



UNIVERSITE
delhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS- MOSTAGANEM

Faculté des sciences Exactes et de l'informatique

Département de Chimie

Filière : Chimie

PROJET DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER ENCHIMIE

Option : **Chimie Appliquée**

Mise en forme de nouveaux matériaux à partir de macromolécules naturelles

Présenté Par :

Ben Maghnia chahinez

Belmekki Asma

Président : Dr. HARRAN Amine

Professeur/UMAB

Examineur : Dr. Drici Nadjoua

MCA/UMAB

Encadrant : Dr. BELALIA Mahmoud

MCA/UMAB

Co-Encadrant: MOSTEFAI Amina

Doctorante/UMAB

Année universitaire : 2020 /2021

Remerciements

*Je remercie ALLAH qui grâce à lui seul j'ai
aboutie à tel niveau et je souhaite être digne
de cette perfection précieuse*

Et un grand remerciement à

Mon encadreur

M. Belafia

Et

La doctorante Mostefai Amina

Pour leurs soutiens et conseils qui m'ont été

Très utiles à l'élaboration de mon projet

*Je remercie les membres de jury, qui ont accepté
d'évaluer mon travail de mémoire*

*Mes remerciements les plus chaleureux vont à
tous les enseignants du département de
chimie à la faculté des sciences exactes et de
l'informatique*

*A tous mes collègues et mes camarades de cette faculté pour les
moments difficiles et les excellents moments que j'ai passé avec
eux tout au long de cette année*

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents

Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui,

Et qui ont sacrifié leurs vie pour moi en témoignage de

Tous ceux que je leurs dois,

Et au grand amour que je leurs porte.

A mes très chers frères «Ilyes Mansour et Younes»

A mes très chères sœurs

«Mansouria et Djamila »

A toute la famille

« Ben Maghnia et tayeb»

A tous mes enseignants

A tous mes amies et A tous mes camarades

A tous qui pensent et aiment

Table des Matières

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Introduction	1
II. Définition d'un biomatériau	1
III. Classification des biomatériaux	1
IV. Principales applications des biopolymères	3
IV.1 Application médicales et pharmacie	3
IV.2 Application agricoles	4
IV.3 En agriculture	5
IV.4 Application emballage	5
IV.5 Autre application	6
V. Structure des protéines	7
V.1 Les différentes interactions	9
V.2 La structure primaire	10
V.3 Les structures secondaires	11
V.4 La structure tertiaire	11
V.5 La structure quaternaire	12
V.6 La dénaturation des protéines	12
V.7 Les protéines comme matériaux	14
VI. Généralité sur le lait	14

VI.1 Composition du lait	14
VI.1.1 Le lactose	16
VI.1.1.1 Extraction du lactose	16
VI.1.2 Les protéines du lait	17
VI.1.2.1 Les protéines de lactosérum (les protéines soluble)	18
VI.1.2.1.1 La β -lactoglobuline	18
VI.1.2.1.2 L' α -lactalbumine	19
VI.1.2.2 Les caséines	20
VI.1.2.2.1 Les différents concepts de la structure micellaire	21
VI.1.2.2.2 L'extraction de la caséine	23
VI.1.2.2.3 Les propriétés fonctionnelles des caséines	26
VI.1.2.2.4 Les structures de la caséine	27
Bibliographie	29

Chapitre II : Les matériaux à base de caséine

I. Introduction	33
II. Histoire des matériaux à base de caséine	33
III. Colle et adhésif	34
III.1 Historique	34
III.2 Définition	35
III.3 L'adhésion	35
III.4 Cohésion de l'adhésif	35
III.5 Mouillage	36
III.6 Classification des adhésifs et leur secteur d'application	38
III.6.1 Familles d'adhésifs	38
III.6.2 Les adhésifs naturels (végétales, minérales, animales (caséine))	38
III.6.3 Les adhésifs synthétiques	38
III.7 Définition du collage	39

III.7.1	Caractéristiques des colles et les techniques de collage	39
III.7.2	Compatibilité avec les matériaux à coller	39
III.7.3	Collages de matériaux cellulosiques	40
III.8	Théorie de l'adhésion	40
III.8.1	Théorie physique et l'adsorption	40
III.8.1.1	Forces de van der Waals	41
III.8.1.2	Liaisons chimiques	41
III.8.2	Théorie de l'adsorption thermodynamique	41
IV.	Les peintures	42
IV.1	Définition générale	42
IV.2	Les types des peintures	42
IV.2.1	Les peintures synthétiques	43
IV.2.1.1	Composition des peintures synthétiques	43
IV.2.1.1.1	Les Liants polymères	43
IV.2.1.1.2	Les Solvants	44
IV.2.1.1.3	Les Pigments	44
IV.2.1.1.4	Les additifs et adjuvants	44
IV.2.2	Les peintures naturelles à base de caséine	45
IV.2.2.1	Historique de la peinture de lait	45
IV.2.2.2	A propos de la peinture de lait	46
IV.2.2.3	Recettes de peinture de lait utilisés dans l'antiquité	46
IV.2.2.4	Avantages	47
IV.2.2.5	Inconvénients	47
V.	La galalithe	47
V.1	Origine de la galalithe	47
V.2	Fabrication de la galalithe	49
V.3	Propriété de la galalithe	49

V.4 Principe a l'obtention	49
Bibliographie	50
Partie Experimental	

Chapitre III : Estérification de lactose catalysé par la Maghnite-H⁺

I. Etat de l'art	54
II. Les argiles	54
II.1 La montmorillonite	55
II.2 La maghnite	55
II.2.1 L'activation de la maghnite	56
II.2.2 Structure de la Maghnite-H ⁺	58
III. Les esters de sucres	59
III.1. Voies de synthèse des esters desucres (synthèse chimique)	60
III.2 Comparaison entre la synthèse chimique et la synthèse enzymatique	61
IV. La colophane (ou la Rosine)	Error! Bookmark not defined.
IV.1 La production de la colophane	Error! Bookmark not defined.
IV.2 Composition de la colophane	Error! Bookmark not defined.
IV.3 modification chimique de la colophane	Error! Bookmark not defined.
IV.4 Sources d'exposition à la colophane	Error! Bookmark not defined.
V. Estérification de lactose catalysé par la Maghnite-H ⁺	63
V.1Extraction du lactose	63
V.2 Caractérisation par IR du lactose	63
V.3 Estérification de lactose	64
V.4 Caractérisation par IR du lactose-Rosine	65
Bibliographie	72

I. Extraction de la caséine	68
II. Application de la caséine	69
II.1 Fabrication de la colle de caséine	69
II.2 Fabrication de la peinture de caséine	70
II.3 Fabrication de la galalithe de caséine	71

Conclusion Générale

ABRÉVIATIONS

DMS: diméthylsulfoxyde

IR: infrarouge

Mag-H⁺: Maghnite-H⁺ (Maghnite activée à l'acide)

PBSA: poly (butylène succinate-co-adipate)

PBAT: poly (butylène adipate-co- téréphtalate)

PGA: Polyglycolydes

PCL: Polycaprolactones

PEA: Polyesteramides

PHA: Polyhydroxyalcanoate

PHB: Polyhydroxybutyrate

PHBV: Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)

PLA : Acide polylactique

E: Module de Young

γ : énergie de surface du matériaux

θ : angle de contact entre un liquide et solide

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications entendues

Tableau I.2 : les applications médicales des biopolymères

Tableau I.3 : les applications des bioolymères dans l'emballage

Tableau I.4 : structure et masse molaire des 20 acides aminés ainsi que leur fréquence dans les protéines

Tableau I.5 : composition du lait moyen(% de masse) de différentes espèces

Tableau I.6 : composition moyenne du lait de vache (g/l)

Tableau I.7 : composition protéique moyenne du lait de vache

Tableau I.8 : Les différents types de caséines commercialisées (caséine présure, caséine acide et caséinate) et leurs propriétés

Tableau II.1 : Aperçu des principales catégories de peintures et leurs constituants

Tableau III.1 : composition chimique des échantillons Maghnite et Maghnite-H⁺

Tableau III.2: Bandes d'absorption IR et leurs assignations

Tableau III.3 : Exemples d'esters de sucres produits par voie chimique

Tableau III.4 : Comparaison entre la synthèse chimique et la synthèse enzymatique.

Tableau III.5 : les principaux produits contenant de la colophane

Tableau III.6 : Attribution de nombre d'onde aux groupements existant dans le lactose

Liste des figures

Figure I.1: Classification des polymères biodégradables

Figure I.2: Structure primaire de la caséine κ (variant B) bovine.

Figure I.3: Représentation tridimensionnelle de la structure tertiaire de la caséine α_{s1} .

Figure I.4 : Changements structuraux que peuvent subir une protéine suite à un traitement thermique

Figure I.5 : structure moléculaire du lactose (A) et hydrolyse enzymatique (B)

Figure I.6 : Modèle de la structure tertiaire de la β -lactoglobuline

Figure I.7 : Modèle de la structure tertiaire de L' α -lactalbumine d'après Alexandrescu et al. et Ewbank et Creighton

Figure I.8 : Photographie de micelles de caséine vue au microscope électronique à balayage

Figure I.9 : Aperçu historique de quelques propositions de modèles de micelle de caséine

Figure I.10 : Représentation schématique de l'hydrolyse de la caséine κ par la chymosine

Figure I.11 : Structures tridimensionnelles des caséines α_{s1} , β et κ .

Figure II.1: les avions allemands de la première guerre mondiale assemblés avec la colle de Caséine

Figure II.2 : Adhésion et cohésion

Figure II.3 : Mouillage des substrats

Figure II.4 : Mouillage des substrats encollés

Figure II. 5 : les différentes situations suivant les matériaux faciles et difficiles à coller

Figure II.6 : structure de cellulose

Figure II.7: Goutte d'un liquide en équilibre sur une surface solide.

Figure II.8: échantillons de galalithe ancienne

Figure II.9 : bijoux Art Deco 1920-1930 en métal chromé et galalithe

Figure II.10: collier et boutons en galalithe

Figure III.1 : représente une couche tétraédrique et octaédrique

Figure III.2 : Le mélange (l'argile –solution d'acide sulfurique) sous agitation

Figure III.3 : La Maghnite- H^+ après le séchage et le broyage

Figure III.4 : Spectres d'infrarouge de la Maghnite brute de la Maghnite- H^+

Figure III.5 : Ester de saccharose

Figure III.6 : Monoesters de sorbitan

Figure III.7 : Alkylpolyglycoside

Figure III.8 : Équation générale de la réaction d'estérification

Figure III.9 : Équation générale de la réaction de transestérification

Figure III.10 : acide pimarique (deux doubles liaisons non conjuguées) et acide abiétique (doubles liaisons conjuguées)

Figure III.11 : Spectre TRTF du lactose

Figure III.12 : le produit obtenu (lactose-rosine)

Figure III.13 : spectre IRTF du lactose-Rosine (colophane)

Figure 1 : acidification du lait

Figure 2 : filtration pour récupération le caillé

Figure 3 : la caséine humide (avant le séchage)

Figure 4 : la caséine après le séchage et le broyage

Figure 5 : la pate de la colle

Figure 6 : application de la colle sur le papier

Figure 7 : la caséine humide

Figure 8 : la caséine avec la craie

Figure 9 : les couleurs de la peinture

Figure 10 : la peinture après la coloration

Figure 11 : application de la peinture sur le papier

Figure 12 : la pate obtenue de caséin

Figure 13 : les formes des galalithes

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'idée de la conception et la mise en forme de nouveaux matériaux à partir de macromolécules naturelles à partir de ressources végétales date des années 1930, mais le développement de ces biomatériaux a été mis en sommeil car les polymères d'origine fossile, moins onéreux, se sont développés. L'intérêt récent porter sur les biomatériaux est dicté par leur caractère renouvelable. En effet, l'incinération des déchets plastiques se heurte à la nécessité du retraitement des fumées, en particulier pour les plastiques contenant des halogènes et à la réduction des émissions de CO₂ issues de matières carbonées fossiles. Le recyclage pour la fabrication de nouveaux matériaux se heurte quand à lui aux problèmes du tri et du nettoyage des matières rejetées.

Les matières précieuses et semi-précieuses (ivoire, os, écaille de tortue...) vont progressivement être remplacées par des matières plastiques issues dans un premier temps de polymères naturels telles que la cellulose ou la caséine. Ces matériaux, dit plastiques artificiels, vont être moulés et modulés et offrir un large éventail de possibilités d'application. Lorsqu'on a dit la caséine on parle sur les protéines, les protéines sont des candidates intéressantes pour la fabrication de biomatériaux par leurs propriétés thermoplastiques et leur diversité structurale. Certaines protéines constituent une cible dans le domaine des matériaux d'emballages hydrosolubles et/ou comestibles, trouve des applications dans plusieurs domaines. Il peut ainsi être utilisé pour le conditionnement de produits d'entretien, de produits agricoles, chimiques ou encore dans le domaine alimentaire. En 1889, le chimiste français Auguste Trillat fabrique de la galalithe par durcissement de la caséine coagulée à l'aide du formol. Cependant, ce n'est qu'en 1897 que les applications pour ce matériau sont développées ; Wilhelm Kirsche et Adolf Spitteler posent un brevet sur la fabrication de cette matière. Plus dure que la corne, plus brillante que l'os, imitant l'ivoire et colorable, la galalithe ou erinoid (en Angleterre) ou aladdinite, karolith, kyloid et ameroid (aux Etats-Unis), est utilisée entre autres pour la fabrication de boutons, boucles, stylos, manches de couteaux.

La caséine, protéine majoritaire du lait, a déjà connu un âge d'or au début du XXème siècle avec la commercialisation de la galalithe et se trouve être une protéine filmogène, disponible et aisément extractible. La caséine est donc une matière première de choix pour la production de matériaux. De nombreux auteurs ont développé des films et composites à partir de caséine par voie solvant à l'échelle du laboratoire et depuis quelques années.

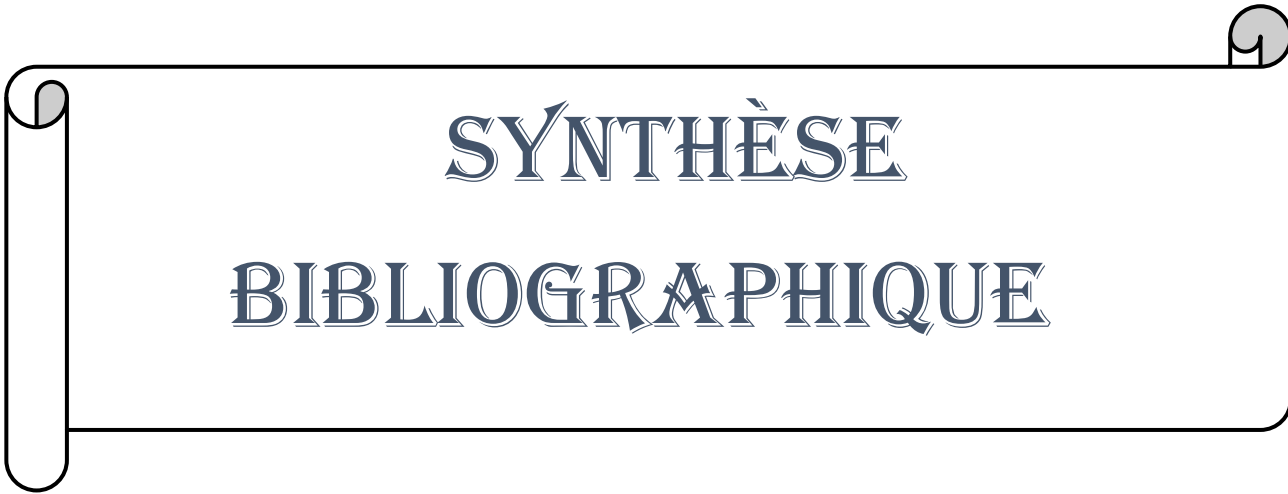
Ce travail de fin d'étude s'articule autour de deux axes ; le premier consiste à définir les matériaux naturels à base de caséine. Le choix de cette protéine s'explique par l'originalité de ses caractéristiques. En effet la structure ouverte en pelote statistique ainsi que sa capacité à former des liaisons hydrogènes, électrostatiques et hydrophobes intermoléculaires lui procurent des propriétés de thermoplasticité, de filmabilité et de résistance à la dégradation thermique. Ces caractéristiques sont nécessaires à la mise en œuvre de matériaux plastiques. Et le deuxième axe concerne la conception et la mise en forme d'un biomatériau à partir de lactose extrait de lait et la colophane.

Ce mémoire comporte trois chapitres, Après une introduction générale, le premier chapitre est consacré à l'analyse bibliographique. Nous présentons une définition des biopolymères et la classification des biomatériaux ainsi que leurs applications, nous décrivons aussi les protéines et leurs structures, puis nous parlerons de la caséine, l'extraction de caséine et ses propriétés.

Le deuxième chapitre décrit les applications de la caséine ou il nous a paru utile de citer les colles, les peintures et les galalithes.

Le troisième chapitre nous avons étudié l'estérification de lactose avec la colophane catalysé par la Maghnite H⁺, on commence par un rappel sur l'argile et les esters de sucres ainsi que la colophane suivie de la cinétique de la réaction et la caractérisation de produit obtenue.

Chapitre I



SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Plusieurs travaux de recherche se sont intéressés à la valorisation des polysaccharides comme l'amidon, la cellulose ou des protéines comprenant la caséine. Ceci pourrait être dû à leur disponibilité, leur facilité d'extraction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique permettant de définir les différents termes abordés dans ce sujet, premièrement nous décrivons les classifications des biomatériaux et leurs applications puis nous indiquerons les protéines et les matériaux à base de protéine. Enfin nous citerons les protéines de lait.

II. Définition d'un biomatériau

Un biomatériau est un matériau synthétisé par le vivant (animal ou végétal). Il inclut les agromatériaux et les biopolymères

- ❖ Les agromatériaux : formés par mélange de fibres naturelles
- ❖ Les biopolymères : Les biopolymères : sont des polymères naturels (polysaccharides, protéines et la lignine) issus de la ressource renouvelables comme les plantes, les algues, les animaux.

III. Classification des biomatériaux

La figure I.1 illustre la classification des polymères biodégradables, selon leur origine ou procédé de synthèse. Certains sont issus de ressources renouvelables, d'autres de la pétrochimie. Deux grands groupes se distinguent. Le premier groupe comprend principalement des polyesters biodégradables :

- Les polymères d'origine microbienne sont des polyesters synthétisés au cours de la fermentation de matières premières d'origine naturelle. Cette famille comprend principalement les poly(hydroxyalcanoates) (PHA) un homopolymère, le poly (hydroxybutyrate) (PHB) et (hydroxybutyrate-Co-hydroxyvalérate) (PHBV).
- Les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse, le plus connu est le l'acide polylactique (PLA).
- Les polymères dont les monomères sont issus de ressources fossiles telles que le pétrole. Il sont constitués des polycaprolactones (PCL), polyesteramides (PEA) et différents

copolyesters aromatiques ou aliphatiques ; le poly(butylène adipate-co- téréphtalate) (PBAT) et le poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA).

Le second groupe, englobe les polymères extraits directement de la biomasse (agro-polymères) et leurs dérivés. Les plus couramment employés dans cette catégorie sont les polysaccharides et les protéines.

