



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire d'application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organique

Mémoire de Master en Chimie

Option: Chimie Macromoléculaire

Présentée par

M^{elle} BEDREDDINE Moufida

Hydroxyéthylamidon, synthèse, propriétés et applications

Soutenu à Tlemcen le 01 juillet 2013 devant le jury composé de:

Mme. CHOUKCHOU-BRAHAM E.	Présidente	Maitre de Conférences A	UNIV. Tlemcen
Mr. BENABADJI I. K.	Examineur	Maitre de Conférences B	UNIV. Tlemcen
Mr. TENNOUGA L.	Examineur	Maitre de Conférences A	E.P.S.T. Tlemcen
Mr. MANSRI A.	Encadreur	Professeur	UNIV. Tlemcen

Remerciements

Tout d'abord je remercie le Dieu le tout puissant de la bonne santé, la volonté et la patience qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) d'Université Abou Baker – Belkaid de Tlemcen sous la direction de Monsieur le Professeur Ali MANSRI.

Je tiens à remercier chaleureusement, tous les enseignants de l'année théorique qui ont contribué à ma formation dans le domaine des polymères et à de mes travaux :

Mr. A.MANSRI, Mme. E.CHOUKCHOU-BRAHAM, Mr. I.BENABADJI, Mr. L.TENNOUGA et Mr. K. MEDJAHED.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mr. A. MANSRI de m'avoir fait bénéficier de ses compétences, ses qualités humaines et de sa disponibilité non seulement pour la réalisation de ce mémoire mais aussi durant tout le parcours de ma formation.

Mes vifs et sincères remerciements s'adressent à Mme E. CHOUKCHOU-BRAHAM pour m'avoir fait l'honneur de consacrer son temps précieux à la lecture de ce manuscrit, et pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes respectueuses reconnaissances vont également à Mr. BENABADJI I. et Mr. TENNOUGA d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de participer au jury.

J'exprime ma gratitude à toutes les personnes rencontrées lors des recherches que j'ai effectuées et qui ont accepté de répondre à mes interrogations avec gentillesse : Mr B. Bouras, Mme S. Belkaid, Melle Z. Djamaa, Melle S. Belmiloud pour leurs encouragements.

Je remercie tous mes amis du laboratoire : H. Mahroug, D. Heddi, C. Zénasni, N. Benzamra, A. Gadiri, H. Ayad, T. Houcine, A. Benali, A. Hadj Mohammed, R. Bentrar qui m'ont assuré le bon moral et pour les échanges d'informations sans oublier les fous rires et les discussions de gaieté pendant les travaux expérimentaux.

✿ *Je dédie cette thèse à ...* ✍

A ma très chère mère

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon très cher Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mon très cher frère Zakaria

Mon cher frère qui m'est le père et la mère, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mes très chère soeur Asma, son mari et leurs filles; Hafsa, son mari et leur fils

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Malgré la distance, vous êtes toujours dans mon cœur. Je vous remercie pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A ma très chère sœur khawla

Ma chère petite sœur présente dans tous mes moments d'examens par son soutien moral et ses belles surprises sucrées. Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

A mes très chères amies

Pour finir j'adresse mes remerciements à mes très chers amis qui sont devenus des soeurs pour moi : Saida, Hanane, Djawhar , Amina, Ibtissem et Malika et autres, pour leurs conseils et leurs soutiens sans faille.

✿ Moufida...

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	4

CHAPITRE I : RAPPEL SUR L'AMIDON

I.	LES POLYSACCHARIDES	6
II.	AMIDON NATIF	
	II.1. Définition	6
	II.2. Composition chimique de l'amidon natif	7
	II.3. Structure des granules d'amidon	11
	II.4. Propriétés de l'amidon	14
	II.5. Utilisations de l'amidon	18
III.	AMIDON MODIFIE	19
	III.1. Action de la chaleur et traitement acide	21
	III.2. Traitement enzymatique	21
	III.3. Traitement chimique	22
	III.4. Traitement par irradiation	23
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	27

CHAPITRE II : ETHERIFICATION DE L'AMIDON

I.	HYDROXYETHYLAMIDON	32
	I.1. Définition	32
	I.2. Synthèse	33
	I.3. Propriétés physico-chimiques des hydroxyéthylamidons	33
	I.4. Nomenclature des hydroxyéthylamidons	36
	I.5. Pharmacologie des hydroxyéthylamidons	36
	I.6. Utilisation des hydroxyéthylamidons	36

II.	HYDROXYPROPYLAMIDON	37
	II.1. Définition	38
	II.2. Synthèse	38
	II.3. Propriétés d'hydroxypropylamidon	38
	II.4. Utilisations des hydroxypropylamidons	39
III.	AMIDONS ET OGM	40
IV.	CONCLUSION	40
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	41

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

I.	PRODUITS ET SOLVANTS UTILISES	43
	I.1. Les produits	43
	I.2. Les solvants	47
II.	SYNTHESE DE L'HYDROXYETHYLAMIDON HES	
	II.1. Mode opératoire	48
	II.2. Résultats obtenus	49
	II.3. Etude des paramètres d'hydroxyéthylation de l'amidon	51
III.	SYNTHESE DE L'HDROXYPROPYLAMIDON HPS	
	III.1. Mode opératoire	54
	III.3. Tests de sédimentation	55
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	60
	CONCLUSION GENERALE	61

Introduction Générale

Les matériaux biodégradables sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse [1].

Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables : la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables [2].

Au début des années soixante-dix, l'industrie mondiale a connu un premier choc pétrolier, ce qui a conduit aux premières recherches sur l'élaboration de matériaux plastiques incluant des matières premières renouvelables d'origine naturelle. Passées au second plan avec la baisse des cours du pétrole, ces recherches connaissent un regain d'intérêt à la fin des années quatre-vingt, avec comme motivation supplémentaire la préservation de l'environnement, ces matériaux présentent, en effet, l'avantage d'être biodégradables. En mélange ou non avec d'autres substrats naturels, la matière première d'origine végétale la plus

Introduction Générale

couramment utilisée est l'amidon. Celui-ci présente l'avantage d'être renouvelable, biodégradable et disponible en quantité illimitée. De plus, ce biopolymère peut être mis en forme par plusieurs procédés de transformation des matières plastiques (extrusion, injection, thermoformage...). L'élaboration de substances biodégradables requiert une bonne connaissance de la structure de l'amidon thermoplastique afin de pouvoir prévoir son comportement au cours du procédé ainsi que ses propriétés d'usage [3].

Ces dernières années, la fabrication de plastiques à partir de ressources renouvelables s'est avérée être un nouvel enjeu économique. Celui-ci est lié à la prise de conscience de l'impact des matériaux plastiques qui connaissent un réel essor mais dont le caractère polluant du à un mauvais recyclage présente un risque pour notre planète.

La chimie des polymères est née de la connaissance des biopolymères : la cellulose, l'amidon...etc.

L'amidon appartient à la famille des polysaccharides qui est une des familles de biopolymère. Les biopolymères sont donc des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés.

Selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées : les polysaccharides (amidon, cellulose, chitosane...); les protéines (collagène, gélatine, caséine...) et la lignine [4].

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 [5].

Introduction Générale

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 $(x - 1)$

Le présent mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre est consacré à un rappel sur l'amidon.

Nous réservons le deuxième chapitre à la présentation bibliographique afférent à notre étude.

Dans le troisième chapitre sont exposées les différentes matières premières, les méthodes expérimentales utilisées au cours de ce travail et la discussion des résultats de la modification de l'amidon.

Une conclusion générale est donnée à la fin de ce mémoire.

Références bibliographiques

- [1] Des bioproduits pour les collectivités. Edition connaître et agir. ADEME. (2005).
- [2] Bilan environnemental des filières végétales pour la chimie, les matériaux et l'énergie. Etat des connaissances : Analyse de Cycle de Vie (ACV). (2004).
- [3] Travaux non publiés.
- [4] S.Ponsart, J. Coudane et M. Vert M., Bio-macromolécules, 1, p.275. (2000).
- [5] CHANDRA (R.) et RUSTGI (R.). Biodegradable Polymers. Prog. Polym. Sci., 23, 1273-1335, (1998).

Chapitre I

Rappel sur l'amidon

Introduction

Les matériaux bio-sourcés, c'est-à-dire issus de ressources renouvelables, suscitent un intérêt grandissant. Ce phénomène s'est accéléré par la sensibilisation grandissante des citoyens et des pouvoirs publics, qui mettent en place des politiques de développement durable ayant pour objectif la limitation de l'impact de l'activité humaine sur l'environnement. Dans ce contexte, les biopolymères issus de ressources renouvelables apparaissent comme une alternative pleine de promesses aux polymères synthétiques classiques issus de la pétrochimie. Cette tendance s'inscrit dans l'histoire. Celle qui a mené au développement de nouvelles matrices bio-sourcées, telles que l'acide polylactique (PLA), les polyhydroxyalcanoates (PHA)... ou à la valorisation non alimentaire d'agro-polymères, tels que les protéines ou les polysaccharides directement extraits des plantes, à des fins d'élaboration de matériaux. Cependant, même si l'intérêt de ces matériaux bio-sourcés n'est plus à prouver, leur développement est aujourd'hui limité par certaines faiblesses intrinsèques e.g., forte sensibilité à l'eau et propriétés mécaniques limitées. Jusqu'à présent, ces faiblesses étaient principalement résolues par modification chimique et par formulation au travers de l'élaboration de mélanges amidon/biopolyester ou par incorporation de charges, telles que des microfibrilles de cellulose [1].

Parce que les polysaccharides, notamment la cellulose et l'amidon, constituent une matière première abondante et peu coûteuse, la présence de ces biopolymères est largement répandue dans un grand nombre d'applications industrielles tant agro-alimentaires que pharmaceutiques. Si les utilisations de ces matériaux à l'état natif sont variées, la possibilité de produire des dérivés, a multiplié les possibilités. Ces modifications sont opérées dans le but d'obtenir de nouvelles propriétés ou d'améliorer les propriétés initiales de ces polysaccharides.

