

αII. 1. INTRODUCTION

Les polysaccharides sont des hydrates de carbone qui se révèlent assez complexes. Ce sont des polymères formés d'un certain nombre de monosaccharides. Ils constituent donc une famille très importante de molécules souvent ramifiées. Ils ont tendance à ne pas prendre de forme particulière : on dit qu'ils sont amorphes. Ils sont insolubles dans l'eau, et ils n'ont pas de pouvoir sucrant.

On distingue deux catégories de polysaccharides :

- Les homopolysaccharides constitués du même monosaccharide.
- Les hétéropolysaccharides formés de différents monosaccharides.

On peut aussi les classer sous deux autres catégories selon leur fonction biologique :

- polysaccharides de réserve : La molécule source d'énergie pour les êtres vivants le glucose, principalement. On aura alors l'amidon chez les végétaux et le glycogène chez les animaux.
- polysaccharides structuraux : Ces carbohydrates participent à la formation des structures organiques, la cellulose qui participe à la structure des tissus de soutien chez les végétaux.

Les polysaccharides ont pour formule générale : $-[C_x (H_2O)_y]_n-$

Où y est généralement $(x - 1)$

II.2. Amidon

II.2.1. Définition

L'amidon est la substance organique de réserve énergétique principale des végétaux [1]. Amidon est également une substance indispensable à l'alimentation de l'homme et des animaux. Présent dans tous les organes végétaux, l'amidon natif se concentre préférentiellement : Dans les graines de céréales (ex. : blé, avoine, maïs) et de légumineuses (ex. : pois, fèves). Dans les fruits (ex. bananes). Dans les parties souterraines (ex. : pommes de terre, rhizomes du manioc etc.). Bien que l'amidon soit présent dans tous les organismes végétaux supérieurs, il n'y a que quelques plantes qui soient vraiment cultivés pour la production de ce composé à l'échelle industrielle. Le maïs, la pomme de terre et le blé sont les principales plantes utilisées pour la production des 35 millions de tonnes d'amidon natif consommés mondialement [2]. Cet amidon

Chapitre II – Polyélectrolyte à base d'amidon

est ensuite utilisé sous forme native ou sous forme modifiée dans plusieurs secteurs industriels tels que les textiles, l'industrie alimentaire, les pâtes et papiers et le domaine pharmaceutique.

II. 2.2 Structure moléculaire de l'amidon

Chimiquement, l'amidon est un polymère d'hydrates de carbone, composé d'unités de glucoses unies entre elles par un lien glucosidique α -D-(1,4) [1]. De plus, il a été établi depuis longtemps que l'amidon est un composé hétérogène consistant principalement en un mélange de deux polymères : l'amylose et l'amylopectine [1, 3].

L'amylose est un polymère linéaire d'unités de glucose. Son poids moléculaire peut varier entre 10^5 et 10^6 g / mole. On retrouve donc entre 500 et 5000 unités glucose par molécule.

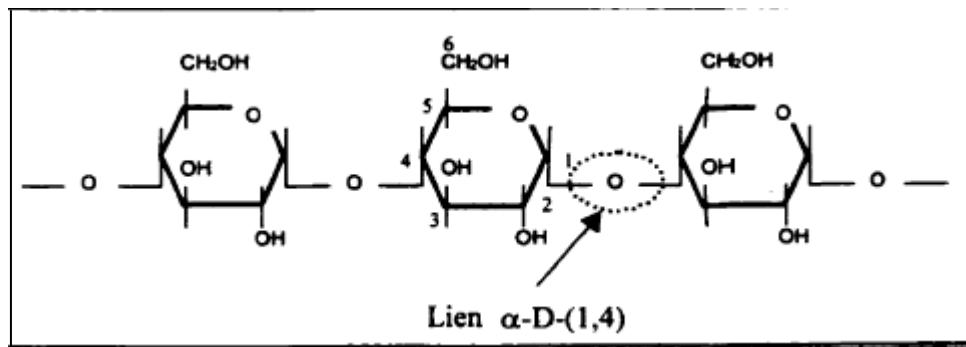


Figure II.1 : Schématisation d'un segment d'une molécule d'amylose [1].

L'amylopectine, par contre, est un polymère d'unités de glucose présentant plusieurs ramifications. C'est l'un des plus gros polysaccharides connus. Sa masse moléculaire peut atteindre de 10^7 à 10^8 g/mole. Sa structure est ramifiée en grappe : des chaînes linéaires α -D-(1,4) de 15 à plus de 60 unités, réparties selon une distribution trimodale, sont greffées les unes aux autres par des liaisons α -D-(1,6) qui représentent environ 5% à 6% de l'ensemble des liaisons [1, 3].

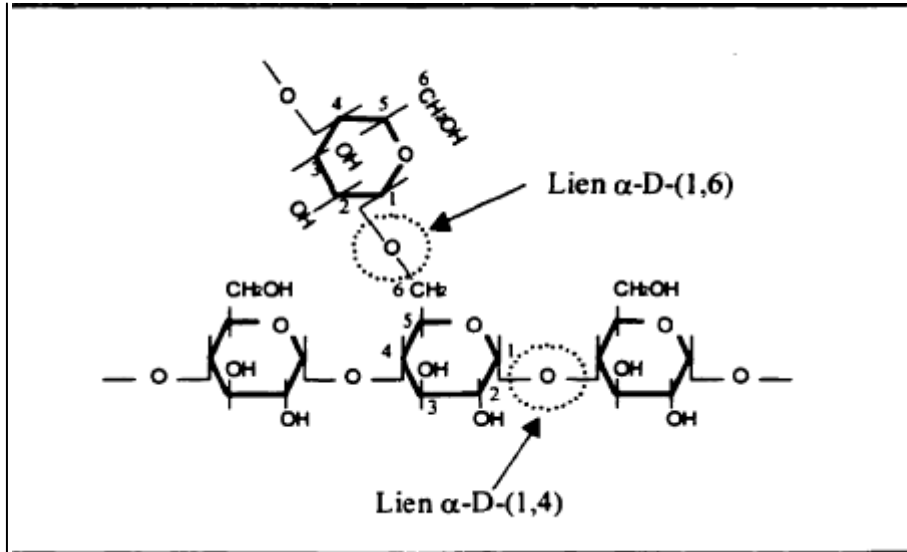


Figure II.2 : Schématisation d'un segment d'une molécule d'amylopectine [1]

L'amylose et l'amylopectine représentent ensemble 97 à 99% de la masse (sur une base sèche) de la composition totale de l'amidon extrait des plantes. De plus, selon la source d'amidon, la proportion d'amylose peut varier entre 1.2% et 70% et plus dans le cas de certaines espèces de maïs. En dehors de ces deux composantes, l'amidon peut contenir des fibres, des lipides et certaines protéines. sur le tableau II.1 suivant :

Tableau II.1: des composantes de l'amidon natif selon la provenance végétale [2].

Amidon	Amylose	Lipides	Protéines	Minéraux	Phosphore
Mais standard	26 – 28	0.63	0.3	0.1	0.015
Mais cireux	1	0.23	0.1	0.1	0.003
Amylomais	52-80	1.11	0.5	0.2	0.03
Blé	26-27	0.24	0.33	0.3	0.05
Pomme de terre	19-23	0.09	0.05	0.3	0.04
Pois lisse	33- 35	0.19	0.18	0.05-0.22	0.04

L'amidon est constitué de deux polymères de base, l'amylose et l'amylopectine. L'amidon natif contient 75% de molécules d'amylopectine. Par comparaison à une molécule d'amylose, la

Chapitre II – Polyélectrolyte à base d'amidon

molécule d'amylopectine est beaucoup plus grande. Les principales caractéristiques qui donnent à chaque type d'amidon ses propriétés uniques sont (Tableau II.2) :

- Les grandeurs caractéristiques des molécules.
- Le rapport amylose/ amylopectine.
- La structure granulaire de l'amidon

Tableau II.2: Les propriétés physico-chimiques de l'amylose et de l'amylopectine [4].