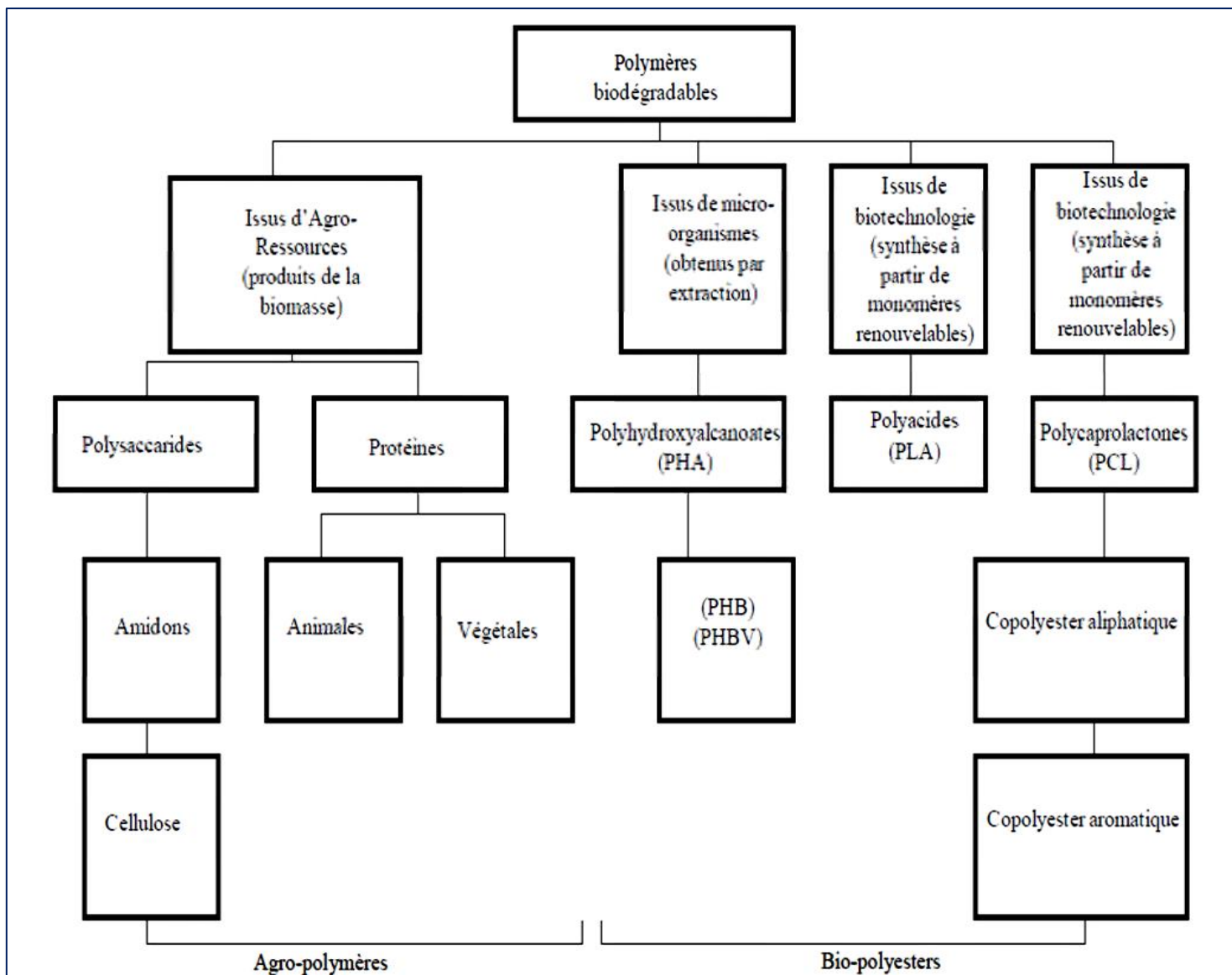


Figure I.1: Classification des polymères biodégradables (1)

IV. Principales applications des biopolymères

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles tableau I.1 dues à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole dont la réserve n'est pas inépuisable par des composés biodégradables (2).

Trois grands créneaux d'application sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages

Tableau I.1: Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications entendues (2)

Biopolymères	Propriétés particulières	Application ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensation, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de Cellulose	Transparences, antistatiques	emballages
Polymères à base de protéin	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité Sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	siccativité	Peinture, vernis
Polymères de synthèse a base d'acide l'actique	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (polyhydroxyalcanates)	Propriétés piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical matériau ostéosynthétique, emballage Rigide
Caoutchouc	Elastomère	Vulcanization

IV.1 Application médicales et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs

coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée.

Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine. Les propriétés de quelques biopolymères typiques utilisés dans des applications médicales sont données dans le tableau I.2

Tableau I.2 : les applications médicales des biopolymères (2)

Biopolymères	Applications médicales
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse
Polyglycolydes (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe, et adhesive
Polyacides (PLA)	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiels, matrice de régénération de tissu, galénique
Polyglactine (PLA-PGA) polydioxanone	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel
Cellulose	Encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse
Alginates	Encapsulation de médicament, implantation Cellulaire
Polyaspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly-lysine	Encapsulation des médicaments, biosenseur, bactéricide

IV.2 Application agricoles

Depuis l'introduction de films plastiques en 1930-1940 comme films agricoles (les

serres agricoles), l'utilisation de polymères en agriculture n'a cessé d'augmenter. Les différentes applications sont : (2)

- la libération contrôlée de pesticides et de nutriments ;
- le conditionnement de sols
- la protection de graines
- la protection de plants

IV.3 En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications.

Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre.

IV.4 Application emballage

Les applications des biopolymères dans l'emballage sont résumées dans le tableau I.3 suivant: (2)

Tableau I.3 : les applications des biopolymères dans l'emballage

Polymères	Application
Amidon	Emballages films alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables,...
Cellulose	Emballages films alimentaires, emballages films divers

Poly lactide (PLA)	Raviers et pots, bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, emballages films divers,...
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Emballages (cosmétiques, films,...)

IV.5 Autre application

Les biopolymères sont également utilisés pour des applications plus spécifiques et plus pointues comme dans le secteur de l'industrie automobile, l'électronique ou encore dans la construction.

Dans le domaine de l'automobile, on assiste au développement de matériaux bio-composites à propriétés améliorées. Comme exemple, on peut citer le matériau composite, à base de PLA mélangé avec des fibres de kéf, développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux de portières des voitures et des dans les polymères usuels sont des dérivés halogénés ou phosphorés qui génèrent des gaz nocifs lors de leur incinération et libèrent des éléments toxiques pour l'environnement lors de leur mise en décharge. Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo (3).

La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène. L'avantage du matériau est sa solidité et sa capacité à maintenir une dimension exacte. De plus, il assure une protection contre les charges électrostatiques (3),.

Pour les mêmes propriétés, en plus de sa brillance et sa propriété d'aération, la fibre de PLA, est particulièrement appréciée par les grands couturiers et les fabricants de vêtements de sport. Elle présente le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres synthétiques. De plus, elle est résistante aux odeurs (4).

D'autres applications plus insolites comme les accessoires de sport (tee de golf à base d'amidon), les accessoires divers (peigne et stylo à base d'amidon, ouvre-bouteille, tapis de souris, jouets pour animaux domestiques) sont disponibles sur le marché. Ceux-ci ont plutôt des utilités « marketing ».

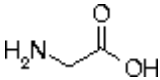
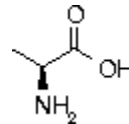
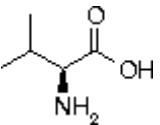
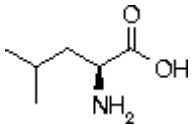
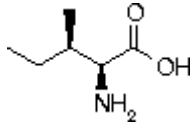
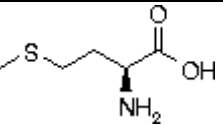
Enfin, on peut citer pour les biopolymères des applications à caractère « courte durée de vie et jetable » comme les couches culottes, les cotons tiges et les produits d'hygiène féminine.

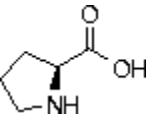
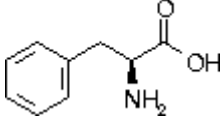
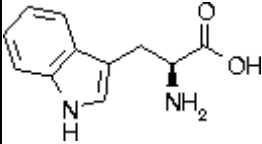
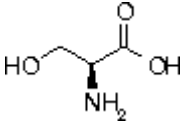
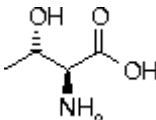
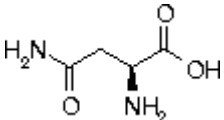
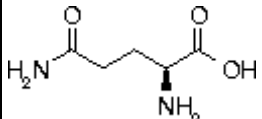
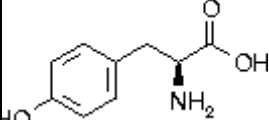
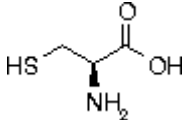
V. Structure des protéines

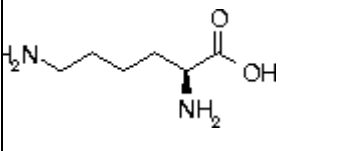
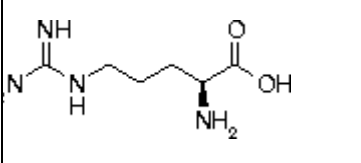
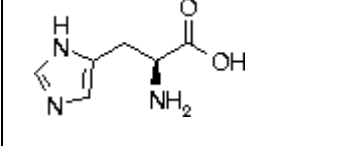
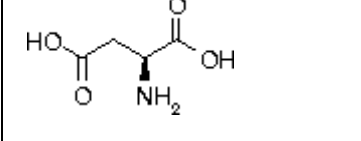
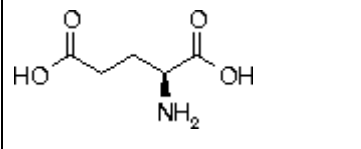
Une protéine est un hétéropolymère composé de l'enchaînement d'acides aminés liés par des liaisons peptidiques. Ces acides aminés constitutifs, appartiennent à un groupe restreint vingt acides aminés différents (tableau I.4)

On dit que la structure repliée est stabilisée par l'effet hydrophobe (des groupes alcanes).

Tableau I.4 : structure et masse molaire des 20 acides aminés ainsi que leur fréquence dans les protéines (5)

Nom (Abréviations)	Structure chimique	Masse du résidu (g/mol)	Fréquence moyenne dans les protéines (%)
Acides aminés non polaires			
Glycine (Gly, G)		57.0	6.8
Alanine (Ala, A)		71.1	7.6
Valine (Val, V)		99.1	6.6
Leucine (Leu, L)		113.2	9.5
Isoleucine (Ile, I)		113.2	5.8
Méthionine (Met, M)		131.2	2.4

Proline (Pro, P)		97.1	5.0
Phénylalanine (Phe, F)		147.2	4.1
Tryptophane (Trp, W)		186.2	1.2
Acides aminés polaires non chargés			
Sérine (Ser, S)		87.1	7.1
Thréonine (Thr, T)		110.1	5.6
Asparagine (Asn, N)		114.1	4.3
Glutamine (Gln, Q)		128.1	3.9
Tyrosine (Tyr, Y)		163.2	3.2
Cystéine (Cys, C)		103.1	1.6
Acides aminés polaires chargés			

Lysine (Lys, K)		128.2	6.0
Arginine (Arg, R)		156.2	5.2
Histidine (His, H)		137.1	2.2
Acide aspartique (Asp, D)		115.1	5.2
Acide glutamique (Glu, E)		129.1	6.5

Kauzman (7) a déterminé les différentes interactions responsables du maintien de la configuration native des protéines dont les plus communes sont dites ci-dessous.

V.1 Les différentes interactions

Liaisons hydrogènes : ces liaisons sont importantes en biologie assurent la stabilité du squelette protéique, ce type d'interaction, non covalente, se forme quand sont à proximité l'un de l'autre, d'une part un atome d'oxygène d'un groupement carbonyle, et d'autre part un atome d'hydrogène d'un groupement amide.

Liaisons hydrophobes :

Les chaînes protéiques contiennent des acides aminés non polaires (valine, leucine, phénylalanine), ayant une chaîne latérale hydrophobe ont la propriété d'empêcher la formation des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau, ce qui permet ainsi des interactions entre différentes parties d'une chaîne polypeptidique.

Liaisons ioniques (ou salines) :

Les attractions électrostatiques entre ions de signes contraires, constituant un facteur

important dans la stabilité des macromolécules (protéines) malgré leur faible énergie (non covalente).

Liaisons de Van der Waals :

Ces des faibles liaisons entre les atomes neutres à l'occasion d'interactions électrostatiques entre dipôles. Les forces de Van der Waals sont responsables d'interaction multiples entre atomes voisins non liés (9).

Les ponts disulfures :

Ce type des liaisons est appliqué entre deux résidus de cystéine appartenant soit à la même chaîne peptidique, soit à deux chaînes différentes Les ponts disulfures localisés dans la chaîne protéique, ces interactions se forment en même temps que la protéine se replie pour prendre sa structure native. Ils permettent de stabilisé sa structures tridimensionnel (6).

V.2 La structure primaire

On appelle structure primaire d'un peptide ou d'une protéine, l'ordre dans lequel sont enchaînés les acides aminés dans la molécule. La séquence des résidus d'acides aminés, lies entre eux par des liaisons peptidiques covalentes.

La figure I.2 représente l'enchaînement des acides aminés de la caséine κ B, protéine du lait. Les chaînes polypeptidiques sont numérotés depuis l'extrémité (-NH₃⁺) jusqu'à son extrémité (-COO⁻).

${}_3HN^+$ -PyroGlu¹-Glu-Gln-Asn-Gln-Glu-Gln-Pro-Ile-Arg¹⁰-Cys-Glu-Lys-Asp-Glu-Arg-Phe-Phe-Ser-Asp²⁰-Lys-Ile-Ala-Lys-Tyr-Ile-Pro-Ile-Gln-Tyr³⁰-Val-Leu-Ser-Arg-Tyr-Pro-Ser-Tyr-Gly-Leu⁴⁰-Asn-Tyr-Tyr-Gln-Gln-Lys-Pro-Val-Ala-Leu⁵⁰-Ile-Asn-Asn-Gln-Phe-Leu-Pro-Tyr-Pro-Tyr⁶⁰-Tyr-Ala-Lys-Pro-Ala-Ala-Val-Arg-Ser-Pro⁷⁰-Ala-Gln-Ile-Leu-Gln-Trp-Gln-Val-Leu-Ser⁸⁰-Asp-Thr-Val-Pro-Ala-Lys-Ser-Cys-Gln-Ala⁹⁰-Gln-Pro-Thr-Thr-Met-Ala-Arg-His-Pro-His¹⁰⁰-Pro-His-Leu-Ser-Phe¹⁰⁵-Met¹⁰⁶-Ala-Ile-Pro-Pro¹¹⁰-Lys-Lys-Asn-Gln-Asp-Lys-Thr-Glu-Ile-Pro¹²⁰-Thr-Ile-Asn-Thr-Ile-Ala-Ser-Gly-Glu-Pro¹³⁰-Thr-Ser-Thr-Pro-Thr-Ile-Glu-Ala-Val-Glu¹⁴⁰-Ser-Thr-Val-Ala-Thr-Leu-Glu-Ala-Ser-Pro¹⁵⁰-Glu-Val-Ile-Glu-Ser-Pro-Pro-Glu-Ile-Asn¹⁶⁰-Thr-Val-Gln-Val-Thr-Ser-Thr-Ala-Val¹⁶⁹-COO⁻

Figure I.2: Structure primaire de la caséine κ (variant B) bovine (10).

V.3 Les structures secondaires

La structure secondaire est engendrée par la rotation des atomes de la chaîne peptidique les uns par rapport aux autres au cours de la synthèse de la chaîne.

La structure secondaire la plus fréquente est l'hélice α qui fait tourner la chaîne carbonée par rapport à elle-même d'un tour tous les 4 acides aminés environ. Elle est stabilisée par des liaisons hydrogènes entre le carbonyl de la liaison peptidique qui suit l'acide aminé n° 1 avec l'amine de la liaison peptidique qui précède l'acide aminé n° 5, puis de même entre les acides aminés 2 et 6, etc...

Il arrive aussi très souvent que plusieurs portions de chaînes se joignent bord à bord et en sens opposé (antiparallèles) pour former un feuillet où les carbonyles de chaque acide aminé d'une portion de chaîne se lient avec les amines de l'autre portion.

Dans les protéines fibrillaires (collagène, kératine, fibroïne,...) on trouve d'autres types d'hélices, qui sont souvent enroulées les unes autour des autres en super-hélices, etc... (8)

V.4 La structure tertiaire

La structure tertiaire d'une protéine correspond au repliement de la chaîne polypeptidique en trois dimensions

La structure tridimensionnelle d'une protéine (Figure I.3) est maintenue par différentes forces de cohésion :

- les interactions covalentes comme les ponts disulfures entre les atomes de soufre des résidus cystéines
- les interactions électrostatiques comme les liaisons ioniques (par exemple entre la chaîne latérale de l'arginine et de l'aspartate) ou les interactions de type "liaison hydrogène"
- Les interactions de van der waals
- Les interactions avec l'environnement de la protéine (solvant, ions, lipids)

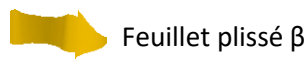
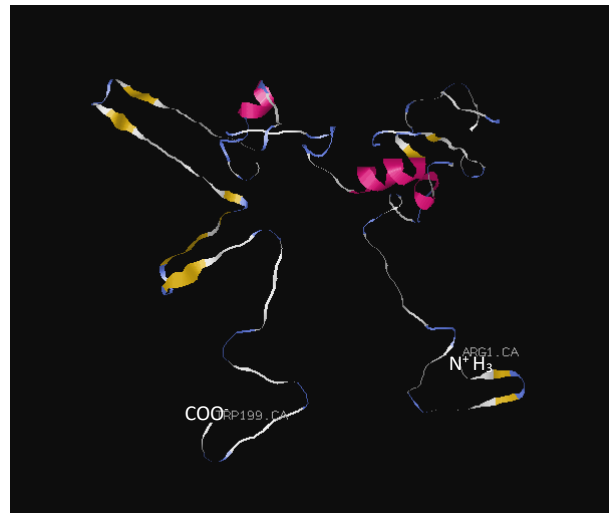


Figure I.3: Représentation tridimensionnelle de la structure tertiaire de la caséine α_{s1} .

V.5 La structure quaternaire

C'est l'association de molécules protéiques qui prises isolément, ne possèdent pas l'activité biologique, caractérisé par l'assemblage de plusieurs sous-unités protéiques (présentant chacune une structure tertiaire) entre elle.

V.6 La dénaturation des protéines

La dénaturation résulte d'une modification des structures quaternaire, tertiaire et secondaire sans fragmentation de la chaîne peptidique. Cette dénaturation modifie les propriétés des protéines suit a plusieurs condition : élévation de la température, pH extrêmes. Exposition a des oxydante et addition ou retrait du solvant la figure 4 représente quelque changement de la structure d'une chaine de protéine en fonction de la variation du degré du traitement thermique. La faible température peut dénaturer la chaine par l'augmentation de la mobilité des chaines latérales, et que la température augmente, le changement s'accroît par rupture des ponts disulfures. Enfin les traitements thermiques se dégradent La protéine en peptide par destruction des liaisons peptidiques. La figure I.4 , illustre quelques changements de la structure d'une protéine en fonction de la variation du degré du traitement thermique.