Les amidons et les celluloses peuvent être soumis à trois grands de types de modifications, (physique, chimique, enzymatique) ou bien à une combinaison de celles-ci et contrairement aux systèmes onéreux à base de polymères synthétiques, ces composés semi-synthétiques présentent l'avantage d'être un matériau de base d'obtention aisée.

Ces dérivés sont depuis longtemps utilisés dans l'industrie pharmaceutique. Leur biocompatibilité et leur biodégradabilité ont notamment favorisé leur usage comme excipients dans la formulation de nombreuses formes.

L'amidon est après la cellulose, la principale substance glucidique synthétisée par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. Il constitue une source énergétique

indispensable à l'alimentation des êtres vivants. Les sources d'amidon les plus importantes sont représentées par les céréales, les tubercules et les légumineuses. Certains fruits peuvent également être riches en amidon.

L'étude de l'amidon peut être envisagée en le considérant soit comme une entité physique caractérisée par une diversité de forme et de taille [2], soit comme une entité chimique composée principalement de polymères de glucose, ayant une structure cristalline typique [3] et présentant des comportements particuliers en fonction des conditions hydro-thermiques auxquelles ils ont été soumis et des interactions qu'ils peuvent établir avec d'autres constituants [4], soit encore comme entité de caractérisation des espèces en botanique.

I. Les polysaccharides

Les polysaccharides sont des substances de masse moléculaire très élevée, résultant de la condensation d'un grand nombre de sucres. Les plus communs correspondent à la condensation d'hexoses (particulièrement du glucose), et sont des hexonases, mais il existe des composés analogues provenant de la condensation des pentoses (xylose par exemple), qui sont des pentoses. Les polysaccharides les plus importants sont la cellulose, l'amidon et le glycogène.

II. Amidon natif

II.1. Définition

L'amidon est, après la cellulose, la principale substance glucidique synthétisée par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30 % à 70 %), les tubercules (60 % à 90 %) et les légumineuses (25 % à 50 %).

L'amidon constitue la principale source d'énergie pour la vie animale et 50 % de l'amidon produit industriellement sont destinés à l'alimentation humaine. C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est employé sous forme hydrolysé.

II.2. Composition chimique de l'amidon natif

Les granules d'amidon sont des particules blanches semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante.

L'amidon est un homopolymère de D-glucose. Les unités D-glucosyl (conformation chaise) sont liées majoritairement par des liaisons de type α (1,4) (95 – 96 %) et, dans une moindre mesure, par des liaisons de type α 1,6 (4 – 5 %).

L'amidon se présente sous forme de granules de 1 à 100 μm ; ils varient en taille et en forme selon leur origine botanique (tableau 1). Des composants mineurs (lipides, protéines, minéraux) sont présents en quantités variables en fonction de l'origine botanique et de la technologie d'extraction.

Tableau 1 : Caractéristiques principales des amidons [5].

Origine botanique	Forme	Diamètre (μm)	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Céréales				
Blé	lenticulaire, rond	2 à 38	24 à 26	76 à 74
Maïs	angulaire, polyédrique	5 à 25	24 à 28	76 à 72
Maïs cireux	angulaire, polyédrique	5 à 25	< 1	> 99
Amylomaïs	sphérique déformé	4 à 22	70	30
Riz	polyédrique	3 à 8	17	73
Légumineuses				
Pois	réniforme	5 à 10	35	65
Tubercules				
Pomme de terre	ellipsoïdale	15 à 100	23	77
Manioc	rond, tronqué	5 à 35	17	83

L'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différente : l'amylose, molécule linéaire, et l'amylopectine, molécule ramifiée.

II.2.1. Amylose

L'amylose (figure 1) représente 20 à 30 % de l'amidon suivant son origine botanique. Il s'agit d'une macromolécule de structure linéaire formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons α -(1-4). Toutefois, on note une faible quantité de liaisons α -(1-6) [6]. La distribution en masses moléculaires de l'amylose est bien décrite par une distribution logarithmique [7]. Sa masse molaire moyenne est de 10^5 à 10^6 g.mol⁻¹ et un degré de polymérisation par nombre (DPn) de 324-4920 avec environ 9 à 20 points de branchements équivalents à 3-11 chaînes par molécule. Du fait de son caractère essentiellement linéaire, lié à la présence quasi-exclusive de liaisons α -(1-4), l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées). En particulier, la complexation de l'iode est à la base de sa caractérisation analytique [8]. L'étude du comportement hydrodynamique de l'amylose en solution diluée montre que la molécule adopte une conformation en pelote statistique et ne présente pas de conformation hélicoïdale en milieu aqueux neutre [9].

