



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM



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

Présentée par

REGUIEG Fatima

Et

RAHMOUNI Asmae Rania

THEME

Ethérification des nanocristaux d'amidon
Synthèse et caractérisation

Soutenu le 10/06/2025 devant le jury composé de :

Président : Pr. HARRATS Charef.

Univ. Mostaganem-A.I.

Examineur : Pr. BELALIA Mahmoud.

Univ. Mostaganem-A.I.

Encadrant : Pr. HARRANE Amine.

Univ. Mostaganem-A.I.

Co-Encadrant : Dr. DERDAR Hodhaifa.

CRAPC-Tipaza.

Année universitaire 2024-2025

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents.

Mes chères sœurs Zineb et Aïcha.

Toute ma famille.

A tous mes amis et mes collègues.



Reguieg Fatima

DEDICACE

Je dédie ce mémoire :

A mes chers parents mon père et ma mère pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.

A mes sœurs Fatima, Nour, Israe et Retadj.

A tous mes amis et mes proches.



Rahmouni Asmae Rania

Remerciements

Tout d'abord nous rendons grâce à *Dieu le tout-Puissant* pour nous avoir donné la force, la patience, et la persévérance nécessaires à la réalisation de ce travail.

Nous souhaitons adresser nos plus vifs remerciements à notre encadrant professeur *Harrane Amine*, pour avoir partagé ses connaissances et nous avoir guidés dans notre démarche. Nous remercions également notre co-encadrant *Mr. DERDAR Hodhaïfa* pour leur contribution essentielle.

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

Nous remerciments spéciaux sont adressés à *Mr. Bouchama Abdelghani* chef de service de Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico – Chimiques (CRAPC), et *Mr. Mekhalef Benhafsa Fouad*, de nos 'avoir accueillis au sein de leur laboratoire et pour tous les moyens mis à nos dispositions pour réaliser les analyses nécessaires à ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à *Mme. Hammoudi Naïma* de m'avoir fait bénéficier de ses compétences et de sa disponibilité.

Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance envers les ingénieures de laboratoire pédagogique *Rahmani Touatia* et *Gherbi Hmida*, Leur dévouement, leur expertise technique et leur soutien

logistique ont été des éléments cruciaux qui ont rendu possible la réalisation de notre expériences.

Nous remercions chaleureusement tous nos enseignants de chimie de la faculté des sciences exactes et d'informatique.

Nous souhaitons également remercier *Mme. Benkhaladi Fatíha* membre de l'administration de département de chimie pour son aide tout au long de notre parcours académique.

Sans oublier toute la promotion M2 Chimie Appliquée 2024-2025 On Vous remercie tous pour cette incroyable année dont le partage d'idées, les discussions stimulantes et le soutien mutuel ont créé un environnement de travail dynamique et inspirant.

Enfin, un immense merci à nos parents et nos proches pour leur encouragement constant et leur soutien inconditionnel.

Résumé

Cette recherche vise à préparer des nanocristaux d'amidon (SNCs) par hydrolyse acide. La réaction d'éthérification des nanocristaux d'amidon avec le polypropylène glycol est catalysée par un catalyseur vert. L'analyse par spectroscopie FTIR élucide l'éthérification des (SNCs) avec le PPG, avec l'apparition de nouvelles liaisons éther. L'analyse par diffraction des rayons X indique la présence d'une structure amorphe, avec une augmentation significative de la cristallinité des (SNCs). Cette recherche ouvre la voie à une utilisation plus efficace des nanocristaux d'amidon éthérifié avec le PPG dans des domaines biomédical et pharmaceutique, ainsi que dans l'industrie cosmétique.

Mots clés : Nanocristaux d'amidon, PPG, catalyseur vert, éthérification.

Abstract

This research aims to prepare starch nanocrystals (SNCs) by acid hydrolysis. The etherification reaction of starch nanocrystals with polypropylene glycol is catalysed by a green catalyst. FTIR spectroscopy analysis elucidates the etherification of SNCs with PPG, with the appearance of new ether bonds. X-ray diffraction analysis indicates the presence of an amorphous structure, with a significant increase in (SNC) crystallinity. This research paves the way for more efficient use of starch nanocrystals etherified with PPG in the biomedical and pharmaceutical fields, as well as in the cosmetics industry.

Keywords: Starch nanocrystals, PPG, green catalyst, etherification.

ملخص

يهدف هذا البحث إلى تحضير البلورات النانوية للنشا بواسطة التحلل المائي. يتم تحفيز تفاعل الأثير للبلورات النانوية للنشا مع البولي بروبيلين غليكول بواسطة محفز أخضر. يوضح التحليل الطيفي FTIR تفاعل الأثير للبلورات النانوية SNCs مع PPG ، مع ظهور ذروات الأثير مكثفة جديدة. يشير تحليل حيود الأشعة السينية إلى وجود بنية غير متبلورة، مع ارتفاع

كبير في البلورات النانوية SNCs. يفتح هذا البحث الطريق إلى استخدام أكثر فعالية للنانو بلورات النشوي الأثير مع PPG في المجالات الطبية الحيوية والصيدلانية، وكذلك في صناعة التجميل.

كلمات مفتاحية: بلورات النشاء النانوية، PPG، محفز أخضر، تفاعل الأثير.

LISTE D'ABREVIATION

DLS : Diffusion Dynamique de la Lumière.

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

DRX : Diffraction des rayons X.

ELS : Diffusion de la Lumière Electrophorétique.

HCL : Acide chlorhydrique.

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

IR-TF : La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier.

IUPAC : L'union internationale de chimie pure et appliquée.

IP : Indice de polydispersité.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

Nano : Nanocomposite.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

PCS : Spectroscopie de Corrélation de Photons.

PPC : Carbonate de Polypropylène.

PPG : Polypropylène glycol.

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

S.D. : L'écart-Type (Standard Deviation).

SNCs : Amidon nanocristaux.

Liste des figures	Pages
Figure 1. Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (grossissement×280).	5
Figure 2. La structure cristalline de l'amidon.	6
Figure 3. La structure chimique de l'amylose et l'amylopectine.	7
Figure 4. La structure chimique de l'amidon.	8
Figure 5. Influence d'un traitement hydrothermique sur l'état de l'amidon	10
Figure 6. Classification des solvants de l'amidon.	11
Figure 7. Utilisation de l'amidon en Europe.	13
Figure 8. Réaction de l'hydrolyse acide de l'amidon.	14
Figure 9. Différents types de modification chimiques d'amidon.	15
Figure 10. Réaction d'oxydation de l'amidon.	16
Figure 11. Réaction d'estérification de l'amidon.	17
Figure 12. Réaction d'éthérification de l'amidon.	17
Figure 13. Les différentes voies de modification de l'amidon.	17
Figure 14. Structure semi-développé de PPG.	18
Figure 15. Exemple d'éthérification de l'amidon avec le chlorure de benzyle.	21
Figure 16. Réaction de polymérisation d'oxyde de propylène.	22
Figure 17. L'hydrolyse acide de l'amidon.	34
Figure 18. Les nanocristaux d'amidon.	35
Figure 19. Les nanocristaux d'amidon éthérifié par le PPG-725.	35

Figure 20. Nanocristaux d'amidon étherifiées avec de PPG-725 catalysées par un catalyseur acide.	36
Figure 21. Diffraction des rayons X.	37
Figure 22. Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier (Bruker OPUS_8.7.31).	38
Figure 23. Spectroscopie de Corrélation de Photons.	39
Figure 24. Diffractogrammes des rayon X de l'amidon natif (a) et les nanocristaux d'amidon (b).	42
Figure 25. Spectre IR-TF de l'amidon nanocristaux et l'amidon natif.	43
Figure 26. Spectre IR-TF de l'éther d'amidon.	45
Figure 27. Spectre IR-TF de l'amidon nanocristaux.	45
Figure 28. Spectre IR-TF de PPG.	46
Figure 29. Spectre DLS de l'amidon brute.	47
Figure 30. Spectre DLS de SNC _s .	48
Figure 31. Spectre DLS d'éther d'amidon.	49
Figure 32. Dispersion dans l'eau (l'amidon brute et les SNC _s).	50

Liste des tableaux	Pages
Tableau 1. Propriétés chimiques d'éthanol.	29
Tableau 2. Propriétés physiques d'éthanol.	30
Tableau 3. Propriétés chimiques de DMSO.	30
Tableau 4. Propriétés physiques de DMSO.	30
Tableau 5. Propriétés chimiques de NaOH.	31
Tableau 6. Propriétés physiques de NaOH.	31
Tableau 7. Propriétés chimiques de HCl.	32
Tableau 8. Propriétés physiques de HCl.	32
Tableau 9. Propriétés chimiques de PPG-725.	33
Tableau 10. Propriétés physiques de PPG-725.	33
Tableau 11. Caractéristique physique de l'amidon brute, nanocristaux d'amidon et éther d'amidon.	47

Table des matières

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les polysaccharides.....	4
II. L'amidon natif	4
II.1. Définition	4
II.2. Composition et structure chimique de l'amidon	4
II.3. Les propriétés de l'amidon.....	7
II.4. Les solvants de l'amidon.....	11
II.5. Utilisations de l'amidon	12
III. L'amidon modifié	13
III.1. Les nanocristaux d'amidon	13
III.3. Applications des nanocristaux d'amidon.....	14
III.4. Les modifications chimiques de l'amidon.....	15
IV. Éthérification de l'amidon	18
IV.1. Introduction	18
IV.2. Les propriétés des éthers d'amidon	18
IV.3. Application des éthers d'amidon	20
V. Polypropylène glycol.....	21
V.1. Définition et structure	21
V.2. Polymérisation	21
V.3. Propriétés physicochimiques	22
V.4. Utilisations	22

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES

I. Produits utilisés.....	29
II. Modes opératoires.....	34

II.1. Préparation des nanocristaux d'amidon.....	34
II.2. Ethérisation des nanocristaux d'amidon avec le PPG-725	35
III. Techniques de caractérisation.....	36

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Diffraction des rayons X (DRX).....	41
II. Infrarouge à transformation de Fourier (IR-TF)	42
IV. Test de solubilité.....	49
V. Test de dispersion	50
Conclusion Générale	52

Introduction Générale

Avec l'augmentation de la population mondiale et l'accélération de l'industrialisation, des enjeux tels que la rareté des ressources naturelles, la pollution plastique sévère et le changement climatique sont devenus de plus en plus préoccupants. Face à ces défis, les polymères biodégradables ont suscité un intérêt croissant en tant qu'alternative écologique. Ces matériaux polymères biodégradables se classifient principalement en deux catégories : les polymères d'origine biologique et les polymères dérivés du pétrole. Les polymères d'origine biologique sont des polymères naturels extraits directement de la biomasse, tandis que les polymères dérivés du pétrole sont obtenus par la polymérisation de monomères issus de produits pétrochimiques via des procédés chimiques [1].

Parmi les polymères biodégradables d'origine biologique, l'amidon se distingue comme le plus couramment utilisé grâce à sa grande disponibilité, sa nature renouvelable, son coût réduit et sa capacité à se décomposer sans générer de résidus nocifs [2]. Ce dernier est considéré comme une structure semi-cristalline particulière, jouant un rôle clé en tant que principale forme de stockage d'énergie dans les plantes. Il est constitué d'amylose et d'amylopectine, où l'amylose constitue la partie amorphe et l'amylopectine la partie cristalline. Ces deux composants sont agencés de manière alternée à l'intérieur du granule d'amidon, formant une structure en couches semblable à celle d'un oignon [3]. Cependant l'amidon natif présente deux principales faiblesses : une grande sensibilité à l'eau et des propriétés mécaniques insuffisantes [4], dues à la présence élevée de groupes hydroxyles dans les résidus de glucose et aux liaisons hydrogène entre les chaînes d'amidon, qu'elles soient inter- ou intra-chaînes [5].

Les nanocristaux d'amidon (SNC_s), en tant que nouveau type de matériau dérivé de l'amidon, possèdent des caractéristiques physicochimiques distinctes par rapport à l'amidon natif. Parmi ces caractéristiques, on trouve une surface de réaction plus élevées, une capacité d'absorption accrue, une solubilité supérieure et une diffusion limitée. De ce fait, ces nanocristaux ont suscité un intérêt considérable dans les secteurs alimentaire, agricole, médical et biopharmaceutique au cours de la dernière décennie [6]. Dans cette étude, nous avons utilisée l'hydrolyse acide pour préparer les nanocristaux d'amidon.

L'amidon contient trois groupes hydroxyles au sein de l'unité D-glucose, ce qui lui confère de nombreuses opportunités pour des réactions de couplage. Depuis plus de 50 ans, des réactions telles que l'oxydation, l'estérification et l'éthérification ont été mises au point [7]. Dans ce travail, une modification chimique consistait à transformer les groupes hydroxyles polaires présents à la surface des nanocristaux d'amidon en groupes éthers, a été effectuée. Cette éthérification de nanocristaux d'amidon implique une réaction avec le polypropylène glycol (PPG), en utilisant un catalyseur acide pour l'expérience.

Le présent mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre représente une étude bibliographique sur l'amidon et ses modifications chimiques, ainsi que le polypropylène glycol (PPG).

Le deuxième chapitre aborde les différentes matières premières, techniques de caractérisation et méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre a été consacré à la discussion des résultats de la modification de l'amidon.

Cette mémoire s'achève par une conclusion générale reprenant l'essentiel des résultats.

Références bibliographiques

- [1] S. Li, D. Zhou, Z. Yu, J. Ji, F. You, J. Qiu, G. Luo, X. Jiang, Q. Shen. "Research progress on the improvement strategy of foaming behavior for biodegradable polymer foams and their functional applications.", *Sustainable Materials and Technologies*, Vol 44, (2025), e01354. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01354>
- [2] S. Bangar, W.S. Whiteside, K.D. Dunno, G.A. Cavender, P. Dawson, R. Love. "Starch-based bio-nanocomposites films reinforced with cellulosic nanocrystals extracted from Kudzu (*Pueraria montana*) vine. ", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 203, (2022), Pages 350-360. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.133>
- [3] R. Lin, X. Zang, W. Zhang, Y. Tian, Y. Fang. "Gem-like starch granules engineered with different crystalline starches. ", *Food Chemistry*, Vol 469, (2025), 142548. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.142548>
- [4] Q. Sun, Y. Qin. "Chapter 21 - Starch nanoparticles. ", *Starch in Food (Third Edition)*, (2024), Pages 503-524. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96102-8.00006-1>
- [5] K. Zhang, M. Zhou, F. Cheng, Y. Lin, P. Zhu, J. Li, K. Tang. "Preparation and characterization of starch-based nanocomposites reinforced by graphene oxide self-assembled on the surface of silane coupling agent modified cellulose nanocrystals. " *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol 198, (2022), Pages 187-193. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.136>
- [6] P.H. Campelo, A.S. Sant’Ana, and M.T. Pedrosa Silva Clerici, “Starch nanoparticles: production methods, structure, and properties for food applications,” *Curr. Opin. Food Sci.*, vol 33, pp. 136–140, (2020), DOI:[10.1016/j.cofs.2020.04.007](https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.04.007)
- [7] Q. Chen et al., “Recent progress in chemical modification of starch and its applications,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 83, (2015), pp. 67459–67474. DOI :[10.1039/C5RA10849G](https://doi.org/10.1039/C5RA10849G)

Chapitre I

RECHERCHE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les polysaccharides :

Les polysaccharides sont des macromolécules biologiques composées d'unités monosaccharidiques reliées par des liaisons glycosidiques [1]. Ces macromolécules sont des réserves énergétiques et les principaux éléments structuraux des parois végétales [2] ; ils peuvent être composés du même monosaccharide (homosaccharides) ou de plusieurs unités différentes (hétérosaccharides) [3]. Les polysaccharides sont des substrats solides sous forme de fibres, de particules ou de gels dont les propriétés physico-chimiques et structurelles sont étroitement liées à leur structure chimique et donc à leur biosynthèse. Ils sont largement utilisés dans les industries alimentaires et pharmaceutiques et sont des acteurs importants de l'économie mondiale [4].

II. L'amidon natif :

II.1. Définition :

L'amidon est un glucide nutritionnel largement disponible, renouvelable et peu coûteux, extrait de diverses matières premières végétales. Il remplit plusieurs fonctions dans les aliments, telles que l'épaississement, la gélification et la liaison. Le terme "amidon" est utilisé pour désigner les glucides provenant des céréales telles que le maïs, le blé et le riz, tandis que le terme "féculé" est réservé aux amidons provenant des tubercules comme la pomme de terre et le manioc. Dans les plantes, l'amidon se forme grâce au processus de photosynthèse, un mécanisme physiologique essentiel qui permet aux plantes de produire et de stocker le glucose nécessaire à leur croissance et leur reproduction [5].