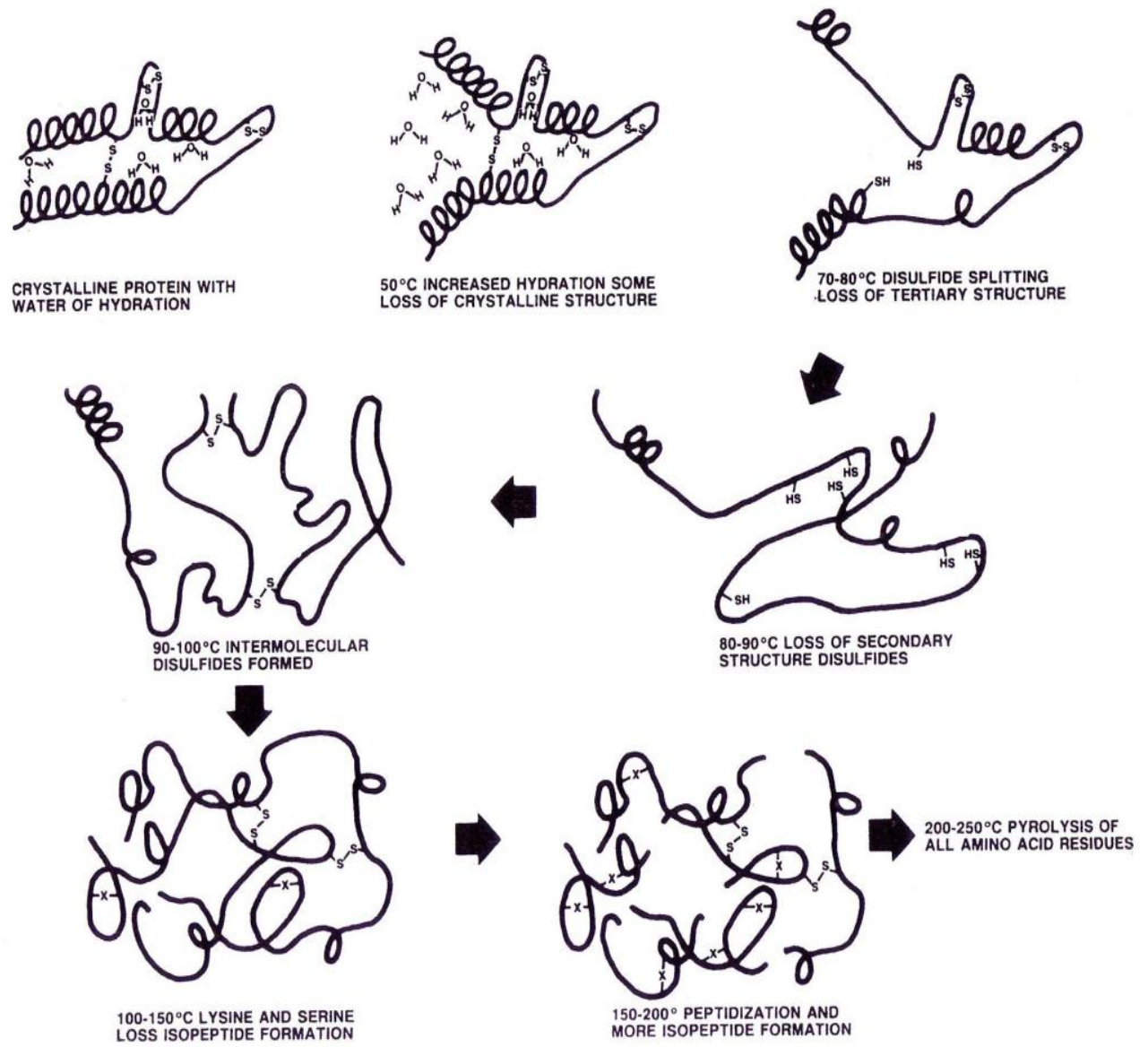


Figure I.4 : Changements structuraux que peuvent subir une protéine suite à un traitement thermique (12) .

V.7 Les protéines comme matériaux

Les protéines sont des biopolymères, pour l'élaboration de substance plastiques biodégradables et ce pour plusieurs raisonnements :

✓ Les structures des protéines secondaire, tertiaire ou encore quaternaire peuvent être changées par plusieurs agents, physiques ou chimiques (température, pression, irradiation, traitement acide ou alcalin, traitement mécanique...) (5). Ceci permet de contrôler les propriétés physiques et mécaniques des films de protéines (13). Ce domaine de modification de structure que possèdent les protéines, est largement utilisé dans la mise en œuvre de films à base de protéines pour améliorer les propriétés finales du matériau (6) .

✓ Les protéines sont des biopolymères biodégradables et comestibles (14). En effet, en fonction de la formulation, la façon de transformation et la nature des traitements, les films de protéines peuvent être, à la fois, comestibles et biodégradables (6) .

✓ Les matériaux à base de protéines possèdent des propriétés mécaniques satisfaisantes, et sont d'excellentes barrières à l'oxygène, au dioxyde de carbone et aux lipides, particulièrement à faible taux d'humidité (15).

VI. Généralité sur le lait

Le lait est un aliment complet qui contient protéines, lipides, glucides, minéraux et certaines vitamines. Les protéines laitières sont les mieux définies de toutes les protéines alimentaires, ceci est dû à leur extraction facile du lait ce qui est peut-être responsable du choix de ces protéines pour de nombreuses études.

VI.1 Composition du lait

Les changements importants de composition du lait entre différentes espèces de mammifères concernent à la fois la proportion et la nature des protéines (tableau I.5). Ceci est en dépendance avec les nécessités du jeune mammifère. Le lait humain par exemple est très riche en lactose, ce qui reproduit les besoins du nouveau né qui sont liés au développement du cerveau dont les tissus sont riches en galactosides.

Tableau I.5 : composition du lait moyen(% de masse) de différentes espèces (15)

Composant	Bovin	Humain	chèvre	Mouton
Protéine	3,4	1,0	2,9	5,5
Caséine	2,8	0,4	2,5	4,6
Graisse	3,7	3,8	4,5	7,4
Lactose	4,6	7,0	4,1	4,8
Cendres	0,7	0,2	0,8	1,0

Le lait est une source important de protéines de bonne qualité, riches en acides aminés essentiels, tout spécialement en lysine qui est par excellence l'acide aminé de la croissance

La composition moyenne du lait de vache est représentée dans le tableau I.6

Tableau I.6 : composition moyenne du lait de vache (g/l) (16)

Constituant du lait	Teneur (g/l)
Constituant minéraux	
Eau	902
Constituant salins minéraux	6,9
Gaz dissous	0,1
Constituant organique	
Constituant salins organiques	1,7
Lactose	49
Matière grasse	38
Protéines ou constituants azotés protéiques	
Caséine	32
Protéines dites soluble	26
constituants azotés non protéiques	6
Autres constituants	1,5

VI.1.1 Le lactose

Le lactosérum contient la quasi-totalité du lactose du lait. C'est un diholoside (disaccharide) réducteur et fermentescible constitué par l'association d'une molécule de D-galactose et d'une molécule de D-glucose via une liaison osidique β -D- galactopyranosyl (1-4)- α -D glucose (figure I.5). Ce sucre est caractérisé par une solubilité limitée et un pouvoir édulcorant (sucrant) faible par rapport aux autres glucides. Dans les procédés de production, le lactose est obtenu par évaporation, puis par cristallisation suivi d'une séparation et d'un séchage. Une déminéralisation et une extraction des fines particules de caséines en suspension, de la matière grasse, des protéines insolubles (lactoprotéines) est nécessaire au préalable pour obtenir des lactoses des différentes qualités alimentaire (99%) et pharmaceutique (99,8).

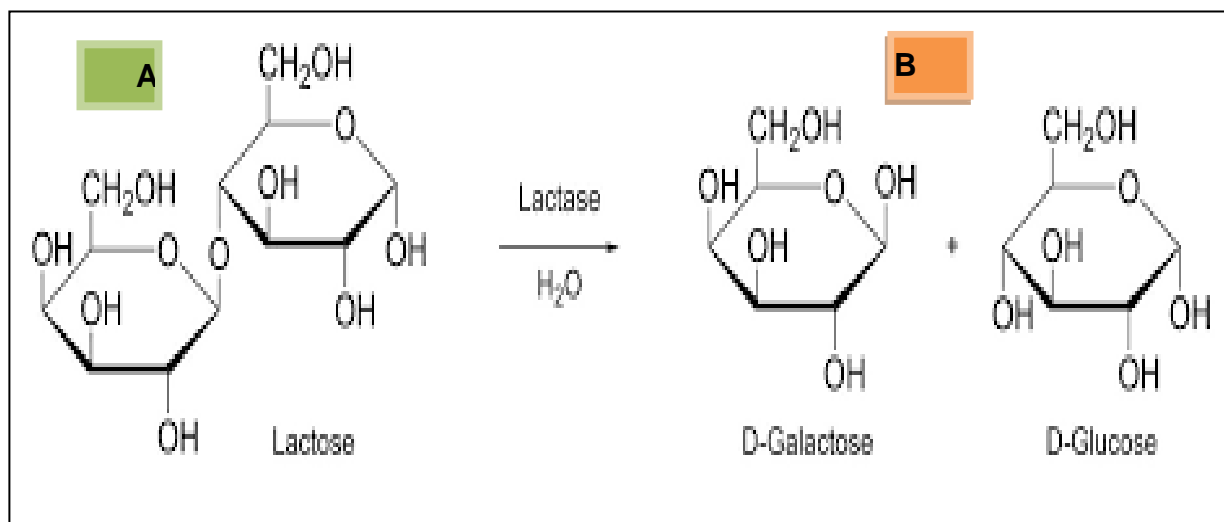


Figure I.5 : structure moléculaire du lactose (A) et hydrolyse enzymatique (B)

VI.1.1.1 Extraction du lactose

L'extraction du lactose peut se faire par un procédé de cristallisation. Elle permet d'isoler le lactose sous forme de cristaux.

Le lactosérum est concentré par évaporation, après la concentration ce dernier est soumis à une cristallisation par refroidissement. Les cristaux de lactose obtenus sont séparés puis broyés.

Un simple refroidissement ne permet pas d'obtenir un bon rendement. Pour améliorer le rendement on réalise une extraction par alcool. En effet, différentes études expérimentales ont montré qu'il était possible d'extraire certains composés de lactosérum par des solutions alcooliques.

On additionne une concentration en alcool de 70,7%, on obtient une solution sursaturée en lactose. Par explication le galactose engage sa fonction réductrice pour se condenser avec un alcool, ceci crée une liaison O-osidique, cette liaison permet de le lier avec du glucose et donc d'obtenir du lactose afin de saturer le lactosérum (17).

VI.1.2 Les protéines du lait

Il distingue différents types de protéines dans le lait que l'on classe généralement en deux catégories en fonction de leur réaction face à l'ajout d'un acide ou de chymosine (présure) dans le lait:

- Les protéines **solubles**, appelées **protéines sériques ou protéines du lactosérum** qui ont une structure globulaire, rigide, compacte comme la β -lactoglobuline ou l' α -lactalbumine.
- Les **protéines insolubles**, les **caséines** formant des micelles avec une structure dite (structure hélice/ ressort aléatoire), supramoléculaire. Les caséines représentent environ 80% des protéines du lait de vache et précipitent à pH 4,6 (pH isoélectrique) à 30°C.
- Le Tableau I.7 présente la composition protéique moyenne du lait de vache selon Walstra et Jenness, 1984

Tableau I.7 : composition protéique moyenne du lait de vache (selon Walstra et Jenness, 1984)

Protéines	Concentration (g/L)
Caséine α_{s1}	10,0
Caséine α_{s2}	2,6
Caséine β	9,3
Caséine κ	3,7

Caséine γ	0,8
Protéose-peptones	0,8
β-lactoglobuline	3,2
α-lactalbumine	1,2
Immunoglobuline	0,8
Albumine du serum	0,4
Lactoferrine	0,1
Transferrine	0,1
Membrane globules gras	0,4
TOTAL	33,0

VI.1.2.1 Les protéines de lactosérum (les protéines soluble)

Elles sont également nommées protéines du "petit-lait", protéines sériques ou encore, protéines solubles car elles ne précipitent pas lors de la coagulation du lait, après ajout de chymosine (présure) ou quand de l'acidification. Elles représente environ 20% des protéines contenues dans le lait. La majorité de ces protéines sont globulaires avec un haut degré d'hydrophobicité. Elles sont identiquement thermosensibles et deviennent insolubles quand le lait est chauffé (> 60-95 °C selon les protéines) (17).

Les protéines du lactosérum se distribuent en fonction de leur quantité dans le sérum en protéines majeurs et mineures. Les premières, sont la β -lactoglobuline et l' α -lactalbumine. Le second groupe comprend les immunoglobulines, le sérum albumine, la lactoferrine et des enzymes dont la plasmine. Celle-ci est responsable de l'hydrolyse de la caséine β générant par la caséine γ et les protéoses-peptones que l'on découvre dans le lactosérum (18).

VI.1.2.1.1 La β -lactoglobuline

La β -lactoglobuline est la principale protéine soluble caractéristique du lactosérum ayant une structure primaire de 162 acides amines et poids moléculaire de l'ordre de 18,3 KDa avec une concentration moyen de l'ordre de 3 g/l qui représente ainsi 50 à 55% des protéines totales du lactosérum et un point isoélectrique de 5,1. Sur le plan génétique, deux principales variantes de la β -lactoglobuline (A et B) ont été identifiées qui diffèrent entre elles par deux mutations. La β -lactoglobuline est insensible aux acides et aux enzymes coagulantes mais elle présente une sensibilité accrue à la chaleur entrainant sa coagulation (thermo coagulation) avec d'autres protéines du lactosérum (α -lactalbumine) (11)(figure I.6).

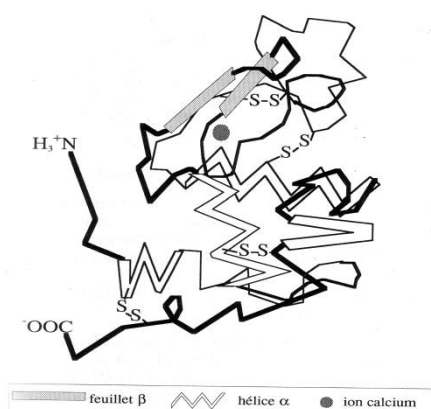


Figure I.6 : Modèle de la structure tertiaire de la β -lactoglobuline d'après Sawyer et al (19). et Papiz et al (20)

VI.1.2.1.2 L' α -lactalbumine

L' α -lactalbumine est une métalloprotéine qui possède un atome de calcium par mole. La chaîne polypeptidique est constituée de 123 acides aminés pour un poids moléculaire de 14,2 KDa comportant trois variantes génétiques (A, B, C). L' α -lactalbumine est la deuxième protéine soluble par ordre d'importance quantitative et représente 20 à 25% des protéines sérique du lait avec des doses de 1,0 à 1,5 g/l. Elle est caractérisée par une grande richesse en tryptophane et en acides aminés sulfurés qui lui confèrent un large éventail d'applications en alimentation humaine tels que les laits maternisés ou infantiles. L' α -lactalbumine est aussi insensible aux acides et aux enzymes coagulantes et co-précipite avec la β -lactoglobuline par la chaleur en milieu acide et en présence de calcium (11) (Figure I.7)

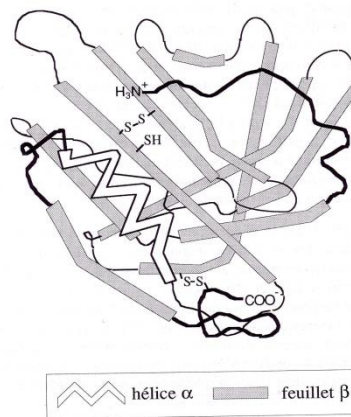


Figure I.7 : Modèle de la structure tertiaire de L' α -lactalbumine d'après Alexandrescu et al. et Ewbank et Creighton (21)

VI.1.2.2 Les caséines

Les caséines contenues dans le lait sont structurées en superstructures sphériques volumineuses formant la micelle dont le diamètre varie de 30 à 600 nm. Les micelles de caséine sont composées aux quatre grandes familles de caséines (caséines α_{S1} , α_{S2} , β et κ) et de minéraux qui par leurs propriétés et leurs interactions procurent la structure organisationnelle de la caséine en fonction de son milieu et des traitements qui lui sont appliqués. En effet, les propriétés des produits laitiers par exemple, dépendent spécialement des propriétés des protéines. De plus, de nombreux façons de transformation sont possibles puisque les caséines ont une très bonne stabilité à la chaleur en comparaison des protéines du lactosérum qui sont stables jusqu'à 60-90°C (22).

La forme sphérique avec une surface granuleuse (figure I.8) associe la micelle de caséine à une framboise (18)

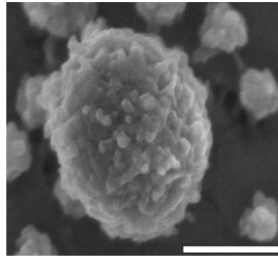


Figure I.8 : Photographie de micelles de caséine vue au microscope électronique à balayage (23)

VI.1.2.2.1 Les différents concepts de la structure micellaire

Les caséines ont adopté autres structures et organisations au cours des décennies en fonction de l'avancée des travaux dans le domaine et, leur structure reste à l'heure présente assez discutée. On peut rassembler les différentes théories sur la structure des caséines en trois grandes associations de modèles théoriques. (figure I.9) (18).

- Modèle cœur-enveloppe (modèle de Waugh)

Le modèle type noyau-enveloppe est basé sur l'agrégation de caséine autour d'un noyau, constitué de caséine κ selon parry et caroll (1969) ou d'un complexes α_s/β selon waugh et al 1970. Au cœur de la micelle ; en présence de calcium leur précipitation est évitée par la formation de complexes α_{s1}/κ situés en monocouches en surface de la micelle (enveloppe).

- Modèle de structure interne uniforme (Modèle de Garnier et Ribadeau-Dumas)

Il est fondé sur les propriétés des monomères de caséine. Un trimère de caséine κ se lie à trois chaînes de caséine α_{s1} et β qui peuvent elles-mêmes s'associer à d'autres caséines κ . Ce modèle a été recommandé très ouvert et poreux.

- Modèle à sous-unités (submicelles) (modèle de Morr et de Schmidt)

Ce modèle inspire, à la suite d'observations en microscopie électronique, que la micelle est constituée de submicelles structurées comme le modèle de Waugh cependant lissées entre elles par du phosphate de calcium.

En 1973, tous les modèles présentés démontrent clairement que les micelles sont formées

de submicelles reliées par du phosphate de calcium et que la caséine κ n'est pas uniformément répartie mais est présente de manière prépondérante en surface micellaire.

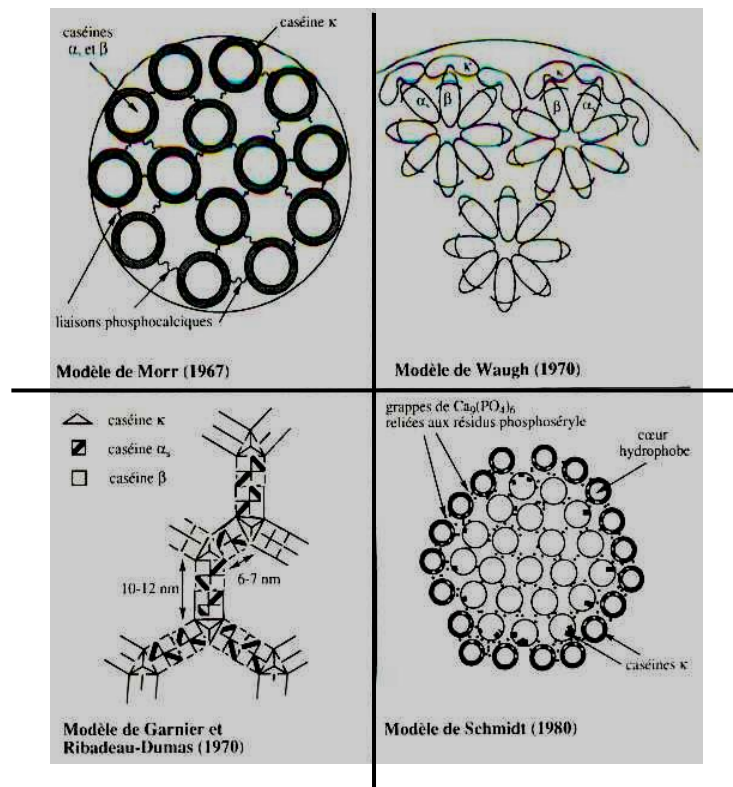


Figure I.9 : Aperçu historique de quelques propositions de modèles de micelle de caséine (18)

Les micelles dans le lait sont stables jusqu'à 120°C pendant 20 minutes et la stabilité se développe avec l'augmentation de la teneur en caséine et la diminution de phosphate colloïdal.

Les micelles sont composées à 94% de protéines et 6% de phosphate de calcium colloïdal saisissant du calcium, du phosphate, du magnésium et du nitrate. Ces distinctes caséines ont des régions hydrophiles et d'autres hydrophobes différentes d'une caséine à l'autre.

Plusieurs interactions entre les sous-unités de la micelle sont possibles ; liaisons hydrogènes, interactions hydrophobes, électrostatiques, ponts disulfures et des liaisons avec le

calcium dans le cas où il est présent dans le milieu. Ces associations se trouvent toutes dans les caséines. Constituant les chaînes protéiques des quatre caséines.