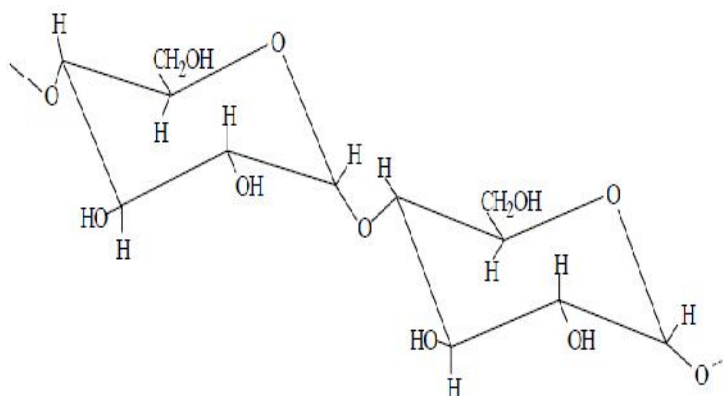


Figure I.1: structure chimique de l'amylose

II.2.2. Amylopectine

L'amylopectine (figure 2) constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon. Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire, comprise entre 10^7 et 10^8 g.mol⁻¹, dépend de l'origine botanique, de la variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse [6]. Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses principalement reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1-6) qui lui donnent sa structure ramifiée [10]. Cette structure peut être représentée par un ensemble de grappes de chaînes courtes (S) reliées entre elles par des chaînes plus longues (L) [11] (figure 3). Les chaînes

courtes de degré de polymérisation (DP) voisin de 15-20, forment les arborescences terminales. Les chaînes longues (DP 40-45) forment l'ossature de la molécule et une chaîne de DP supérieur à 60 porte l'unique extrémité réductrice de la chaîne. Les différences structurales dues à l'origine botanique portent essentiellement sur le rapport chaînes longues sur chaînes courtes : ce dernier est de l'ordre de 5 pour les amylopectines des tubercules, de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et de légumineuses [12].

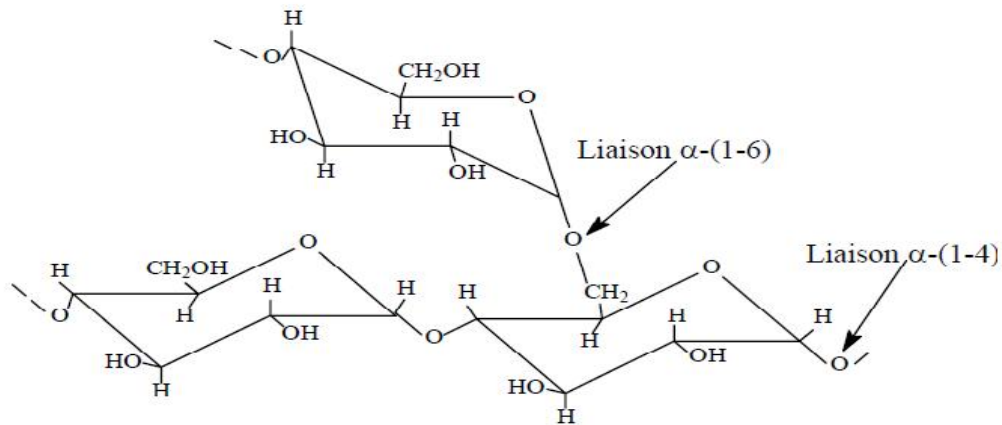


Figure I.2 : structure chimique de l'amylopectine

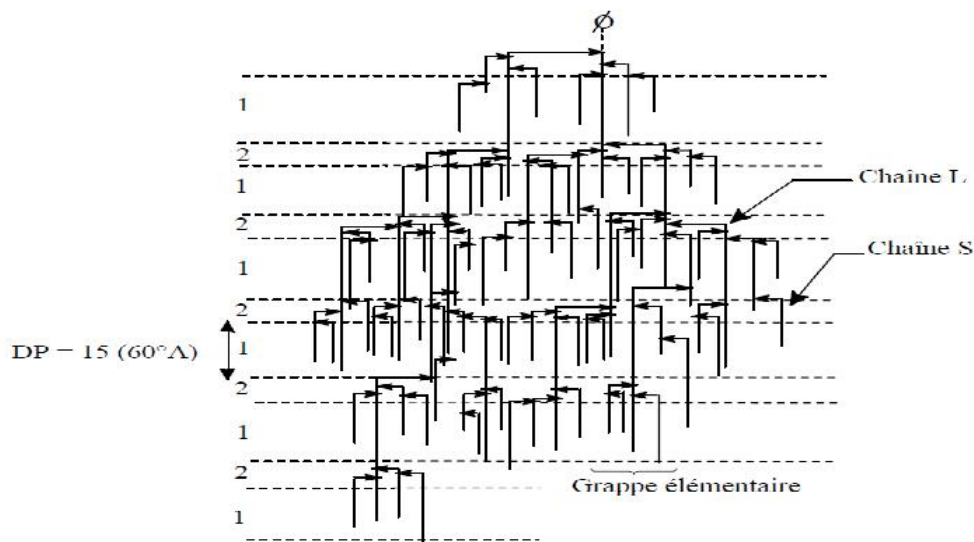


Figure I.3 : Chaîne ramifiée d'amylopectine.

