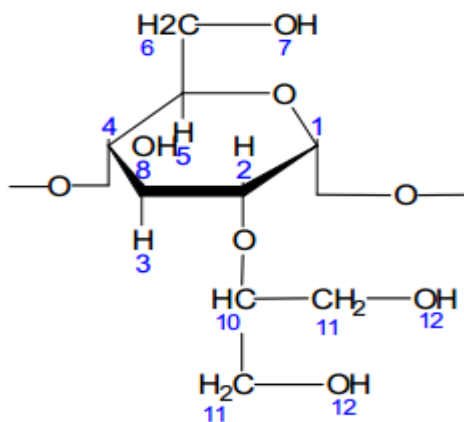
Première position :



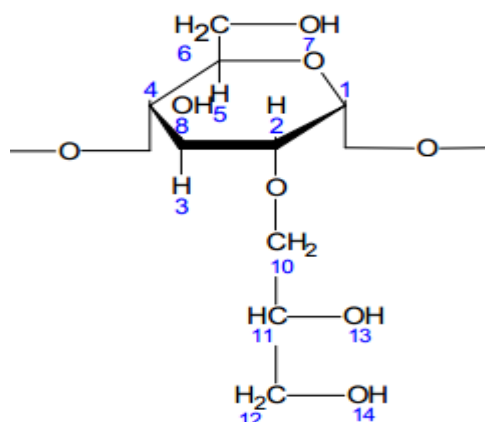
Deuxième position :



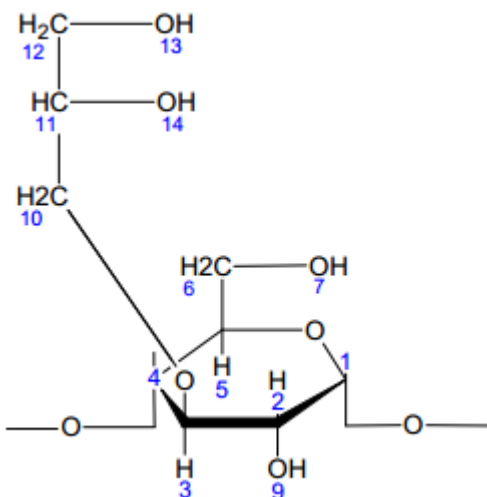
Troisième position :



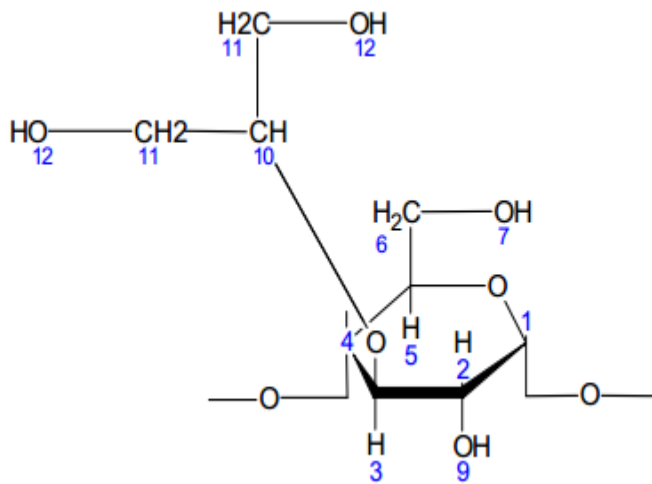
Quatrième position :



Cinquième position :



Sixième position :



I.2.3.1. Caractérisation par infrarouge

Les résultats FTIR d'amidon natif et d'amidon plastifié par glycérol (AM12G3) sont représentés dans la figure IV.36