II.2. Composition et structure chimique de l'amidon :

L'amidon est un homopolysaccharide de formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$ constitué principalement de deux polymères ayant une structure primaire distincte : l'amylose (20%-30%) qui est constituée de chaînes longues et relativement linéaires, et l'amylopectine (80%-70%)

qui est composée de chaînes ramifiées plus courtes. L'amidon se présente sous forme de petits granules semi-cristallins insolubles dans l'eau froide, avec des tailles variantes entre 2 et 100 microns, et une forme qui dépend de son origine (Figure 1) [5].

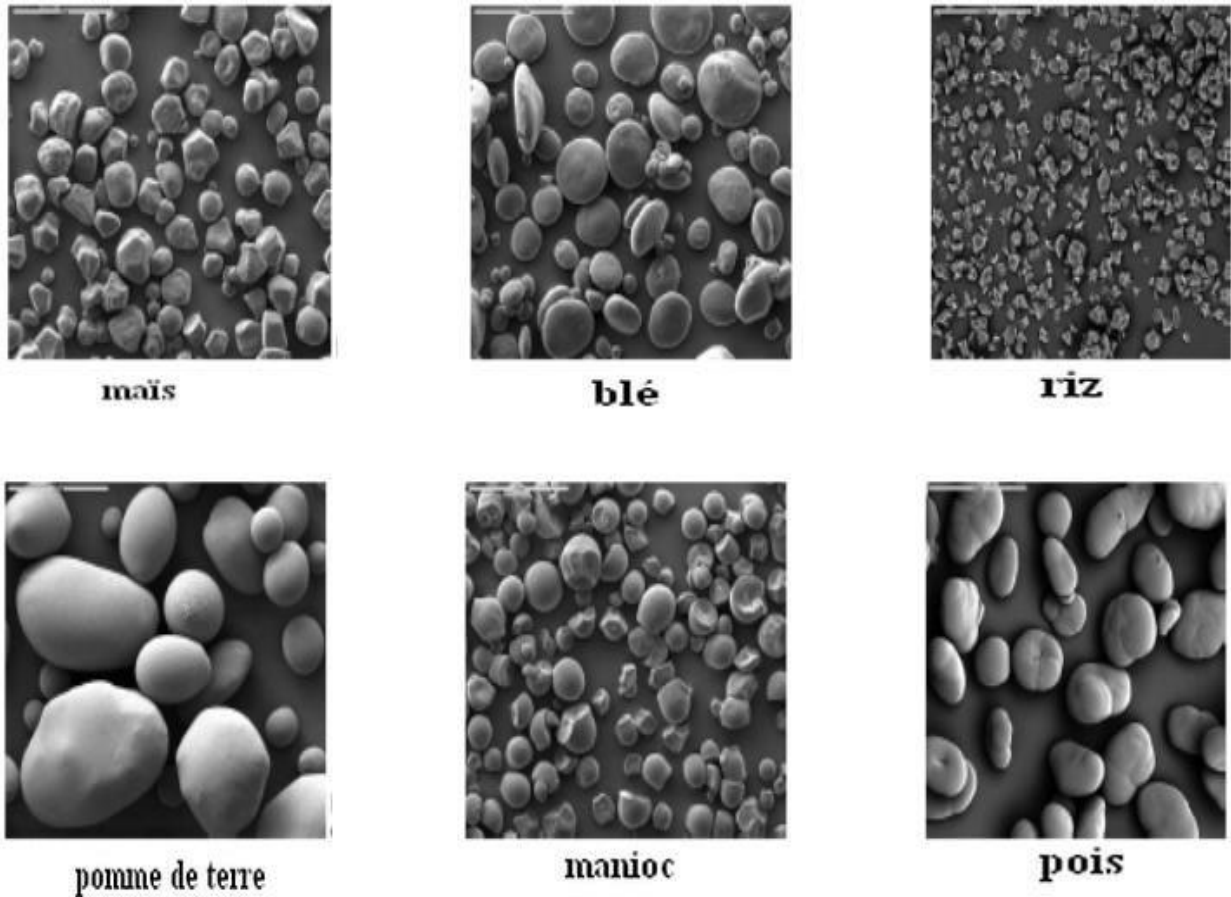


Figure 1. Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (grossissement $\times 280$).

Il est connu que l'amidon possède une structure cristalline spécifique. Les chaînes d'amylose et d'amylopectine s'agencent en couches concentriques, alternant entre des zones amorphes et des zones cristallines (Figure 2). Environ 25 à 40% de la structure totale est constituée de ces zones cristallines. Les liaisons entre les chaînes sont très solides, formant des cristallites qui peuvent être analysées par diffraction des rayons X (DRX) [6].

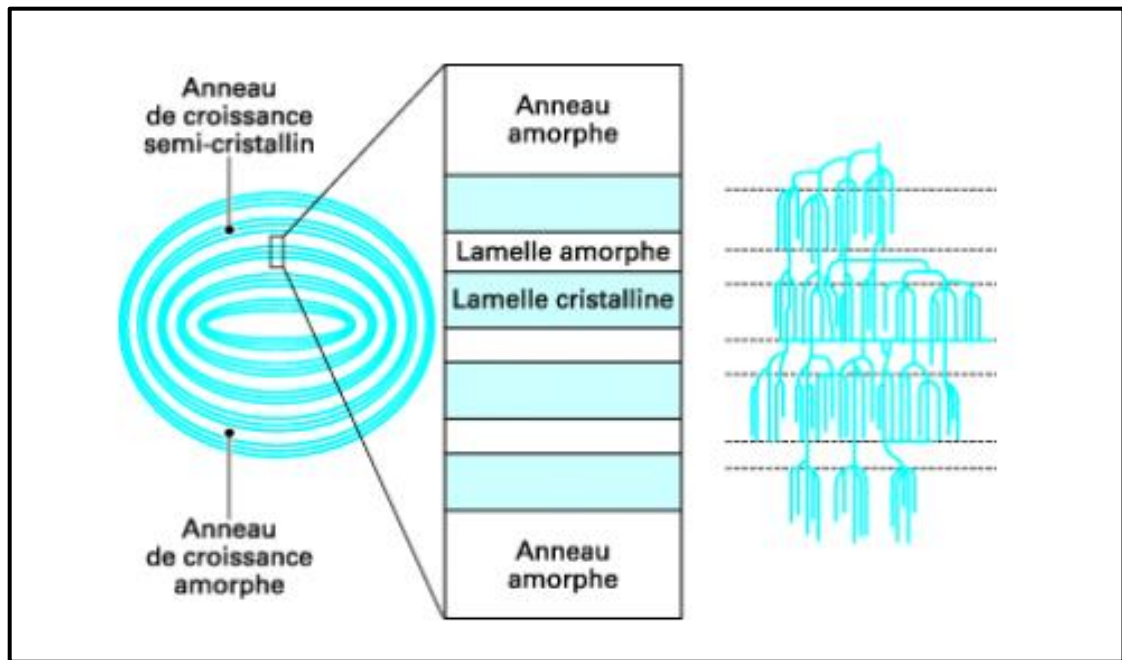


Figure 2. La structure cristalline de l'amidon.

II.2.1. Amylose :

L'amylose est un polymère linéaire composé d'environ 500 à 2000 unités de D-glucose reliées par des liaisons glycosidiques α -(1,4). La structure linéaire de l'amylose et sa proportion dans l'amidon, ainsi que sa disposition moléculaire par rapport à l'amylopectine, influent sur les caractéristiques globales de l'amidon. Ainsi, la forme et les propriétés de l'amidon varient significativement d'une plante à une autre et même au sein d'une même plante, voire d'une même variété cultivée dans des environnements différents. Cette diversité conduit à la production d'amidons aux caractéristiques distinctes (Figure 3) [7].

II.2.2. Amylopectine :

L'amylopectine est un polymère très ramifiée composée de plus de 1 000 000 d'unités de D-glucose liées par des liaisons glycosidiques de types α -(1,4) et α -(1,6). Les liaisons α -(1,6) se forment aux points de ramification, tandis que les parties linéaires sont reliées par des liaisons α -(1,4). Comparée à l'amylose, l'amylopectine est beaucoup plus volumineuse, possède un

poids moléculaire plus élevé et une structure fortement ramifiée, avec environ 95 % de liaisons α -(1,4) et 5 % de liaisons α -(1,6). Les chaînes d'amylopectine sont relativement courtes, avec une distribution de tailles plus large que celles de l'amylose, mesurant en moyenne de 18 à 25 unités de glucose (Figure 3) [7].

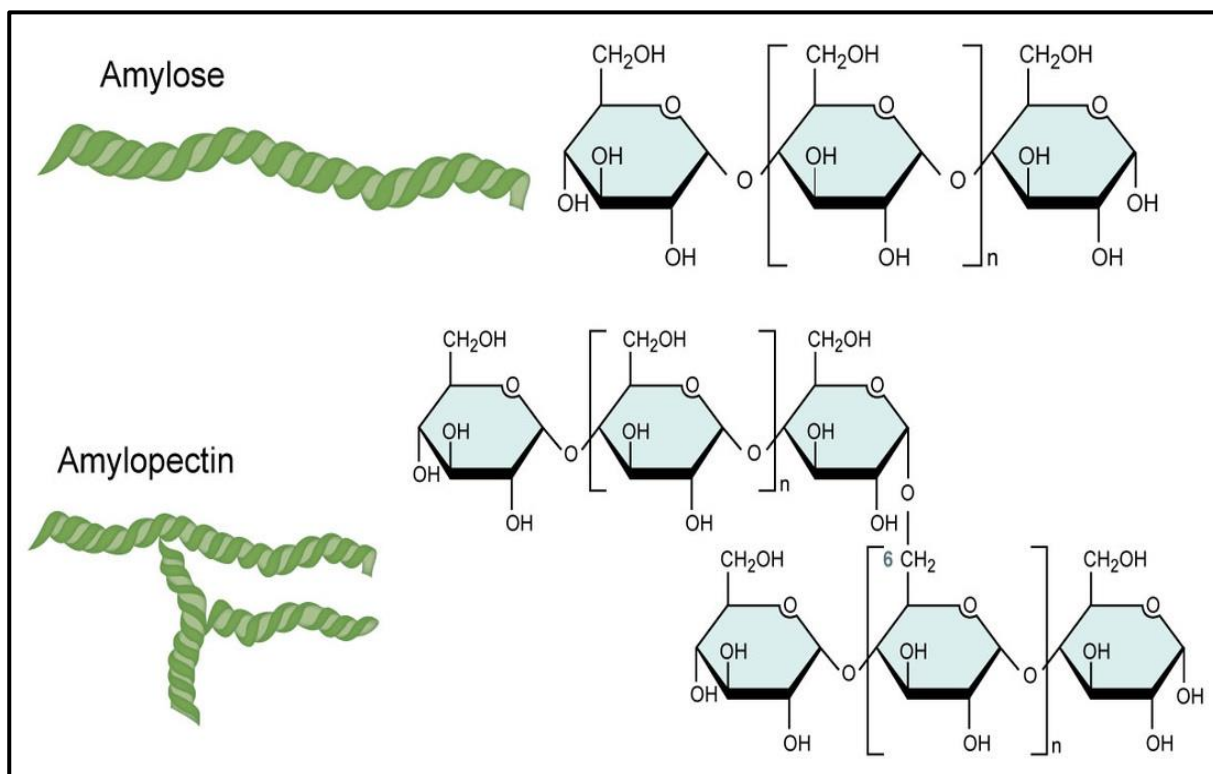


Figure 3. La structure chimique de l'amylose et l'amylopectine.

II.3. Les propriétés de l'amidon :

Les propriétés physiques de l'amidon se manifestent sans altération de ses caractéristiques chimiques et n'impliquent pas de rupture ou de création de liaisons chimiques. Elles incluent des aspects tels que la solubilité, la gélification, la rétrogradation et la transition vitreuse. En revanche, les caractéristiques chimiques de l'amidon évoluent en raison de réactions chimiques qui entraînent généralement la formation ou la rupture de liaisons. Des processus tels que l'hydrolyse, l'oxydation, l'estérification et l'éthérification en sont des exemples. Des études ont démontré que le poids moléculaire et les caractéristiques de ramification de l'amidon, qui influent sur la forme et la taille de ses granules, peuvent être utilisés pour prédire certaines de ses propriétés fonctionnelles comme la texture, la viscosité, la rétrogradation, etc [8, 9].

II.3.1. Les propriétés chimiques :

Les propriétés chimiques de l'amidon dépendent de la réactivité de l'amidon qui dépendent des groupes fonctionnels polyhydroxylés présents dans les molécules de glucose qui le composent. Les groupes hydroxyles situés en position C-2, C-3 et C-6, qui ne sont pas impliqués dans les liaisons glycosidiques ni dans la formation de l'anneau pyranose, sont généralement disponibles pour des réactions de substitution. Ces réactions peuvent impliquer soit l'hydrogène attaché, soit l'ensemble du groupe hydroxyle. Le groupe -OH en position C-6 est un groupe hydroxyle alcoolique primaire, tandis que ceux en position C-2 et C-3 sont des groupes hydroxyle alcooliques secondaires. L'amidon peut donc subir un clivage hydrolytique de ses chaînes au niveau des liaisons glycosidiques. La réaction oxydative avec la liaison —OH ou C—C créant des groupes carbonyles, ainsi qu'à d'autres réactions avec divers réactifs fonctionnels et multifonctionnels pour produire des amidons estérifiés et éthérifiés. La plupart de ces réactions nécessitent une activation des groupes hydroxyle des unités de glucose en milieu acide ou basique [7].

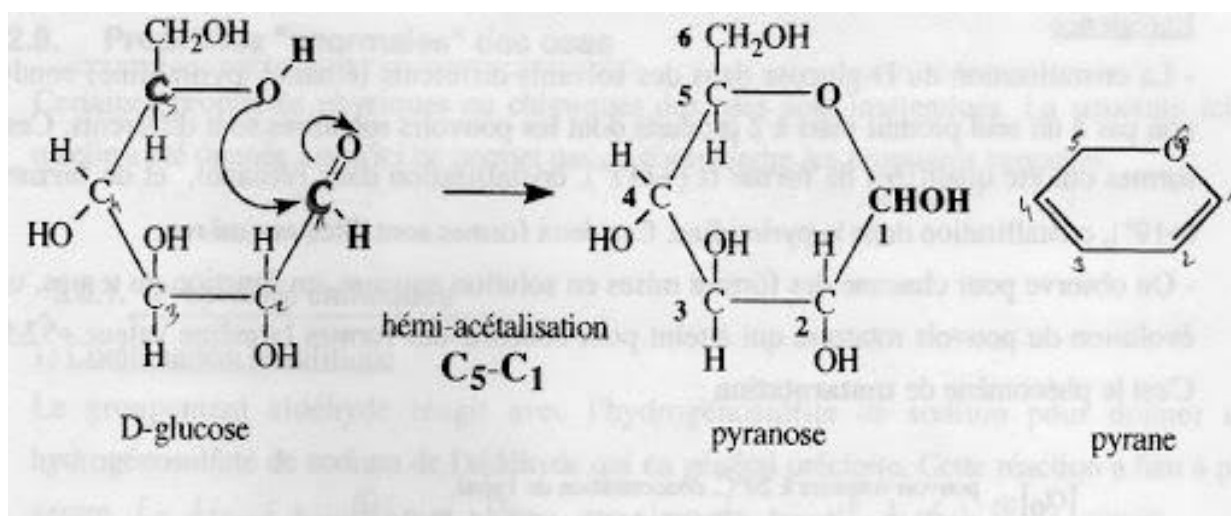


Figure 4. La structure chimique de l'amidon.

II.3.2. Les propriétés physiques :

L'amidon possède des propriétés physiques qui lui sont propres, influencées par différents facteurs. Tout d'abord, il est insoluble dans l'eau mais forme une solution colloïdale

épaississante à chaud (70°C), créant un gel appelé empois. La gélification débute progressivement à partir de 50°C, mais sa pleine efficacité dépend de divers éléments tels que l'agitation moléculaire, la taille des grains, le type d'amidon, l'eau utilisée et la concentration en amidon. De plus, l'amidon a un effet stabilisant car son épaississement se produit à une température plus basse que la coagulation du jaune d'œuf, ce qui permet aux crèmes aux œufs contenant de l'amidon d'être portées à ébullition [10].

❖ **Gélatinisation :**

Lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques en milieu aqueux, les amidons subissent un processus appelé gélatinisation, qui constitue leur transformation la plus significative. Ce phénomène se traduit par des changements irréversibles affectant divers paramètres tels que la taille et la cristallinité des granules [11].