Propriétés	Amylose	Amylopectine
Masse moléculaire	5000 - 200 000	Un à plusieurs millions
Liaison glycosidique	(1,4)-a-D	(1,4)-a-D-et (1,6)-a-D-
Susceptibilité pour rétrogradation	Grande	Petite
Structure moléculaire	Linéaire	Chaînes ramifiées

II.2.3 Propriétés physico-chimiques

II.2.3.1. Propriétés physiques

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres.

Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.
- Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- Effet stabilisant : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [5].

II.2.3.2. Propriétés chimiques

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, Enzymatique.

- Action thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.
- Action chimique et enzymatique : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. Le gel formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes.

On constate que les amidons natifs ont déjà beaucoup d'influence sur la texture cependant leur fragilité face à certains paramètres comme la température ont conduit à l'utilisation d'amidons modifiés.

Les traitements précédemment décrits mènent à la formation de corps plus simples Comme des dextrans (D-glucose) et des maltoses. Les traitements de ces corps simples par ces mêmes traitements peuvent conduire à la formation d'amidons modifiés.

Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base d'une molécule d'amidon [5].

II.3. Morphologie des granules d'amidon

L'aspect physique et la grosseur des granules d'amidon natif varient d'une espèce végétale à l'autre. Ces granules peuvent se présenter sous forme de bâtonnets (pommes de terre). Polygones (maïs) ou sphères (blé) et leur grosseur peut varier de 2 µm à 175 µm [6,7]. Ces granules d'amidon possèdent, tout comme les polymères naturels et synthétiques. Un caractère semi-cristallin. De façon générale, l'amidon à son état naturel possède un degré de cristallinité variant de 15% à 45% [8].

II.3.1.Phase cristalline

Plusieurs travaux de recherche ont porté sur la caractérisation de la phase cristalline de l'amidon et la détermination de sa structure dans différentes conditions [9 ,10].

La difficulté de déterminer la structure des maillons cristallographiques provient de plusieurs facteurs parmi lesquels figurent l'imperfection et la grosseur des cristaux de même que le degré d'hydratation (l'eau jouant un rôle déterminant dans la conformation qu'adoptera l'amylose cristallin). Il est maintenant admis et démontré depuis un certain temps que la majorité de cette phase est constituée d'amylopectine [1 ,6]. En plus de son degré d'hydratation, l'origine botanique et le traitement technologique subit par le produit (modifications chimiques, histoire thermique etc.) influencent beaucoup la structure finale des cristaux. On admet généralement

aujourd'hui que l'amylose de cette phase peut adopter une conformation cristalline de type A, B ou C [10 ,12]. Une structure cristalline alternative de type V a été proposée par observation du comportement de l'amylose en présence de certains composés polaires [1,10]. Les structures A et B sont illustrées à la figure II.5 (les points noirs représentent des particules d'eau s'intégrant aux maillons cristallographiques) [13, 14,15].

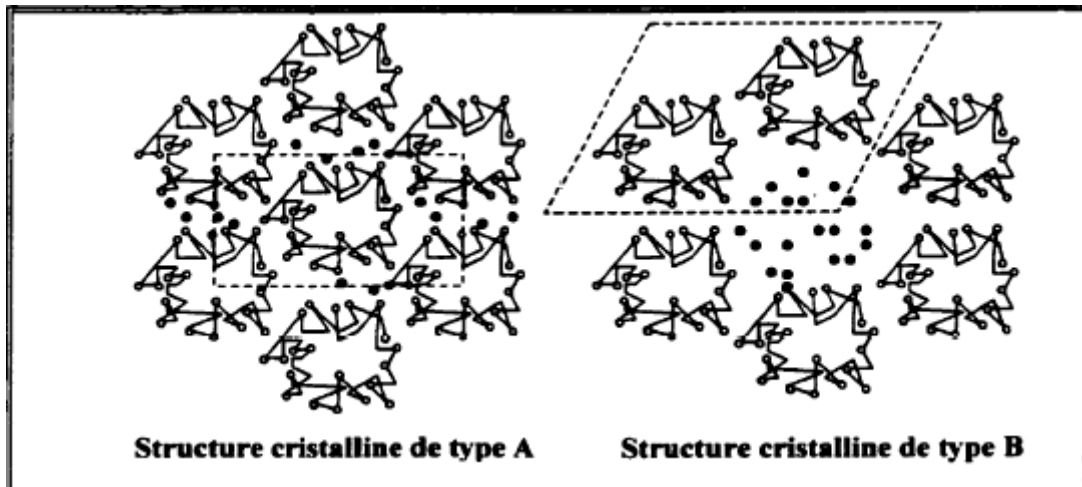


Figure II.3: Représentations moléculaires des structures cristallines de l'amylose de type A et de type B [13, 14,15].

La structure élémentaire à énergie minimale constituant les maillons cristallographiques est formée de doubles hélices [13,16] à 6 unités de glucose par tour avec un pas égal à 2.1 nm [17,18]. Les forces agissant sur le maintien de cette structure sont du type Van der Waals et hydrogène dans une proportion de 40% et de 60% respectivement. Ces doubles hélices seraient disposées de façon antiparallèle : dans une maille cristallographique, une des hélices est disposée en conformation "up" et l'autre adjacente à cette dernière est placée en conformation "down". Cependant, certaines études menées par French [6] tendent à infirmer cette supposition prétendant que cet antiparallélisme des doubles-hélices engendrerait des problèmes importants au niveau de la synthèse biologique in vivo du produit.

La structure de la maille élémentaire est monoclinique dans le cas de la structure A [8 ,14]. Entre chaque double-hélice, on observe la présence de 4 molécules d'eau [16]. La maille élémentaire de la structure de type B est une structure de type hexagonal [13]. Le degré d'hydratation de la structure B est beaucoup plus important que celui de type A puisque le canal central créé par l'empilement des doubles-hélices peut contenir jusqu'à 36 molécules d'eau. Le

Chapitre II – Polyélectrolyte à base d'amidon

tableau II.2 donne les dimensions des cristaux apparaissant dans la structure de type A et B telles que déterminées par diffraction des rayons [13,14].

Tableau II.3: Dimensions des mailles cristallographiques élémentaires des structures de types A et B (les dimensions a, b et c représentent les dimensions de la maille cristalline élémentaire) [13,14].

Structure	a (nm)	b (nm)	c(nm)
A	1.190	1.770	1.052
B	1.850	1.850	1.040

Étant donné la sensibilité de ces structures au degré d'hydratation et au positionnement des molécules d'eau dans la maille cristallographique, on définit la structure cristalline de type C (non-représentée) comme étant une structure intermédiaire entre A et B.

Une étude récente [10] a démontré que, dans le cas de l'amidon de maïs, les structures cristallines de type A sont prédominantes dans l'amidon à basse teneur en amylose (< 25 %) et que la structure de type B domine chez les amidons à haute teneur en amylose (>65%). A des teneurs intermédiaires (entre 25% et 60%), on observe la présence plus marquée de la structure de type C.