Tableau 2 : Degré moyen de polymérisation (DP) des fractions amylose, amylopectine de différents amidons [13]

Type d'amidon	Amylose	Amylopectine
Riz	1100	13000
Maïs	990	7200
Pomme de terre	4920	9800
Blé	1180	-

II.2.3. Composants mineurs

Dans l'amidon granulaire purifié, les composants mineurs (protéines, lipides, minéraux) sont présents tant à la surface des granules qu'à l'intérieur. Leurs concentrations varient en fonction de l'origine botanique et des procédés d'extraction. Le tableau 3 donne les compositions moyennes non glucidiques des principaux amidons.

Tableau 3 : composition des différents amidons [5,14]

Amidon	Lipides (%)			Protéines (%)	Éléments minéraux (%)	Phosphores (%)
	totaux	Dont acides gras libres	Dont lysophospholipides			
Céréales						
Maïs standard	0,16 à 0,65	0,30 à ,53	0,16 à 0,35	0,35	0,10	0,02
Maïs cireux	0,23	0,03 à 0,04	0,12 à 0,75	0,25	0,10	0,01
Amylomaïs	1,11	0,38 à 0,67	0,26 à 0,61	0,5	0,20	0,03
Blé	1,12	0,03 à 0,05	0,86 à 1,36	0,25	0,30	0,06
Riz	1,04	0,22 à 0,50	0,41 à 0,86	0,44	0,30	0,03
Légumineuses						
Pois	0,19	-	-	0,18	0,5	0,04
Tubercules						
Pomme de terre	0,09	-	-	0,25	0,30	Jusque 0,1
Manioc	0,1	-	-	0,10	0,2	0,01

II.3. Structure des granules d'amidon

II.3.1. Organisation structurale des granules de l'amidon

Les granules d'amidon sont des entités semi-cristallines organisées sur une échelle à quatre niveaux : l'échelle moléculaire ($\sim \text{Å}$), l'échelle lamellaire ($\sim 90\text{Å}$), l'échelle dite de croissance radiale ($\sim 0,1 \mu\text{m}$) et l'échelle granulaire [15]. La structure granulaire est assurée par des liaisons glucosidiques qui forment les homopolymères (amylose et amylopectine) à la base de la formation des granules, ainsi que par des interactions de Van der Waals et des ponts hydrogène qui stabilisent l'organisation des polymères d'hydrates de carbone en doubles hélices (échelle moléculaire). L'empilement des doubles hélices en structures cristallines (échelle lamellaire) et la succession des phases amorphes et cristallines (échelle de croissance radiale) constituent le granule d'amidon [16; 17].

À l'état natif, le granule d'amidon comporte des zones cristallines et des zones amorphes disposées sous forme de structures lamellaires concentriques [18]. Les parties cristallines, dispersées dans une phase amorphe discontinue, sont constituées principalement de chaînes d'amylopectines organisées en doubles hélices, groupées densément (*clusters*), parallèles les unes aux autres (Figure 4), alors que l'amylose et les points de ramification des liaisons α -D-glycopyranoses (1-6) des amylopectines sont principalement localisés dans les parties amorphes du granule [17; 19].

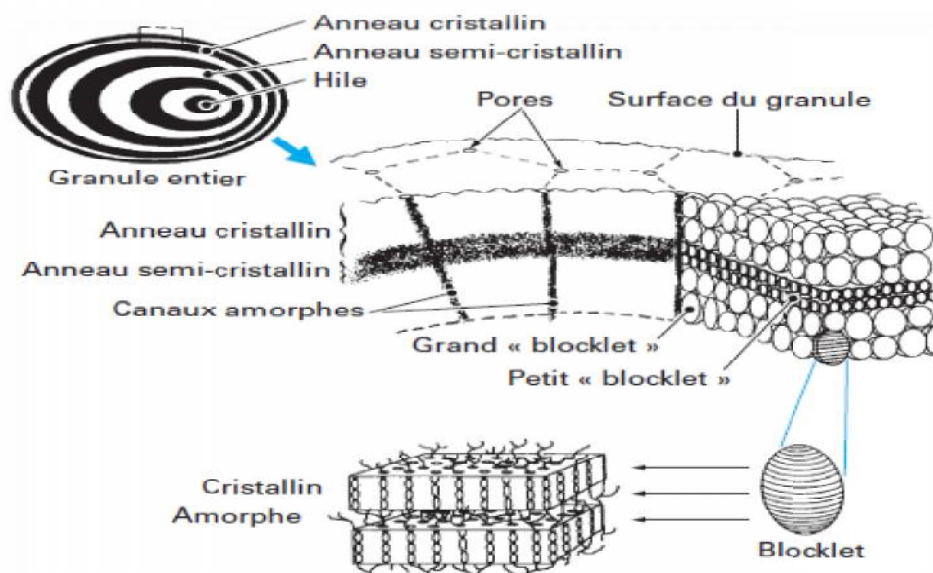


Figure I.4 : représentation schématique de la structure du granule de l'amidon,

II.3.2. Structure cristalline des granules d'amidon

En fonction de l'arrangement des monomères de glucose présents dans les doubles hélices d'amylopectines, du nombre de molécules d'eau emprisonnées dans la structure, du degré de ramification d'amylopectines et des interactions diverses entre les polymères présents, les phases cristallines des amidons présentent différentes formes cristallines [20]. Ces formes cristallines peuvent être identifiées à l'aide de diagramme de diffraction des rayons X.