Quand des granulés d'amidon natifs, qui sont généralement inertes, sont chauffés (températures supérieures à 60°C) en présence d'une quantité suffisante d'eau - généralement dans le cadre de processus industriels - les granules se mettent à gonfler. Ce phénomène de gonflement entraîne la rupture des liaisons hydrogène présentes dans les zones cristallines du grain, ce qui provoque la désorganisation de sa structure. À mesure que les liaisons hydrogène se rompent, les composants de faible masse moléculaire (l'amylose et les matériaux intermédiaires) se diffusent hors du grain. Les petites molécules d'amylose se libèrent plus facilement à des températures plus basses, tandis que pour obtenir une dispersion totale, y compris des amyloses participant à la cristallisation de l'amylopectine, des températures allant jusqu'à 90 °C sont nécessaires. La température à laquelle commence la dispersion des amyloses varie en fonction de l'origine botanique. Pendant ce processus de dispersion, il y a une perte de cristallinité à l'intérieur du grain, appelée empesage. Le produit final est connu sous le nom d'empois d'amidon. Ainsi, la formation d'empois d'amidon représente une déstructuration irréversible du grain, aboutissant à une solution contenant des granules gonflés et des macromolécules solubilisées [12, 13].

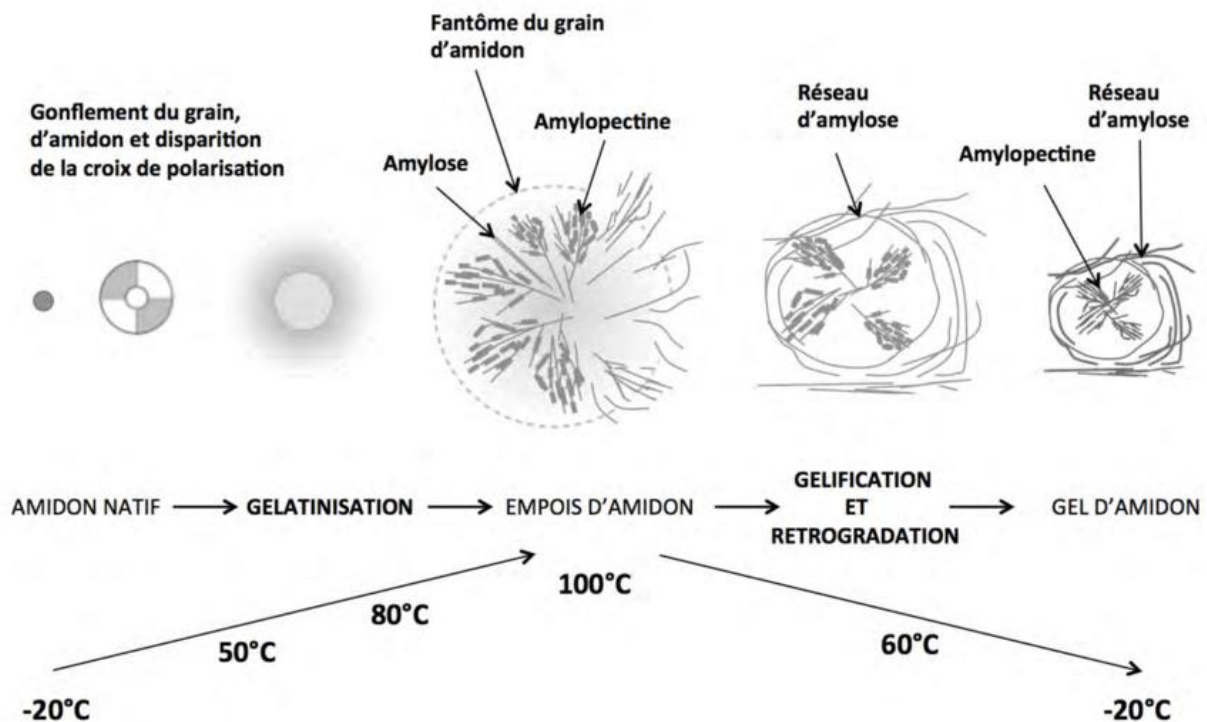


Figure 5. Influence d'un traitement hydrothermique sur l'état de l'amidon.

❖ Rétrogradation et cisaillement :

La rétrogradation de l'amidon est un phénomène où les chaînes décomposées d'amylose et d'amylopectine dans une pâte d'amidon gélatinisé se réunissent pour former des structures plus organisées. Les modifications subies par l'amidon lors de la gélatinisation et de la rétrogradation sont des éléments clés qui influent sur ses propriétés fonctionnelles lors de la transformation des aliments, de la digestion et dans les applications industrielles. Ces caractéristiques impactent le profil nutritionnel, la qualité, l'acceptabilité et la durée de conservation des produits alimentaires. Tant l'amylose que l'amylopectine jouent un rôle dans le processus de rétrogradation. La rétrogradation de l'amylose est un processus rapide en raison de sa structure linéaire qui lui permet de se réarranger facilement et de former des structures ordonnées telles que des doubles hélices ou des cristaux après la gélatinisation, tandis que la rétrogradation de l'amylopectine prend plusieurs jours pour se manifester car il présente de nombreuses ramifications et une distribution désordonnée des chaînes, ce qui rend difficile la récupération de sa structure ordonnée [14].

Le rapport entre l'amylose et l'amylopectine, le degré de ramification et la longueur de la chaîne ont une incidence sur la rétrogradation. L'hydrolyse et le débranchement de l'amidon peuvent influencer la rétrogradation et la formation d'amidon résistant. Pendant et après la rétrogradation, diverses modifications physiques se produisent, telles que la formation d'un gel, qui augmente la viscosité, la turbidité du produit, et l'écoulement de l'eau [15]. Le cisaillement se produit lorsque les granules d'amidon gonflés ou le gel se désintègrent. Ce phénomène est causé par la contrainte de cisaillement qui s'accumule pendant la rétrogradation ou le séchage du gel d'amidon gélatinisé [16]. Lorsque des contraintes agissent dans des directions opposées, une ligne de faille se forme, entraînant l'ouverture ou la déchirure du matériau. La sensibilité au cisaillement dépend généralement de la viscosité du fluide (gel) et de la vitesse d'écoulement [17]. Les granules d'amidon non gonflés ne sont généralement pas affectés par le cisaillement, même dans la pâte avant la cuisson. Cependant, une fois cuits ou gélatinisés, les granules d'amidon deviennent sensibles au cisaillement, ce qui peut entraîner une diminution de la viscosité et de la stabilité texturale [16].

II.4. Les solvants de l'amidon :

Il est difficile de dissoudre l'amidon en raison de sa structure compacte et des liaisons intra et intermoléculaires qui le caractérisent. Cela limite le choix des solvants pouvant être utilisés pour fonctionnaliser l'amidon de manière homogène ou hétérogène. On peut distinguer deux catégories de solvants : ceux qui dissolvent l'amidon de manière conventionnelle dans un milieu hétérogène, et ceux qui le dissolvent de manière non conventionnelle dans un milieu homogène. Ces divers solvants sont présentés dans la Figure 6 [18].

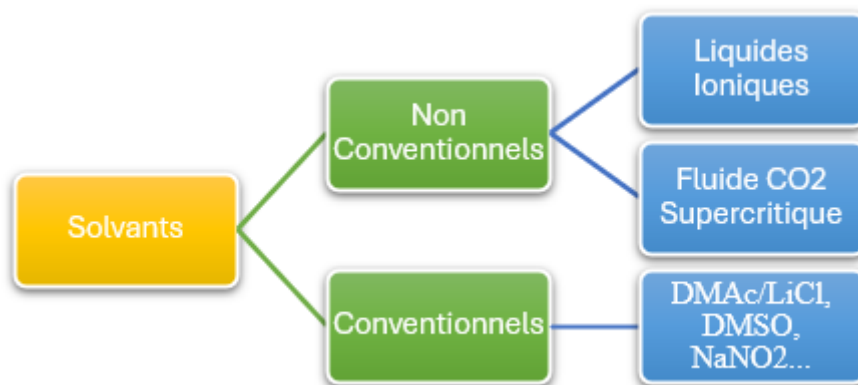


Figure 6. Classification des solvants de l'amidon.

II.5. Utilisations de l'amidon :

L'amidon possède une multitude d'applications dans divers domaines tels que l'alimentation, le textile, la pharmacie, la fabrication de papier, et plus récemment, dans le domaine des polymères synthétiques. Il occupe une place essentielle, notamment dans les avancées technologiques [19]. L'amidon a été largement étudié pour ses applications potentielles dans divers domaines, notamment la fabrication de sachets hydrosolubles pour les détergents et les insecticides, ainsi que pour la production de doublures et de sacs jetables destinés aux toilettes, sans oublier son utilisation dans les dispositifs et systèmes d'administration médicale [20]. En céramique, il est couramment employé comme agent de formation de pores [21]. Par ailleurs, de nouvelles méthodes de fabrication de polymères intègrent l'utilisation de composites ; par exemple, le carbonate de polypropylène (PPC) est dopé à l'amidon afin de concevoir des matériaux écologiques, biodégradables naturellement, ce qui contribue à réduire l'impact environnemental lié à la production de déchets polymères [22]. La demande pour les films comestibles dans l'industrie alimentaire ne cesse de croître, et ceux à base d'amidon jouent un rôle essentiel, car cette matière première est abondante et peu coûteuse. Leur caractère naturellement renouvelable et biodégradable, notamment pour les produits alimentaires, leur confère une disponibilité plus aisée à l'échelle mondiale par rapport à d'autres ressources naturelles, ce qui en augmente en partie l'applicabilité [23]. L'une des stratégies pour améliorer l'utilité de l'amidon dans les applications industrielles consiste à le traiter avec de l'acide à des températures élevées. En général, c'est la fraction amorphe de l'amidon natif qui subit une hydrolyse acide. Cette technique est couramment employée comme étape de prétraitement dans diverses industries, notamment pour la fabrication de gommes, de pastilles ou de gelées, afin de diminuer la viscosité et d'accroître la résistance du gel. Par ailleurs, l'hydrolyse acide sert également à évaluer le degré de cristallinité des amidons natifs et à la préparation de nanocristaux d'amidon [24]. Le mélange de divers amidons natifs constitue une autre stratégie pour développer de nouvelles caractéristiques de l'amidon, en complément des modifications physiques. De plus, cette approche peut présenter un avantage économique, car il est possible de substituer partiellement un amidon coûteux par une alternative moins onéreuse, tout en maintenant la qualité du produit [25].

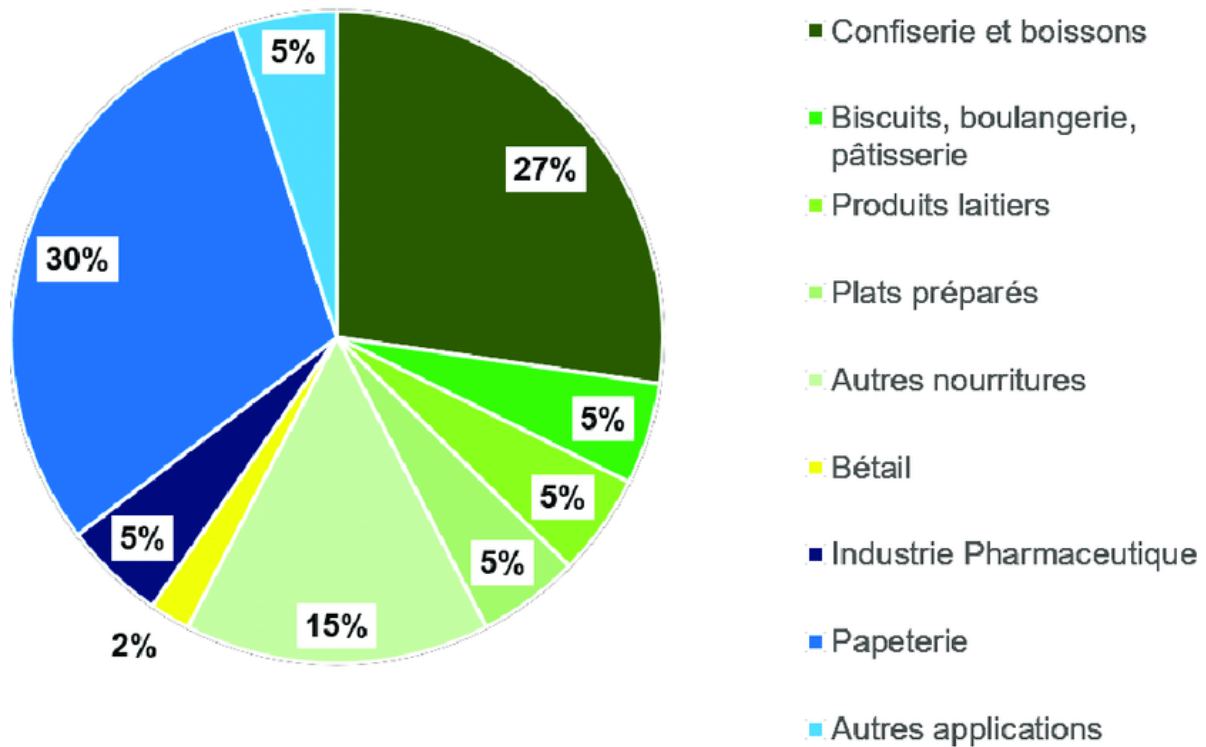


Figure 7. Utilisation de l'amidon en Europe.

III. L'amidon modifié :

L'amidon modifié subit des modifications qui altèrent une ou plusieurs de ses propriétés physiques ou chimiques. Les modifications chimiques regroupent diverses réactions qui entraînent des changements dans la structure chimique des unités glycosyles et des macromolécules d'amidon [26].

III.1. Les nanocristaux d'amidon :

Il est possible de synthétiser facilement des nanocristaux d'amidon en effectuant une hydrolyse acide ou enzymatique de l'amidon natif. L'hydrolyse acide légère, réalisée avec de l'acide chlorhydrique (HCl) ou de l'acide sulfurique (H₂SO₄), provoque la séparation des zones cristallines. Des études indiquent que, à basse température (inférieure à la température de

gélatinisation), les molécules acides ont tendance à hydrolyser les zones amorphes des granules [27]. Les nanocristaux d'amidon sont généralement fabriqués dans le but d'être utilisés comme charges dans les matrices polymériques afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques et ou leurs capacités de barrière [28].

III.2. L'hydrolyse acide :

L'hydrolyse acide est une modification chimique importante qui peut modifier considérablement les propriétés structurales et fonctionnelles de l'amidon sans perturber sa morphologie granulaire [29]. L'hydrolyse acide est largement utilisée pour produire des nanocristaux à partir de polysaccharides en raison de sa simplicité et de sa facilité de contrôle. Les parties cristallines des granules d'amidon sont plus résistantes à la décomposition acide que les parties amorphes. Par conséquent, les fragments cristallins peuvent être séparés par une hydrolyse acide douce, généralement réalisée avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique [30].

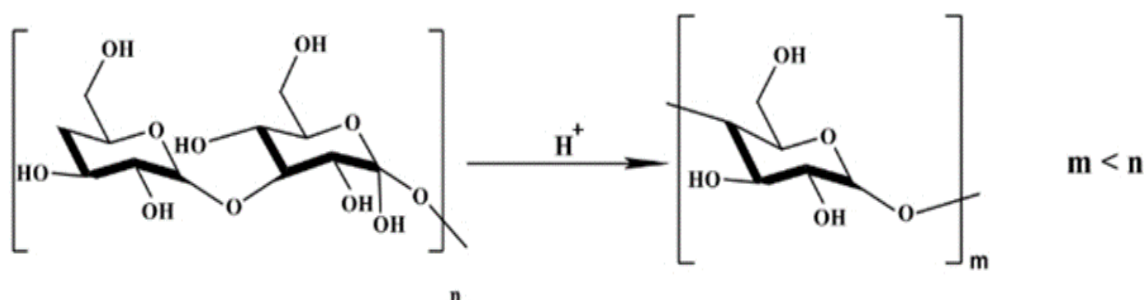


Figure 8. Réaction de l'hydrolyse acide de l'amidon.

III.3. Applications des nanocristaux d'amidon :

Les SNCs jouent un rôle crucial dans l'amélioration des caractéristiques mécaniques, thermiques et de barrière des films polymères d'origine végétale. L'intégration de ces nanocristaux dans les films peut réduire la perméabilité à l'eau [31], ce qui protège les aliments de l'humidité et renforce les propriétés mécaniques des films [32]. En conséquence, cela conduit à la production de films plus souples et résistants aux chocs. Pour assurer la stabilité des

émulsions alimentaires tout au long du stockage et de l'utilisation, l'ajout de stabilisants est indispensable. Les SNCs peuvent être utilisées comme agents stabilisants, offrant ainsi une solution écologique pour la production d'émulsions stables.

III.4. Les modifications chimiques de l'amidon :

Les modifications chimiques permettent d'introduire de nouveaux groupes fonctionnels tout en préservant la granulomorphologie et la distribution granulométrique. Ces changements influencent les propriétés physicochimiques de l'amidon, entraînant des transformations structurales qui le rendent adapté à diverses utilisations industrielles. Plusieurs types de modifications chimiques, telles que la réticulation, l'estérification, l'éthérification, l'oxydation et l'hydrolyse acide, sont mises en œuvre pour altérer la configuration moléculaire et les caractéristiques fonctionnelles des amidons. Ces techniques de modification chimique sont des moyens efficaces pour améliorer certains aspects de la fonctionnalité de l'amidon, tels que le gonflement, la gélification et la rétrogradation [33].