D'autres auteurs [19] ont observé que dans le cas d'amidon natif, les cristallites étaient de type A alors que les cristaux formés suite à une rétrogradation se réorganisaient pour adopter une structure de type B. Et qu'il a été mentionné plus haut, l'amylose possède aussi la caractéristique de former des complexes cristallins avec de nombreux composés tels les alcools, les lipides, l'iode, certains composés sulfurés et même l'eau. La figure II.6 illustre un exemple d'agencement d'une molécule d'amylose avec un lipide [10].

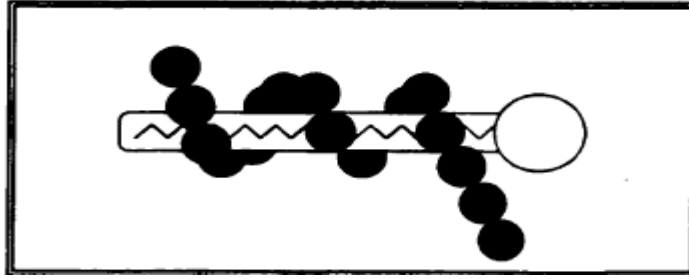


Figure II.4: Schématisation d'un complexe amylose (points noirs) - lipide [10]

Les cristaux composites dans ces conditions ont une structure cristalline appelée V. Cette structure est composée d'hélices simples d'amylose à 6 unités glucosiques par tour [20]. La structure V peut apparaître sous sa forme hydratée, nommée Vh, caractéristique du complexe formé par l'amylose et certains alcools et lipides. Séchée, la structure Vh adopte une conformation anhydre Va. Les figures II.7 et II.8 illustrent ces différentes structures cristallographiques [16,10].

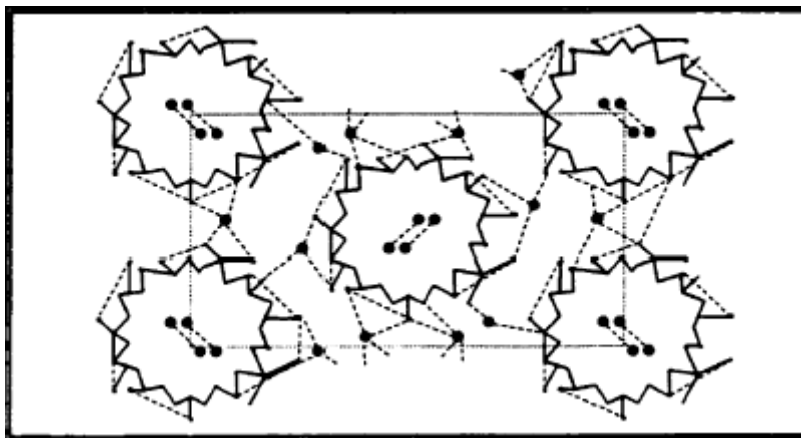


Figure II.5 : Schématisation de la maille cristallographique élémentaire de type Vh (les points noirs représentent les molécules d'eau tandis que les lignes pointillées représentent les liaisons hydrogène) [16,10]

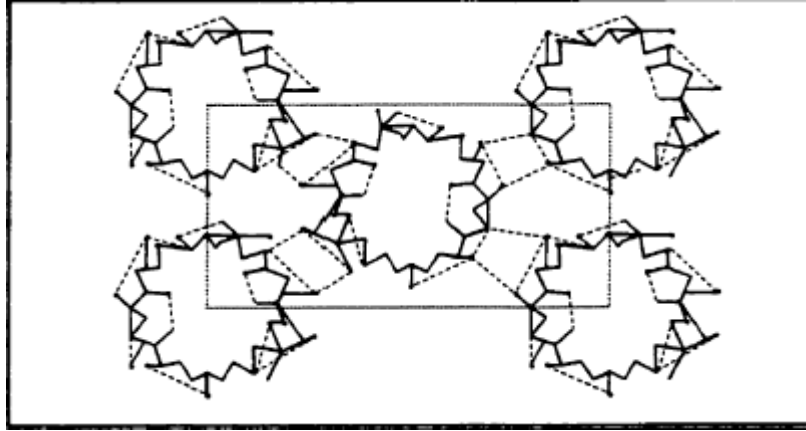


Figure II.6 : Schématisation de la maille cristallographique élémentaire de type Va (Les lignes pointillées représentent les liaisons hydrogène) [16,10].

La forme V (hydratée ou anhydre) est constituée d'une maille élémentaire hexagonale dont les hélices sont juxtaposées parallèlement. Le composé polaire vient s'insérer au centre de ces hélices pour créer un empilement compact. Le tableau II.3 donne les dimensions caractéristiques des mailles cristallines V_h et V_a déterminées par diffraction de rayons-X [16,10].

Tableau II.4: Dimensions de la maille élémentaire cristallographique V_h et V_a (Les dimensions a, b et c représentent les dimensions de la maille cristalline élémentaire) .

Structure	a (nm)	b (nm)	c (nm)
V _h	1.370	2.370	0.805
V _a	1.297	2.246	0.790

II.3.2.Phase amorphe

Il existe peu d'investigations sur les caractéristiques de la phase inter cristalline amorphe en dépit de son importance sur les propriétés physiques et réactionnelles de l'amidon. En effet, la délimitation entre cette phase et la phase cristalline n'est pas claire et les chaînes d'amidon, particulièrement celles d'amylopectine, changent continuellement d'une phase à l'autre. On peut dire que près de 70% de l'amidon présent dans un granule a un caractère amorphe (la proportion variant selon l'espèce végétale dont est issu l'amidon) [21].

Chapitre II – Polyélectrolyte à base d'amidon

La phase amorphe est caractérisée par un désordre moléculaire important et une structure faiblement associée par liaisons hydrogène. Ce désordre constitue un élément important la phase amorphe est caractérisée par un désordre moléculaire important et une structure faiblement associée par liaisons hydrogène. Ce désordre constitue un élément important puisqu'il est responsable, dans plusieurs cas, de la réponse initiale de l'amidon natif à certains réactifs chimiques et même à la pénétration de gaz (vapeur d'eau, de méthanol et de HCl) qui diffusent plus facilement dans ces régions.

Des travaux ont suggéré que lors de réactions chimiques, les chaînes d'amidon constituant la phase amorphe subit les premières transformations. Colonna et al [22] ont démontré. Par hydrolyse d'amidon effectuée sous la température de gélatinisation, un processus réactionnel en deux étapes (figure II.9), généralisé pour plusieurs types d'amidons natifs.