Les phosphosérines sont rassemblées en clusters à forte densité anionique. L'existence de ces clusters et la richesse en leucine, proline et isoleucine confèrent aux caséines des propriétés plus ou moins amphiphiles suivant le positionnement des zones à caractère hydrophile et hydrophobe.

VI.1.2.2.2 L'extraction de la caséine

Les caséines peuvent être extraites par :

- La caséine nommée « **présure** » elle est issue de la coagulation enzymatique protéolytique comme celle trouvée dans l'estomac de veau (chymosine) avec un changement de pH par rapport au lait (environ 6,6) et une température optimale pour l'enzyme de 29°C. La solution enzymatique qu'est la présure contient de la chymosine à 75% et de la pepsine à 25%. Cette enzyme agit spécifiquement au niveau de la liaison peptidique, vient couper la caséine κ entre le 105^{ième} et le 106^{ième} acide aminé (figure I.10). la caséine κ devient la paracaséine κ . La paracaséie κ devient sensible au calcium, des liaisons phosphocalciques entre les micelles se créent, la micelle est déstabilisée et le lactosérum est expulsé. Cette coagulation des caséines appelées enzymatique est irréversible car la caséine κ est hydrolysée et des liaisons fortes interviennent. La caséine présure est insoluble dans l'eau et les alcalins mais peut être dissoute par ajout d'agents séquestrant le calcium comme des polyphosphates. .

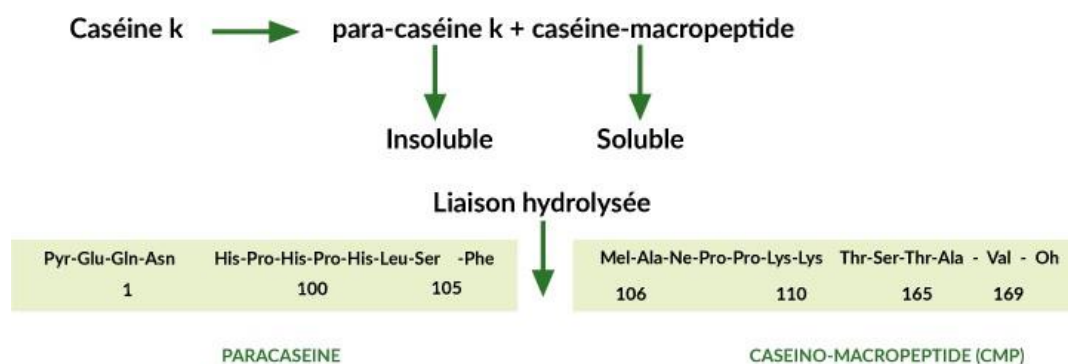


Figure I.10 : Représentation schématique de l'hydrolyse de la caséine κ par la chymosine (25)

- La caséine dite « **acide** » est quant à elle obtenue par précipitation du lait écrémé à lorsqu'on ajout l'acide minéral ou lactique, la caséine va précipiter lorsque le pH sera en dessous du pH isoélectrique de la caséine qui est de 4,6. Dans ce cas-là, la caséine perd sa structure micellaire native par élimination des minéraux (calcium et phosphate). Souvent, de l'acide chlorhydrique est ajouté pour faire coaguler les caséines. Quelquefois, l'acide sulfurique est utilisé mais celui-ci charge le lactosérum avec du sulfate de magnésium qui est un laxatif et est donc non recherché pour des applications du lactosérum. De nouvelles techniques d'extraction de caséines « acide » ont été développées. Des façons comme l'échange d'ions, l'électrodialyse et l'électroacidification ont permis d'obtenir des caséines « acide » avec de propriétés physico-chimiques différentes . La caséine « acide » est insoluble dans l'eau mais soluble dans les alcalins (26).

- Les **caséinates**, eux, procèdent d'une deuxième modification chimique apportées sur des caséines acides.ils sont obtenus par une neutralisation des caséines par des alcalins tels l'hydroxyde de sodium, de potassium ou de calcium. Les caséinates ont la caractéristique d'être hydrosolubles.

Le Tableau I.8 représente les différences entre les différents types de caséines commercialisées et l'action de la coagulation sur leur structure.

Tableau I.8 : Les différents types de caséines commercialisées (caséine présure, caséine acide et caséinate) et leurs propriétés (27)

	Caséine pressure	Caséine acide		Caséinate		
Types	Caséine pressure	Caséine acide minérale	Caséine acide Lactique	Caséinate de Sodium	Caséinate de potassium	Caséinate de calcium
Réactif	Chymosine (présure/extrait de présure) Présure microbienne	Acide minéral (chlorhydrique ou sulfurique)	Acide lactique (fermentation naturelle)	Hydroxyde de sodium	Hydroxyde de potassium	Hydroxyde de calcium
Réaction	Caséine + H ₂ O => Para-k-caséine (hydrophobe) +Caseinomacropeptide (hydrophile)	H ₂ N-Caséine Protéines-COO ⁻ + H ⁺ (pH 6,6) => ⁺ H ₃ N-Caséine Protéines- COO ⁻ (pH 4,6)		⁺ H ₃ N-Caséine Protéines-COO ⁻ (pH 4,6) => H ₂ N-Caséine Protéines-COO ⁻ + H ⁺ (pH 6,6)		
Solubilité	Insoluble	Insoluble		Soluble		
Humidité (%)	11,4	11,4		3,8		
Protéine (%)	79,9	85,4		91,3		
Calcium (%)	2,6 – 3	0,1		0,1	0,1	1.3 – 1.6
pH	7,3 – 7,7	4,6 – 5,4		6,5 - 7,0		
Minéraux(Ca. Phosphate...)	Calcium lié à la protéine	Perdus (solubilisés dans la phaseaqueuse)		Perdus en phase aqueuse puis certains retrouvés en fonction du réactif		

VI.1.2.2.3 Les propriétés fonctionnelles des caséines

VI.1.2.2.3.1 La solubilité

Malgré le contenu élevé des acides aminés apolaires (35 à 45% des acides aminés totaux) de caséine, La micelle de caséine est très soluble dans l'eau. Cette solubilité est a cause de la forte de composition en groupements phosphates (28).

La solubilité d'une protéine est sa capacité à stabiliser les molécules d'eau, par la création des interactions protéines-eau en milieu liquide (29). La solubilité des protéines à simuler par Plusieurs facteurs comme: la nature des protéines, les traitements thermiques, le pH, le type d'ion et la concentration.

La caséine acide et la caséine présure sont insolubles dans l'eau, les caséinates (Na^+ , K^+ , NH_4^+) sont complètement solubles à un $\text{pH} > 5.5$ (29). Cependant, au-delà de 20% (m/m) les solutions deviennent très visqueuses. En effet, Mulvihill et Fox (30) ont présenté un seuil de concentration pouvant être soluble à un pH compris entre 6 et 8, à 20%. Le caséinate de calcium dans l'eau, existe sous forme d'agrégats (micelles de caséine artificielles) qui sont stables à $\text{pH} > 5.5$ si la concentration en Ca^{2+} n'est pas excessive. Ce modèle de caséinate forme une suspension colloïdale (29). A leur pH isoélectrique ($\text{pHi}=4.6$), Kinsella (29) considère que les caséinates sont, en général, insolubles.

Le caséinate de sodium (1%) montre un faible changement de solubilité dans l'eau ou dans 0.2M de chlorure de sodium lors d'un chauffage à 20, 60, 80 et 100°C pendant 30min, contrairement aux protéines du lactosérum dont la solubilité décroît au-delà de 70°C (29).

À basse température Les caséines sont plus solubles, car les monomères se détachent de l'intérieur de la micelle de caséine et passent en solution par rupture des interactions hydrophobes, (29). Selon Bingham (31), quand la température baisse, la solubilité des caséines augmente particulièrement à un $\text{pH} > 4.8$, cet effet est plus prononcé dans la caséine- β .

L'existence de sels dans le milieu favorise la solubilité de caséine. Les sels, additionnés avant ajustement du pH, peuvent, soit favoriser la solubilité (effet salting-in), soit la diminuer (salting-out) (29).

Les interactions électrostatiques dans la protéine qui sont maximales à leur pHi soit diminue a cause de l'augmentation de la solubilité. Les effets salting-in et salting-out dépendent de la nature de l'ion présent dans le milieu (29). Ainsi, les caséinates de calcium sont moins solubles que les caséinates de sodium (26), des ions bivalents, l'ion Mg^{2+} provoque à $\text{pH}=7$ une diminution

de la solubilité de la caséine, distinctement moins marquée que les ions Co^{2+} , Ca^{2+} et Cu^{2+} . De même, les caséines α_{s1} , α_{s2} et β sont très insolubles en présence d'ions polyvalents (30).

VI.1.2.2.3.2 L'hydratation et l'absorption d'humidité :

L'hydratation est déterminée comme l'existence de la quantité d'eau en grammes (g) associée à 1g (en poids sec) de protéine selon Mulvihill et Fox (30). 1g de caséine peut fixer jusqu'à 2.5g d'eau ce qui montre que la caséine a une grande capacité à se lier à l'eau (28). La capacité d'hydratation des protéines est affectée par la nature des sels (30). Aussi, l'absorption d'eau des caséinates de K^+ est supérieure à celle des caséinates de Na^+ , elle est supérieure à celle des caséinates de Ca^{2+} (18). Ce dernier cas peut être dû à l'effet chélateur et réticulant des ions Ca^{2+} , ça a été développé par la forte capacité des ions libres Ca^{2+} à se lier à l'eau, dans une solution aqueuse alcaline dépourvue de protéines, par rapport aux ions Na^+ (29).

VI.1.2.2.3.3 Autre propriété :

- Les caséines sont des excellents surfactants détiennent une forte activité émulsifiante contrairement aux protéines sériques (33)
- Les caséines montrent une résistance à la dénaturation thermique assez remarquable.
- La viscosité des solutions de concentration en caséinates à 20%, est tant élevée qu'elle les rend difficilement manipulables.
- Les caséines ont une bonne stabilité à la chaleur en comparaison des protéines du lactosérum qui sont stables à 60-90°C

VI.1.2.2.4 Les structures de la caséine :

Les structures primaires des différentes caséines ont certaines similitudes. Les caséines est définie par une large et inégale de distribution des acides aminés acides et hydrophobes tout au long des chaînes polypeptidiques, selon Bloomfield et Mead, des propriétés amphiphiles qui les rendent susceptibles aux interactions intermoléculaires et à la polymérisation, via des liaisons hydrophobes et des ions Ca^{2+} . Slattery a étendu un modèle de conformation des différentes sous unités de la micelle de caséine dans lequel cette protéine désigne une structure en pelote statistique (random coil) avec une faible teneur en structure secondaire, particulièrement en hélice α (figure I .11).

Il donne ceci à la distribution uniforme de résidus proline le long de la structure protéique des caséines. Les acides aminés sulfurés (cystéine) sont en faible teneur dans les caséines et sont

présents exclusivement dans les séquences primaires des caséines α_{s2} et κ (deux ponts disulfures). Les résidus sérine des caséines sont phosphorylés, ce qui leur donne une nette charge négative (28).

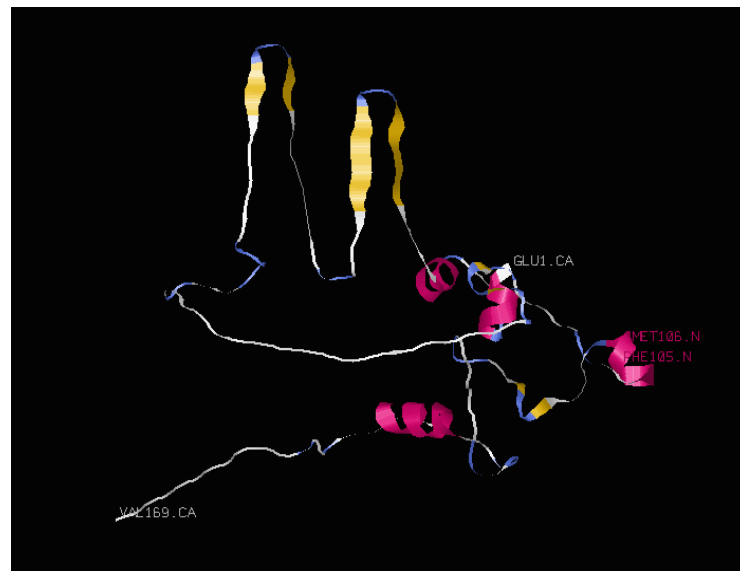
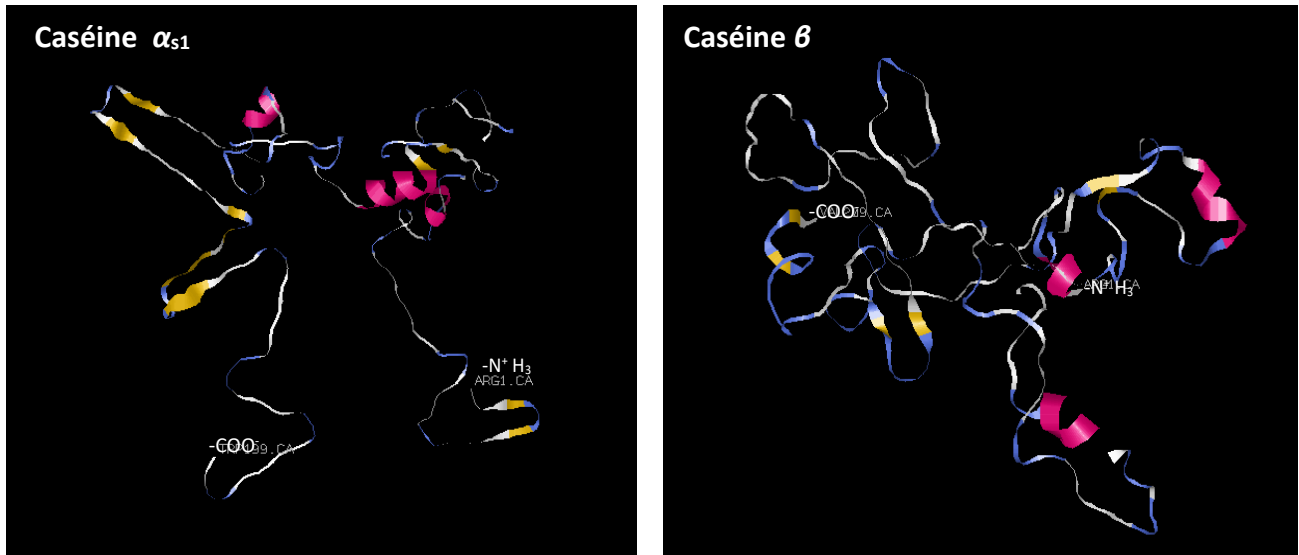


Figure I.11 : Structures tridimensionnelles des caséines α_{s1} , β et κ .

Bibliographie

1. Avérous L., 2004, « Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review », 44(3), p. 231-274.
2. **NATHALIE JARROUX** « les biopolymères : différentes familles propriétés et applications », université d'Evry Val d'Essonne. Le 10 octobre 2008.
3. (www.omnexus.com, 2005). [En ligne]
4. www.natureworksllc.com. [En ligne]
5. **Cheftel J. C., Cuq J., et Lorient D.,** Protéines alimentaires, Tec & Doc, Lavoisier. Paris : s.n., 1985.
6. **Krochta J. M., 2002, « Proteins as raw materials for films and coating: definitions, current status, and opportunities », Protein-Based Films and Coatings, Gennadios A., USA, p. 1-41.**
7. **Kauzmann, W.** Some factors in the interpretation of protein denaturation. Advanced protein chemistry 14 p.1. 1959.
8. **Pr.A.Raisonné.** Structures Biologique . Objectifs prérequis pour Biochimie PCEM2.
9. **Voet D. et Voet J.G.** Biochimie, Bruxelles, De Boeck. 2005.
10. **Mercier J.-C., Grosclaude F., et Ribadeau-Dumas B., 1971, « Structure primaire de la caséine α s1-bovine: Séquence complète », European Journal of Biochemistry, 23, p. 41-51.**
11. **Stéphane BOUQUELET - Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille.** protéines alimentaires.
12. **Finley J. W., 1989, « Effects of processing on proteins: an overview », Protein quality and the effects of processing, Dixon Phillips R. et Finley J.W., Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, p. 1.**
13. **Rouilly A., et Rigal L., 2002, « Agro-materials: a bibliographic review », Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Reviews, C42(4), p. 441-479.**
14. **Hernandez-Izquierdo V. M., et Krochta J. M., 2008, « Thermoplastic Processing of Proteins for Film Formation-A Review », Journal of Food Science, 73(2), p. R30-R39.**
15. **Lacroix M., et Cooksey K., 2005, « Edible films and coatings from animal-origin proteins », Innovations in Food Packaging, Elsevier Academic Press, California, USA, p. 301- 317.**
16. **MATHIEU.** Initiation à la physico-chimie de lait, les bovins 215 p. paris : s.n., 1998.

17. . Y. Tamime, “Dairy Technology—Principles of Milk Properties and Processes (2006) - Edited by P. Walstra, J.T.M. Wouters and T.J. Geurts,” *Int. J. Dairy Technol.*, vol. 60, no. 2, pp. 154–154, May 2007.
18. **Cayot P., et Lorient D.** Structures et technofonctions des protéines du lait, Tec & Doc, Lavoisier. paris : s.n., 1998.
19. **Sawyer L., Papiz M. Z., North A. T. C., et Eliopoulos E. E., 1985, « Structure and function of bovine β -lactoglobulin », *Biochemical society transactions*, 13, p. 265-266.**
20. **Papiz M. Z., Sawyer L., Eliopoulos E. E., North A. T. C., Findlay J. B. C., Sivaprasadarao R., Jones T. A., Newcomer M. E., et Kraulis P. J., 1986, « The structure of β - lactoglobulin and its similarity to plasma retinol-binding protein », *Nature*, 32.**
21. **Ewbank J. J., et Creighton T. E., 1993, « Structural characterization of the disulfide folding intermediates of bovine α -lactalbumin », *Biochemistry*, 32, p. 3694-3707.**
22. P. F. Fox and P. L. H. McSweeney, *Dairy Chemistry and Biochemistry*. Springer Science & Business Media, 1998.
23. A possible structure of the casein micelle based on high-resolution field-emission scanning electron microscopy. **Dalgleish D., 2004.**, s.l. : *International Dairy Journal*, 14, P.1025-1031.
24. **Gueguen.** lait nutrition et santé.ed Tec& doc 125-149. paris : s.n., 2001.
25. “Laboratoires ABIA.” [Online]. Available: <http://www.laboratoires-abia.com/soutenons-la-production-francaise-2-2/>. [Accessed: 07-Nov-2017].
26. **Bastier P., Dumay E., et Cheftel J. C., 1993, « Physico-chemical and Functional Properties of Commercial Caseinates », *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 26(6), p. 529-537.**
27. C.R. Southwards, “Casein products, Consumer and applications science section.” New Zealand dairy research institute.
28. **Chen H., 2002, chapter 7: Formation and properties of casein films and coating, *Protein-Based Films and coatings*, Gennadios A., P. 181-211. USA : s.n., 2002.**
29. **Kinesella J. E.** Milk proteins:physicochemical and functional properties , *Critical Reviews in food Sciences and Nutrition*,21(3), p. 197-262. 1984.
30. **Mulvihill D. M., et Fox P. F., 1989, « Physico-chemical and functional properties of milk proteins », *Developpments in dairy chemistry*, Fox P.F., Elsevier Applied Science, London, New York.**
31. Bingham E., 1971, « Influence of temperature and pH on the solubility of α s1-, β - and.
32. **Strange E. D., Van Hekken D. L., et Holsinger V. H., 1994, « Effect of Sodium Chloride on the Solubility of Caseins1 », *Journal of Dairy Science*, 77(5), p. 1216-1222.**

33. Graf E., et Bauer H., 1976, « Chapter 7 : Milk and milk products », Food emulsions, Stig Friberg, New York and Basel Marcel Dekker, p. 295-383.