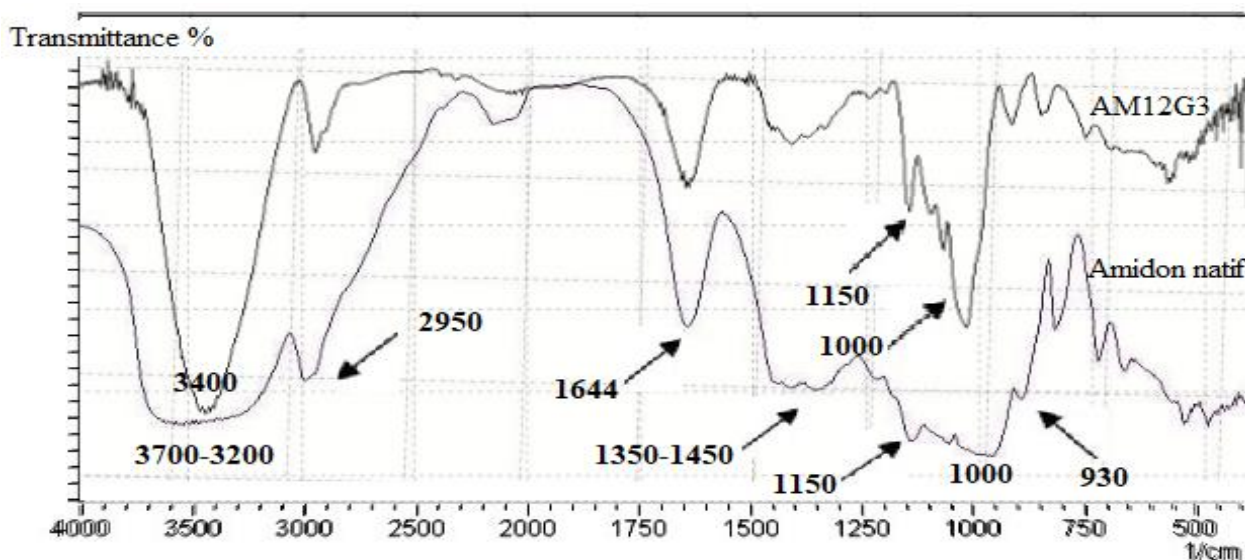


Figure IV.36. Résultat FTIR d'amidon pur et de AM12G3

Au cours de la réaction entre l'amidon et le glycérol, qui réagit avec les groupes hydroxyles des molécules d'amidon en formant des liaisons éther C-O, avec une analyse du spectre IR on confirme le greffage du glycérol, par les bandes de CH_2 à 2880 cm^{-1} et les bandes d'OH à 3400 cm^{-1} caractéristiques à glycérol.

Les pics caractéristiques à $3200\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$ et 2950 cm^{-1} sont respectivement les groupes hydroxyle (O-H) et (C-H, CH_2) étirant la vibration de l'unité du glucose. L'absorption à environ 1644 cm^{-1} est due à l'eau résiduelle liée (H_2O), l'intensité de la bande affectée à l'étirement des groupes hydroxyle d'amidon ($3200\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$) a diminué progressivement à la suite de la conséquence du nombre croissant d'hydroxyles qui ont été remplacés par des fonctions éthers.

Tableau IV.17. Attribution des différentes bandes de vibration de l'amidon natif et AM12G3

Nombre d'onde: $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Attribution	Nature
930	Liaison C-O	Élongation
1000	Liaison C-O	Élongation
1145	Liaison C-O-C antisymétrique	Élongation
1350-1450	-OH dans le plan	Déformation

1644	H-O-H vibration de l'eau adsorbée	Déformation
2880	C-H et CH ₂ d'un polyol	Élongation
2950	C-H et CH ₂ d'un polysaccharide	Élongation
3200-3700	OH associer	Élongation

I.2.3.2. Etude du gonflement dans l'eau

La résistance à l'eau a été mesurée à la température ambiante. Des échantillons de masse initiale ($m_0=0.09$ g) prennent des différentes échantillons sont placés dans des petits flacons contenant de l'eau distillée, puis ils sont enlevés à des intervalles de temps définie pour être pesés (m_t).

Tableau IV.18. Le gonflement des échantillons à l'eau par effet du volume du glycérol.

Temps (h)	0	1	2	3	4	6
AM12G3 (g)	0,09	0,151	0,165	0,191	0,268	0,268
AM12G6 (g)	0,09	0,134	0,147	0,185	0,205	0,244
AM12G12(g)	0,09	0,112	0,122	0,174	0,178	0,178

Tableau IV.19. Le gonflement des échantillons à l'eau par effet de la quantité de l'amidon

Temps(h)	0	1	2	3	4	6
AM3G6 (g)	0,09	0,121	0,136	0,154	0,176	0,185
AM6G6 (g)	0,09	0,126	0,143	0,181	0,193	0,207
AM12G6 (g)	0,09	0,134	0,147	0,185	0,205	0,244

Le taux de gonflement exprimé en pourcentage massique "TG" est calculé à partir de l'expression suivante :

$$TG \% = \frac{m_t - m_0}{m_0} 100 \quad [11]$$

Tableau IV.20. Le taux de gonflement des échantillons à l'eau en (%) par effet du volume du glycérol.

t(h)	0	1	2	3	4	6
TG(%) AM12G3	0	67,77	83,33	112,22	197,77	197,77
TG(%) AM12G6	0	48,88	63,33	105,55	127,77	171,11
TG(%) AM12G12	0	24,44	35,55	93,33	97,77	97,77