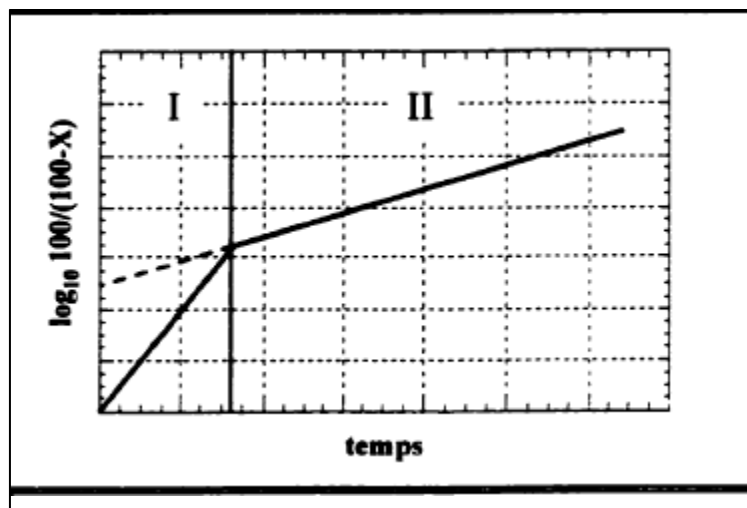


Figure II.7 : Courbe de la fraction d'amidon hydrolysé en fonction du temps [22]

La première étape de la réaction (i) correspond à une hydrolyse rapide des phases les moins ordonnées (phases amorphes) puisque le réactif pénètre rapidement ces régions. La deuxième étape (II) correspond à l'hydrolyse, plus lente, de la phase cristalline. Les auteurs de cette étude suggèrent également que l'extrapolation de la droite représentant la deuxième étape de la réaction vers l'axe vertical (représentée par une Ligne pointillée noire sur la figure II.9) pourrait donner une indication du niveau d'organisation des chaînes dans le granule d'amidon.

II.4. Le système eau-amidon

L'eau constitue le solvant le plus approprié pour l'étude des propriétés physico-chimiques des polysaccharides puisqu'il existe une grande affinité naturelle entre les deux. De plus la plupart des procédés industriels impliquant l'amidon utilisent ce produit et ses dérivés sous forme de pâtes, de dispersions ou de suspensions aqueuses, justifiant ainsi l'importance d'étudier les interactions présentes dans les systèmes eau- amidon. Les propriétés des solutions aqueuses des polysaccharides et l'interaction entre l'eau et les chaînes carbohydrates en solutions concentrées et diluées ont été notamment étudiées par Brant [23].

L'amylose pur est généralement insoluble dans l'eau froide mais on peut parvenir à le dissoudre en petites quantités dans l'eau chaude ou en solution à pH élevé. En milieu aqueux, le carbone en position 4 qui entre dans la liaison glucosidique α -D-(1,4) de même que l'orientation de ce lien (figure II.2) engendrent un décalage dans l'espace des plans de deux, unités glucoses adjacentes [24]. Ce phénomène, reproduit sur toute la longueur de la chaîne. Induit des forces de type liaisons hydrogène avec l'eau telles que la chaîne d'amylose doit adopter une conformation hélicoïdale afin de minimiser son énergie. Banks et Greenwood [3] ont d'abord écarté cette hypothèse pour proposer une distribution aléatoire des chaînes disposées sans aucune conformation particulière. Des études plus récentes sur ce sujet [22,28] tendent à infirmer cette théorie et à confirmer plutôt la structure hélicoïdale de l'amylose en milieu aqueux. Cependant, les auteurs ne s'entendent pas sur la structure exacte de cette forme hélicoïdale. Il existe à l'heure actuelle deux modèles de conformation qui est proposés (figure. II.10): une conformation avec une structure hélicoïdal étendue (I) et une autre avec une structure pseudo-hélicolidale interrompue (II) [25].

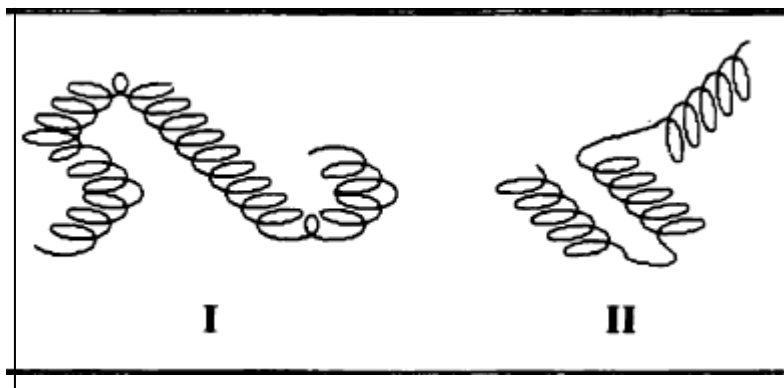


Figure II.8 : Conformations suggérées pour l'amylose pur en solution aqueuse [25,26].

Chapitre II – Polyélectrolyte à base d'amidon

L'amylopectine forme avec l'eau un système passablement plus stable que le système eau-Amylose. Sa dissolution dans ce milieu peut se faire de plusieurs façons, telles le brassage en eau froide et en milieu aqueux avec soude caustique diluée. L'étude de sa conformation dans ces milieux est nettement plus compliquée à cause nombreux embranchements que contient la macromolécule. Cette difficulté est aussi attribuée au fait que la structure exacte de l'amylopectine n'est pas totalement connue. De plus, en raison de sa masse moléculaire élevée, il est difficile de distinguer les agrégats des molécules seules. Peu d'investigations sont rapportées dans la littérature sur le comportement de ce composant en solution. Il est cependant admis que l'amylopectine, en milieu aqueux, adopte une conformation allongée plutôt que repliée, comme c'est le cas pour l'amylose [27]. Le comportement de l'amidon en milieu aqueux est caractérisé par plusieurs phénomènes Physico-chimiques intéressants tels que la gélatinisation et la rétrogradation.

II.4.1 Gélatinisation

La gélatinisation se définit comme un processus endothermique de dispersion du granule par un bris des liens hydrogène entre les chaînes α -D-(1,4)-glucosidique des cristallites. Le phénomène se produit également mais de façon moins marquée dans la phase amorphe. Thermodynamiquement, la gélatinisation s'accompagne d'un gain d'entropie important puisqu'il y a perte d'ordre lors du processus [28,29].

On définit la température de gélatinisation (T_{gel}) comme étant la température à laquelle se produit cette dispersion du granule en milieu aqueux. Cette température dépend de l'origine de l'amidon utilisé. Le tableau II.4 présente les températures de gélatinisation en milieu aqueux de certains amidons [29].

Tableau II.5 : Température de gélatinisation d'amidons natifs [29]

Amidon	Température de gélatinisation (°C)
Blé	54-69
Riz	66-82
Mais	68-79
Pomme de terre	58-71

Plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer la température de gélatinisation des amidons. Les plus utilisées sont la viscosimétrie Brabender et la biréfringence sous lumière

Chapitre II – Polyélectrolyte à base d'amidon

Polarisée. La façon la plus usuelle pour procéder à la gélatinisation est le chauffage de l'amidon en milieu aqueux, phénomène qu'on appelle gélatinisation thermique (la figure II.11 illustre le phénomène à partir d'une courbe de viscosité Brabender [29]). Sous l'action combinée de la température et de l'agitation, les molécules d'eau provoquent l'hydratation graduelle des particules d'amidon (I). On observe alors une clarification de la suspension à mesure que la température augmente de même qu'une augmentation continue de la viscosité et ce jusqu'à ce que le granule ait atteint l'hydratation maximale (II). En maintenant la température de la suspension constante, les liens responsables du maintien de la structure sont brisés, provoquant ainsi la désintégration des granules en fragment plus ou moins importants. C'est alors que la viscosité de la suspension chute (III). Lors du refroidissement, le phénomène de rétrogradation fait grimper de nouveau la viscosité (IV). Ce phénomène est discuté plus bas.