Chapitre II



LES MATÉRIAUX À
BASE DE CASÉINE

I. Introduction

Les utilisations de la caséine isolée du lait sont très éloignées de celles qu'a priori on pouvait attacher à cette protéine, en raison de sa composition et de son origine, et ce sont des industries non alimentaires. L'importance industrielle de la caséine dérive des multiples emplois auxquels. Dans ce chapitre nous allons citer les principales applications de caséine comme la colle, les peintures et les galalithes.

II. Histoire des matériaux à base de caséine

Depuis le 19^{ème} siècle la caséine est utilisée pour des applications non alimentaires, au début dans les adhésifs et les peintures à base d'eau. Puis, vers les années 1930, des fibres protéiques artificielles à partir de caséine ont été mises au point ayant des propriétés similaires à la laine. La caséine acide est notamment utilisée dans les adhésifs pour le bois (ex : plywood), pour l'enrobage du papier et du carton, pour les épandeurs en horticulture, comme agent de tannage du cuir, pour les joints de ciment et dans les peintures.

La caséine présure est quant à elle déjà connue comme plastique car elle a été utilisée pour faire des objets tels des boutons de vêtements, des manches de couteaux, des dominos, des pièces de piano. Généralement connue sous le nom de Galalithe et découverte par le Français Auguste Trillat en 1893. Sa découverte est ensuite brevetée par l'Allemand Wilhelm Kirsche et l'Autrichien Adolf Spitteler en 1897 sous le nom de Galalithe. En France, ce produit est commercialisé sous les noms de Galalithe, Lactolithe et Sicalithe ; en Angleterre, on l'appelle Erninoïd et en Amérique : Aladinite, Casolite, Lactite, Améroïd, Gala, Galorn...

Les brevets concernant la caséine avant celui de Kirsche et Spitteler n'avaient pas d'applications industrielles à cause des mauvaises propriétés de la matière à base de caséine moulée. La caséine réticulée quant à elle ne permet que la production d'un objet à la forme définitive. Qui sont plus performant et moins chers et remplacent complètement la galalithe. (1)

III. Colle et adhésif

III.1 Historique

L'emploi d'adhésifs était connu dès 4500 av. JC. Ces adhésifs étaient composés de matières premières animales et végétales, comme la colle d'os (graisse animale) et de caséine, ainsi que de goudron, de poix, de cires, etc. C'est seulement à la fin du 19^{ième} siècle (en 1876 environ) que l'on produit les premières solutions de caoutchouc et de résines avec du benzène qui servent à un collage relativement fiable du bois, du papier, du carton, des tissus et du cuir.

La colle de caséine a été découverte en 1897, au moment de développement de l'industrie du contre-plaqué par le chimiste allemand Spitteler. Au début du XX^{ème} siècle,

Elle est massivement utilisée dans l'industrie aéronautique naissante. Les avions allemands de la première guerre mondiale que vous pouvez voir ci-dessous ont été assemblés avec de la colle de caséine (2).

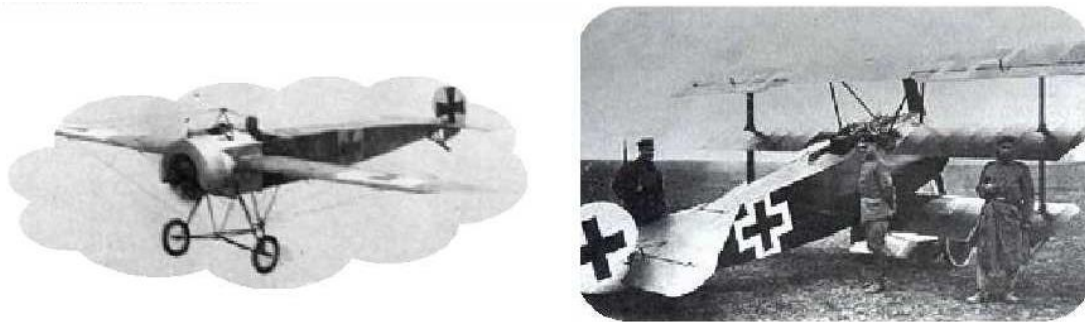


Figure II.1 : les avions allemands de la première guerre mondiale assemblés avec la colle de Caséine

Au début du 20^{ième} siècle, apparaissent les premières colles à base de nitrocellulose qui permet un assemblage de construction, en partie sans utilisation de moyens mécaniques. En raison de progrès décisifs dans le domaine de la chimie macromoléculaire, les bases des techniques modernes du collage ont été mises en place. C'est en 1949 que sont introduites les colles sur base de Néoprène.

III.2 Définition

Une colle est un produit chimique destiné à l'assemblage de deux matériaux. Liquide ou solide, on l'applique à l'état fluide sur le ou les matériaux à assembler sur lesquels elle doit donc d'abord accrocher par divers phénomènes physico-chimiques. Une différence existe entre les termes "adhésion" et "adhérence". En effet, on peut définir l'adhésion comme l'étude des mécanismes qui participent à la formation d'une interface plus ou moins forte et stable entre deux matériaux, alors que l'adhérence est la résistance à rupture de l'assemblage.

Les colles et adhésifs se caractérisent donc par deux éléments essentiels l'adhésion et la cohésion finale.

On appelle **colles**, les colles plutôt traditionnelles telles que les colles à base d'amidon, de dextrines, ou d'origine animale (caséine) et aussi des colles synthétiques classiques telles que les colles vinyliques, à base de caoutchouc ou de latex.

III.3 L'adhésion

L'adhésion est une liaison interfaciale. Les forces de liaison peuvent être soit d'origines physiques, soit d'origines chimiques. Le phénomène d'adhésion fait intervenir plusieurs facteurs. Dans tous les cas, un adhésif ou une colle est un produit :

- qui est, au départ, pâteux ou liquide, ce qui lui permet d'être étalé sur les matériaux à assembler. L'adhésif doit alors s'accrocher sur ces matériaux, nécessitant de mouiller correctement les supports) ;
- puis, qui affermit à un moment donné, afin d'assurer une liaison solide, mécaniquement résistante entre les deux matériaux (phénomène de la prise de la colle, ou durcissement, ou séchage, selon le cas). On dit que la colle développe sa cohésion **(3)**.

III.4 Cohésion de l'adhésif

L'adhésif doit affermir pour réaliser sa prise. On dit qu'il doit développer sa cohésion, c'est-à-dire poser en place les forces qui lient les molécules dont il est constitué (figure II .2).

Ces énergies de liaisons peuvent être variables selon le type de liaisons primaires (chimiques) ou des liaisons secondaires (Van Der Waals).

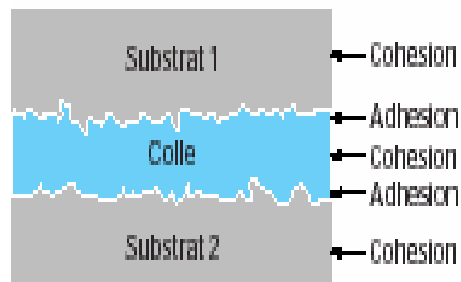


Figure II.2 : Adhésion et cohésion (4)

III.5 Mouillage

Le mouillage s'explique par le contact très proche entre la colle et les matériaux à assembler. Pour que les liaisons puissent se faire, il faut d'abord un contact très rapproché entre la colle et les matériaux. Ce mouillage appartient de la tension superficielle notée γ .

Par l'équation d'Young on explique ce qui passe lorsqu'une goutte de liquide est s'étale sur un solide .

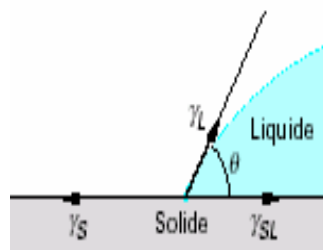


Figure II.3 : Mouillage des substrats (5)

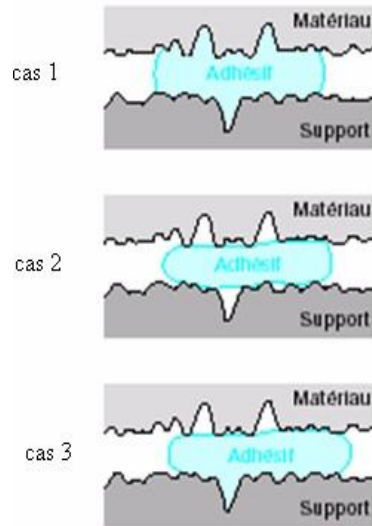


Figure II.4 : Mouillage des substrats encollés

Chaque liquide mouille plus ou moins un solide donné et on a toujours $\theta > 0^\circ$ et $\theta < 180^\circ$ (figure II.3). La mouillabilité dépend donc à la fois de la nature de la colle et des substrats (figure II.4) (6) .

La figure II.5 montre les différentes situations suivant les matériaux faciles et difficiles à coller

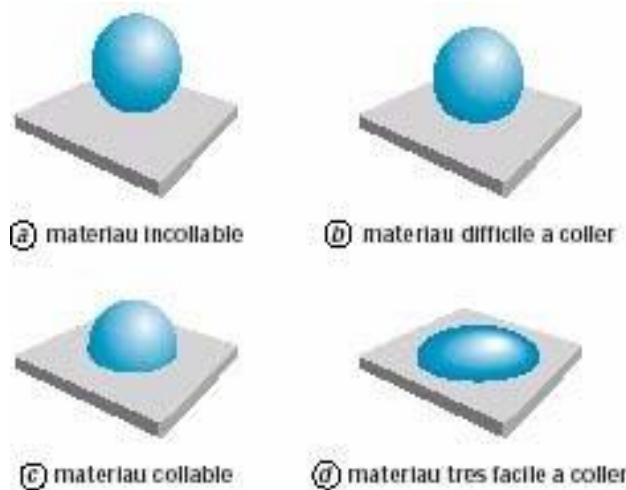


Figure II.5 : les différentes situations suivant les matériaux faciles et difficiles à coller

III.6 Classification des adhésifs et leur secteur d'application

III.6.1 Familles d'adhésifs

Les principaux adhésifs peuvent être couramment classés dans deux façons, comme suit

- par nature chimique (naturel, synthétique),
- par la forme physique (films, bandes, pâtes...),

III.6.2 Les adhésifs naturels (végétales, minérales, animales (caséine))

a. Les colles minérales

Peuvent être à bases végétales (dextrines, cellulosiques, amidon...), à bases minérales (silicates, bitumes...) ou à bases animales (caséine, colles de poisson, colles d'os...).

b. Les colles végétales

Trois essentiels types des produits existants dans la colle végétale, des gommés, des latex et l'amidon et ses dérivés. La seule gomme naturelle qui soit directement utilisée comme adhésifs est la gomme arabique.

c. Les colles animales (caséine)

Les colles animales aident à la plus haute antiquité et sont faites à partir de peaux, d'os, de sang, de poisson ou de caséine.

La colle de caséine dont on redécouvre aujourd'hui les qualités exceptionnelles. C'est une colle colloïdale naturelle car elle est à base d'un polymère naturel, la protéine caséine, cette protéine est capable de créer des liaisons avec des molécules d'eau comme la super glue (beaucoup plus forte bien sûr). Elle permet de coller le bois et tous ses dérivés, le liège, les revêtements de sols de type jonc de mer ou linoléum naturel. Cette colle est simple à fabriquer et à mettre en œuvre, est garantie sans aucun solvant, elle est écologique et économique (7)

III.6.3 Les adhésifs synthétiques

Les adhésifs à base de résines synthétiques Il y a en générale deux grandes catégories

a. Les colles à prise chimique

Sont des colles dans qui les polymères se forment par réaction chimique que ce soit par polymérisation ou par réticulation. L'élément monomère et oligomère essentiels à la création chimique permettant la synthèse du polymère grâce à l'humidité, ou également en employant des durcisseurs spéciaux, la température, ou les UV.

b. Les colles à prise physique

Il se présente sous un liquide dans un solvant qui peut être de l'eau (on parle alors de colle à solvant par vaporisation), ou sous une conformation fondue appelée hot-melt (on parle alors de colle à solvant par durcissement).

III.7 Définition du collage

Le collage est une façon qui accepte de maintenir solidement et durablement deux matériaux semblables ou différents au moyen d'une colle.

Utilisé à bon escient, le collage peut changer avantageusement les procédés d'assemblage traditionnel. Pour être réussie, toute liaison collée nécessite d'être bien pensée dès son stade de conception, car le collage est une technique d'assemblage très spécifique.

La mise en œuvre d'un assemblage par collage n'est pas directe il s'agit de choisir la réparation des surfaces des matériaux avant collage et l'adhésif adapté à l'application. Il faut autant calculer et redimensionner l'assemblage pour répondre au problème posé (8).

III.7.1 Caractéristiques des colles et les techniques de collage

Afin de réaliser un bon collage, une colle doit mouiller les deux surfaces qui marchent être assemblées, elle doit donc être fluide au moment de l'application. Pourtant le film de colle doit durcir pour acquérir sa cohésion.

III.7.2 Compatibilité avec les matériaux à coller

Pratiquement tous les matériaux, utilisés dans toutes les industries, peuvent être assemblés par collage, mais à condition de sélectionner le ou les adhésifs qui adhèrent sur le matériau considéré, et, dans certains cas (métaux, plastiques, verre), de lui associer un traitement de surface adéquat (mécanique, physique ou chimique) et ou un primaire adéquat,

qui augmenteront l'adhérence et la durabilité (8).

III.7.3 Collages de matériaux celluloseux

La cellulose, polymère naturel, est le constituant essentiel du bois, du papier, du carton et de très nombreux textiles. Ces matériaux sont souvent assemblés par collage à l'aide de colles phénoliques ou de colles isocyanates. La cellulose est un glucide constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-Glucose (entre 200 et 14 000) (Figure II.6) et principal constituant des végétaux et en particulier de la paroi de leurs cellules. Les macromolécules de cellulose associées forment des microfibrilles, qui elles-mêmes associées en couches, forment les parois des fibres végétales. Il s'établit des liaisons hydrogène entre les molécules de glucose des différentes chaînes (2).

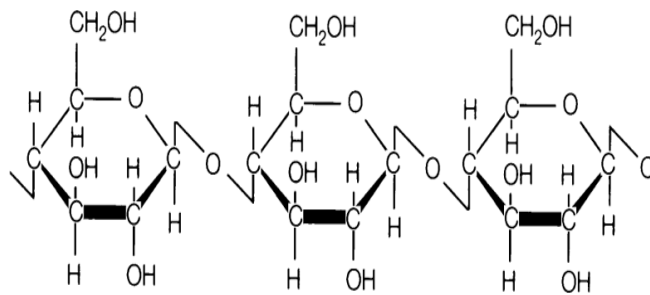


Figure II.6 : structure de cellulose

III.8 Théorie de l'adhésion

Les adhésifs, naturels ou synthétiques, sont presque toujours des polymères de poids moléculaire élevé. Leurs molécules sont grosses, à longue chaîne, ont une résistance interne, et permettent de former des liaisons soit de type physique, soit de type chimique soit les deux.

III.8.1 Théorie physique et l'adsorption

Cette théorie consiste à la formation des liaisons chimiques faibles ou fortes entre la surface du substrat et d'adhésif. Ces liaisons peuvent être inter-moléculaires ou inter-atomiques.

III.8.1.1 Forces de van der Waals

Les forces de Van Der Waals sont de courte portée pour des molécules, et de longue portée pour deux corps macroscopiques. Ces interactions sont très nombreuses. Elles maintiennent la cohésion des polymères. Leur action n'est sensible que dans un rayon de 10 Å environ. Les liaisons de type Van Der Waals assurent pour une large part dans les processus d'adhésion.

III.8.1.2 Liaisons chimiques

On peut différencier deux grandes catégories de liaisons chimiques

- ❖ Les liaisons hydrogène qui se développent entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (O, F, Cl ...) qui doit avoir au moins un doublet libre d'électrons et les mettre en commun avec ceux de l'hydrogène.
- ❖ Les liaisons chimiques classiques, type covalentes, ioniques ou métalliques (6).

III.8.2 Théorie de l'adsorption thermodynamique

Le dépôt d'une goutte d'un liquide sur une surface plane d'un solide (figure II.7) permet d'apprécier la mouillabilité de ce solide pour le liquide donné.

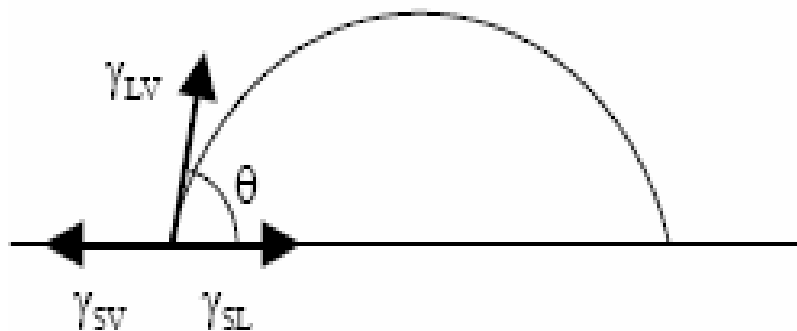


Figure II.7 : Goutte d'un liquide en équilibre sur une surface solide.

Les énergies libres interfaciales sont γ_{SV} , γ_{LV} , γ_{SL} , où S , L et V représentent respectivement le solide, le liquide, et la vapeur. Les équations de Young et de Laplace décrivent l'équilibre thermodynamique de la goutte dans son environnement

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta$$

Où γ_{SV} est l'énergie libre de surface du solide ayant adsorbé de la vapeur de la goutte de liquide (9).

IV. Les peintures

IV.1 Définition générale

Une peinture est un matériau liquide, pâteux ou pulvérulent qui, appliqué en couches minces sur un support (subjectile), donne après un processus physique et/ou chimique, une pellicule mince, adhérente, décorative et protectrice. Cette pellicule porte le nom de feuil (traduction de l'anglais *film*).

Cette définition est très large et englobe plusieurs produits dont ceux dits « auxiliaires » [(10)- (11)]

IV.2 Les types des peintures

Afin de souligner certains aspects importants, quelques termes spécifiques sont utilisés pour décrire la composition d'une peinture : on parle ainsi de peintures synthétiques, de peintures naturelles, de peintures en phase solvant, de peintures en phase aqueuse, de peintures acryliques, de peintures alkydes...

Le tableau ci-dessous indique les principales catégories de peintures et détaille leurs composants (12).

Tableau II.1 : Aperçu des principales catégories de peintures et leurs constituants

Peinture synthétique		Peinture naturelle (peinture minérale, peinture à la chaux, peinture à la caséine, peinture chaux/caséine, badigeon suédois,...)		
En phase solvant (Peinture alkyde, peinture alkyde 'High solid')	En phase aqueuse (Peinture acrylique/peinture vinyle, peinture latex)	En phase solvant	En phase aqueuse	

liant	Résine alkyde	Résine acrylique/ résine vinylo	Résines naturelles, huiles (e.a. huile de lin, huile de bois), liants minéraux (e.a. chaux, chaux-caséine, argile)	
solvant	Solvant organique (MVS)(souvent white spirit)	Eau et 5-10% solvant organique (MVS)	Essence de térébenthie ou huile citrus	Eau
pigments	D'origine organique (pétrochimique) ou minérale		origine organique (végétal ou animal) ou minéral	
additifs	Souvent des produits toxiques pour traiter rouille, moisissures, pourritures, etc. Siccatis	Souvent des produits toxiques pour traiter rouille, moisissures, pourritures, Siccatis, Addition supplémentaire de conservateurs toxiques	Si possible à base de matières premières renouvelables. Ex. huile étherique comme conservateur Pas d'addition de fongicide ou anti-rouille	

IV.2.1 Les peintures synthétiques

IV.2.1.1 Composition des peintures synthétiques

Différents produits entrent dans la composition générale d'une peinture (13) :

- Liant polymère
- Solvants
- Pigments
- Les additives

IV.2.1.1.1 Les Liants polymères

Le liant polymère d'origine organique est un réseau tridimensionnel couramment peu teinté et transparent, il est le principal constituant d'une peinture, de part son caractère filmogène.

Le liant est susceptible de former une couche sèche et solide. L'accrochage du film, polymère sur le support métallique, ou sur un autre film polymère appartient en partie de la polarité de molécules constituantes du liant.