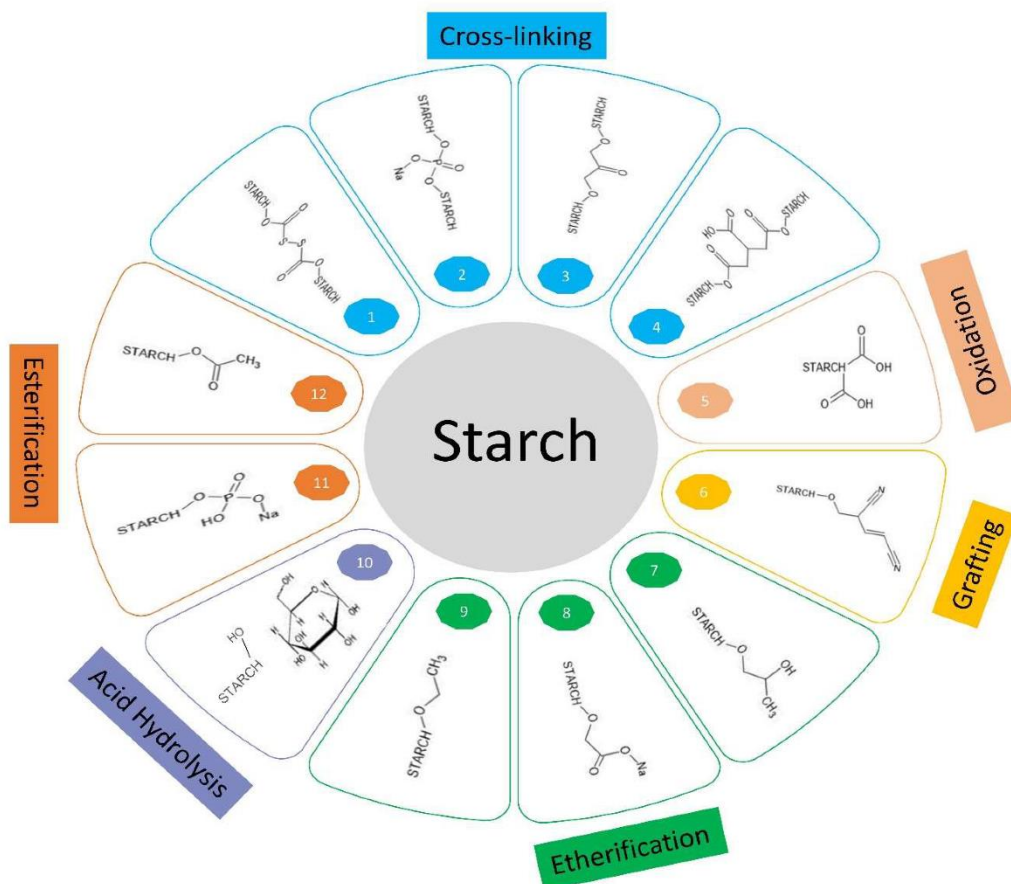


Figure 9. Différents types de modification chimiques d'amidon.

❖ Oxydation :

L'oxydation de l'amidon subit une légère dépolymérisation et génère des groupements carbonyles et carboxyles, ce qui entraîne une diminution de la température de gélatinisation, une viscosité plus faible à chaud et une rétrogradation réduite. L'un des problèmes principaux des amidons oxydés est qu'ils ont tendance à brunir lorsqu'ils sont exposés à la chaleur, en raison de fonctions contenant des aldéhydes. Ils sont principalement utilisés en papeterie et en cartonnerie (80 à 85 %) comme agent de couchage (fixation des chaînes flottantes de cellulose, augmentation de la résistance de surface, diminution de la porosité...) et pour améliorer l'imprimabilité des papiers [34].



Figure 10. Réaction d'oxydation de l'amidon.

❖ Greffage :

Le greffage de l'amidon est une transformation chimique qui implique à fixer des chaînes polymériques ou de groupes fonctionnels à la structure de l'amidon, tout en préservant sa structure de base. Copolymérisation de l'amidon avec des polymères des matières synthétiques comme le poly(téréphtalate d'éthylène), le polyéthylène et le polystyrène. Cela transforme la structure de l'amidon d'un homopolymère en un hétéropolymère et provoque des changements dans les caractéristiques physiques et la réactivité de l'amidon [35].

❖ Estérification :

L'estérification est généralement utilisée pour introduire davantage de groupes lipophiles dans la molécule d'amidon, ce qui augmente sa lipophilie, et pour produire de l'amidon réticulé lors de l'utilisation de composés polyfonctionnels, multifonctionnels ou réactifs capable d'estérification ou éthérification [7]. L'estérification réduit la liaison entre les molécules qui relie les granules, ce qui change leur forme et leur taille ainsi que d'autres caractéristiques fonctionnelles de l'amidon.



Figure 11. Réaction d'estérification de l'amidon.

❖ Ethérification :

Parmi les modifications de l'amidon destinées à améliorer son affinité pour les substances organiques on peut citer également l'introduction d'un groupement non chargé hydrophile ou hydrophobe.

On peut mentionner les groupements suivants : époxy, hydroxyéthyle, oxyde d'oligoéthylène, alkyle, aryle, phényle, benzyle, acétyle, hydroxybutyle et hydroxypropyle comme exemples de groupements hydrophiles et hydrophobes. Les éthers se forment à partir des groupes hydroxyles de l'amidon lorsqu'on introduit des halogénures d'alkyle ou des époxydes dans une suspension alcaline de granules d'amidon. Selon le type de substituant, on peut obtenir des produits anioniques, hydroalkylés et cationiques [7].

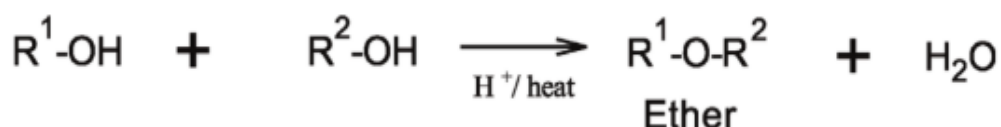


Figure 12. Réaction d'éthérification de l'amidon.

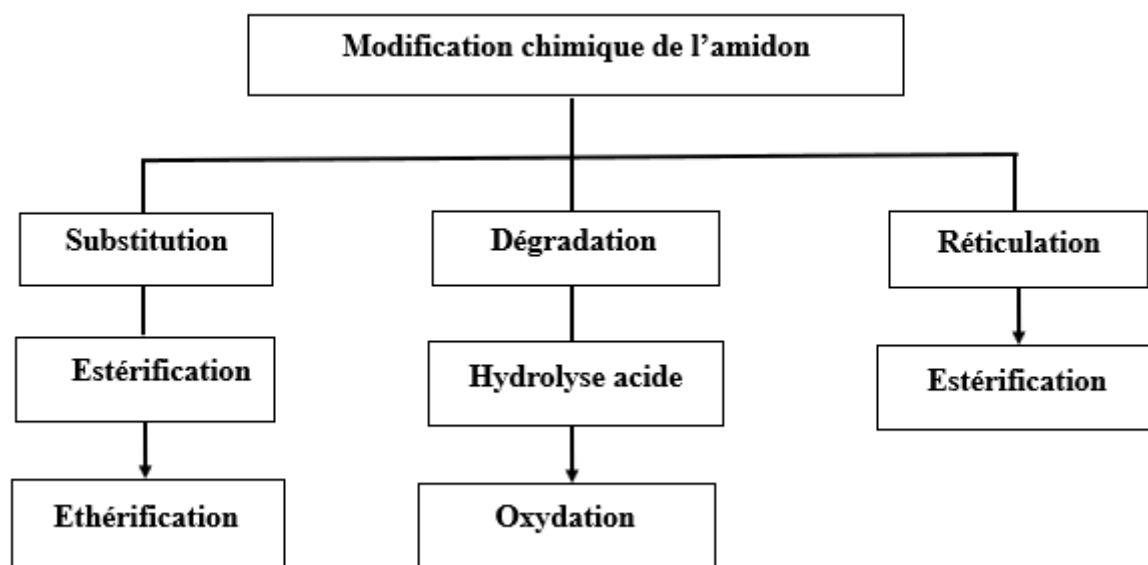


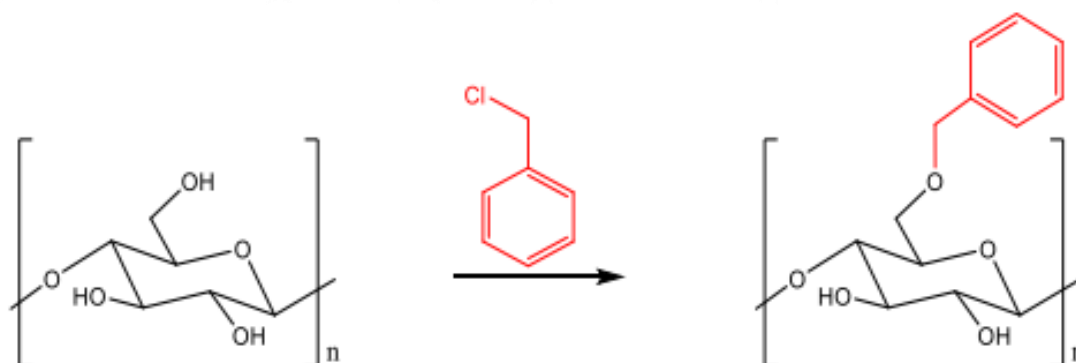
Figure 13. Les différentes voies de modification de l'amidon.

IV. Éthérification de l'amidon :

IV.1. Introduction :

La réaction d'éthérification se produit entre l'amidon et un agent d'éthérification, Le produit s'appelle éther d'amidon.

Les éthers d'amidon sont obtenus par substitution nucléophile, nécessitant une étape préalable d'activation chimique de l'amidon par un alcali. Cette réaction permet la production de dérivés ayant des caractéristiques non ioniques, anioniques ou cationiques [36].

**Figure 14.** Exemple d'éthérification de l'amidon avec le chlorure de benzyle.

IV.2. Les propriétés des éthers d'amidon :

L'éthérification de l'amidon implique l'introduction de groupe éther sur la molécule d'amidon. Cette modification modifie les propriétés physiques, chimiques et fonctionnelles de l'amidon.

IV.2.1. Propriétés chimiques :

- **Résistance chimique améliorée :** Les éthers d'amidon sont plus stables vis-à-vis des acides faibles, des bases de l'oxydation et de chaleur que l'amidon natif. Ils résistent mieux à la rétrogradation.
- **Modification de la liaison hydrogène :** les groupes éthers perturbent les nombreuses liaisons hydrogène internes de l'amidon, ce qui rend les granules plus souples et moins rigides.
- **Stabilité thermique accrue :** Les amidons éthérifiés résistent mieux à la cuisson à haute température sans dégradation excessive.

IV.2.2. Propriétés physiques :

- **Solubilité :** L'un des principaux avantages de l'éthérification d'amidon est l'amélioration de la solubilité de l'amidon dans l'eau et d'autres solvants polaires.
- **Viscosité :** Les éthers d'amidon sont connus pour leur capacité à augmenter considérablement la viscosité des solutions aqueuses, l'étendue de l'amélioration de la viscosité dépend du DS et du type de groupe éther introduit.
- **Gélatinisation :** La gélatinisation fait référence au processus dans lequel les granules d'amidon gonfler et absorber l'eau, conduisant à la formation d'une structure en forme de gel lorsqu'elle est chauffée.
- **Hygroscopicité :** Les éthers d'amidon ont une hygroscopicité accrue par rapport à l'amidon natif.

IV.2.3. Propriétés fonctionnelles :

- **Epaississement et gélification :** L'un des fonctions les plus importantes des éthers d'amidon est leur capacité à épaissir et à gélifier des solutions aqueuses.
- **Formation de film :** Les éthers d'amidon peuvent être utilisés pour former des films minces et flexibles lorsqu'ils sont dissous dans l'eau.
- **Propriétés adhésives :** Les éthers d'amidon sont utilisés comme liants et adhésifs dans diverses industries.
- **Libération contrôlée :** Dans l'industrie pharmaceutique les éthers d'amidon sont utilisés dans les formulations de médicaments à libération contrôlée.

IV.3. Application des éthers d'amidon :

Les amidons ont de nombreuses propriétés variées, ce qui les rend utiles dans divers domaines. En effet, l'industrie alimentaire est le principal secteur d'utilisation, mais les industries du papier, du textile, des cosmétiques et des produits pharmaceutiques les utilisent également. Ces secteurs sont tous des consommateurs importants de ce biopolymère, qui est une ressource naturelle abondante et renouvelable.

❖ Industrie alimentaire :

L'amidon est un produit alimentaire largement utilisé dans de nombreux produits alimentaires, ce qui représente une part significative de la production mondiale d'amidon [37,38]. Il est couramment employé comme agent épaississant dans l'industrie alimentaire ainsi que dans les cuisines domestiques.

❖ Industrie pharmaceutique :

L'amidon natif et modifié est essentiel dans de nombreuses applications pharmaceutiques. De nombreux comprimés médicaux contiennent une très faible quantité de principe actif, ce qui nécessite de les rendre suffisamment gros pour faciliter leur manipulation [39].

❖ Industrie des pâtes et papier :

Les amidons modifiés sont utilisés sous forme gélifiée ou cuite pour répondre aux exigences spécifiques de l'industrie des pâtes et papiers. Différentes catégories d'amidons modifiés sont utilisées à cet effet : les dérivés estérifiés, les dérivés acétifiés, les amidons cationiques et les amidons oxydés. Leur utilisation intervient à divers stades de la production de papier, principalement après la formation et le séchage de la feuille [37,38].

❖ Industrie des textiles :

Lorsqu'il est en milieu aqueux, l'amidon oxydé se disperse plus facilement que l'amidon natif, ce qui lui permet de mieux pénétrer entre les fibres au lieu de simplement gonfler. De plus, grâce à sa transparence, il peut donner aux textiles une apparence plus blanche. Un avantage supplémentaire est que l'amidon oxydé ne subit pas de rétrogradation.

V. Polypropylène glycol :

V.1. Définition et structure :

Le polypropylène glycol (PPG), également connu sous le nom polyoxypropylène, est une macromolécule de propylène glycol [40]. Sur le plan chimique, il s'agit d'un polyéther et, plus largement, d'un polyalkylène glycol (PAG) [41]. L'appellation polypropylène glycol est spécifiquement utilisée pour désigner les polymères ayant une masse molaire faible à moyenne, où la nature du groupe terminal généralement un groupe hydroxyle. En revanche, le terme « oxyde » s'applique aux polymères de masse molaire élevée [42].

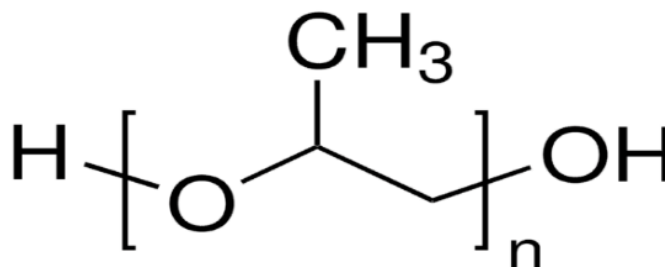


Figure 15. Structure semi-développé de PPG.

V.2. Polymérisation :

Le polypropylène glycol est obtenu par la polymérisation en ouverture de cycle de l'oxyde de propylène. Un alcool sert d'initiateur, tandis qu'une base, généralement de l'hydroxyde de potassium, agit comme catalyseur [43]. Si l'initiateur utilisé est l'éthylène glycol ou de l'eau, le polymère formé est de type linéaire. En revanche, l'utilisation d'un initiateur multifonctionnel tel que la glycérine, le pentaérythritol ou le sorbitol entraîne la formation d'un polymère ramifié.

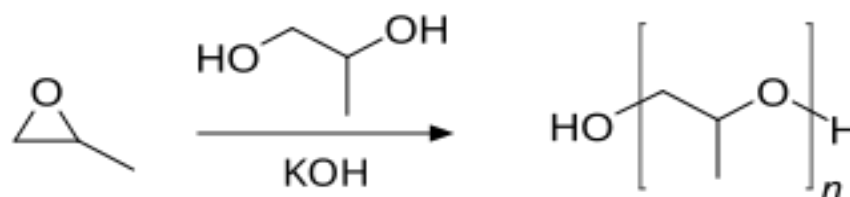


Figure 16. Réaction de polymérisation d'oxyde de propylène.