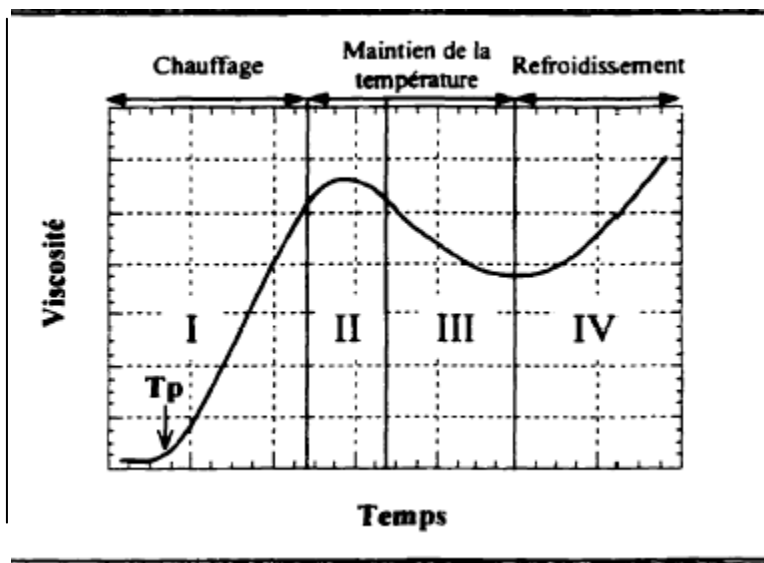


Figure II.9 : Viscosité en fonction du temps pour une suspension d'amidon [29]

La courbe de viscosité présentée à la figure II.11 n'est pas caractéristique d'un type d'amidon. A partir de cette courbe, on définit aussi la température de gélification (différente de la température de gélatinisation (T_{gel}) qui est la température où la viscosité de la suspension commence à grimper, et qui est représentée par le point T_p , sur cette figure. Ce point indique la température à laquelle commence l'hydratation des régions amorphes.

La gélatinisation peut également être possible à température normale de la pièce par l'utilisation de solvants autres que l'eau, tel l'ammoniac ou le diméthyl-sulfoxyde. La gélatinisation à l'aide de solvants autres que l'eau est appelée gélatinisation chimique.

II .4. 2.Rétrogradation

Lors du refroidissement d'une dispersion d'amidon préalablement chauffée au-delà de la température de gélatinisation, les molécules d'amylose en solution aqueuse ont tendance à s'orienter de façon parallèle entre elles. À cause de l'abondance des groupements hydroxyle et de la mobilité des chaînes, ces molécules d'amylose peuvent s'approcher les unes des autres suffisamment pour s'associer de nouveau et former une structure méta-stable. Ce phénomène physique est appelé rétrogradation. Cette réassociation de molécules par rétablissement de liaisons hydrogène se traduit par la formation d'un gel dont la structure et la consistance dépendent de la concentration en molécules d'amylose. En solutions diluées, l'attraction entre les molécules peut aller jusqu'à favoriser leur précipitation. Ces phénomènes de rétrogradation sont schématisés à la figure II .12.

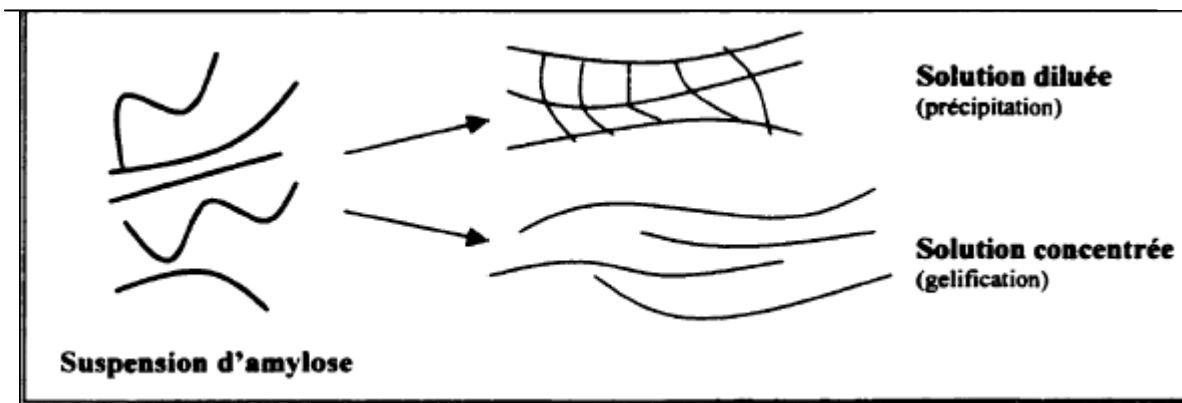


Figure II .10: Représentation du phénomène de rétrogradation [26].

Des études aux rayons-X [26] semblent démontrer que la structure cristalline de type B (FigureII.5) est favorisée lors de la précipitation de fibres d'amylose rétrogradées en solution diluée. Selon le degré d'hydratation, les fibres d'amylose agencées en double-hélices seront empilées progressivement dans une unité cristallographique élémentaire de type hexagonal qui formeront un canal central pouvant loger 36 molécules d'eau lorsque l'hydratation sera maximale [13].

La rétrogradation et la gélatinisation constituent deux phénomènes importants pour l'utilisation industrielle de l'amidon dans de nombreux domaines.

II.5. Utilisation de l'amidon dans l'industrie

L'amidon est utilisé industriellement dans plusieurs applications et sous plusieurs formes. Il peut être utilisé à l'état naturel, sous forme de poudre, en film, cuit en milieu aqueux et chimiquement modifier ou non [31]. Comme le montre les figures II.2 et II .3, l'amylose et l'amylopectine contiennent de nombreux groupements hydroxyle et aldéhydique, leur conférant un potentiel réactionnel important. D'ailleurs, ce potentiel est largement exploité dans les industries puisqu'il existe un bon nombre de procédés industriels ayant pour but de modifier chimiquement la structure de L'amidon natif soit par oxydation, par réticulation, par estérification ou par hydrolyse.

II.5.1. Industrie pharmaceutique

L'amidon natif et modifié trouve son importance dans plusieurs applications pharmaceutiques. Beaucoup de comprimés médicaux ne contiennent qu'une très faible dose de principe actif. Afin de les rendre suffisamment gros pour être manipulés facilement. Le principe actif est adsorbé (ou mélangé) sur une quantité relativement importante d'un agent de remplissage qui est souvent l'amidon. Cet amidon joue également le rôle de liant, de désintégrant et de lubrifiant dans ces comprimés [32]. Des composés dérivés d'amidon modifié sont aussi utilisés dans les traitements des ulcères gastriques (sulfate d'amylose) et comme agent anti-bactérien (complexe iode-amylose) [33]. Grâce à sa biocompatibilité avec la peau, la poussière d'amidon est utilisée depuis plusieurs années comme anti-adhésif sur les gants chirurgicaux pour réduire la friction entre les mains et le latex [34].

II.5.2. Industrie alimentaire

L'amidon est un produit comestible. Son utilisation dans les nombreux produits alimentaires draine une part importante de la production mondiale d'amidon [31,33]. L'amidon est très utilisé comme épaississant alimentaire tant au plan domestique qu'industriel. En effet, son pouvoir de gélification entraîne une augmentation de la viscosité du milieu.

II.5.3. Industrie des pâtes et papier

L'amidon modifié est utilisé sous forme gélatinisée ou cuite pour atteindre les performances voulues dans l'industrie des pâtes et papiers. Les familles d'amidons modifiés qui sont utilisées sont les suivantes: dérivés d'amidon estérifiés; dérivés d'amidon acétatifiés, amidons cationiques et amidons oxydés [31,33]. Ces amidons sont utilisés dans plusieurs étapes du processus de fabrication de la feuille de papier. La plus grande partie l'est cependant après la formation et le séchage de la feuille.