Généralement ce produit est sous forme solide ou visqueuse, il faudra donc le dissoudre dans un mélange de solvants adéquats pour obtenir la fluidité essentiel à son application.

Les caractéristiques physiques et chimiques d'un revêtement pour peinture polymère appartiennent, au niveau du liant, de la solidité des enchaînements macromoléculaires. **(13), (14)**

IV.2.1.1.2 Les Solvants

Se sont des composés volatils qui servent à rendre le filmogène assez fluide pour s'étaler facilement sur un support.

Les solvants sont éliminés par évaporation pendant le séchage. Une évaporation trop rapide des solvants entraîne une altération du film de peinture (bullage) **(13)**.

Il est possible de rassembler les nombreux solvants utilisés dans les peintures en cinq familles différentes : les hydrocarbures, les alcools, les éthers de glycol, les esters et les cétones.

IV.2.1.1.3 Les Pigments

Ce sont des poudres finement broyées, insolubles dans le milieu de suspension (liant polymères et solvants), apportant au revêtement sa couleur, son aspect mat ou brillant, son pouvoir réflecteur, son pouvoir isolant, son pouvoir couvrant ou opacifiant...etc.

A l'origine, les peintures ne comprenaient que des pigments minéraux (ocres argileuses, craie), puis de abondantes autres matières colorées furent usitées, leur provenance étant aussi bien d'origine minérale que d'origine organique (naturelle ou synthétique).

IV.2.1.1.4 Les additifs et adjuvants

Un nombre considérable d'autres substances est incorporé dans les peintures pour y jouer les rôles les plus divers :

- Agent de mouillage.
- Agent de dispersion (surfactifs)

- Agent anti-sédimentation.
- Agent anti-peaux.
- Fluidifiant.
- Epaississant.

IV.2.2 Les peintures naturelles à base de caséine

IV.2.2.1 Historique de la peinture de lait

La peinture de lait refait surface après plusieurs années oubliées. Bien que ses origines remontent au 17^{ème} siècle, cette peinture a contribué à l'embellissement des meubles, boiseries et bâtiments nord américain au 19^e et 20^e siècle.

À cause des ses propriétés de solidité, d'application facile, de composition naturelle et de sa facilité d'entretien, la peinture de lait nous réapparaît aujourd'hui à travers le vaste choix de produits sains pour la finition du bois. Elle est maintenant particulièrement utilisée pour reproduire des objets et meubles anciens et est aussi très utilisée pour la restauration de meubles d'époque ; elle est offerte dans une belle palette de couleurs qui évoque les couleurs de la Nouvelle-Angleterre.

La peinture de lait tire son nom de l'ingrédient de base, la caséine (protéine du lait) qui fait œuvre de liant. Elle est très prisée par les reproducteurs de meubles et par les bricoleurs.

Même si la peinture de lait est devenue un produit très populaire depuis une dizaine d'années, il reste qu'il y a très peu de fabricants connus ; un au Canada (Homestead House) et deux aux États-Unis (Milk Paint et Real Milk Paint Co.).

Dans la fabrication commerciale, les ingrédients sont la caséine (liant), le calcaire et l'argile (charge), les pigments (couleur), le borax (pour activer la caséine) ainsi que le solvant de l'eau. Les composantes naturelles utilisées pour la fabrication de la peinture de lait en font un produit très sain pour l'environnement et pour ses utilisateurs. Cette peinture ne contient aucun ingrédient toxique ou dangereux pour la santé, elle est sans alkyde, méthyle, butyle, éther ou ester de quelque nature. Parce qu'elle est vendue en poudre, elle ne contient aucun solvant et aucun c.o.v. (composé organique volatil).

Elle peut être facilement réalisable de façon artisanale, et cela à très peu de frais, La peinture de lait peut aussi faire une teinture appelée "lavis". Il s'agit seulement d'ajouter une plus grande quantité d'eau à la peinture et de l'appliquer comme une teinture pour bois, par la

suite, elle peut être recouvert de n'importe quel produit de finition.

Parce qu'elle est très économique, écologique, facile à préparer et à utiliser, la peinture de lait est généralement utilisée sur le bois brut ou sur toute autre surface poreuse telle que plâtre, béton, carton ou badigeon à la chaux. En y ajoutant 5% de méthylcellulose en poudre, cette peinture aura une très forte adhérence et pourra être appliquée sur presque n'importe quelle surface bien préparée. L'utilisation d'un adhésif pour peinture permettra d'appliquer la peinture de lait sur n'importe quelle surface telle que verre, métal, vernis, peinture à l'huile, céramique ou plastique.

La peinture de lait, comme plusieurs autres produits de finition pour bois, offre une belle possibilité de récupérer des vieux meubles et objets qui sont souvent oubliés dans le grenier (15).

IV.2.2.2 A propos de la peinture de lait

La peinture de lait est une peinture ancienne complètement naturelle contenant une protéine du lait (caséine), du calcaire, de l'argile, de la craie et des pigments naturels. Elle convient tant aux applications intérieures qu'extérieures et résiste naturellement à la moisissure. La peinture de lait procure une couverture entièrement perméable à l'air et est idéale pour peindre le bois, le plâtre, les cloisons sèches et plusieurs autres surfaces. Elle est écologique, non toxique. La peinture de lait se vend sous forme de poudre ; il vous suffit d'y ajouter de l'eau pour créer votre peinture (16).

On sait que la caséine joue un rôle important dans la préparation des peintures à l'eau ou détrempe et représente un constituant important de ces produits. Elle est utilisée à la fois comme liant et substance filmogène et en même temps c'est un agent stabilisant des pigments ou charges introduits dans ces peintures (17)

IV.2.2.3 Recettes de peinture de lait utilisés dans l'antiquité

Peinture de lait a été utilisé dans toutes les régions géographiques du monde antique, grâce à sa recette simple et de la disponibilité des ingrédients. Les gens de différentes régions géographiques et les périodes de temps expérimentèrent avec la recette de peinture de lait simple à créer plus de couleurs et d'accroître la longévité décorative des objets peints. Caséine, une protéine présente dans le lait, est resté le principal ingrédient pour toutes les recettes de peinture de lait. Ingrédients, qui sont souvent ajoutées à la formule de peinture de lait, chacune avec des résultats variables, inclus l'huile d'olive, oeufs, cire, huile de lin et colle faite d'animal se cache. (18).

IV.2.2.4 Avantages

L'avantage évident de peinture de lait, c'est qu'il n'est pas nocif pour l'environnement. Tous les matériaux utilisés sont naturels, donc il n'y a pas de fumées nocives émises dans l'air. Faire votre propre lait peinture vous donne le que contrôle sur la nuance de couleur que vous obtenez (18).

IV.2.2.5 Inconvénients

Un inconvénient à l'utilisation de peinture de lait, c'est que les matériaux ne sont pas résistants à l'eau. Afin de rendre quelque chose peint avec lait peinture imperméable à l'eau, il doit avoir un vernis final à ce sujet. La couleur finale qui apparaît sur l'objet peint peut varier légèrement, parce que la peinture de lait adhère à différents matériaux de différentes manières (18).

V. La galalithe

V.1 Origine de la galalithe

La galalithe est un bio polymère obtenu à partir du lait. L'étymologie du mot galalithe vient de gala « lait » et lithos « pierre ». Sa découverte revient au chimiste français Trillat. Il constate que le formol (qu'il a synthétisé 1892) permet la coagulation de la caséine du lait. L'invention de Trillant passe inaperçu en France. Son brevet de fabrication est déposé en 1895 par deux allemands Spitteler et Krische et nomment cette matière galalithe.

C'est à partir de 1918 que l'utilisation de la galalithe devient commerciale. La galalithe est utilisée pour fabriquer des boutons (Figure II.10), des bijoux (Figure II.9), des stylos, des pions, des matériels électriques. Elle devient le succédané de la corne, de l'ivoire. Dans les années 30, la production mondiale de galalithe avoisine les 10 000 tonnes. L'apparition des matières plastiques (notamment la bakélite) va mettre un terme à son utilisation industrielle car sa fabrication est onéreuse.

La galalithe est un bio polymère biodégradable. Elle se travaille par polissage et peut être teinte. Elle est encore utilisée en bijouterie (19).



- Echantillons de galalithe ancienne -

Figure II.8 : échantillons de galalithe ancienne



- Bijoux Art Deco 1920 -1930 en métal chromé et galalithe -

Figure II.9 : bijoux Art Deco 1920-1930 en métal chromé et galalithe



Figure II.10 : collier et boutons en galalithe

V.2 Fabrication de la galalithe

Vers 1900, la galalithe se fabriquait par voie humide, cette méthode consiste en la dissolution de la caséine dans une solution alcaline, suivie d'une précipitation acide. Le précipité est ensuite pressé pour éliminer l'eau. Le produit obtenu était, ensuite, moulé sous pression et l'objet démoulé était trempé dans une solution de formol (20). Les produits obtenus par ce procédé, étaient cassants. Cette voie a été remplacée par la voie sèche qui était la plus utilisée. Elle comporte plusieurs étapes ; après avoir été broyée et mouillée, la caséine prèseure est mise en forme par boudinage. Une boudineuse (l'ancêtre de l'extrudeuse) est constituée par une vis qui tourne dans un cylindre et qui permet d'entraîner la matière jusqu'à une extrémité conique où une filière est fixée (20). Les baguettes, tubes ou rubans de matière obtenus sont découpés et pressés à chaud, pour les transformer en d'autres formes, avant d'être démoulés puis immergés dans une solution de formaldéhyde à 4 ou 5% jusqu'à ce que la réaction avec le formaldéhyde soit complète (21). Après formolage, la galalithe est séchée, d'abord en air froid, puis en air chaud au-dessous de 40°C. Les opérations de finition, comportent le redressage, la rectification, le calibrage, l'emballage et le stockage (20).

V.3 Propriété de la galalithe

Son insolubilité dans tous les réactifs, son ininflammabilité, sa grande résistance à la chaleur et son prix de revient, ont fait de la galalithe une matière précieuse pour divers usages industriels jusque dans les années 1980 : confection de boutons, de poignées de cannes et de parapluies, de manches de couteaux, de touches de pianos... Grâce à ses propriétés diélectriques, elle a aussi pu servir à la fabrication d'isolants pour l'industrie électrique (21).

La galalithe a une densité de 1,35, elle est inodore, sur le plan chimique, elle résiste aux acides et bases étendus, elle est peu sensible aux solvants mais, elle a tendance à absorber l'eau et est ininflammable (22).

V.4 Principe a l'obtention

La manipulation consiste à extraire la caséine du lait. Après chauffage, on obtient la galalithe. Un litre de lait contient entre 20 et 30 grammes de caséine (19).

Bibliographie

1. **Michel, Jean-Marie.** *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France .*
2. <http://www.ac-grenoble.fr/loubet.valence/userfiles/file/Disciplines/Sciences/SPC/TS/Materiaux/colles.pdf>.
[En ligne]
3. **kHELOUFI, lakhdar.** ADHESIFS ET TECHNIQUES DE COLLAGE: CARACTERISATION DE L'ADHERENCE. *MEMOIRE DE MAGISTER.*
4. **Kim, W., YUN, Lee,J , Jung,H (2010).** *Evaluation of mechanical interlock effect on adhesion strength of polymer-metal interfaces using micro-patterned surface topography. Int.J. Adhes 30 (6), 408-417.*
5. **Chow, T.(1998).** *Journal of Physics: Condensed Matter, 10(27), L445. Wetting of rough surfaces.*
6. **M.Barquins, k.F.ed.** *Adhésion et Collage. . s.l. : Edition palais de la découverte ed, 1999.*
7. **ESPRIT CABANE.** *WWW.espritchabane.com.* [En ligne] 12 1 2010.
8. **Chai, 1993.** *Déformation and faillure of adhesive bonds under shear loading, H.Chai, J.Mat.SCI 28, 4944-4956.*
9. **young, T, philo.** *Trans. Soc. london,1805.95(65) : s.n.*
10. **GRANDOU P., PASTOUR P., Peintures et Vernis, Les Constituants, 1966, Hermann.** [En ligne]
11. **KOUMAR A., Matériaux et Eléments de Construction, Traduction française Editions Mir, 1978.** [En ligne]
12. **Bruxelles Environnement.** *http://www.bruxellesenvironnement.be.* [En ligne]
13. **P.GRANDOU, P PASTOUR“ peintures et vernis“ Tomes 1 et 2,1988.**
14. **JEAN CLAUDE LAOUT – protection et décoration par peinture, Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, M 15 05, 36 pp.**
15. **dumas peinture decore.** *https://www.dumaspeinturedecor.com/peinture-lait.php.* [En ligne]
16. **atelier nadai.** *https://www.atelier-nadai.com.* [En ligne]
17. **G.Génin.** *L'emploi du formaldéhyde dans le traitement de la caséine destinée a la fabrication des peintures. SUPPLEMENT TECHNIQUE .*
18. **Ziprageous.** *https://www.ziprageous.com/l-histoire-de-la-peinture-de-lait/.* [En ligne]
19. **[http://www.guillemette-lhoir-galalith.com/.](http://www.guillemette-lhoir-galalith.com/)** [http://www.guillemette-lhoir-galalith.com/.](http://www.guillemette-lhoir-galalith.com/) [En ligne]

20. Fournier M., Pinel R., Deroide I., Clément P., Des Closières R., Gautier J. L., Durr A., Chevassus F., Bruslé J., Morel P. H., Blaise R., Lapairy G., Priou R., et Sommet P., 1953.,
21. Fritsch J., 1926, « Matière plastique à base de caséine : Galalithe », Fabrication des matières plastiques : origine, transformations, applications, Desforges, Girardot & Cie. Paris, p. 154-161. [En ligne]
22. Jean-Marie Michel, “Contribution à l’histoire industrielle des polymères en France.” Société Chimique de France.

Partie expérimental

Chapitre III



I. ESTÉRIFICATION DE LACTOSE
CATALYSÉ PAR
LA MAGHNITE-H⁺

I. Etat de l'art

Les esters de sucres sont des tensioactifs non-ioniques présentant de nombreux avantages dont notamment la diversité des structures disponibles. Ils sont rapidement biodégradables et ne présentent ni toxicité, ni caractères irritant, tant pour la santé que pour l'environnement.

Dans le cadre de ce mémoire nous avons réalisé une réaction d'estérification de lactose avec la colophane en utilisant un catalyseur naturel à savoir la maghnite activée (maghnite $-H^+$).

II. Les argiles

L'argile est une roche sédimentaire, composé pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en générale d'aluminium, présentent une structure feuilletée (phyllosilicates) qui explique leur plasticité, et une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'adsorption.

Les phyllosilicates ou silicates lamellaires sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 , forment des feuillets infinis bi-dimensionnels condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2 :1 ou 1 :1.

➤ Couches tétraédriques

Sont constituées par un enchaînement de tétraèdres dont les centres sont occupés par des ions de silicium et les sommets par des oxygènes, et par des atomes de Si^{4+} , Al^{3+} , et Fe^{3+}

➤ Couches octaédriques

Elle est constituée par un enchaînement octaédrique, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, les centres sont occupés par les atomes Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} .

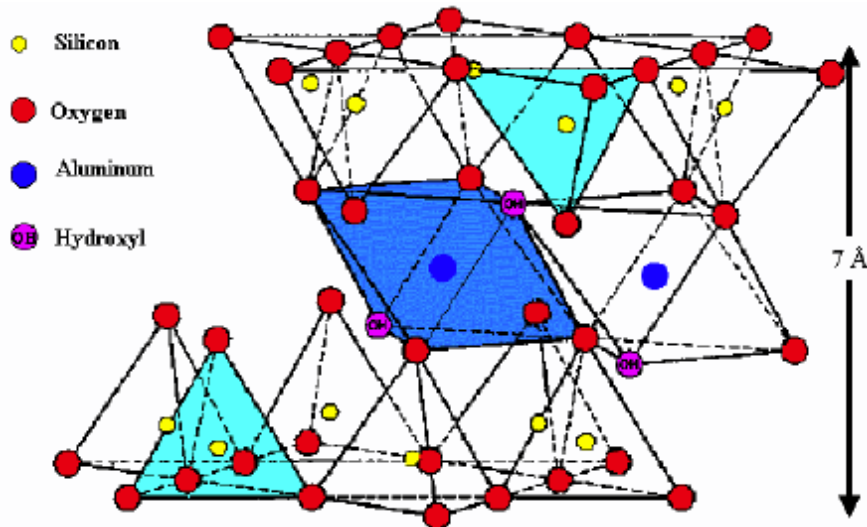


Figure III.1 : représente une couche tétraédrique et octaédrique

II.1 La montmorillonite

La montmorillonite est une roche tendre de couleur blanche, grise ou légèrement teintée de jaune. 80 à 90% en poids de la montmorillonite constitue la bentonite (1), et le reste est un mélange d'impuretés minérales comme le quartz la cristobalite et le feldspath.

La montmorillonite se présente sous la forme de particules souples, anisotropes, et de grande taille (quelques centaines de nanomètres).

la montmorillonite cette formule devient $[\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_3^{+} (2-x) \text{Mg}^{2+x}(\text{OH})_2]$, du fait de substitutions isomorphes dans la couche d'oxyde d'aluminium. Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet. Cette charge négative est contrebalancée par la présence de cations dits "compensateurs" entre les feuillets.

II.2 La maghnite

Maghnite, est le nom de la bentonite de Maghnia (petite ville dans la wilaya de Telemcen, nord-ouest d'Algérie). Date de 1903. La Maghnite appartient à la catégorie des montmorillonites qui possèdent les propriétés de gonflement, le gonflement similaire en milieu organique doit permettre l'amélioration des propriétés des matériaux polymères.

II.2.1 L'activation de la maghnite

La maghnite- H^+ activée par une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,23M), l'activation consiste à améliorer les propriétés d'adsorption. Le principe de l'activation acide est la formation de la Maghnite- H^+ qui symbolisé par Magh- H^+ .

On met 30g d'argile broyée dans un erlen de 500 ml puis on ajoute 200 ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration 0,23M. On met le mélange sous agitation pendant 48h à température ambiante ($T=25^\circ C$) (figure III.2). On filtre l'argile puis on la lave à l'eau distillée jusqu'à neutralisation « $ph=6$ ». L'argile est mise dans l'étuve à $105^\circ C$ pendant 24h. La maghnite est ensuite broyée et tamisée pour obtenir une poudre ; celle-ci est remise dans l'étuve afin de bien sécher, ensuite elle est mise dans un flacon hermétique à l'abri de l'humidité figure(III.3).

Un test simple et rapide permet de s'assurer de l'efficacité de la Mag- H^+ : dans un tube à essai, on introduit une petite quantité de Styrene, ensuite on y ajoute 5% en masse de Mag- H^+ . Cette réaction est très exothermique. Le Styrene se polymérise instantané mentent devenant un solide.

Remarque : avant de faire le test, le styrène doit être purifié.



Figure III.2 : le mélange (l'argile –solution d'acide sulfurique) sous agitation



Figure III.3 : la Maghnite-H⁺ après le séchage et le broyage

Le tableau III.1 montre les résultats des analyses élémentaires de la Maghnite et la Maghnite-H⁺

Tableau III.1 : composition chimique des échantillons Maghnite et Maghnite-H⁺ (2)

Echantillons	Composition Chimique (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	As	PAF*
Maghnite	69.39	14.67	1.16	0.30	1.07	0.50	0.79	0.16	0.91	0.05	11
Maghnite-H ⁺	71.70	14.03	0.71	0.28	0.80	0.21	0.77	0.15	0.34	0.01	11

*PAF: la perte au feu (déterminée par calcination)

Cette activation permet de :

- L'élimination de certaines impuretés (calcaire) telles que (l'aluminium, l'oxyde de fer, la calcite, etc...)
- L'augmentation de la porosité et de la surface spécifique.
- Le changement de la structure cristalline.
- La possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH⁻) du réseau cristallin.
- Le remplacement de l'aluminium (Al₂O₃) par l'hydrogène et passage de Fe, Al, Mg
- ensolution.
- Le remplacement des cations échangeables tel que Ca⁺² et Na⁺² par H⁺
- L'apparition de défautuosité dans la structure cristalline.