V.3. Propriétés physicochimiques :

- **Forme physique :** Liquide clair, incolore et visqueux.
- **Formule :** $C_{3n}H_{6n+2}O_{n+1}$
- **Masse moléculaire :** 400-2000 g/Mole.
- **Densité :** 1.002-1.007 g/ml.
- **Point d'éclair :** 198-226°C.
- **Solubilité :** Soluble dans l'eau, les cétones aliphatiques et les alcools ; insoluble dans les éthers et les hydrocarbures aliphatiques.
- **Viscosité :** 85-97 centistokes à MW = 1000, 150-175 centistokes à MW = 2 000.
- **PH :** Entre 6 et 9.
- **Résidus d'inflammation :** 0,01 % maximum.
- **Risque d'incendie :** Léger en cas d'exposition à la chaleur ou aux flammes, peut réagir avec les matières oxydantes.

V.4. Utilisations :

- **Fabrication de polyuréthanes :** Le PPG constitue un polyol essentiel pour la production de mousses de polyuréthane, d'élastomères, de revêtements, d'adhésifs, de mastics et d'autres articles.
- **Tensioactif, agent mouillant et dispersant :** Il est utilisé dans le traitement du cuir ainsi que dans diverses applications industrielles.
- **Agent antimousse :** Son utilisation s'étend à plusieurs processus industriels, y compris la fabrication de biopesticides.
- **Fluides fonctionnels :** Il sert de fluide hydraulique, de lubrifiant et de quenchants.

- **Cosmétiques** : Il est employé comme émollient, adoucissant et lubrifiant.
- **Pharmaceutique** : Il peut être utilisé comme véhicule pour des préparations topiques, orales et intraveineuses.
- **Autres applications** : Il est impliqué dans la production de peintures, d'encre, de liquides de frein, d'antigels, et sert de calibrant en spectrométrie de masse et HPLC. De plus, il est utilisé dans la fabrication de paintballs.

Références bibliographiques

- [1] L. Pitkänen, "Potential of size-exclusion chromatography and asymmetric flow field-flow fractionation in separation and characterization of plant polysaccharides Author links open overlay panel.", *Journal of Chromatography A* 1748 (2025) 465862, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2025.465862>
- [2] P.A.R. Fernandes, M.A. Coimbra, "The antioxidant activity of polysaccharides : A structure-function relationship overview", *Carbohydrate Polymers* 314 (2023) 120965, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.120965>
- [3] C. Siquin, S. Collic-Jouault, "Les polysaccharides marins et leurs applications dans le domaine de la santé.", *Techniques de l'ingénieur* (2014)
- [4] T. Efstathiou, C. Nio, "Analyse des polysaccharides", *Techniques de l'ingénieur* (2008)
- [5] S. Roustel, " Amidons", *Techniques de l'ingénieur* (2024)
- [6] B. Boursier. "Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires", *Techniques de l'ingénieur* (2005)
- [7] H. Egharevba, "Chemical Properties of Starch and Its Application in the Food Industry.", *Chemical Properties of Starch*, (2019), 65-66, DOI : [10.5772/intechopen.87777](https://doi.org/10.5772/intechopen.87777)
- [8] Copeland L, Blazek J, Salman H, Tang MC. "Form and functionality of starch". *Food Hydrocolloids*. (2009) ;23(6) : 1527-1534, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.09.016>
- [9] Korma SA, Alahmad K, Niazi S, Ammar AF, Zaaboul F, Zhang T. "Chemically modified starch and utilization in food stuffs". *International Journal of Nutrition and Food Sciences*. (2016) ;5(4) :264-272. DOI :[10.11648/j.ijnfs.20160504.15](https://doi.org/10.11648/j.ijnfs.20160504.15)
- [10] D. Henri, J.L. Malwiak, M. Irène. *Amidon Alimentation et nutrition humaine*. PARIS:ESF editeur (1992), 131-132.
- [11] P. Malumba, S. Janas, C. Deroanne, T. Masimango, F. Béra. "Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique", *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* (2011) 15(2).
- [12] S. AL, M. MAA. "New starches are the trend for industry applications : A review", *Food and Public Health*. (2014) ;4(5) :229-241, DOI :[10.5923/j.fph.20140405.04](https://doi.org/10.5923/j.fph.20140405.04)

- [13] Santelia D, Zeeman SC. "Progress in Arabidopsis starch research and potential biotechnological applications". *Current Opinion in Biotechnology*. (2011) ;22(2) :271-280, <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2010.11.014>
- [14] S. Punia, K.S. Sandhu, S.B. Dhull, A.K. Siroha, S.S. Purewal, M. Kaur, Mohd. K. Kidwai. "Oat starch: Physico-chemical, morphological, rheological characteristics and its applications - A review", *International Journal of Biological Macromolecules* 154 (2020) 493–498, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.083>
- [15] B. Channab, A. El Idrissi, M. Zahouily, Y. Essamlali, J.C. White, "Starch-based controlled release fertilizers: A review", *International Journal of Biological Macromolecules* 238, (2023), 124075, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124075>
- [16] Mason WR. Starch use in foods. In: *Starch: Chemistry and Technology*. 3rd ed. (BeMiller JN editor). San Diego, California, USA: Elsevier Inc. Academic Press; (2009). p. 745-795.
- [17] Day, M.A. *The No-Slip Condition of Fluid Dynamics*. Netherlands: Springer; (2004). pp. 285-296.
- [18] Zdanowicz, T. Spychaj, H. Mąka, "Imidazole-based deep eutectic solvents for starch dissolution and plasticization," *Carbohydrate polymers*, vol. 140, pp. 416-423, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.036>
- [19] Lawal, O. S, Adebawale, K. O, "Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified jack bean (*Canavalia ensiformis*) starch", *Carbohydrate Polymers* 60 (2005) 331–341. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.01.011>
- [20] Aila-Suárez S, Palma-Rodríguez H. M, Rodríguez- Hernández A. I, Hernández-Urbe J. P, Bello-Pérez L. A, Vargas-Torres A. "Characterization of films made with chayote tuber and potato starches blending with cellulose nanoparticles", *Carbohydrate Polymers* 98 (2013) 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.022>
- [21] Gregorová, E, Pabst W, Boháček I, "Characterization of different starch types for their application in ceramic processing", *Journal of the European Ceramic Society*, 26, (8), (2006), 1301-1309. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.02.015>
- [22] Cyprych, K, Sznitko L, Mysliwiec J. "Starch: Application of biopolymer in random lasing", *Organic Electronics*, 15, (10), (2014), 2218-2222. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.06.027>

- [23] Li, M., Liu, P., Zou, W., Yu, L., Xie, F., Pu, H., Liu, H., Chen, L., "Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents", *Journal of Food Engineering*, 106, (1), (2011), 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.04.021>
- [24] Carlstedt J, Wojtasz J, Fyhr P, Kocherbitov V. "Hydration and the phase diagram of acid hydrolyzed potato starch", *Carbohydrate Polymers*, 112, (2014), 569-577. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.037>
- [25] Waterschoot J, Gomand S. V, Willebrords J. K, Fierens E, Delcour J. A, "Pasting properties of blends of potato, rice and maize starches", *Food Hydrocolloids*, 41, (2014), 298-308.
- [26] Moore C.O, Tuchhof J. V. H, Astings C. W, Schanefelt R.V. "Application of Starches in Foods. " In: *Starch: Chemistry and Technology*. Ed. Wistler R. L., Bemill & Paschall. E.F, (1984).
- [27] Y. Wang, V. Truong, et Li. Wang. "Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis". *Carbohydrate Polymers*, (2003), vol. 52, no 3, p. 327-333. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00323-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00323-5)
- [28] S. Chakraborty, B. Sahoo, I. Teraoka, R.A. Gross. "Solution properties of starch nanoparticles in water and DMSO as studied by dynamic light scattering". *Carbohydrate polymers*, (2005), vol. 60, no 4, p. 475-481. DOI : [10.1016/j.carbpol.2005.03.011](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.03.011)
- [29] Wang S, Copeland L. "Effect of Acid Hydrolysis on Starch Structure and Functionality: A Review". *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* (2015), 55, 1081–1097. DOI : [10.1080/10408398.2012.684551](https://doi.org/10.1080/10408398.2012.684551)
- [30] H. Kim, S. Park, S. Lim "Preparation, characterization and utilization of starch nanoparticles". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, (2015), vol. 126, p. 607-620. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.011>
- [31] CONDÉS, María Cecilia, AÑÓN, María Cristina, DUFRESNE, Alain, et al. "Composite and nanocomposite films based on amaranth biopolymers". *Food Hydrocolloids*, (2018), vol. 74, p.159-167.
- [32] X. Lu, J. Xiao, Q. Huang. "Pickering emulsions stabilized by media-milled starch particles". *Food Research International*, (2018), vol. 105, p. 140-149. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.11.006>

- [33] M. El Farkhani, S. Dadou, Y. El Miz, A. Elyoussfi, M. El Miz, A. Salhi, M. Koudad and N. Benchat. "A review of the chemical modification and applications of starch. " BIO Web of Conferences Vol 109, (2024), 01020. <https://doi.org/10.1051/bioconf/202410901020>
- [34] Buléon A, Colonna P, Leloup V. "Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales". Actualités des industries alimentaires et agro-alimentaires, (1990), 107 p. 515-532.
- [35] Hernández AR. "Chemical modification of starch with synthetic. Applications of Modified Starches". (2018); 2:3-22.
- [36] Tomasik P, Wang Y.J, Ames J.J. Facile Route to Anionic Starches. Succinylation, Maleination and Phtalation of Corn Starch on Extrusion. Starch, 47, (1995). P 96-99.
- [37] P.C Trubiano, carbohydr Polym, 4, (1983), p 369-308.
- [38] O.B .Wurzburg, Ed. Stephan A.M., Dekker, *Food polysaccharides and their applications*, New York, , (1995), p 67-97.
- [39] M. W Rutenberg et D. Solanek, edition.R.L.Whistler, J.N. BeMiller and .E.FPaschall.eds,Academic Press inc., NEW YORK(1984).
- [40] R. Press, "Final Report on the Safety Assessment of Propylene Glycol and Polypropylene Glycols." Journal of the American College of Toxicology, vol 13, p437-491, (1994). <https://doi.org/10.3109/10915819409141005>
- [41] T. Schupp, T. Austin, C.V. Eadsforth, B. Bossuyt, S.M. Shen, and R.J. West. A Review of the Environmental Degradation, Ecotoxicity, and Bioaccumulation Potential of the Low Molecular Weight Polyether Polyol Substances, (2017), https://doi.org/10.1007/398_2017_2
- [42] Adam N, Avar G, Blankenheim H, Friederichs W, Giersig M, Weigand E, et al, "Polyurethanes", (2005). [doi:10.1002/14356007.a21_665.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a21_665.pub2)
- [43] X. Cao, L. Kong, Z. Gu, X. Xu, "Ce and P123 modified layered double hydroxide (LDH) composite for the synthesis of polypropylene glycol monomethyl ether. ", RSC Advances, vol 12, p 23183-23192, (2022). <https://doi.org/10.1039/d2ra03716e>

Chapitre II

MATERIELS
ET
METHODES

Ce chapitre aborde la présentation des divers produits et matériaux utilisés, ainsi qu'une revue bibliographique des principes fondamentaux des différentes méthodes de caractérisation.

I. Produits utilisés :

I.1. L'amidon :

L'amidon est un polysaccharide constitué d'unités de d-glucose reliées par des liaisons glycosidiques de type α -(1 $\rightarrow$ 4) et α -(1 $\rightarrow$ 6), ce qui donne naissance à deux macromolécules différentes : l'amylose et l'amylopectine [1].

I.2. L'éthanol :

L'alcool éthylique, également connu sous le nom d'éthanol, est un type d'alcool représenté par la formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. Il s'agit d'un liquide incolore, volatil, inflammable et soluble dans l'eau à n'importe quelle proportion. L'éthanol est considéré comme un psychotrope et l'une des drogues récréatives les plus anciennes.

I.2.1. Propriétés chimiques :

Tableau 1. Propriétés chimiques d'éthanol.

Nom IUPAC	Ethanol.
Synonymes	Alcool éthylique, EtOH.
Formule brute	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Apparence	Liquide incolore, d'odeur caractéristique.
Masse molaire (g/mol)	$46,0684 \pm 0,0023$

I.2.2 Propriétés physique :**Tableau 2.** Propriétés physiques d'éthanol [2].

Température de fusion (°C)	-117
Température d'ébullition (°C)	79
Solubilité	Miscible dans l'eau, Complète dans les solvants polaires et apolaires (acétone, éther diéthylique)
Masse volumique (g/cm ³)	0.789

I.3. Diméthylsulfoxyde (DMSO) :

Le DMSO est un solvant aprotique polaire non classé, sans danger pour l'être humain et l'environnement.

I.3.1. Propriétés chimiques :**Tableau 3.** Propriétés chimiques de DMSO.

Nom IUPAC	Diméthylsulfoxyde
Synonymes	DMSO, méthylsulfoxyde, diméthylsulfoxyde, sulfinylbis (méthane), méthane, sulfinylbis-, etc.
Formule brute	C ₂ H ₆ OS
Apparence	Liquide incolore.
Masse molaire (g/mol)	78,13

I.3.2. Propriétés physiques :**Tableau 4.** Propriétés physiques de DMSO.

Température de fusion (°C)	18,5
Température d'ébullition (°C)	189

Solubilité	Soluble dans de nombreux solvants organiques, notamment l'eau, l'éthanol, l'acétone et le chloroforme.
Masse volumique (g/cm ³)	1,10

I.4. Hydroxyde de sodium (NaOH) :

L'hydroxyde de sodium est un solide ionique avec la formule NaOH. Lorsqu'il est dissous, il produit une solution appelée soude ou soude caustique. Cette solution aqueuse peut être achetée sous le nom de "lessive de soude" et est souvent utilisée comme déboucheur de canalisations. Sous forme de pastilles ou de billes blanches, l'hydroxyde de sodium est corrosif et hygroscopique. Il se dissout facilement dans l'eau et dans l'éthanol. La soude est une solution chimique transparente et corrosive en raison de sa nature basique en tant qu'ion hydroxyde, une base forte.

I.4.1. Propriétés chimiques :

Tableau 5. Propriétés chimiques de NaOH [3].

Nom IUPAC	Hydroxyde de sodium
Formule brute	NaOH
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	39,9971 ± 0,0004
pKa	Base forte

I.4.2. Propriétés physiques :

Tableau 6. Propriétés physiques de NaOH [3].

T° fusion (°C)	318
T° ébullition (°C)	1 390
Solubilité (g/l)	Dans l'eau à 20 °C : 1 090

Masse volumique (g/cm ³)	2,1
--------------------------------------	-----

I.5. Acide chlorhydrique (HCl) :

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse contenant des ions oxonium H₃O⁺ et des ions chlorure Cl⁻. Pour le produire, on dissout du chlorure d'hydrogène gaz dans l'eau. Le chlorure d'hydrogène est un acide fort qui se dissocie complètement dans l'eau. Dans le milieu gastrique, l'acide chlorhydrique est l'acide prédominant. Il est largement utilisé comme réactif dans divers processus de l'industrie chimique. En raison de sa nature corrosive, il est essentiel de manipuler l'acide chlorhydrique avec précaution [4].

I.5.1. Propriétés chimiques :

Tableau 7. Propriétés chimiques de HCl.

Nom IUPAC	Acide chlorhydrique.
Apparence	Liquide incolore.
Formule brute	HCl
Masse molaire	36,461 ± 0,002 g/mol
pKa	Acide fort dans l'eau.

I.5.2. Propriétés physiques :

Tableau 8. Propriétés physiques de HCl.

T° fusion (°C)	-30 °C, 37 % HCl
T° ébullition (°C)	48 °C, 38 % HCl
Solubilité	Soluble dans l'eau
Masse volumique (g/cm ³)	1,19 (solution à 37%)

I.6. Polypropylène glycol (PPG-725) :

Le PPG est un polymère synthétique qui est à la fois biodégradable et non toxique, et il est couramment utilisé dans la fabrication de surfactants, de polyuréthanes, de produits cosmétiques et de médicaments [5]. Le polypropylène glycol 725 (PPG 725) est un polyéther polyol de faible poids moléculaire moyen. Le chiffre "725" dans son appellation fait référence à son poids moléculaire moyen approximatif.

I.6.1. Propriétés chimiques :

Tableau 9. Propriétés chimiques de PPG-725.

Nom IUPAC	Polypropylène glycol
Synonymes	Polyoxypropylène
Formule brute	$C_{3n}H_{6n+2}O_{n+1}$
Apparence	Liquide visqueux clair et incolore.
Poids moléculaire moyen (g/mol)	725

I.6.2. Propriétés physiques :

Tableau 10. Propriétés physiques de PPG-725.

Point d'éclair (°C)	198-226.
Solubilité	Soluble dans l'eau (miscible complètement). Soluble dans les solvants organiques tels que le toluène, l'éthanol et le trichloroéthylène.
Densité (g/cm ³)	1.007 à 25 °C.