II.5.4. Industrie des textiles

L'amidon oxydé, obtenu après trempage dans une solution d'hypochlorite de sodium est utilisé dans l'industrie textile pour le renforcement des fibres. L'amidon oxydé se disperse en milieu aqueux plutôt que de gonfler et pénétre mieux entre les fibres que ne le fait l'amidon natif. Étant transparent, il permet de donner aux textiles un aspect plus blanc. De plus. L'amidon oxydé ne rétrograde pas.

II.5.5. Industrie des adhésifs

A petite échelle, des colles simples présentant des propriétés diverses peuvent être fabriquées par gélatinisation de l'amidon en y mélangeant différents additifs allant de la soude caustique (qui sera neutralisée par la suite) au borax [33]. Une gamme beaucoup plus importante d'adhésifs à base d'amidon modifiés est fabriquées industriellement, depuis les gommes mouillables (ex. pour les enveloppes) et celles résistantes à l'eau, jusqu'aux colles à bois. Par exemple, les dextrines utilisées dans les synthèses d'adhésifs sont obtenues par hydrolyse acide de l'amidon cuit à sec avec l'acide chlorhydrique. Les cuissons courtes donnent des dextrines "blanches" et les cuissons plus longues des dextrines "jaunes".

II.6. Modification d'amidon

II.6. 1. Introduction

L'amidon modifié est un amidon dont une ou plus de ses propriétés physiques ou chimiques sont modifiées. Ces propriétés peuvent être modifiées par des procédés physiques et/ou chimiques ou biotechnologiques.

Le terme de modification chimique regroupe un ensemble de réactions engendrant un changement de la structure chimique de certaines unités glycosyles des macromolécules d'amidon et de ses dérivés d'hydrolyse (figure II.11.) Elles concernent les fonctions alcools

primaires et secondaires des unités glycosyles (oxydation, estérification, étherification), la liaison glycosidique et la fonction pseudo aldéhydrique (hydrogénation).

Dans le cas particulier des fonctions hydroxyles, les produits issus de modifications chimiques sont caractérisés par leur degré de substitution (DS) qui représente le nombre moyen de fonctions substituées (0 -< DS -< 3) par unité glucosidique.

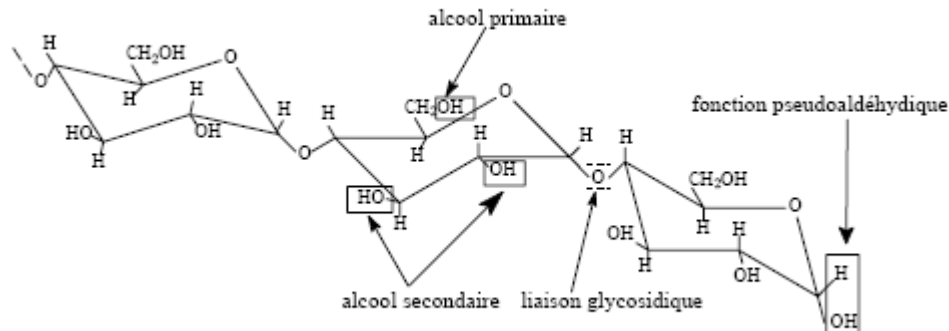


Figure II.11 : Principaux groupements intervenant dans la modification d'amidon et de ses dérivés [34].

Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base d'une molécule d'amidon. Les amidons modifiés sont des substances obtenues au moyen d'un ou plusieurs traitements chimiques d'amidon alimentaire. Ils peuvent avoir été soumis à un traitement physique ou enzymatique, et peuvent être blanchis ou fluidifiés par traitement acide ou alcalin.

II.6.2 Action de la chaleur et traitement acide

L'action conjuguée de l'acidité et de la température ($>100^\circ\text{C}$) permet une hydrolyse efficace. Les coupures des chaînes d'amidon se font au hasard, d'où une action liquéfiant entraînant une diminution brutale de la viscosité. Ces deux technologies permettent aux amidons d'être solubles dans l'eau froide, et d'obtenir des préparations dont l'épaississement reste modéré [35].

II.6.3. Traitement enzymatique

Il permet une plus large diversité dans la composition glucidique. L'amidon est Hydrolysé par différentes espèces d'amylase (figure 4) :

- L'alpha amylase : elle coupe les liaisons 1-4 des amyloses, au hasard, c'est une

Enzyme liquéfiante.

- La béta amylose : elle libère surtout du maltose par rupture des liaisons 1-4 :

Hydrolyse saccharifiante, son action est stoppée au niveau des ramifications (1-6)

De l'amylopectine.

- L'amylo 1-4 glucuronidase : utilisé dans la fabrication du dextrose [35] : elle libère du glucose (dextrose) par rupture des liaisons (1-4).

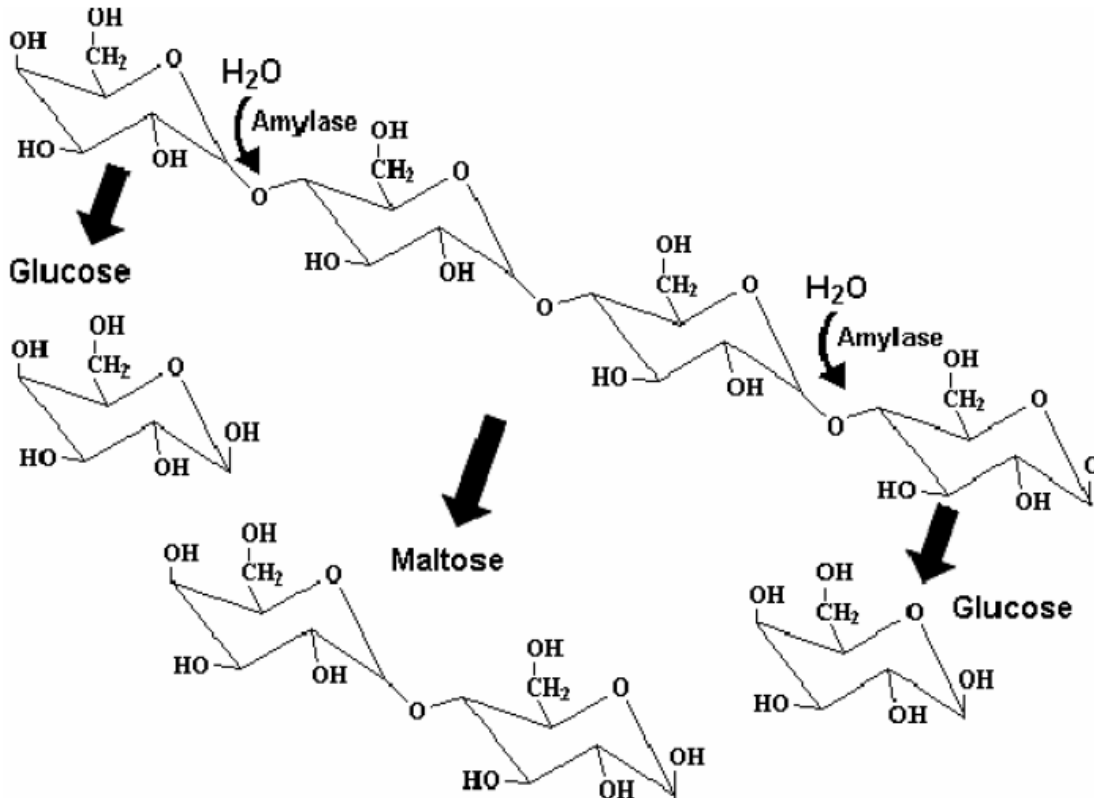


Figure II.12 : Digestion de l'amidon par l'amylose

Nous pouvons classer les grains d'amidon en trois classes selon leur sensibilité aux attaques enzymatiques :

- ceux qui sont facilement attaqués (manioc),
- ceux qui résistent (maïs riche en amylose, pomme de terre)
- ceux dont la sensibilité est intermédiaire (maïs, orge et tapioca).