L'augmentation de l'activité catalytique de l'argile due à la présence de SiO₂ libre.

II.2.2 Structure de la Maghnite-H⁺

On utilise La Spectroscopie Infrarouge (IR) pour déterminer la structure de la Maghnite-H⁺.

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse structurale complémentaire à la diffraction des rayons X. Les spectres IR de la Maghnite traitée et non traitée (figure III.4) confirment la structure montmorillonite de la Maghnite (3).

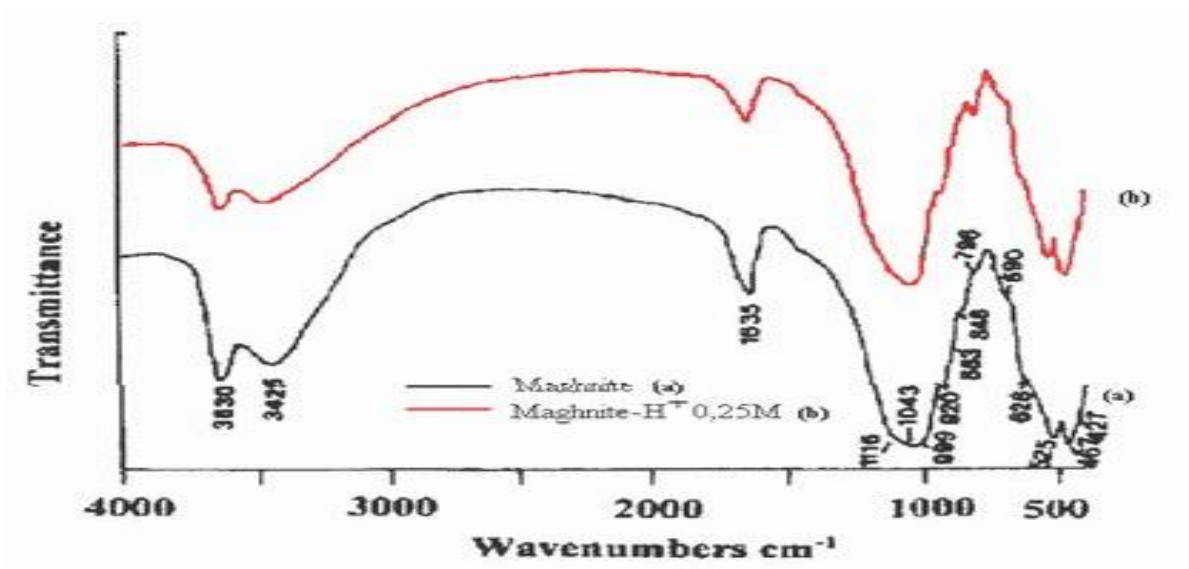


Figure III.4 : spectres d'infrarouge de la Maghnite brute de la Maghnite-H⁺

Le tableau ci-dessous résume les groupements correspondants aux bandes d'absorption:

Tableau III.2 : Bandes d'absorption IR et leurs assignations

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Assignation
3630	AlAlOH couplé à AlMgOH (élongation)
3425 et 3200	H ₂ O entre les feuillets.
1116	Si-O (élongation hors du plan)
1043 et 999	Si-O-Si (élongation)

920	AlAlOH (déformation)
920	AlAlOH (déformation)
883	AlFe ³⁺ OH (déformation)
846	AlMgOH (déformation)
628	Al-OH ou Si-O (déformation) et/ou Al-O (élongation)
467	Si-O-Al and Si-O-Mg couplé à OH ou Si-O déformation

III. Les esters de sucres

Les esters de sucres sont Constitués d'un groupement osidique hydrophile et d'une chaîne grasse hydrophobe, les sucroesters possèdent un caractère amphiphile (**Figure III.5**). Cette caractéristique leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type air/eau et eau/huile et, en conséquence, la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces interfaces. Ce phénomène est à la base de la stabilisation de systèmes dispersés (4). Des exemples d'esters de sucres produits par voie chimique sont regroupés dans le **Tableau III.3**.

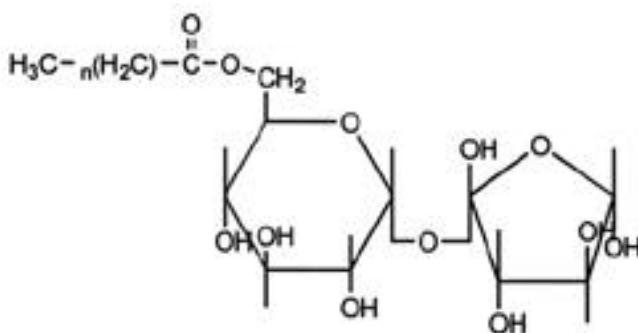


Figure III.5 : ester de saccharose

Les premiers esters de sucres commercialisés sont les esters de saccharose. Tout d'abord autorisés en 1959 au Japon, ces composés ont ensuite été agréés par la *Food and Drug Administration* (USA) en 1983 (5). Parmi les sucroesters disponibles dans le commerce, on retrouve les esters de saccharose et également les esters de sorbitan, mieux connus sous les appellations commerciales *Tween* et *Span* (**Figure III.6**). Une troisième famille de tensioactifs

dérivés de sucres méritent d'être cités : les alkylpolyglycosides (**Figure III.7**). Ces molécules, issues de la transformation de l'amidon, ne sont pas des esters de sucres mais dérivent du glucose.

Les esters de sucres amphiphiles et de structure simple ne sont pas disponibles dans la nature. Leur synthèse est réalisée par voie chimique, entraînant la production d'une quantité non négligeable de produits secondaires.

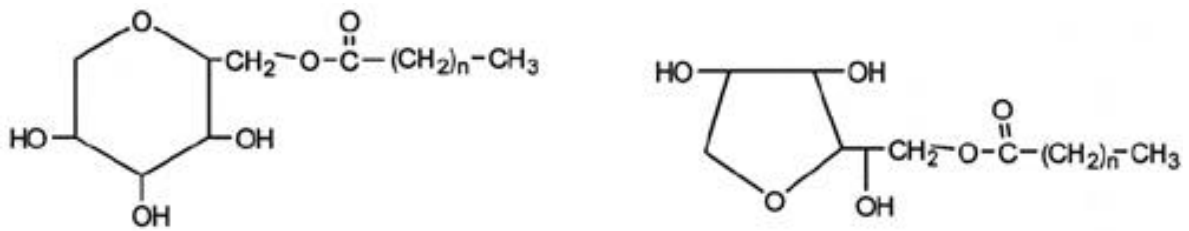


Figure III.6 : Monoesters de sorbitan

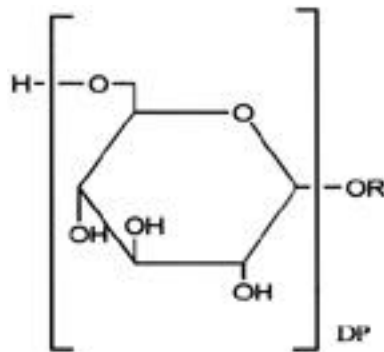


Figure III.7 : Alkylpolyglycoside

III.1. Voies de synthèse des esters desucres (synthèse chimique)

D'un point de vue général, la réaction envisagée est une estérification (**Figure III.8**) ou une transestérification (**Figure III.9**) réalisée à haute température en présence d'un catalyseur alcalin (6). Les substrats nécessaires sont tout d'abord la source de sucre et ensuite un chlorure ou un anhydride d'acide gras. Ce type de synthèse ne permet de contrôler ni le site de réaction, ni le nombre de groupements hydroxyles qui seront estérifiés [(7); (4); (8)].

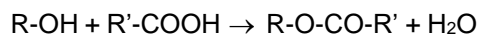


Figure III.8 : équation générale de la réaction d'estérification

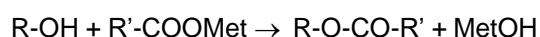


Figure III.9 : équation générale de la réaction de transestérification

Tableau III.3 : Exemples d'esters de sucres produits par voie chimique

Sucre	Ester réactif	Solvant	Catalyseur	Référence
Saccharose	Stéarate d'éthyle	DMSO	Carbonate de potassium	(9)
	Stéarate de méthyle	DMSO	Lactate de potassium	(10)
	Chlorure de palmitoyle	DMF	Carbonate de potassium	(11)
	Palmitate de méthyle	NC	Oléate de lithium et de sodium	(12)
Maltose	Octanoate de méthyle	Pyridine	NC	(13)
	Oléate de méthyle	Pyridine	NC	(13)
Fructose	Octanoate de méthyle	Pyridine	Triméthylamine	(14)
	Oléate de méthyle	Pyridine	Triméthylamine	(14)
Glucose	Oléate de méthyle	NC	Sodium métallique	(15)
	Stéarate de méthyle	NC	Sodium métallique	(15)

DMSO : diméthylsulfoxyde; DMF : diméthylformamide ; NC : non communiqué.

III.2. Comparaison entre la synthèse chimique et la synthèse enzymatique

L'utilisation d'enzymes pour catalyser les réactions de synthèse permet de cibler le site de réaction et aussi d'opérer dans les conditions plus douces. Le tableau III.4 présente des avantages et inconvénients des deux voies de synthèse .

Tableau III.4 : comparaison entre la synthèse chimique et la synthèse enzymatique.

Synthèse chimique	Synthèse enzymatique
Avantages <ul style="list-style-type: none">- Économique- Rapide- Bons rendements	<ul style="list-style-type: none">- Sélectivité- Conditions de réaction douces- Label "naturel"- Purification aisée- Conditions "solvent free" possibles- Composition du produit définie
Inconvénients <ul style="list-style-type: none">- Toxicité (solvant et catalyseur)- Faible sélectivité- Température élevée	<ul style="list-style-type: none">- Coûteuse au niveau industriel- Problèmes de solubilité des substrats- Rendements fort variables

IV. Estérification de lactose catalysé par la Maghnite-H⁺

IV.1 Extraction du lactose

On prélève à l'aide d'une éprouvette graduée, 80 ml du lactosérum et l'on transfère dans un bécher et on chauffe jusqu'à ce que les protéines présentes dans le filtrat coagulent puis on ajoute 100 ml d'éthanol qui permet de augmenté la coagulation, ensuite on filtre. Le filtrat qui contient le lactose est refroidi. La cristallisation du lactose apparait sous forme de cristaux blancs.

IV.2 Caractérisation par IR du lactose

La figure III.11 représente le spectre IRTF du lactose et dans le tableau III.6 sont regroupés les bandes caractéristiques et leurs nombres d'ondes du lactose.

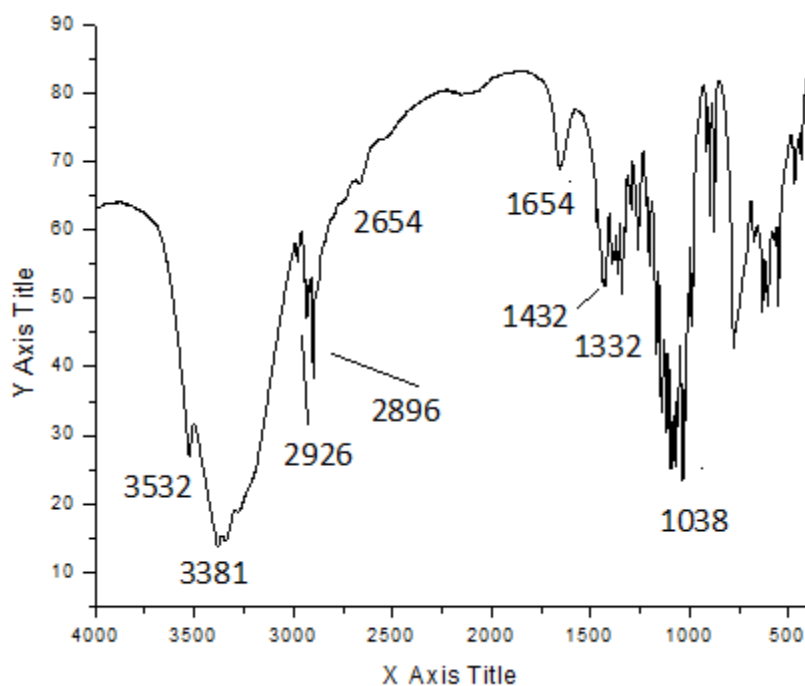


Figure III.11 : Spectre IRTF du lactose

Tableau III.6 : Attribution de nombre d'onde aux groupements existant dans le lactose

Nombre d'ondes (Cm ⁻¹)	Attribution
1038-1432	Vibration C-O de l'alcool
3381-3532	Groupe terminal -OH (liée, bande large)

IV.3 Estérification de lactose

Dans un ballon monocol équipé d'un barreau magnétique, on introduit 1g de lactose avec une quantité A de DMSO, l'ensemble est soumis à une agitation jusqu'à ce que le lactose soit dissout totalement, puis on ajoute 0.42 g de RCO₂H et 10% de la Mag-H⁺.

La réaction de l'estérification a été effectuée à une température de 75°C pendant 3 heures dans le cas de l'étude du rendement massique.

Le produit obtenu est précipité dans le méthanol (5ml) à froid. Après filtration et séchage il est caractérisé par l'infrarouge. La **Figure III.12** représente le produit obtenu.



Figure III.12 : le produit obtenu (Lactose-R)

Le rendement est calculé par une simple pesée selon l'équation :

$$R(\%) = (m_{\text{expérimental}} / m_{\text{théorique}}) \cdot 100$$

$$m_{\text{expérimental}} = 0,80\text{g}$$

$$m_{\text{théorique}} = 1,42\text{g}$$

$$R(\%) = 56\%$$

V.4 Caractérisation par IR du lactose-R

Le spectre IR est enregistré sur spectrophotomètre au niveau du laboratoire de recherche de chimie, à notre faculté.

Cette méthode nous a permis d'observer les bandes de vibration des principaux groupements fonctionnels de l'ester obtenu.

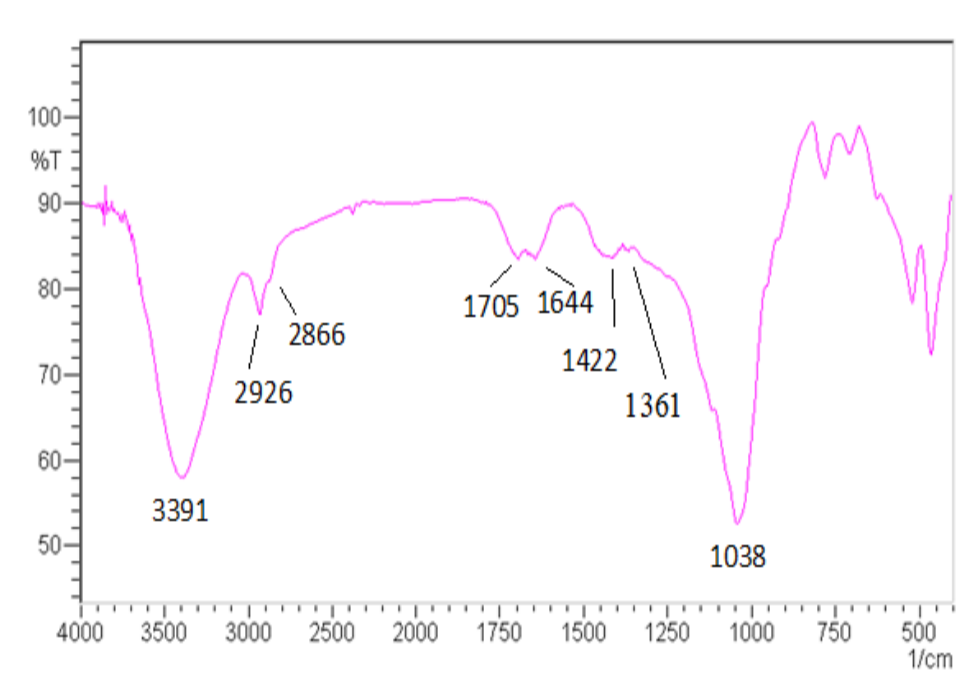


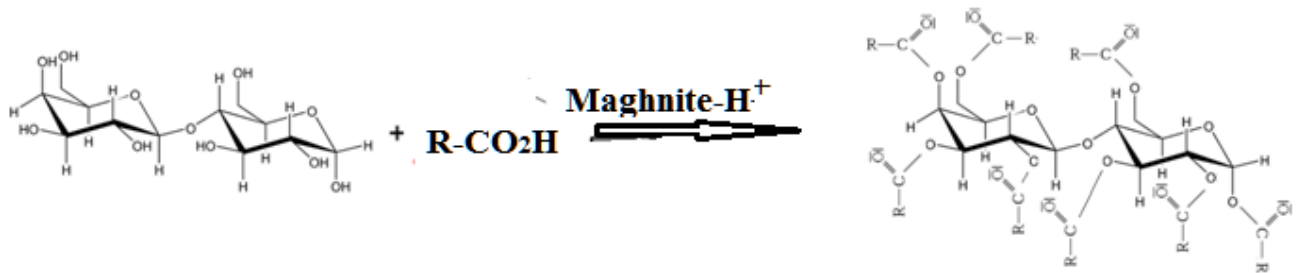
Figure III.13 : spectre IRTF du lactose-R

Comme le montre la figure III.13, le changement le plus pertinent observé dans les spectres FTIR du lactose-R par rapport à lactose est l'apparition de la bande à 1705 cm⁻¹. Un large pic d'absorption à 3391 cm⁻¹ est dû à l'étirement du groupe hydroxyle (-OH), tandis que le pic à 2926 cm⁻¹ est lié à la vibration C-H des groupes -CH₂.

La bande à 1705 cm⁻¹ est due à l'étirement du groupe carboxyle (C=O). La bande à 1637 cm⁻¹ correspond à la vibration de déformation des groupes vinyliques (C=C). La bande à 1038

cm^{-1} est attribuée à l'augmentation de la liaison éther. Et cela pourrait indiquer que la RCO_2H a été greffé avec succès sur la surface du lactose.

➤ La réaction d'estérification probable



Dans cette réaction on a une addition nucléophile puis élimination d'un group partant (H_2O)



II. EXTRACTION ET APPLICATION DE LA CASEINE

I. Extraction de la caséine

On verse 500 ml de lait dans un bécher, puis on chauffe à 40°C tout en agitant. On contrôle la température à l'aide d'un thermomètre.

On ajoute goutte à goutte une solution d'acide acétique à 10% ml jusqu'à ce que le pH soit environ 4,6 (**figure 1**).

On réalise une filtration, « *le solide obtenu s'appelle du caillé qui contient la caséine et la matière grasse. Le filtrat obtenu s'appelle du lactosérum ou petit lait* ».

Onessore le caillé au maximum. A l'aide d'un filtre Büchner, on récupère le caillé dans un bécher puis agitation, filtration de nouveau puis on ajoute 200 ml d'eau (**Figure2**).

On place le caillé dans un bécher et sous la hotte, on verse 50ml d'acétone et on filtre. La caséine obtenue doit être sécher en la pressant entre des papiers absorbants (**Figure 3**). La placer dans un endroit bien ventilé pour la faire sécher et broyé (**figure 4**).



Figure 1 : acidification du lait



Figure 2 : filtration pour récupération le caillé



Figure 3 : la caséine humide (avant le séchage)



Figure 4 : la caséine après le séchage et le broyage

II. Application de la caséine

II.1. Fabrication de la colle de caséine

✓ Méthode 01

Dans un erlenmeyer on prélève une quantité de pâte à la caséine humide avec 4g de carbonate de sodium Na_2CO_3 et on agite jusqu'à obtention d'une pâte homogène **figure 5**.