II. Modes opératoires :

II.1. Préparation des nanocristaux d'amidon :

La préparation de nanocristaux d'amidon (SNCs) par hydrolyse acide a été réalisée en mettant 50g d'amidon en suspension dans 400 ml de HCl 2.2 N pendant 3 jours à 40°C au bain-marie, comme indiqué dans la référence [6, 7, 8]. Après l'hydrolyse, la suspension d'amidon a été centrifugée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée. Les nanocristaux d'amidon (SNCs) ont ensuite été neutralisés avec 1 N de NaOH jusqu'à ce que le pH atteigne 7.0. Enfin, les SNCs ont été lavées à l'éthanol et à l'eau déminéralisée, puis séchées pendant 24 heures à 60°C. Après le séchage, les SNCs ont été broyées puis tamisées jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche fine.

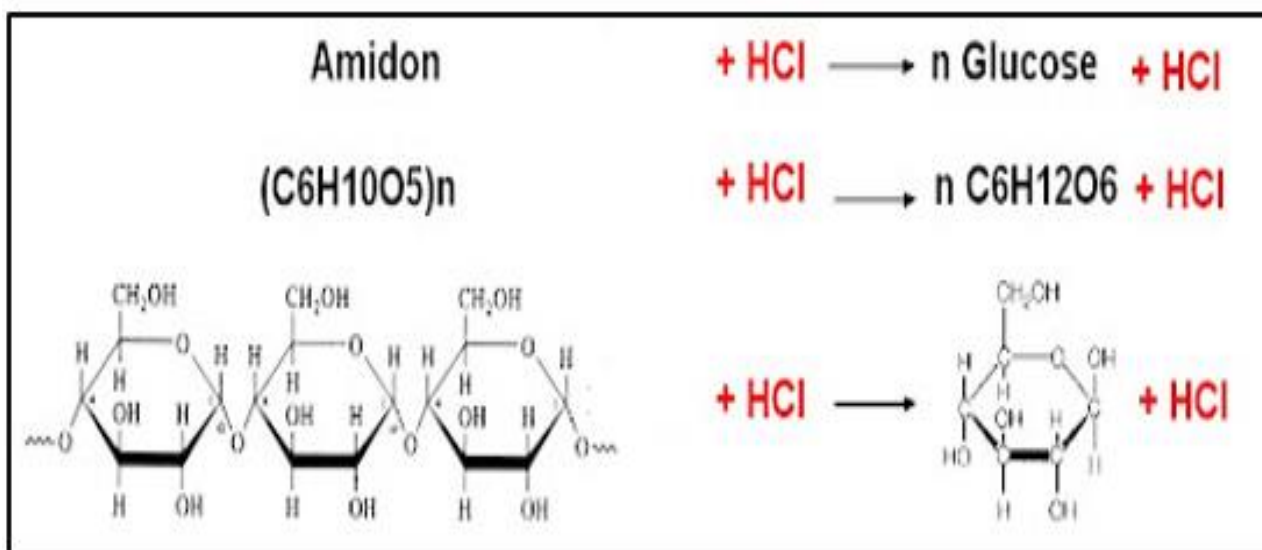


Figure 17. L'hydrolyse acide de l'amidon.



Figure 18. Les nanocristaux d'amidon.

II.2. Ethérification des nanocristaux d'amidon avec le PPG-725 :

Dans un ballon de 100 ml, 0,3g d'un catalyseur acide a été dispersé dans 20,1g de PPG-725, dont 1,5g de SNCs a été ajouté. Le mélange a été chauffé dans un bain d'huile à 60 ° C pendant 24 heures. Le produit obtenu a été précipités dans l'éthanol froid, puis filtré et dissous dans le DMSO pour éliminer le catalyseur. Après une filtration, le mélange DMSO + SNCs a été re-précipités dans l'éthanol froid, puis filtré pour éliminer le DMSO et lavé plusieurs fois avec l'éthanol.



Figure 19. Les nanocristaux d'amidon éthérifié par le PPG-725.

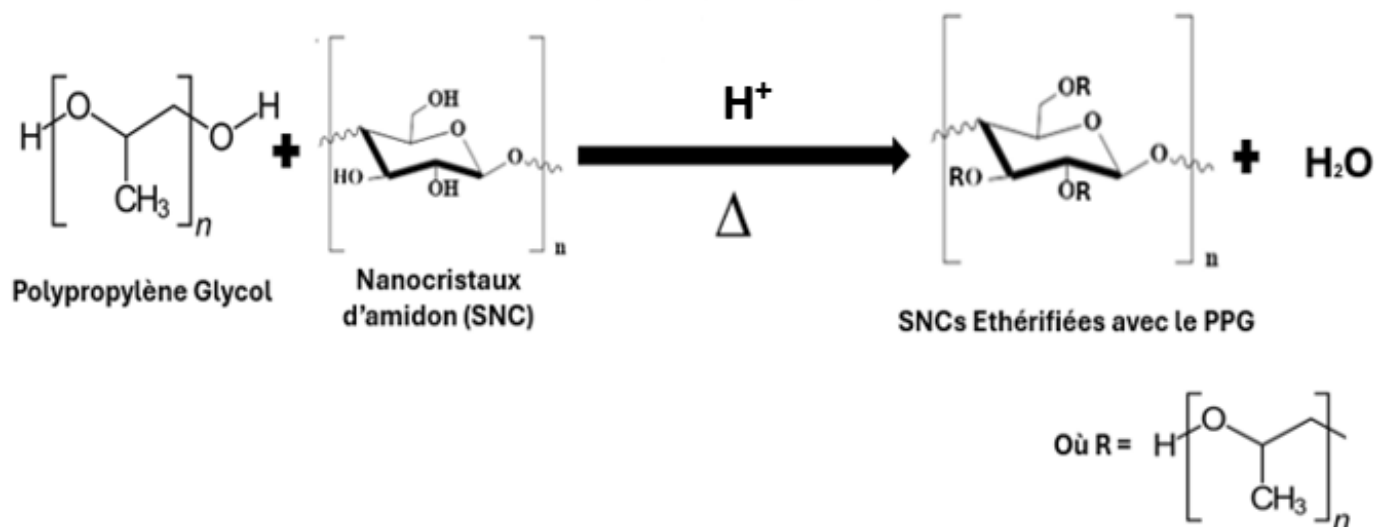


Figure 20. La réaction d'éthérification des nanocristaux d'amidon avec de PPG-725 catalysées par un catalyseur acide.

III. Techniques de caractérisation :

III.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des Rayons X (DRX) constitue une méthode d'analyse des matériaux qui exploite la diffraction des rayons X pour recueillir des données sur la structure cristalline, la composition chimique et les caractéristiques physiques des matériaux.

Principe :

Lorsque des rayons X sont projetés sur un matériau cristallin, ils subissent une diffraction par les plans atomiques du cristal. Les rayons X diffractés interagissent entre eux, produisant un motif de diffraction distinct qui est fonction de la structure cristalline du matériau. En examinant ce motif, il devient possible d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans

l'échantillon, d'évaluer leur taille et leur orientation, ainsi que d'acquérir des informations sur la structure atomique du matériau.



Figure 21. Diffraction des rayons X.

III.2. Infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR) :

La Spectroscopie Infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les liaisons les fonctions chimiques présentes dans un échantillon en mesurant l'absorption de la lumière infrarouge. Son fonctionnement repose sur l'envoi d'un faisceau infrarouge à travers l'échantillon. Les molécules absorbent certaines fréquences de ce rayonnement, qui correspondent aux vibrations de leurs liaisons chimiques. Plutôt que de balayer les fréquences individuellement, la FTIR emploie un interféromètre pour moduler le faisceau infrarouge, générant un signal complexe connu sous le nom d'interférogramme. Une transformée de Fourier

est ensuite appliquée à cet interférogramme pour obtenir le spectre infrarouge, qui montre l'absorption en fonction de la fréquence, révélant ainsi la composition chimique de l'échantillon.



Figure 22. Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier (Bruker OPUS_8.7.31).

III.3. Analyseur de nanocristaux (Zeta Sizer) :

L'Analyseur de Nanocristaux (Zeta Sizer) est un dispositif qui s'appuie principalement sur la méthode de Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS), également connue sous le nom de Spectroscopie de Corrélation de Photons (PCS), pour évaluer la taille des particules, y compris les nanocristaux, présents dans un liquide. Son fonctionnement repose sur l'éclairage des particules par un laser et l'examen des variations d'intensité de la lumière diffusée, qui résultent du mouvement brownien des particules. Les particules de plus petite taille se déplacent plus rapidement, ce qui entraîne des fluctuations plus rapides de la lumière diffusée. L'étude de ces variations permet de déterminer la taille des particules ainsi que leur distribution. En outre, le Zeta Sizer est capable de mesurer le potentiel zêta des particules grâce à la technique de Diffusion de la Lumière Électrophorétique (ELS), offrant ainsi des renseignements sur leur charge de surface et leur stabilité en suspension.



Figure 23. Spectroscopie de Corrélacion de Photons.

Références bibliographiques

- [1] S. Oh, H. Park, J. Kwak, Y. Choi, J. Lee, Y. Oh. "Physicochemical properties of starch from Korean triticale ($\times$ *Triticosecale Wittmack*) as a non-conventional source", International Journal of Biological Macromolecules, vol 309, (2025), 143188. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.143188>
- [2] W.M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, CRC Press/Taylor and Francis, (2010), p2610.
- [3] Fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques.
- [4] « 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).
- [5] A. Zgola-Grzeskowiak, T. Grzeskowiak, J. Zembruska, M. Franska, R. Franski, T. Kozik, Z. Lukaszewski. "Biodegradation of poly(propylene glycol)s under the conditions of the OECD screening test", Chemosphere 67, (2007), p 928–933. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.003>
- [6] J. Putaux, S. Molina-Boisseau, T. Momaour, and A. Dufresne. "Platelet nanocrystals resulting from the disruption of waxy maize starch granules by acid hydrolysis". Biomacromolecules, (2003), vol 4, p 1198-1202, doi:10.1021/bm0340422
- [7] Bezzekhami, M. A, Belalia M, Hamed D, Bououdina M, Berfai B.B, Harrane A. "Nanoarchitectonics of Starch Nanoparticles Rosin Catalyzed by Algerian Natural Montmorillonite (Maghnite-H⁺) for Enhanced Antimicrobial Activity". J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. (2023), 33, 193-206. DOI : 10.1007/s10904-022-02490-y
- [8] M.A. Bezzekhami, A. Harrane, M. Belalia, A. Mostefai, N.L. Belkhir, M. Bououdina. "Green synthesis of starch nanoparticles (SNPs) by esterification with rosin acid catalyzed by Maghnite-H⁺ (Algerian montmorillonite) with enhanced antioxidant activity". Arab. J. Sci. Eng. (2022), 48, 311-326. DOI: 10.1007/s13369-022-07033-8

Chapitre III

RESULTATS
ET
DISCUSSIONS

Dans ce dernier chapitre, nous allons présenter l'ensemble des résultats obtenus en laboratoire, incluant la synthèse des nanocristaux d'amidon et l'éthérisation de ces nanocristaux avec de PPG, ainsi que leur caractérisation physico-chimique à l'aide de l'IRTF, DRX et Zeta Sizer.

I. Diffraction des rayons X (DRX) :

La Figure 23 représente les diffractogrammes de rayons X (DRX) d'amidon natif (a) et les nanocristaux d'amidon (SNC_s) (b). Ces graphiques montrent l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de diffraction 2θ , ce qui permet d'analyser la structure cristalline des matériaux.

En examinant les deux courbes, on remarque que l'amidon natif et les SNC_s présentent des pics de diffraction aux mêmes angles 2θ , notamment autour de 15° , 17° , 18° et entre 23° et 24° . La présence de ces pics suggère une structure cristalline similaire pour les deux échantillons, typique de l'amidon. L'amidon natif se caractérise souvent par une structure semi-cristalline, comportant à la fois des zones amorphes et des zones cristallines. La phase amorphe se distingue par la présence de la molécule d'amylose linéaire 1,4-glucopyranose. En revanche, la phase cristalline est associée à l'amylopectine, qui renferme à la fois du 1,4-glucopyranose et du 1,6-glucopyranose. Les liaisons hydrogène, tant intramoléculaires qu'intermoléculaires, jouent un rôle clé dans la formation d'une structure cristalline bien ordonnée [1].

La comparaison des intensités des pics est essentielle. On observe que les pics des nanocristaux d'amidon (SNC_s) sont généralement plus intenses et plus étroits que ceux de l'amidon natif. Des pics plus marqués et plus fins signalent une cristallinité supérieure. La préparation des nanocristaux d'amidon passe par une hydrolyse acide des zones amorphes de l'amidon natif, préservant ainsi les zones cristallines. Cette suppression des régions amorphes entraîne une augmentation de la proportion de matière cristalline par rapport à la masse totale, ce qui se traduit par une cristallinité accrue et des pics de diffraction plus nets et plus prononcés. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature [2].

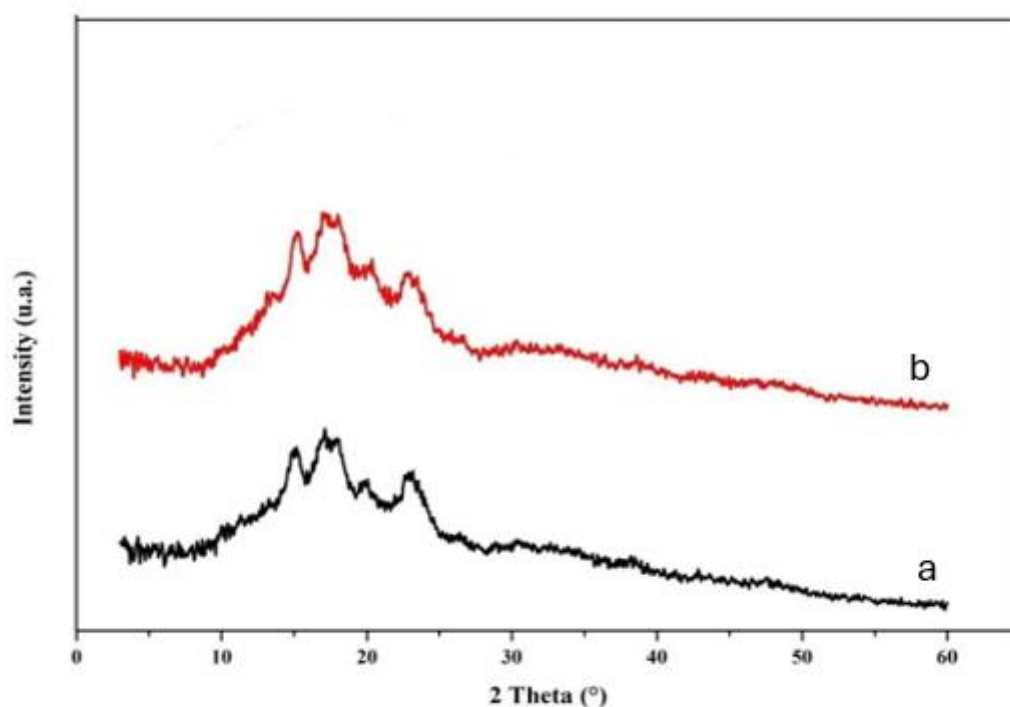


Figure 24. Diffractogrammes des rayon X de l'amidon natif (a) et les nanocristaux d'amidon (b).

II. Infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR) :

II.1. Analyse IRTF de l'amidon natif et les nanocristaux d'amidon :

La Figure 24 représente les spectres de spectroscopie (FTIR) de l'amidon natif et les SNCs. L'analyse des spectres révèle une forte similarité générale entre l'amidon natif et les SNCs, indiquant que la méthode de production des nanoparticules n'a pas provoqué de changements chimiques significatifs au niveau des groupes fonctionnels de l'amidon comme observé dans une étude antérieure sur la synthèse de nano-amidon [3].

En analysant les deux spectres, dans la plage de 3000 à 3600 cm^{-1} , on remarque une large bande intense autour de 3323 cm^{-1} pour les deux échantillons. Cette bande est indicative de la vibration d'étirement des groupes hydroxyles (-OH), ce qui signale la présence de nombreuses fonctions alcooliques dans la composition de l'amidon et des SNCs, en accord avec leur nature polysaccharidique [4]. La légère variation d'intensité et de largeur de cette bande entre l'amidon natif et les SNCs pourrait suggérer des modifications dans les liaisons hydrogène ou l'agencement des groupes hydroxyles suite à la formation des nanocristaux [5]. Une autre bande importante se situe autour de 2930 cm^{-1} , et elle est également observable dans les deux spectres, ce qui confirme la présence des groupes C-H.

On note des bandes significatives aux alentours de 1149 cm^{-1} et 999 cm^{-1} . La bande à 1149 cm^{-1} est généralement associée à la vibration d'élongation de la liaison C-O-C dans le cycle anhydroglucose, tandis que celle à 999 cm^{-1} est souvent liée aux vibrations d'élongation C-O des groupes alcool secondaires présents dans l'unité de glucose [6]. La présence de ces bandes dans les deux spectres atteste que la structure fondamentale du cycle glucane est préservée après la conversion de l'amidon natif en nanocristaux.