L'amylose et l'amylopectine sont disposées au niveau d'entités granulaires semi-cristallines. Les cristaux ont un diamètre de 100-150 μm [18]. On distingue trois types de morphologie selon leur diagramme de diffraction aux rayons X :

- ❖ Morphologie A : caractéristique des amidons de céréales.
- ❖ Morphologie B : caractéristique des amidons de tubercules, de céréales riches en amylose (> 40 %) et des amidons rétrogradés.
- ❖ Morphologie C : intermédiaire entre les deux autres et caractéristique des amidons de légumineuses et de racines.

Le plus souvent, il est admis que la cristallinité des amidons est essentiellement due aux molécules d'amylopectine bien qu'aucune preuve n'existe pour en exclure l'amylose.

L'amylose et l'amylopectine ont un degré d'association plus ou moins important suivant l'amidon considéré. Zobel (1988) a comparé des amidons de maïs et de pomme de terre sur des critères de solubilité, de diffraction aux rayons X et d'attaque enzymatique. Il suggère que l'amylose et l'amylopectine sont localisées dans des zones bien différenciées des grains d'amidon de maïs, tandis que ces deux fractions sont plus intimement mélangées dans les grains d'amidon de pomme de terre. Il est difficile de décrire dans le détail l'organisation d'un grain d'amidon, même si des modèles tentent d'illustrer sa complexité (figure 5).

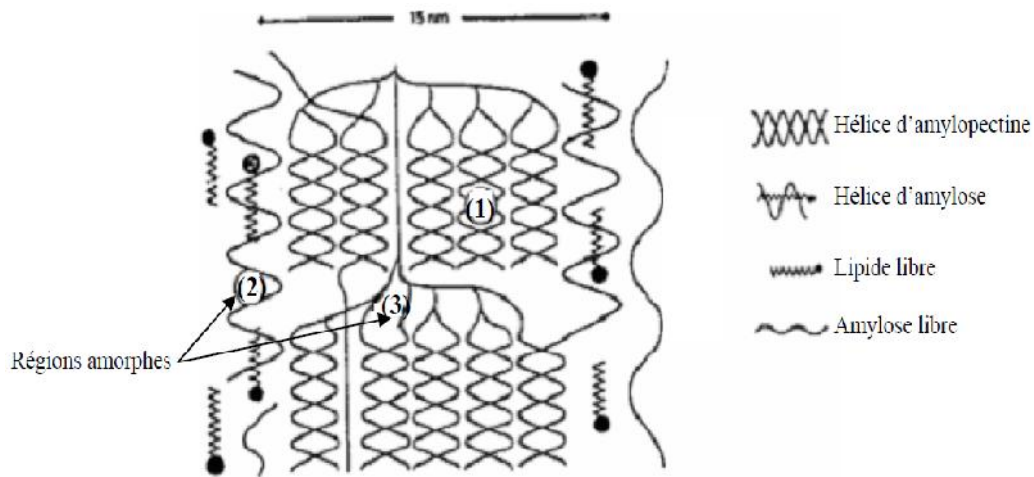


Figure I.5 : Modélisation de la structure du grain d'amidon montrant les positionnements possibles et les interactions entre les différents composants : (1) : microcristaux, (2) : fraction plus ou moins complexée avec les lipides, (3) : fraction interfaciale rigide.

II.3.3. Granulométrie, morphologie et hétérogénéité des granules d'amidon

À l'état natif, les granules de l'amidon de maïs présentent des diamètres qui s'échelonnent de 1 à 20 μm [21], avec un diamètre médian situé autour de 13 μm . Débarrassés des protéines adhérentes à leur surface et d'autres éléments de la matrice originelle, les granules de l'amidon de maïs présentent des formes polyédriques. Au microscope sous lumière polarisée, ils apparaissent comme des sphérocristaux qui s'illuminent en étant traversés par une croix noire (Figure 6).

La microscopie électronique a permis de montrer l'existence de micropores (Figure 7) à la surface des amidons de maïs [22 ; 23] et de mettre en évidence leur structure lamellaire. D'après Fannon et al. (1992), la présence de ces micropores serait responsable de l'amélioration de la susceptibilité des amidons à l'hydrolyse. Les propriétés physicochimiques et fonctionnelles des amidons de maïs dépendent des variétés d'où ils ont été extraits. Ces propriétés sont le reflet à l'échelle macroscopique d'une ou de plusieurs caractéristiques structurales des granules constituant la population des amidons de la variété.

Les caractéristiques des granules, pris individuellement, peuvent varier au sein d'une même population d'amidon en fonction de la taille de ceux-ci. Opérant une séparation des granules issus d'une même population d'amidon, en fonction de leur taille, Sahai et al. (1996) ont montré que les différentes fractions granulométriques obtenues présentent des degrés de cristallinité et des indices de solubilité différents. Ceci ne peut s'expliquer que par des différences dans l'architecture interne des granules, liées à leur taille. D'après Sahai et al.