Et on réalise un essai de collage avec la pâte obtenue avec deux morceaux de papier (**figure 6**)



Figure 5 : la pâte de la colle

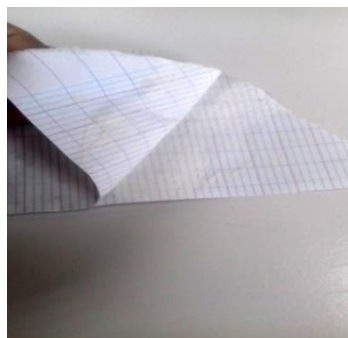


Figure 6 : application de la colle sur le papier

✓ Méthode 02 :

Dans erlenmayer on mélange 3g de pâte à la caséine humide avec 0.8g d'hydroxyde de sodium NaOH et 0.4g de carbonate de calcium CaCO_3 (la même méthode précédente), et on réalise un essai de collage avec la pâte obtenue avec 2 morceaux de papier

Remarque

Avec la première méthode on a obtenue un bon résultat

II.2. Fabrication de la peinture de caséine

Dans un erlenmayer, on mélange 100g de caséine (**figure7**) avec 126 g de la craie en poudre (carbonate de calcium) et on agite (**figure 8**), et pour la coloration on ajoute les couleurs de la peinture (**figure 9, 10 et 11**).



Figure 7 : la caséine humide



Figure 8 : la caséine avec la craie



Figure 9 : les couleurs de la peinture



Figure 10 : la peinture après la coloration



Figure 11 : application de la peinture sur le papier

II.3. Fabrication de la galalithe de caséine

On laisse le lait caillé (caséine) s'égoutter, on le transfère dans un torchon. Si ce n'est pas déjà fait, on presse un peu et on laisse sécher quelques heures (**figure12**). Ensuite on met en forme la pate obtenue (**figure13**), qui doit sécher encore au moins deux jours au four à basse température (max 80 degrés).



Figure 12 : la pate obtenue de caséine

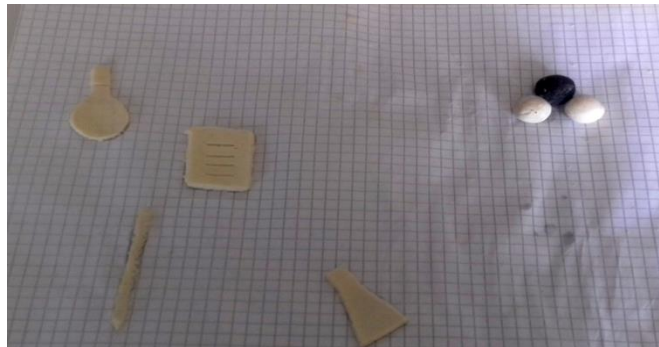


Figure 13 : les formes des galalithes

:

Bibliographie

1. **W.C.Kinght.Eng.Mining.J.66.P491.** (1898).
2. **U.Hofman, K.Endell, Wilm.** Kristallstruktur and quelling von Montmorillonit. *Z.KRist.* 86, 340-348. 1933.
3. **Ferrer M., Angeles Cruces M., Bernabé M., Ballesteros A., Plou FJ.** (1999). Lipase-catalysed regioselective acylation of sucrose in two-solvent mixtures. *Biotechnol. Bioeng.* 65 (1), p. 10–16.
4. **Sin YM., Cho KW., Lee TH.** (1998). Synthesis of fructose esters by *Pseudomonas* sp. lipase in anhydrous pyridine. *Biotechnol. Lett.* 20, p. 91–94.
5. **Nakamura S.** (1997). Using sucrose esters as food emulsifiers. *Inform* 8, p. 866–874.
6. **Fregapane G., Sarney DB., Greenberg SG., Knight DJ., Vulfson EN.** (1994). Enzymatic synthesis of monosaccharide fatty acid esters and their comparison with conventional products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 71, p. 87–91.
7. **Plou FJ., Cruces MA., Bernabe M., Martin-Lomas M., Parra JL., Ballesteros A.** (1995). Enzymatic synthesis of partially acylated sucroses. *Enzyme Eng. XII - Ann. N Y Acad. Sci.* 750, p. 332–337.
8. **Spiliotis N., Voustas E., Magoulas K., Tassios D.** (2000). Recovery of fructose laurate produced through enzymatic esterification. *Separ. Purif. Technol.* 19, p. 229–236.
9. **Farone W., Serfass RW.** (1998). Sugar-ester manufacturing process. US Patent 5756716.
10. **Matsumoto S., Hatakawa Y., Nakajima A.** (1992). Method for producing powdery HLB sugar fatty acid ester. US Patent 5144022.
11. **Kea S., Charles W.** (1986). Separation and purification of sugar esters. GB Patent 2163425.
12. **Liu X., Gong L., Xin J.** (1999). The synthesis of sucrose ester and selection of its catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 147, p. 37–40.
13. **Philippe M.** (1996). Process for preparing monoesters predominantly in the 6 position of D-maltose, their use in cosmetic, buccal-dental, pharmaceutical and food compositions. US Patent 5550225.
14. **Philippe M.** (1994). Chemical preparation of fatty acid mono-ester(s) of D-Fructose – useful amphiphile(s) in cosmetic, buccal, dental, pharmaceutical and food compositions. FR Patent 2696467.
15. **Kuang D., Obaje OJ., Kjassim A., Ee GCL, Suhaimi H.** (2000). Nuclear magnetic resonance characterization of reaction products of interesterification of periacetylated.

16. - **KARLBERG A.T.** - Colophony - in : Kanerva L., Elsner P., Wahlberg J.E., Maibach H.I. (eds). Handbook of occupational dermatology. Berlin, Springer-Verlag, 2000, chap. 64, pp. 509-516.
17. **SADHRA S., FOULDS I.S., GRAY C.N., KOH D., GARDINER K.** - Colophony - uses, health effects, airborne measurement and analysis. The Annals of the Occupational Hygiene, 1994, 38 (4), pp. 385-396.
18. **DOWNS A.M.R., SANSOM J.E.** - Colophony allergy : a review.
19. **GÄFVERT E.** - Allergenic components in modified and unmodified rosin. Chemical characterization and studies of allergenic activity. Acta dermato-venereologica supplement, 1994, 184, pp. 1-36.
20. **FÄRM G.** - Contact allergy to colophony. Clinical and experimental studies with emphasis on clinical relevance. Acta dermato-venereologica supplementum, 1998, 201, pp. 1-42.
21. **KARLBERG A.T., LIDEN C., EHRIN E.** - Colophony in mascara as a cause of eyelid dermatitis. Chemical analyses and patch testing. Acta dermato-venereologica, 1991, 71 (5), pp. 445-447.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail est composé de deux parties, la première partie c'est l'extraction de lactose dans but de faire une réaction d'estérification avec la RCO₂H catalysée par la Maghnite-H⁺. La deuxième partie consiste à l'extraction de la caséine par une action acide et pour des applications dans la vie quotidienne.

Dans la présente étude, le lactose issu du lait a été converti en un matériau naturel à valeur ajoutée portant des groupes de alkoate à sa surface. Ceci a été accompli par une estérification avec de la RCO₂H en utilisant un catalyseur naturel à savoir la maghnite activée (maghnite -H⁺).

L'apparition de la bande à 1705 cm⁻¹ dans le spectre FTIR du lactose-R par rapport au spectre IRTF du lactose indique que la RCO₂H a été greffé avec succès sur la surface du lactose.

Dans la deuxième partie, En raison de sa composition et son origine, la caséine est utilisée dans la fabrication de matériaux non alimentaire telle que les colles, les peintures et les galalithes.

Les colles de caséine sont très employées par l'industrie comme l'encollage des papiers, l'industrie des cuirs... car sa propriété visqueuse capable de se transformé avec le temps à un gel très adhésif. La caséine joue aussi un rôle important dans la préparation des peintures à l'eau. Elle est utilisé à la fois comme liant et substance filmogène et en même temps un agent stabilisant des pigments ou charges introduits dans ces peintures.

Dans cette partie du travail, nous nous sommes essayés à fabriquer une colle et une peinture avec différentes couleurs.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Avérous L., 2004, « Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review », 44(3), p. 231-274.
2. **NATHALIE JARROUX « les biopolymères : différentes familles propriétés et applications », université d'Evry Val d'Essonne. Le 10 octobre 2008.**
3. (www.omnexus.com, 2005). [En ligne]
4. www.natureworksllc.com. [En ligne]
5. **Cheftel J. C., Cuq J., et Lorient D.,** Protéines alimentaires, Tec & Doc, Lavoisier. Paris : s.n., 1985.
6. **Krochta J. M., 2002, « Proteins as raw materials for films and coating: definitions, current status, and opportunities », Protein-Based Films and Coatings, Gennadios A., USA, p. 1-41.**
7. **Kauzmann, W.** Some factors in the interpretation of protein denaturation. Advanced protein chemistry 14 p.1. 1959.
8. **Pr.A.Raisonné.** Structures Biologique . Objectifs prérequis pour Biochimie PCEM2.
9. **Voet D. et Voet J.G.** Biochimie, Bruxelles, De Boeck. 2005.
10. **Mercier J.-C., Grosclaude F., et Ribadeau-Dumas B., 1971, « Structure primaire de la caséine α 1-bovine: Séquence complète », European Journal of Biochemistry, 23, p. 41-51.**
11. **Stéphane BOUQUELET - Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille.** protéines alimentaires.
12. **Finley J. W., 1989, « Effects of processing on proteins: an overview », Protein quality and the effects of processing, Dixon Phillips R. et Finley J.W., Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, p. 1.**
13. **Rouilly A., et Rigal L., 2002, « Agro-materials: a bibliographic review », Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Reviews, C42(4), p. 441-479.**
14. **Hernandez-Izquierdo V. M., et Krochta J. M., 2008, « Thermoplastic Processing of Proteins for Film Formation-A Review », Journal of Food Science, 73(2), p. R30-R39.**

15. **Lacroix M., et Cooksey K., 2005, « Edible films and coatings from animal-origin proteins », Innovations in Food Packaging, Elsevier Academic Press, California, USA, p. 301- 317.**
16. **MATHIEU.** Initiation à la physico-chimie de lait, les bovins 215 p. paris : s.n., 1998.
17. . Y. Tamime, “Dairy Technology—Principles of Milk Properties and Processes (2006) - Edited by P. Walstra, J.T.M. Wouters and T.J. Geurts,” Int. J. Dairy Technol., vol. 60, no. 2, pp. 154–154, May 2007.
18. **Cayot P., et Lorient D.** Structures et technofonctions des protéines du lait, Tec & Doc, Lavoisier. paris : s.n., 1998.
19. **Sawyer L., Papiz M. Z., North A. T. C., et Eliopoulos E. E., 1985, « Structure and function of bovine β -lactoglobulin », Biochemical society transactions, 13, p. 265-266.**
20. **Papiz M. Z., Sawyer L., Eliopoulos E. E., North A. T. C., Findlay J. B. C., Sivaprasadarao R., Jones T. A., Newcomer M. E., et Kraulis P. J., 1986, « The structure of β - lactoglobulin and its similarity to plasma retinol-binding protein », Nature, 32.**
21. **Ewbank J. J., et Creighton T. E., 1993, « Structural characterization of the disulfide folding intermediates of bovine α -lactalbumin », Biochemistry, 32, p. 3694-3707.**
22. P. F. Fox and P. L. H. McSweeney, Dairy Chemistry and Biochemistry. Springer Science & Business Media, 1998.
23. A possible structure of the casein micelle based on high-resolution field-emission scanning electron microscopy. **Dagleish D., 2004.,** s.l. : International Dairy Journal, 14, P.1025-1031.
24. **Gueguen.** lait nutrition et santé.ed Tec& doc 125-149. paris : s.n., 2001.
25. “Laboratoires ABIA.” [Online]. Available: <http://www.laboratoires-abia.com/soutenons-la-production-francaise-2-2/>. [Accessed: 07-Nov-2017].
26. **Bastier P., Dumay E., et Cheftel J. C., 1993, « Physico-chemical and Functional Properties of Commercial Caseinates », Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 26(6), p. 529-537.**
27. C.R. Southwards, “Casein products, Consumer and applications science section.” New Zealand dairy research institute.
28. **Chen H., 2002, chapter 7: Formation and properties of casein films and coating, Protein-Based Films and coatings, Gennadios A., P. 181-211. USA : s.n., 2002.**
29. **Kinesella J. E.** Milk proteins:physicochemical and functional properties , Critical Reviews in food Sciences and Nutrition,21(3), p. 197-262. 1984.
30. **Mulvihill D. M., et Fox P. F., 1989, « Physico-chemical and functional properties of milk proteins », Developpments in dairy chemistry, Fox P.F., Elsevier Apllied Science, London, New York.**

31. Bingham E., 1971, « Influence of temperature and pH on the solubility of α 1-, β - and.
32. **Strange E. D., Van Hekken D. L., et Holsinger V. H., 1994, « Effect of Sodium Chloride on the Solubility of Caseins1 », Journal of Dairy Science, 77(5), p. 1216-1222.**
33. Graf E., et Bauer H., 1976, « Chapter 7 : Milk and milk products », Food emulsions, Stig Friberg, New York and Basel Marcel Dekker, p. 295-383.
34. **Michel, Jean-Marie.** Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France .
35. <http://www.acgrenoble.fr/loubet.valence/userfiles/file/Disciplines/Sciences/SPC/TS/Materiaux/colles.pdf>. [En ligne]
36. **kHELOUFI, lakhdar.** ADHESIFS ET TECHNIQUES DE COLLAGE: CARACTERISATION DE L'ADHERENCE. MEMOIRE DE MAGISTER.
37. **Kim, W., YUN, I.lee,J , Jung,H (2010).** Evaluation of mechanical interlock effect on adhesion strength of polymer-metal interfaces using micro-patterned surface topography. Int.J. Adhes 30 (6), 408-417.
38. **Chow, T.(1998).** Journal of Physics: Condensed Matter, 10(27), L445. Wetting of rough surfaces.
39. **M.Barquins, k.F.ed.** Adhésion et Collage. . s.l. : Edition palais de la découverte ed, 1999.
40. ESPRIT CABANE. WWW.espritchabane.com. [En ligne] 12 1 2010.
41. **Chai, 1993.** Déformation and faillure of adhesive bonds under shear loading, H.Chai, J.Mat.SCI 28, 4944-4956.
42. **young, T, philo.** Trans. Soc. london,1805.95(65) : s.n.
43. **GRANDOU P., PASTOUR P., Peintures et Vernis, Les Constituants, 1966, Hermann.** [En ligne]
44. **KOUMAR A., Matériaux et Eléments de Construction, Traduction française Editions Mir, 1978.** [En ligne]
45. Bruxelles Environnement. <http://www.bruxellesenvironnement.be>. [En ligne]
46. **P.GRANDOU, P PASTOUR“ peintures et vernis“ Tomes 1 et 2,1988.**
47. **JEAN CLAUDE LAOUT – protection et décoration par peinture, Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, M 15 05, 36 pp.**
48. dumas peinture decore. <https://www.dumaspeinturedecor.com/peinture-lait.php>. [En ligne]
49. atelier nadai. <https://www.atelier-nadai.com>. [En ligne]
50. **G.Génin.** L'emploi du formaldéhyde dans le traitement de la caséine destinée a la fabrication des peintures. SUPPLEMENT TECHNIQUE .
51. Ziprageous. <https://www.ziprageous.com/l-histoire-de-la-peinture-de-lait/>. [En ligne]

52. <http://www.guillemette-lhoir-galalith.com/>. guillemette-lhoir-galalith.
<http://www.guillemette-lhoir-galalith.com/>. [En ligne]
53. **Fournier M., Pinel R., Deroide I., Clément P., Des Closières R., Gautier J. L., Durr A., Chevassus F., Bruslé J., Morel P. H., Blaise R., Lapairy G., Priou R., et Sommet P., 1953.**
54. **Fritsch J., 1926, « Matière plastique à base de caséine : Galalithe », Fabrication des matières plastiques : origine, transformations, applications, Desforges, Girardot & Cie. Paris, p. 154-161.** [En ligne]
55. **Jean-Marie Michel, “Contribution à l’histoire industrielle des polymères en France.” Société Chimique de France.**
56. **W.C.Kinght.Eng.Mining.J.66.P491. (1898).**
57. **U.Hofman, K.Endell, Wilm.** Kristallstruktur and quelling von Montmorillonit. Z.KRist. 86, 340-348. 1933.
58. **Ferrer M., Angeles Cruces M., Bernabé M., Ballesteros A., Plou FJ.** (1999). Lipase-catalysed regioselective acylation of sucrose in two-solvent mixtures. Biotechnol. Bioeng. 65 (1), p. 10–16.
59. **Sin YM., Cho KW., Lee TH. (1998).** Synthesis of fructose esters by Pseudomonas sp. lipase in anhydrous pyridine. Biotechnol. Lett. 20, p. 91–94.
60. **Nakamura S. (1997).** Using sucrose esters as food emulsifiers. Inform 8, p. 866–874.
61. **Fregapane G., Sarney DB., Greenberg SG., Knight DJ., Vulfson EN.** (1994). Enzymatic synthesis of monosaccharide fatty acid esters and their comparison with conventional products. J. Am. Oil Chem. Soc. 71, p. 87–91.
62. **Plou FJ., Cruces MA., Bernabe M., Martin-Lomas M., Parra JL., Ballesteros A.** (1995). Enzymatic synthesis of partially acylated sucroses. Enzyme Eng. XII - Ann. N Y Acad. Sci. 750, p. 332–337.
63. **Spiliotis N., Voustas E., Magoulas K., Tassios D.** (2000). Recovery of fructose laurate produced through enzymatic esterification. Separ. Purif. Technol. 19, p. 229–236.
64. **Farone W., Serfass RW.** (1998). Sugar-ester manufacturing process. US Patent 5756716.
65. **Matsumoto S., Hatakawa Y., Nakajima A.** (1992). Method for producing powdery HLB sugar fatty acid ester. US Patent 5144022.
66. **Kea S., Charles W.** (1986). Separation and purification of sugar esters. GB Patent 2163425.
67. **Liu X., Gong L., Xin J. (1999).** The synthesis of sucrose ester and selection of its catalyst. J. Mol. Catal. A: Chemical 147, p. 37–40.

68. **Philippe M. (1996)**. Process for preparing monoesters predominantly in the 6 position of D-maltose, their use in cosmetic, buccal-dental, pharmaceutical and food compositions. US Patent 5550225.
69. **Philippe M. (1994)**. Chemical preparation of fatty acid mono-ester(s) of D-Fructose – useful amphiphile(s) in cosmetic, buccal, dental, pharmaceutical and food compositions. FR Patent 2696467.
70. **Kuang D., Obaje O.J., Kjassim A., Ee GCL, Suhaimi H. (2000)**. Nuclear magnetic resonance characterization of reaction products of interesterification of periacetylated.
71. - **KARLBERG A.T.** - Colophony - in : Kanerva L., Elsner P., Wahlberg J.E., Maibach H.I. (eds). Handbook of occupational dermatology. Berlin, Springer-Verlag, 2000, chap. 64, pp. 509-516.
72. **SADHRA S., FOULDS I.S., GRAY C.N., KOH D., GARDINER K.** - Colophony - uses, health effects, airborne measurement and analysis. The Annals of the Occupational Hygiene, 1994, 38 (4), pp. 385-396.
73. **DOWNS A.M.R., SANSOM J.E.** - Colophony allergy : a review.
74. **GÄFVERT E.** - Allergenic components in modified and unmodified rosin. Chemical characterization and studies of allergenic activity. Acta dermato-venereologica supplement, 1994, 184, pp. 1-36.
75. **FÄRM G.** - Contact allergy to colophony. Clinical and experimental studies with emphasis on clinical relevance. Acta dermato-venereologica supplementum, 1998, 201, pp. 1-42.
76. **KARLBERG A.T., LIDEN C., EHRIN E.** - Colophony in mascara as a cause of eyelid dermatitis. Chemical analyses and patch testing. Acta dermato-venereologica, 1991, 71 (5), pp. 445-447.

Résumé

Malgré le développement de la technologie, la nature restera la première source de la fabrication de plusieurs matériaux.

Dans ce travail, nous avons élaboré des matériaux amis de l'environnement à partir de sources naturelles à savoir le lactose et la caséine. Le lactose issu du lait a été converti en un matériau naturel à valeur ajoutée portant des groupes d'alkanoate à sa surface par une réaction d'estérification catalysée par la maghnite. Nous nous sommes aussi essayés à fabriquer de la colle et de la peinture à partir de la caséine extraite du lait.