Tableau IV.21. Le taux de gonflement des échantillons à l'eau en (%) par effet de la quantité de l'amidon

t(h)	0	1	2	3	4	6
TG(%) AM3G6	0	34,44	51,11	71,11	95,55	105,55
TG(%) AM6G6	0	40	58,88	101,11	114,44	130
TG(%) AM12G6	0	48,88	63,33	105,55	127,77	171,11



Figure IV.37. Test de gonflement des échantillons

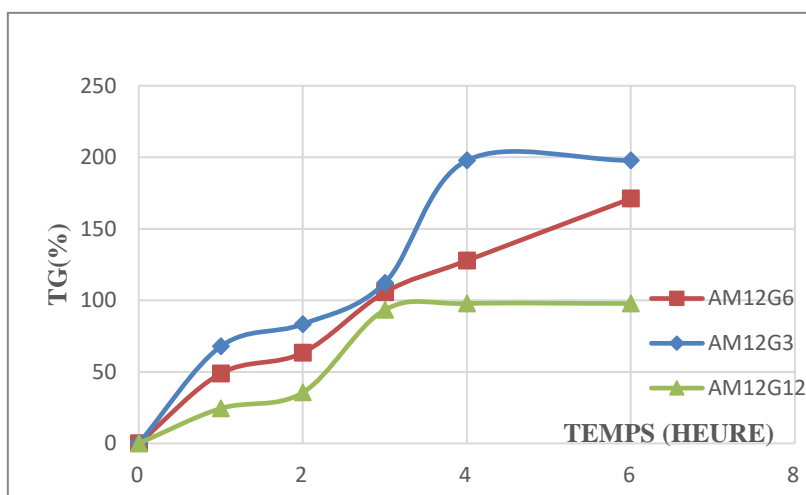


Figure IV.38. Variation du taux de gonflement (TG%) des différents échantillons (effet du volume de glycérol) à T=25 °C en fonction de temps

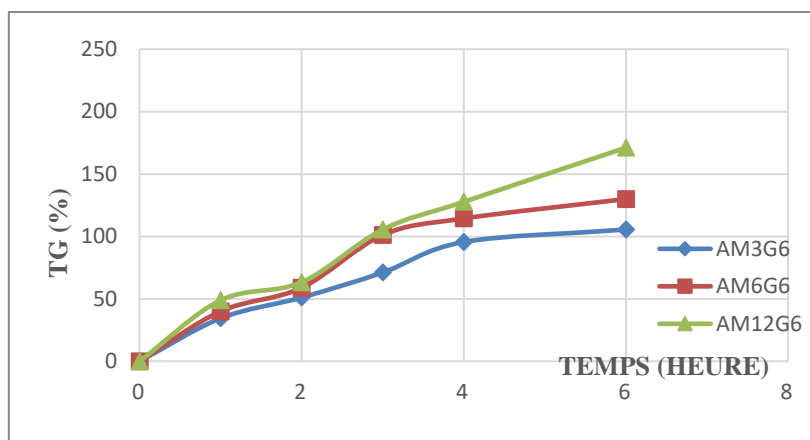


Figure IV.39. Variation du taux de gonflement (TG%) des différents échantillons (effet de la quantité d'amidon) à T=25 °C en fonction de temps

Les variations du taux de gonflement pour les différents échantillons en fonctions du temps à température ambiante 25 C° sont représentées dans la figure IV.38 et la figure IV 39.

L'allure des courbes obtenues montrent qu'après une heure tous les échantillons sont capables de prendre rapidement un taux de gonflement minimum de 24.44 % (AM12G12) comme le montre la figure IV.38.

L'échantillon AM12G3 est capable de prendre un taux de gonflement maximum jusqu'à 67.77 % (figure IV.38).

Après 6 heures, les absorptions peuvent aller jusqu'à 197,77 % (AM12G3) qui correspond au taux de gonflement maximum (figure IV.38.).