Les différences sont dues à la plus ou moins grande compaction des chaînes de l'amidon, qui détermine la capacité de diffusion des enzymes à l'intérieur du grain d'amidon. Cela est en accord avec le fait que l'amidon solubilisé est toujours plus sensible aux enzymes que l'amidon natif. En effet, lorsque l'amidon est solubilisé, les molécules d'amylose et d'amylopectine sont

dispersées dans le solvant et donc accessibles aux enzymes. En revanche, dans l'amidon natif, ces molécules sont "organisées", compactes et donc difficilement accessibles aux enzymes [36].

II.6.4 Traitements chimiques

Les amidons natifs supportent mal les températures élevées, les cuissons prolongées, L'appertisation. Ils peuvent aussi à la longue, dans un milieu légèrement acide, perdre leur pouvoir de liaison. De plus, le phénomène de rétrogradation, traduisant l'expulsion d'une molécule d'eau, est d'autant plus rapide que la température est basse ; ce qui rend ces amidons peu aptes à la fabrication des produits surgelés [36].

Afin de palier à ces inconvénients, on utilise les « amidons modifiés » qui peuvent se présenter : [37].

- sous la forme réticulée, par des ponts créés entre les molécules afin de renforcer les ponts hydrogènes déjà présents.

Ils sont très adaptés :

- aux aliments qui subissent des cuissons à température élevée car les liaisons chimiques sont plus stables que les liaisons hydrogènes,
- aux aliments qui subissent des forces de cisaillement car la réticulation diminue leur fragilité
- et aux aliments acides dans lesquels les amidons natifs ont une forte tendance à s'hydrolyser.

sous la forme réticulée, par des ponts créés entre les molécules afin de renforcer les ponts

- sous la forme stabilisée, par réaction des groupes hydroxyles de l'amidon avec des agents mono fonctionnels pour introduire des groupes de substitution.
- Le but de ce traitement est de stabiliser l'amylose contre la rétrogradation et d'éviter l'association intermoléculaire des fractions d'amylopectine.
- Il s'agit d'amidons tels que l'acétate d'amidon, les mono phosphates, les éthers d'hydroxypropyle.
- Ils se trouvent dans les aliments subissant un long stockage à basse température car le greffage d'hydroxyle augmente les phénomènes de répulsion entre les chaînes et minimise le phénomène de rétrogradation décrit précédemment.

- sous la forme oxydée, comme les amidons blanchis. Ils sont traités avec de faible quantité d'agent oxydant. Ce traitement est directement dirigé vers le blanchiment des impuretés colorées associées à l'amidon. Il consiste en l'ajout d'hypochlorite de

Sodium. Ces amidons offrent une large variété de fluidité : plus le taux

- D'hypochlorite augmente, plus la fluidité augmente. Sous la forme spécifique, portant des charges ou non. Ces amidons sont fabriqués pour des usages bien précis, les plus importants sont : les amidons anioniques, cationiques, bipolaires et fluidifiés.
- Les deux premiers concernent le secteur de la papeterie ; en revanche, les deux derniers interviennent dans l'industrie agroalimentaire.
- Le bipolaire permet de jouer un rôle stabilisant d'émulsion, en diminuant dans les produits alimentaires le relargage des matières grasses. Les fluidifiés sont recherchés pour la fabrication de confiseries gélifiées.

Les traitements cités précédemment sont les plus utilisés, cependant, il existe d'autres techniques moins connues telles que la technique par irradiation.

II.6.5. Traitements par irradiation

Cette technique très récente [36] permet la production d'amidons modifiés, par traitement aux rayons gamma. L'utilisation de cette méthode est couplée à l'action de peroxydes inorganiques. Ces deux éléments sont indissociables, l'absence d'un de ces deux éléments diminue la viscosité mais ne la stabilise pas. Par exemple, la combinaison d'ammonium et de rayons gamma a montré que la viscosité diminuait et était stabilisé.

Les amidons modifiés chimiquement conservent leur nature macromoléculaire quelle que soit la nature de la modification chimique, tout en présentant une large gamme de propriétés physico-chimiques. Les différentes modifications que peut subir l'amidon sont : l'oxydation, la carboxyméthylation, la succinylation, l'acétylation, la phtalation, la cationisation, réticulation, éthérification et l'estérification. C'est cette dernière transformation que nous avons étudiée dans le cadre de ce travail.

➤ Oxydation :

Les amidons oxydés principalement utilisés en papeterie et en cartonnerie (80 à 85%) comme agent de couchage (fixation des chaînes flottantes de cellulose, augmentation de la résistance de surface, diminution de la porosité...) et pour améliorer l'imprimabilité des papiers [36].

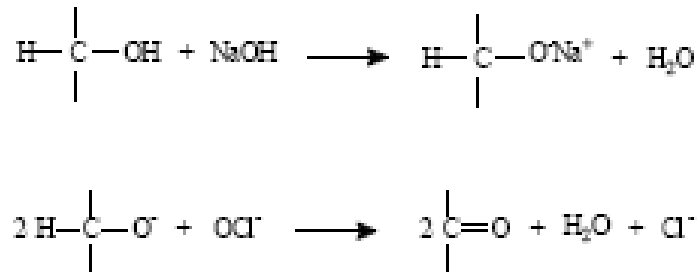


Figure II.13: Oxydation des fonctions de l'amidon en présence d'hypochlorite de sodium en milieu alcali [36].

➤ Réticulation

Le processus de réticulation se produit lors de la formation de liaisons entre deux molécules d'amidon et il conduit à une augmentation du degré de polymérisation des molécules. La structure du granule est renforcée pour qu'il soit plus résistant au gonflement et à la rupture, celle-ci étant provoquée par des températures et un cisaillement élevés. Selon la nature de l'agent réticulant, cela conduit à des dérivés chloro-époxydés (épichlorhydrine), phosphatés (phosphore oxytrichlorure, trimétaphosphate de sodium), à des dérivés aldéhydiques (formol) ou dianhydrides d'acide (anhydride acétique, adipique...).