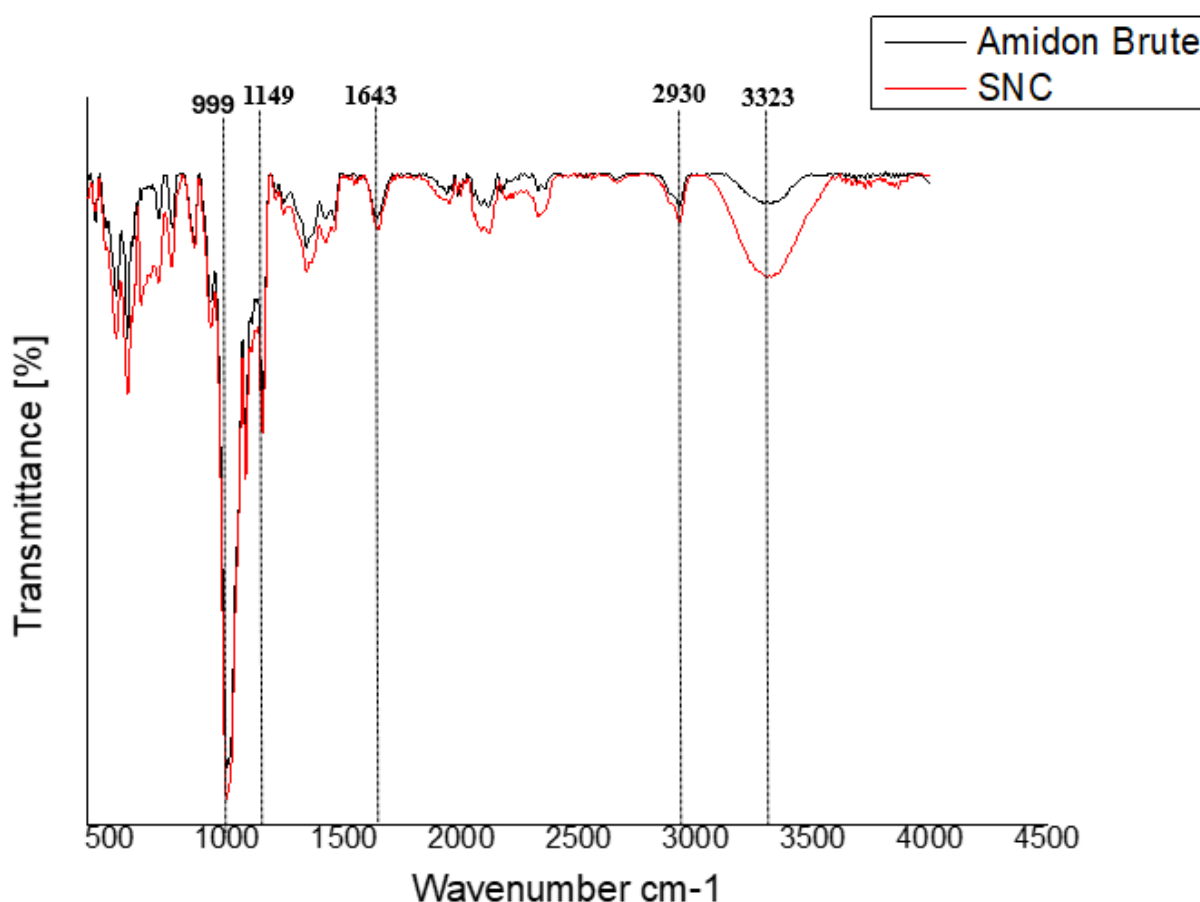


Figure 25. Spectre FT-IR de l'amidon nanocristaux et l'amidon natif.

II.2. Analyse IRTF de l'éther d'amidon :

Le spectre de l'éther d'amidon devrait montrer une association des propriétés des nanocristaux d'amidon et du PPG, avec des changements suggérant l'établissement de nouvelles liaisons éther.

Tout d'abord, la variation relative de l'intensité et la largeur de la bande d'absorption des groupes hydroxyles (-OH) située entre 3300 et 3400 cm^{-1} dans le spectre de l'éther d'amidon, comparée à celle des nanocristaux d'amidon seuls, constitue un indicateur essentiel. Cette baisse indique que certains groupes -OH de l'amidon ont été utilisés durant la réaction d'éthérification, entraînant la formation de nouvelles liaisons éther [7]. En parallèle, l'apparition de bandes C-H plus nettes et plus marquées dans la zone de 2900 cm^{-1} (en particulier autour de 2973 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} et 2839 cm^{-1}) dans le spectre de l'éther d'amidon constitue une preuve de l'incorporation des chaînes de polypropylène glycol. Ces pics, typiques des groupes méthyle et méthylène du PPG, ne se manifestent pas avec la même intensité ni la même clarté dans le spectre des nanocristaux d'amidon non modifiés. De plus, il est important de noter que la région des vibrations d'élongation C-O-C, qui est caractéristique des fonctions éther (entre 1200 cm^{-1} et 1000 cm^{-1}), subit une transformation significative. Le spectre de l'éther d'amidon montre un élargissement et une intensification des bandes dans cette région, ainsi qu'une éventuelle modification de leur profil, en comparaison avec les nanocristaux d'amidon [8]. Cette évolution est due à la superposition des bandes C-O-C caractéristiques de l'amidon avec les vibrations des nouvelles liaisons éther créées entre l'amidon et le PPG, ainsi qu'avec les nombreuses liaisons éther présentes dans les chaînes de PPG greffées. Tous ces changements dans le spectre confirment le succès de la réaction d'éthérification, prouvant l'intégration du polypropylène glycol dans la structure des nanocristaux d'amidon, ce qui conduit à la formation d'un nouvel éther d'amidon aux propriétés potentiellement modifiées.

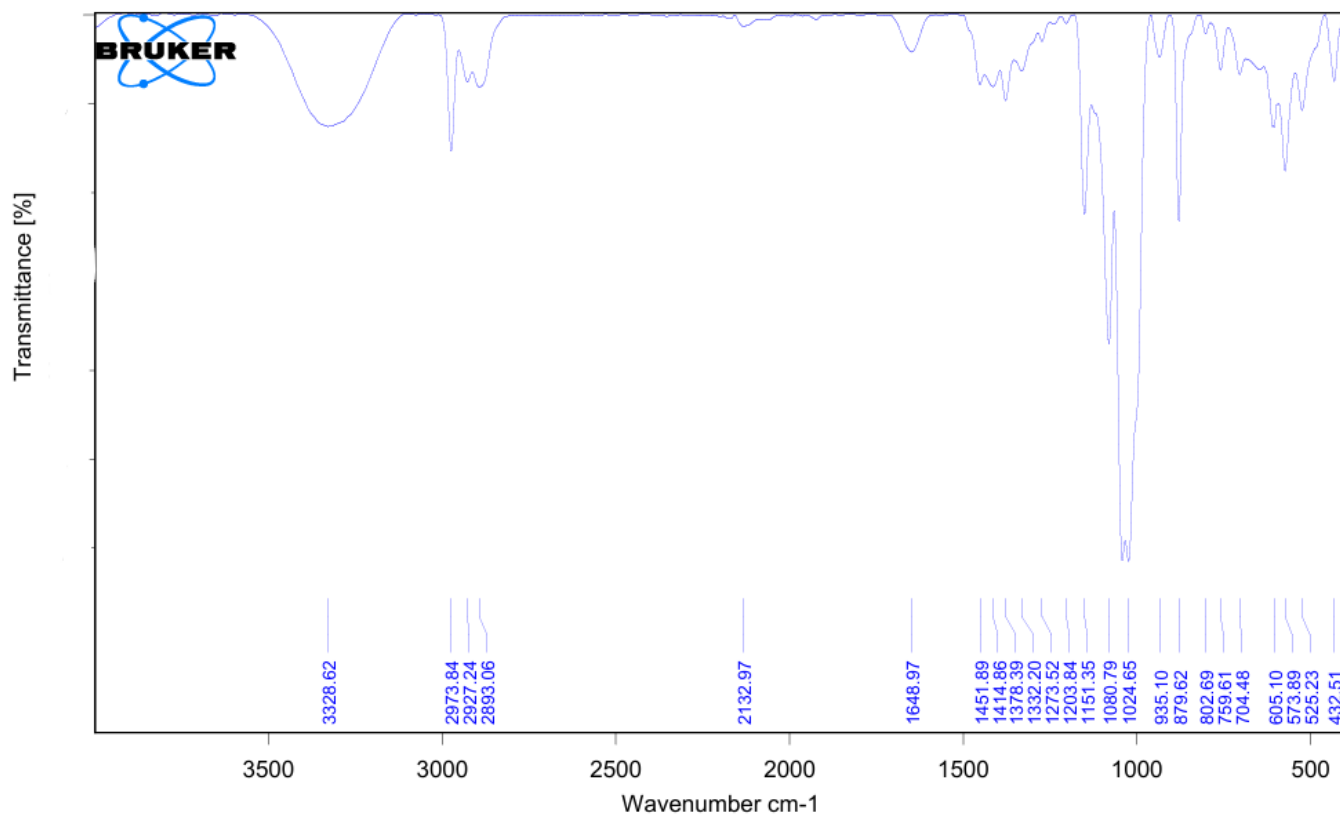


Figure 26. Spectre IR-TF de l'éther d'amidon.

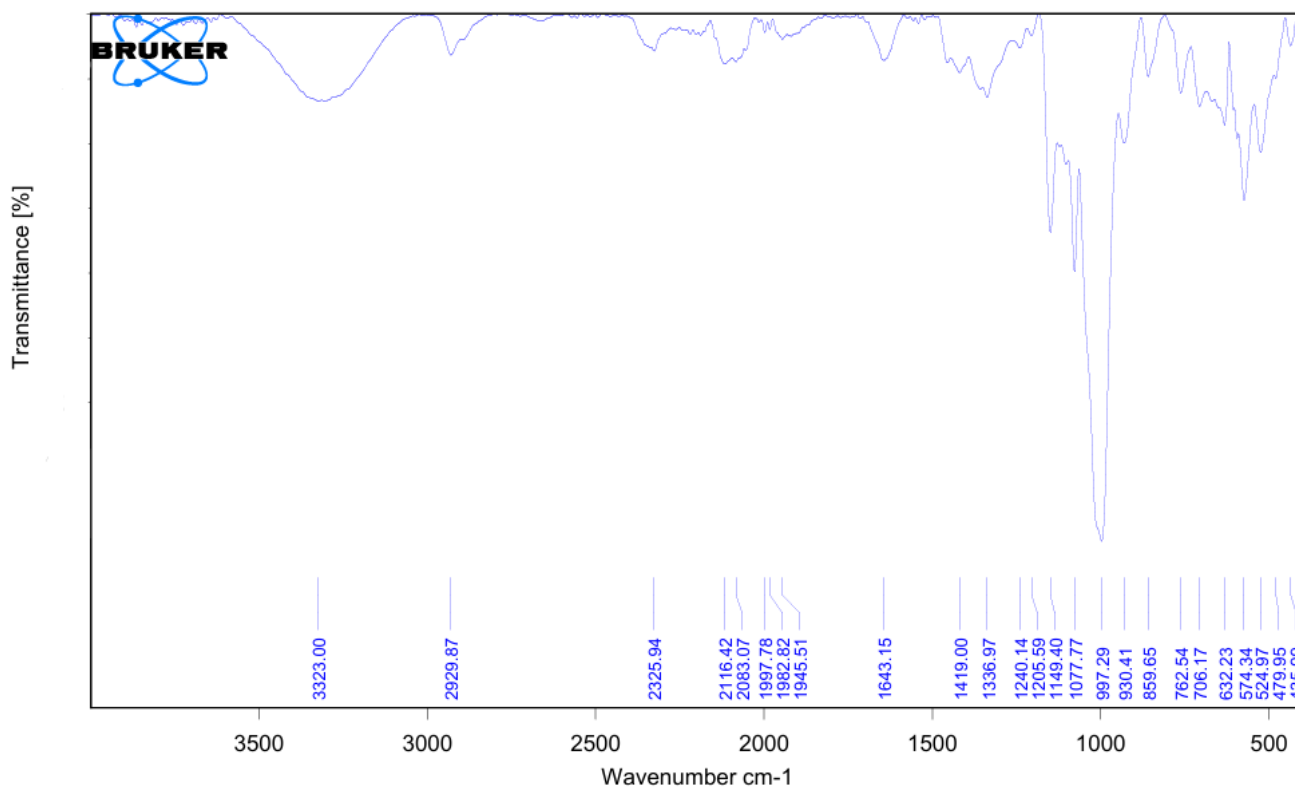


Figure 27. Spectre IR-TF de l'amidon nanocristaux.

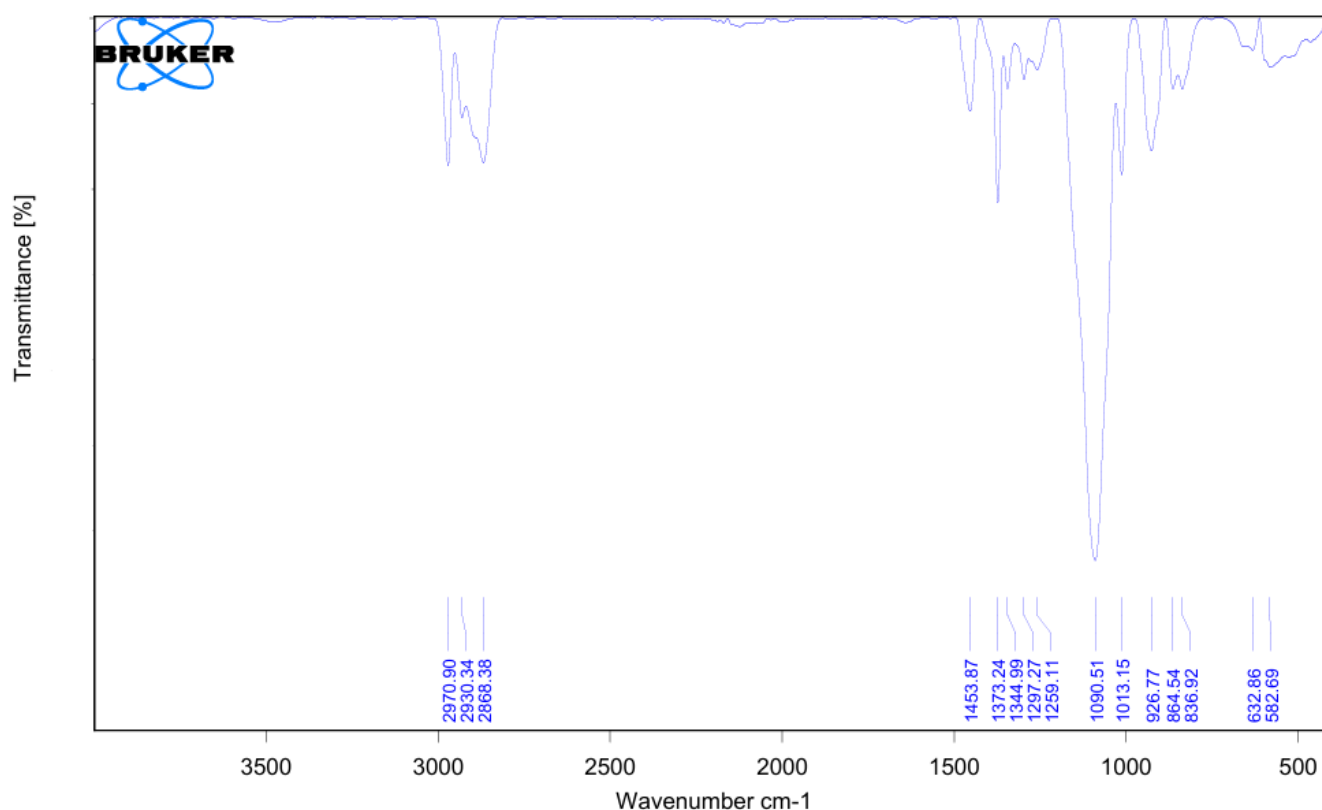


Figure 28. Spectre IR-TF de PPG.

III. Analyseur de nanocristaux (DLS) :

L'analyse DLS présentée dans ces figures (28 et 29) souligne l'impact de l'hydrolyse acide sur l'amidon brut. L'amidon brut se distingue par des particules de taille relativement importante, avec une taille moyenne de 4633,3 nm et une polydispersité élevée (S.D. de 282,3 nm et indice de polydispersité de 1,035), comme l'indique le pic étalé sur le graphique. En revanche, les nanocristaux d'amidon montrent une réduction significative de la taille moyenne à 427,8 nm et, surtout, une distribution de taille très étroite et homogène, avec un écart type de 0,0 nm, ce qui se traduit par un pic très fin et marqué, du l'obtention avec succès des particules d'amidon nanométrique.

Tableau 11. Caractéristique physique de l’amidon brute, nanocristaux d’amidon et éther d’amidon.