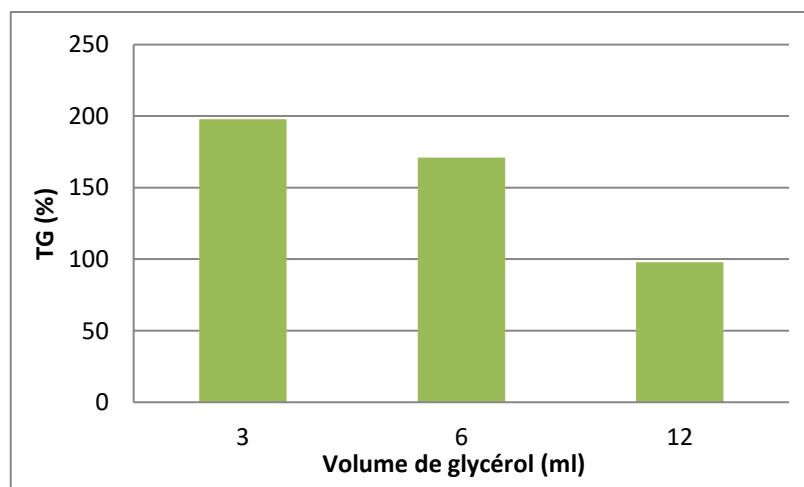


Figure IV.40. Pourcentage du gonflement (%) des échantillons d'amidon réticulé avec différents volumes de glycérol

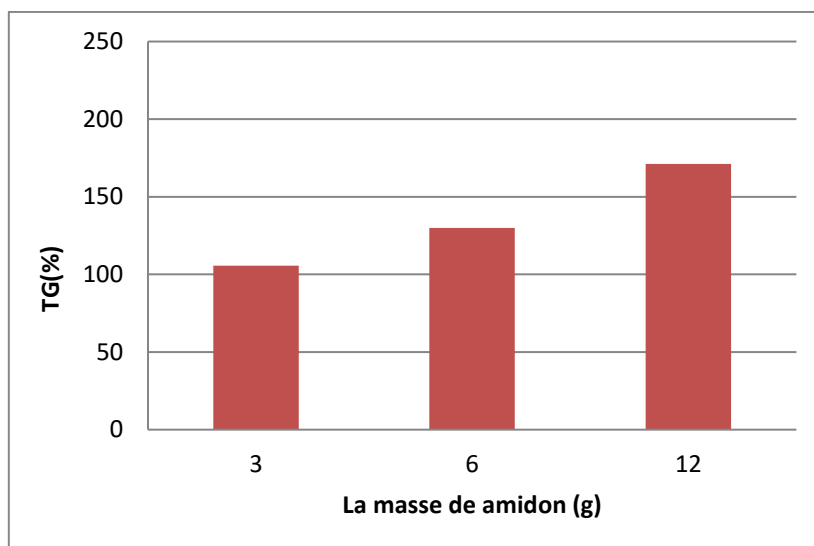


Figure IV.41. Pourcentage du gonflement (%) des échantillons d'amidon réticulé avec différents masses d'amidon

L'étude en fonction du volume du glycérol montre que plus le volume de ce dernier augmente, plus que le taux de gonflement diminue. Cela indique que ce dernier est fortement lié au degré de réticulation. Nous pouvons dire que le taux de réticulation trop important limite la capacité du gonflement du réseau polymérique, Ce qui probablement due à la formation des fonctions éthers au niveau du réseau polymérique et sachant que le glycérol diminue les interactions inter et intramoléculaire, par contre l'étude en fonction de la masse de l'amidon augmente le taux du gonflement lorsqu'on augmente la masse de l'amidon.

Références bibliographiques

- [1] W.G.T. Willats, M.Cartney, L.Mackie et W.Knox, J.P., *Plant Mol. Biol*, vol 47, 9-27 (2001).
- [2] Kh. M. Mostafa, A. El-Sanabray “graft polymerization of different monomers onto carbamated starches derived from native and hydrolyzed starches” (2002).
- [3] L. G. Thygesen, M. M. Løkke, E. Micklander, S. B. Engelsen: *Vibrational microspectroscopy of food. Raman vs. FT-IR. Trends Food Sci. Technol*, 14, 50–57 (2003).
- [4] Wei BX, Zhang B, Sun BH, Jin ZY, Xu XM. Aqueous re-dispersibility of starch nanocrystals powder improved by sodium hypochlorite oxidation. *Food Hydrocolloid*, 52:29–37 (2016).
- [5] Kang Zhong, Zuan-Tao Lin, Xi-Liang Zheng, Gang-Biao Jiang, Yu-Sheng Fang, Xiao-Yun Mao, Zong-Wen Liao, “Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers”, *Carbohydrate Polymers*, Vol 92, Issue 2, Pages 1367-1376 (2013).
- [6] Li Chen, Zhe Zhang, Ziwei Zhao, Xiaohong Wang, Xuesi Chen, *Polyoxometalates acid treatment for preparing starch nanoparticles*, *Carbohydrate Polymers*, Vol 112, Pages 520-524 (2014).
- [7] M. B. Cardoso, J. L. Putaux, D. Samios, and N. P. da Silveira, “Influence of alkali concentration on the de proteinization and/or gelatinization of rice starch,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 70, no. 2, pp. 160–165 (2007).
- [8] K. Neelam, S. Vijay, and S. Lalit, “Various techniques for the modification of starch and the applications of its derivatives,” *International Research Journal of Pharmacy*, vol. 3, no. 5, pp. 25–31 (2012).
- [9] J.A.HanandS.T.Lim, “Structural change in corn starches during alkaline dissolution by vortexing,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 55, no. 2, pp. 193–199 (2004).
- [10] P. Rachtanapun, P. Simasatitkul, W. Chaiwan, and Y. Watthanaworasakun, “Effect of sodium hydroxide concentration on properties of carboxy methyl rice starch,” *International Food Research Journal*, vol. 19, no. 3, pp. 923–931 (2012).
- [11] A.L. Da Roz, A.J.F. Carvalho, A. Gandini and A.A.S. Curvelo " The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing " *Carbohydrate Polymers*, Vol. 63, pp 417–424 (2006).
- [12] L. Ren et al. / *Food Research International* 87, 180–188 (2016).
- [13] Xu, H., Sun, L. P., Zhao, D. Q., Zhang, B. & Zheng, G. F (2007).