Ces amidons sont obtenus dans des conditions de faibles températures (40 à 50°C) et à des pH variables, selon le réactif polyfonctionnel utilisé (acide pour les dérivés aldéhydiques et basique pour les autres). Les degrés de réticulation obtenus sont en général très faibles (0,5 %) mais sont toutefois suffisants pour modifier radicalement les propriétés des amidons (Buléon et al. 1990). Ces amidons modifiés sont employés au niveau de la fabrication des produits conditionnés sous forme de boîtes stérilisables,

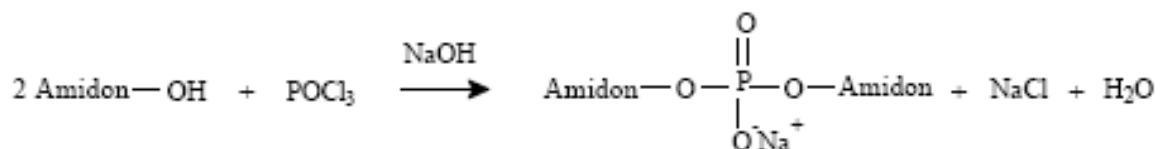
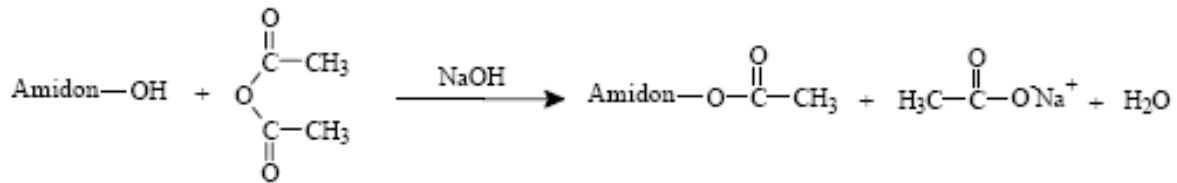


Figure II.14 : Réticulation de l'amidon en présence de phosphore oxytrichlorure, au milieu alcalin [38].

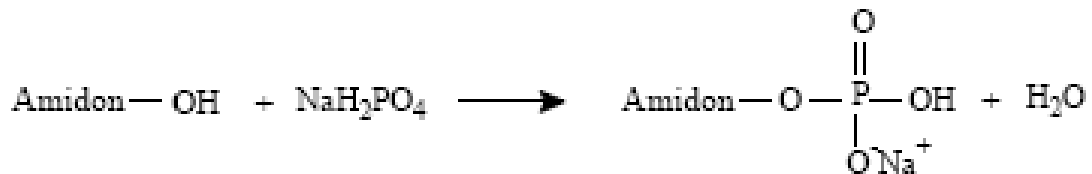
➤ Estérification

Les esters d'amidon obtenue avec l'anhydride acétique, ils donne des amidon s acétylés (Figure II.15).



FigureII.15: Acétylation de l'amidon par L'anhydride acétique en milieu alcalin [39].

Une autre classe d'esters d'amidon est constituée par des phosphates d'amidon (figureII.16) obtenues par la condensation de l'amidon avec des dihydrogénophosphate de sodium ou les acides tri- ou tétraphosphorique. Ces derniers utilisés comme agent de surface en papeterie, dans les colles et adhésifs ainsi qu'au niveau des produits alimentaires.



FigureII.16 : Estérification de l'amidon par le dihydrogénophosphate de sodium [40].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Guiibot , C Mercier , Gerald O.Aspinall editeur Academic Press inc.,Orlando(1985),3.
- [2] Jung-Ahan , Seung-Taik Lim , Carbohydrate polymers ,55(2004)193-199.
- [3]W. Banks, C. T Greenwood , Univ. Press, Edinburg (1975).
- [4] R .Whistler, J. Bemilier , Paschall E. Starch: Chemistry and Technology, 2nd ed., Academic Press, New York, (1984), 146-187.
- [5] D. Henri,CuP , Jean-Louis,Malwiak , Marie-Irène et al. Amidon Alimentation et nutrition humaine. PARIS: ESF editeur (1992), 127.
- [6] D. French, Academic Press inc., New York (1984).
- [7] D.R Lineback : Food Carbohydrates ,Westport (1982).
- [8] H. Zobel , Carbohydrate polymers ,(1998),40 ,1-7.
- [9] WU, H.H.C , Sarko, A: The double-helical molecular structure of cristalline B- amylose . Carbohydrates(1978) , 61, 7-25
- [10] G. Rappenecker et P. Zugenmaier , Carbohydrates,(1981),189,11-19.
- [11] V. Lenaerts , Y. Dumoulin , and Mateescu, M.A.: Cross-linked amylose tablets for linear slow- release of theophylline, (1991) 15, 39-46.
- [12] V. Lenaerts, Y . Dumoulin , L Cartllier, and M.A. Matescu ,(1992), 19 , 30-315.
- [13] WU, H.H.C , A .Sarko : The double-helical molecular structure of cristalline B- amylose . Carbohydrates (1978) , 61, 7-25.
- [14]WU, H.H. C, A. Sarko : The double –helical structure of cristaline A-amylose Carbohydrates,(1978), 61, 27-41.
- [15] L. Blanshard , eds,Chichester, New York(1987).
- [16] A. Sarko , , P . Zugenmaier : Crystal of amylose and ist derivatives Fiber diffraction methods. A.D.french , K.C.Gardner eds, ACS Symposium Series, (1980), 141,459-482.
- [17] A. Imberty, H. Chanzy, S. Buleon et V. Tran: The double helical nature of the cristalline part of A-Starch. J Mol Biol, (1988), 201,365-378.
- [18] A.Imberty, S. Perez: Revisit of the three dimensional structure of B-type starch Biopolymers, (1988), 1205-1221.
- [19] N. Cheetham, and T. Leping: Variation in crystalline type with amylase content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. Carbohydr Polm, (1998), 36, 277-284.

- [20] K. Joupilla , J. Kansikas, and Y. Roos : factor affecting crystallization and crystallization kinetic in amorphous corn starch carbohydrate polym.,(1998), 36,143-146.
- [21] P. Collona , A. Buleon , M. Lemaguer et C. Mercier, carbohydrate Polym., (1982), 2, 43-59.
- [22] D. Brant, ACS Symp Ser, (1981), 150.
- [23] A. Buleon , F. Duprat , F. P. Booy , H. Chanzy , carbohydrate Polym., (1984), 4,161-173.
- [24] R. C. Jordan, D. A. Brant, carbohydrate Polym., (1980), 13,491.
- [25] J. F. Foster, edition. R.L. Whistler, J.N. Bemiller and E.F. Paschal eds., Academic Press inc., New York (1984).
- [26] E. L. Powell, editeur, Academic Press inc., New York (1978).
- [27] J. M. V. Blanchard, eds, Londres (1979).
- [28] W. H. Leach, edition. R.L. Whistler, J.N. Bemiller and E.F. Paschall eds, Academic Press inc., NEW YORK (1984).
- [29] L. Hongsheng , Carbohydrate Polymers (2007) , 69,756- 762 .
- [30] A. Radley , Applied Science Publishers, Londres (1976).
- [31] P.C. Trubiano , carbohydrate Polym., (1983), 4,369-308.
- [32] M. W. Rutenberg et D. Solanek , edition. R.L. Whistler, J.N. Bemiller and E.F. Paschall eds., Academic Press inc., NEW YORK (1984).
- [33] O.B. Wurzburg , Ed. Stephan A.M., Dekker, New York, (1995), 67-97.
- [34] J.L. Multon, carbohydrate Polym (1992), 286-287.
- [35] B. Eleveque, A. Haye, A. Belarbi: L'amidon et ses dérivés, applications industrielles.
- [36] R. Shogren : Preparation, thermal properties ,and extrusion of high amylose starch acetate . Carbohydr Polym (1996), 29,57-62.
- [37] A. Buleon , P. Collona , V. Leluop : Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. Actualités des industries alimentaires et agro-alimentaires, (1990), 107, 515-532.
- [38] A. De graaf Broekroelofs , Janssen L.P.B.M. The Acetylation of Starch by reaction Extrusion starch, (1998), 50, 198-205.
- [39] V. D. Miladinov , M.A. Hanna : Starch Esterification by reactive Extrusion in Food Product, industrial Crops and product Elsevier, (2000), 11, 51-57.
- [40] N.W. H. Cheetham , T. Leping, Carbohydr Polym, (1998), 36, 277-284.