Echantillons	Taille des particules (nm)	L’indice de polydispersité	L’écart-type (S.D.) (nm)
Amidon brute	4633.3	1.035	282.3
Nanocristaux d’amidon (SNC _s)	427.8	---	0.0
Ether d’amidon	2548.8	0.825	228.9

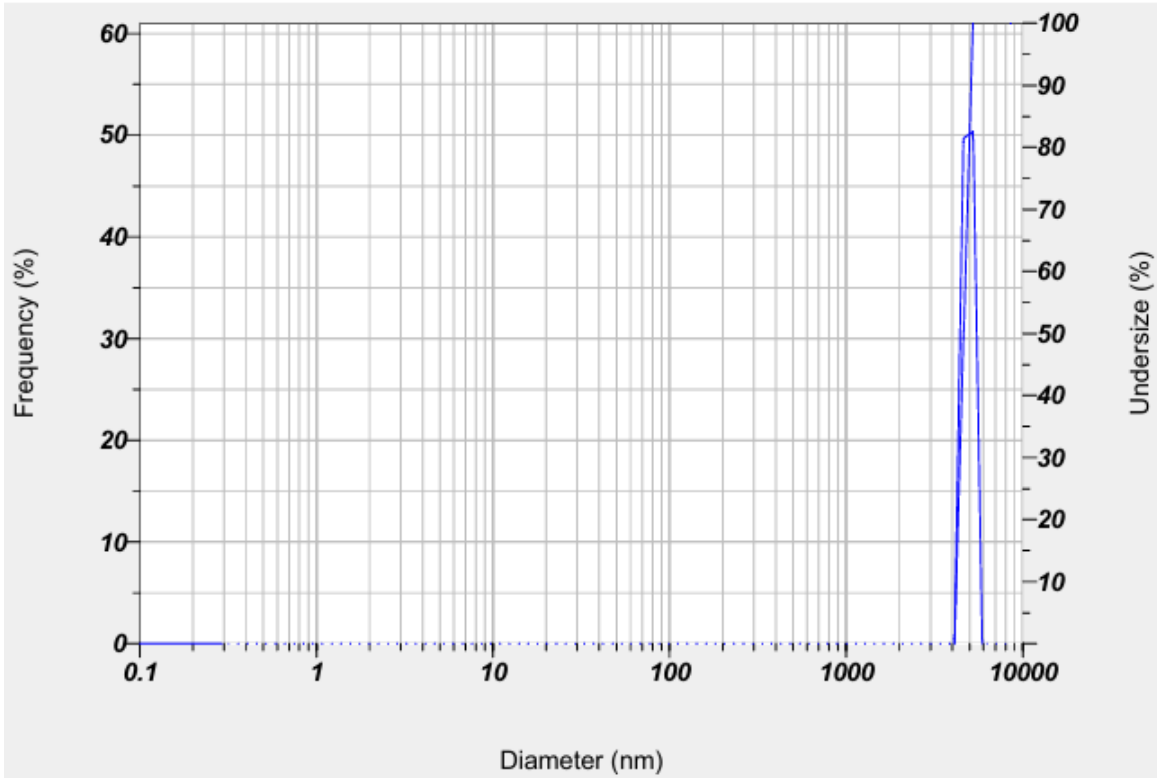


Figure 29. Spectre DLS de l’amidon brute.

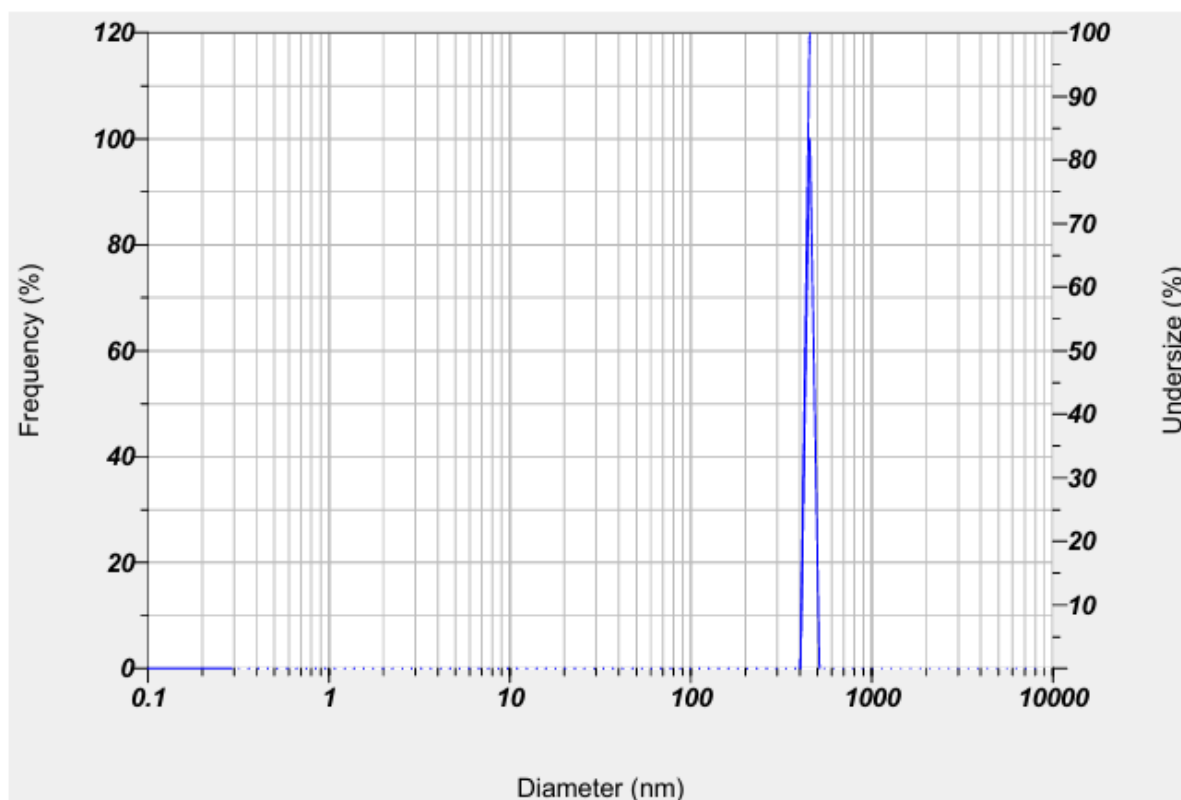


Figure 30. Spectre DLS de SNCs.

En revanche de nanocristaux, l'éther d'amidon affichait une taille de 2548,8 nm. Cette augmentation de la taille des particules, passant de plusieurs centaines de nanomètres à environ 2,5 micromètres, s'accompagne d'un écart-type de 228,9 nm et d'un indice de polydispersité de 0,825, indiquant une polydispersité plus élevée et une distribution plus large pour l'éther d'amidon par rapport aux nanocristaux d'amidon. Ce changement suggère que le processus d'éthérification a provoqué une certaine agrégation ou un gonflement des nanocristaux, entraînant la formation de particules plus grandes et moins uniformes, comme le montrent également les profils de distribution sur les graphiques (figure 29 et 30), où le pic de l'éther d'amidon est plus large et décalé vers des diamètres plus importants.

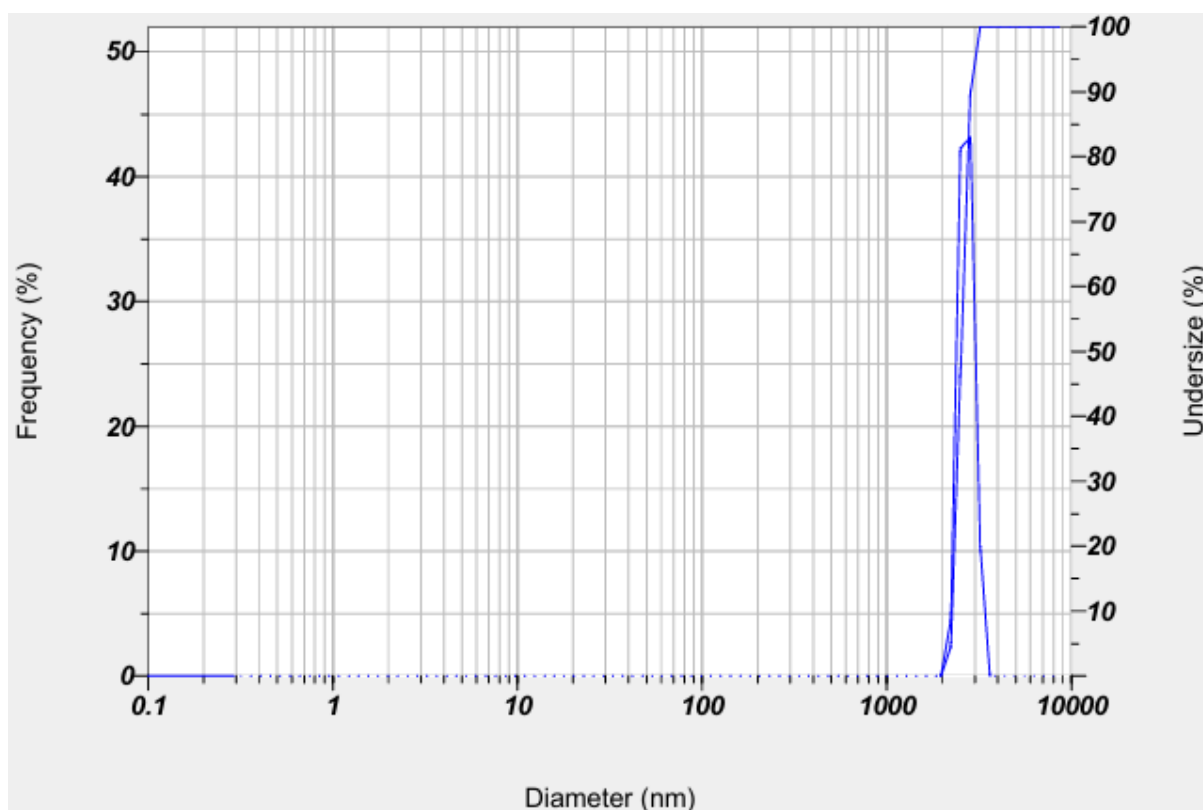


Figure 31. Spectre DLS d'ether d'amidon.

IV. Test de solubilité :

Les nanocristaux d'amidon (SNCs) affichent une solubilité très limitée en raison de leur structure cristalline compacte, constituée principalement de chaînes d'amylopectine organisées et fortement liées par des liaisons hydrogène. Cette configuration rigide empêche l'infiltration des molécules d'eau, rendant ainsi les SNCs insolubles, bien qu'ils puissent être dispersés en phase aqueuse sous forme de colloïdes stables. En revanche, les éthers d'amidon sont obtenus par une modification chimique via éthérification, ce qui permet l'introduction de groupes fonctionnels sur les unités glucosidiques. Ces groupes augmentent l'affinité pour l'eau et altèrent partiellement la cristallinité naturelle de l'amidon, rendant la structure plus amorphe et hydrophile. Par conséquent, les éthers d'amidon deviennent solubles dans l'eau froide, produisant des solutions vraies et homogènes, contrairement aux SNCs.

V. Test de dispersion :



Figure 32. Dispersion dans l'eau (l'amidon brute et les SNCs).

À la suite de l'expérience réalisée (figure 31), il a été noté que l'amidon brut se précipitait rapidement dans l'eau froide. Cela s'explique par la taille plus importante de ses granules et leur organisation structurale, qui restreignent leur capacité à s'hydrater et à créer une suspension stable sans chauffage. En revanche, les SNCs, grâce à leur taille nanométrique et leur surface spécifique élevée, demeurent principalement en suspension dans l'eau froide. Leur petite taille favorise une interaction plus efficace avec les molécules d'eau, ce qui permet une dispersion plus uniforme et une stabilité prolongée.

Références bibliographiques

- [1] Spinozzi, F, Ferrero C, Perez, S. The architecture of starch blocklets follows phyllotaxic rules. Sci. Rep. (2020), 10, 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72218-w>
- [2] S. Chaoui, A. Hellati, D. Smail, D. Benachour. "Effect of Starch Nanocrystals on the Properties of Low Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Blends. " Engineering, Technology & Applied Science Research, Vol. 10, No.4, (2020), 5875-5881 DOI:[10.48084/etasr.3608](https://doi.org/10.48084/etasr.3608)
- [3] Y. Qin, C. Liu, S. Jiang, L. Xiong, and Q. Sun. “Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation : Influence of amylose content and starch type,” Ind. Crop. Prod., vol. 87, (2016), pp. 182–190. DOI:[10.1016/j.indcrop.2016.04.038](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.038)
- [4] J. Xin, Y. Wang, T. Liu, K. Lin, L. Chang, and C. Xia. “Biosynthesis of Corn Starch Palmitate by Lipase Novozym 435.”, (2012), 13(6), 7226-7236. <https://doi.org/10.3390/ijms13067226>
- [5] C. Martins, J.M. Latorres, V.G. Martins. "Impact of starch nanocrystals on the physicochemical, thermal and structural characteristics of starch-based films. ", LWT, Vol 156, (2022), 113041. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.113041>
- [6] S. Wang, C. Li, L. Copeland, Q. Niu, and S. Wang. “Starch Retrogradation: A Comprehensive Review,” vol. 14, (2015). <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143>
- [7] B.M. Ibrahim, N.A. Fakhre. "Crown ether modification of starch for adsorption of heavy metals from synthetic wastewater. ", International Journal of Biological Macromolecules, Vol 123, 15 February (2019), Pages 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.058>
- [8] A. Aytimur, S. Koçyiğit, İ. Uslu & F. Gökmeşe. "Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol Based Copolymers as Wound DressingFibers. ", International Journal of Polymeric Materials andPolymeric Biomaterials, (2015), DOI:[10.1080/00914037.2014.891118](https://doi.org/10.1080/00914037.2014.891118)

Conclusion Générale

Les objectifs de ce travail consistent à développer de nouveaux matériaux biodégradables de type polysaccharides par le biais de modifications. Les polymères que nous cherchons à créer devraient répondre aux besoins des applications industrielles. L'un de nos principaux objectifs est de contrôler et d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces biopolymères.

En effet, notre objectif central est de produire des amidons modifiés, qu'ils soient hydrophiles ou hydrophobes. Nous avons entrepris une dégradation partielle de la macromolécule d'amidon, suivie de l'utilisation de réaction organique telle que l'éthérification, afin d'incorporer des molécules dans les chaînes latérales du squelette polysaccharidique.

Dans cette étude, la procédure d'hydrolyse acide a été utilisée pour synthétiser des nanocristaux d'amidon (SNCs), qui ont ensuite été éthérifiés avec le PPG, en recourant à un catalyseur vert non toxique.

La synthèse de nanoparticules d'amidon éthérifié avec le PPG a été réalisée avec succès. Leur structure et leur morphologie ont été analysées à l'aide de plusieurs techniques analytiques, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Le spectre infrarouge confirme l'éthérification des nanocristaux d'amidon en révélant l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques des groupes fonctionnels ajoutés. En même temps, une diminution ou un déplacement des bandes liées aux groupes hydroxyles témoigne de leur substitution, les diffractogrammes de rayons X confirment que le SNC a conservé la structure cristalline caractéristique de l'amidon natif avec une augmentation significative de sa cristallinité. Une étude effectuée par l'analyseur (DLS) sur les nanocristaux éthérifiés repose sur l'analyse de la diffusion dynamique de la lumière. Cette méthode permet d'estimer la taille et la répartition des particules en fonction de leurs mouvements browniens, influencés par la modification chimique induite par l'éthérification.

Cette étude ouvre la voie à une utilisation plus efficace des nanoparticules d'amidon éthérifié avec le PPG dans des applications dans les domaines biomédical et pharmaceutique, ainsi que dans l'industrie cosmétique.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم -
كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

تصريح شرفي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب(ة): رقيق فاطيمة رقم التسجيل الجامعي: 37028782
الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 11.003096300540006 والصادرة بتاريخ: 2024 / 09 / 13
عن

المسجل بكلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم الكيمياء
شعبة الكيمياء / التخصص كيمياء تطبيقية

والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

Etherification des monosaccharides d'amidon
Synthese et caracterisation

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية والنزاهة الأكاديمية
المطلوبة في إنجاز البحث، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى المتضمن في البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 2025 / 06 / 10

إمضاء المعني



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس-مستغانم-
كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

تصرّح شرفي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية
لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب(ة): جمهورية أسماء رابحة رقم التسجيل الجامعي: 37028518
الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم 11028963013730009 والصادرة بتاريخ: 2021/10/17
عن

المسجل بكلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم الكيمياء
شعبة الكيمياء / التخصص كيمياء تطبيقية

والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

Ethenification des monocristaux d'amidon
Synthèse et caractérisation

أصرّح بشرفي أنني ألتم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية و النزاهة الأكاديمية
المطلوبة في إنجاز البحث، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى المتضمن في البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: 2021/06/10

إمضاء المعني