(1994), les granules d'amidon de grande taille sont plus sensibles aux traitements thermiques et à l'hydrolyse enzymatique que les granules de petite taille.

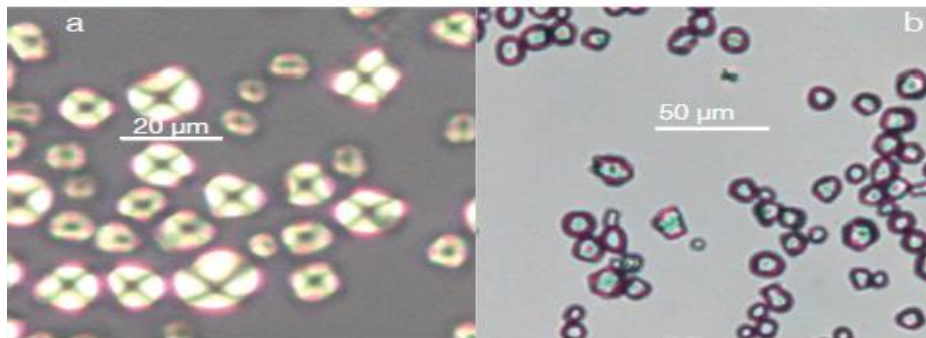


Figure I.6 : Granules de l'amidon de maïs observés au microscope optique sous lumière polarisée (a) et non polarisée (b)

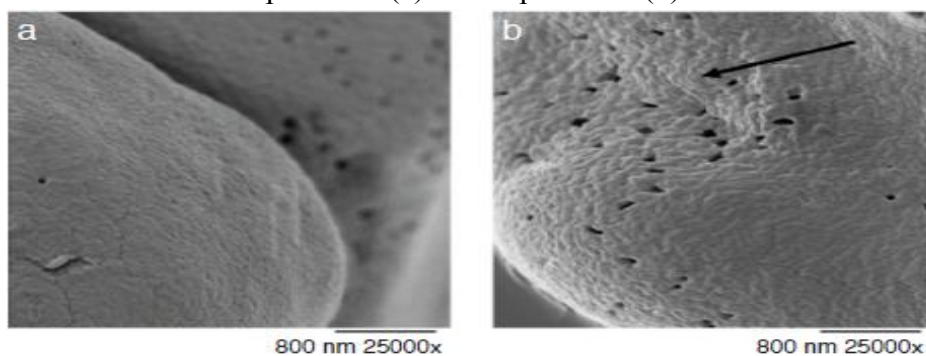


Figure I.7 : Surface des granules de l'amidon de maïs séché à 20 °C (a) et à 100 °C (b) observée en microscopie électronique

II.4. Propriétés de l'amidon

II.4.1. 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 [24].

II.4.2. 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 [24].

II.4.3. Propriétés hydrothermiques

A température ambiante, les grains d'amidon natifs sont insolubles dans l'eau. En présence d'un excès d'eau et à une température supérieure à 60°C, le grain d'amidon passe successivement par trois états (Figure 8) : gonflement, gélatinisation et solubilisation. Au cours du refroidissement, un gel physique se forme, c'est la rétrogradation.

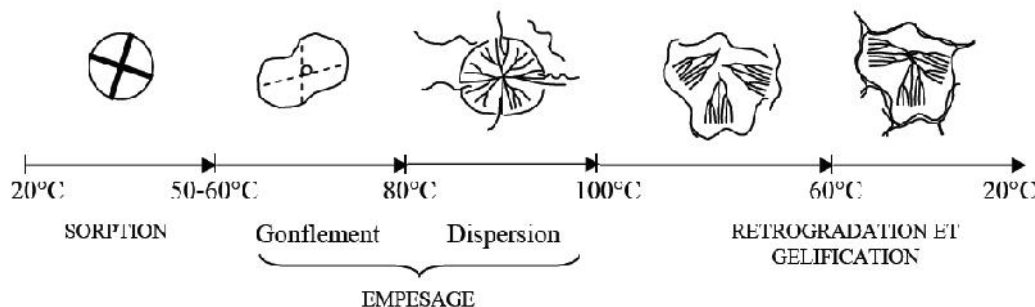


Figure I.8: Différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température.