-
- [14] Xu, H., Sun, L. P., Zhao, D. Q., Zhang, B. & Zheng, G. F (2007).
- [15] Yin, Y. P., Li, J. F., Liu, Y. C. & Zhong, L (2005).
- [16] L.Passauer, F.Liebner and K.Fischer, “Synthesis and properties of novel hydrogel from cross-linked starch phosphates, *Macromolecular Symposia*”, vol 244, 180-193 (2006).
- [17] I. Yamazaki, K. Ogawa, H.Morita, T. Yoshimura, S. Ono, S. Rengakuji, Y. Nakamura, A. Iwaki, and C. Shimasaki, *Nippon Kagaku Kaishi*, 53 (1997).
- [18] K.Ogawa, I.yamazaki, T.Yoshimura, S.Ono,S.Rengakuji, Y.nakamura, and C.Shimaski, *Bull. Chem. Soc.Jpn*, vol 71, 1095 (1998).
- [19] M. Marcazzan, F. Vianello, M. Scarpa, A. Rigo: An ESR assay for α -amylase activity toward succinylated starch, amylose and amylopectin. *J. Biochem. Biophys. Methods* 38, 191–202 (1999).
- [20] L.Passauer, H.Bender, “Synthesis and characterisation of starch phosphates”, *Carbohydrate Polymers*, October (2010).
- [21] C.Ibrahima, K.Diop, Hai Long Li, Bi Jun Xie, John Shi, “ects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates” (2010).

Conclusion Générale

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 polymères 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 principal 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 utiliser des réactions organiques telles que l'estérification, la réticulation ou encore l'éthérisation 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 que des greffages ont été appliqués sur ce support afin de modifier ses propriétés. La substitution des fonctions hydroxyles présentes dans les chaînes de ce polymère par des ponts glycérols a été effectuée 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'hydrolyse acide et basique de notre polymère support et par des greffages pour modifier ses propriétés chimiques, physiques et mécaniques. Les amidons dès l'instant où ils sont modifiés, ils possèdent en tant qu'additifs alimentaires, des propriétés épaississantes très intéressantes.

Enfin, le greffage d'une fonction glycérol sur l'amidon a permis d'obtenir un polymère avec de nouvelles propriétés.

Les nano cristaux obtenus à partir de l'hydrolyse acide d'amidon de maïs ont été modifiés avec succès par réticulation avec SHMP dans un milieu aqueux à une température inférieure à la température de gélification de l'amidon. La modification de la réticulation ne perturbe pas la structure cristalline de SNC, mais améliore considérablement la dispersion de ce dernier dans l'eau et donne lieu à une suspension aqueuse stable et uniforme de SNC.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, un procédé de modification chimique de l'amidon par l'anhydride acétique a été étudié.

Le procédé d'estérification a permis de modifier avec succès, et de façon relativement simple le substrat naturel dont un rendement de 89,33 % a été obtenu.

L'hydrolyse basique nous a permis d'obtenir des acétates d'amidon avec des degrés de substitution différents, un ester de DS= 2,14 a été obtenu par L'hydrolyse basique à 120 °C pendant 240 minutes dont un DS= 0,35 a été obtenu pendant 180 min à température ambiante.

Deux méthodes de caractérisation ont permis de prouver la modification chimique de L'amidon par estérification. La potentiométrie a servi à la caractérisation quantitative de l'acétate de l'amidon obtenu en donnant les degrés de substitution. Les analyses spectrales Infra-Rouge ont permis de vérifier la structure des esters obtenus.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