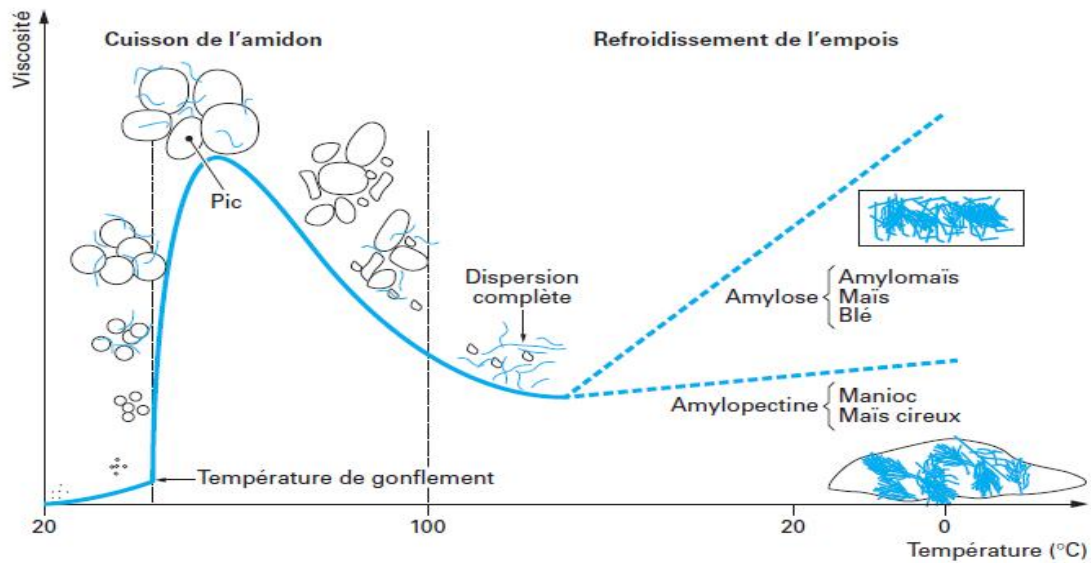


Figure I.9: Comportement général des amidons à la cuisson et au refroidissement

❖ Gélatinisation

La gélatinisation ou encore l'empesage est l'une des premières étapes communes à de nombreuses applications industrielles de l'amidon. La gélatinisation correspond à un gonflement irréversible et une solubilisation partielle du grain d'amidon en excès d'eau et à des températures supérieures à 60°C. Lors du chauffage, les grains absorbent de l'eau dans les zones amorphes du grain provoquant un gonflement irréversible de ces zones. Ce gonflement conduit à la rupture des liaisons hydrogène dans les zones cristallines du grain et donc à la déstructuration du grain. Au fur et à mesure de la rupture des liaisons hydrogène, les constituants de faible masse moléculaire (amylose, matériel intermédiaire) diffusent hors du grain. Après traitement, l'empois d'amidon est constitué de fantômes de grains et des macromolécules solubilisées. Pendant la gélatinisation, il n'y a quasiment pas de dégradation ou de dépolymérisation des chaînes polymères du fait de la faible agitation.

❖ La rétrogradation

La rétrogradation est le terme utilisé pour désigner les réorganisations structurales (ou recristallisation) qui s'opèrent lors du refroidissement d'une dispersion d'amidon déstructuré lorsque la température de travail est supérieure à la température de transition vitreuse (T_g).

Ces structures sont instables à température ambiante et leur stabilisation nécessite une diminution brutale de la température à une valeur inférieure à T_g , ou une diminution de la teneur en eau, qui aura pour conséquence d'augmenter la T_g . Lorsque la concentration en

polymère est suffisante ($C \sim 1,5\%$ pour l'amylose et $C \sim 10\%$ pour l'amylopectine), un gel blanc opaque ayant un comportement viscoélastique est formé : c'est la gélification.

La formation d'un gel d'amidon s'effectue en deux étapes [25]. On observe tout d'abord une séparation de phase de type polymère-polymère et polymère-eau qui a lieu à des températures inférieures à 90°C . Elle résulte d'une part de l'incompatibilité de l'amylose et de l'amylopectine en solutions très concentrées ($C \geq 3\%$), et d'autre part d'une interaction défavorable du polymère avec l'eau. La deuxième étape consiste en une réorganisation de portions de chaînes linéaires (amylose) ou de grappes de chaînes (amylopectine). Il s'agit de la recristallisation ou rétrogradation proprement dite. Cette réorganisation se caractérise en premier lieu par une transition du type pelote statistique \rightarrow double hélice au niveau des segments de chaînes polymères en second lieu par une cristallisation par empilement de chaînes [26].

Les gels sont donc formés de deux phases composées de plus de 70 % du même polymère. Ils peuvent être assimilés à des matériaux composites avec un gel d'amylose comme matrice et les grains gonflés comme charge de renfort. La composition de chacune des deux phases dépend principalement du degré de gélatinisation et du rapport amylose/amylopectine du grain d'amidon [26 ; 27]. La fusion de l'amylose recristallisée a lieu vers 120°C , tandis que les cristaux rétrogradés de l'amylopectine fondent à plus basse température (45°C) [28]. La gélification de l'amylose est plus rapide que celle de l'amylopectine mais requiert des concentrations plus élevées. Le mécanisme de gélification serait dominé par l'amylose, même si ce n'est pas le constituant majoritaire [29]. La cristallisation à long terme des molécules d'amylopectine serait due aux chaînes de DP15 [30].

II.4.4 Solvants de l'amidon

Une analyse des résultats de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de système de solvant de l'amidon :

- ❖ Les solvants aqueux ; ce sont des solutions aqueuses très concentrées d'acides (sulfurique, nitrique...), et de bases (potasse...). Cependant, pour la plus part, ces solvant provoquent une importante dégradation de l'amidon. De plus, la présence d'eau limite l'éventail de modifications chimiques applicables à tels système.
- ❖ Les systèmes de solvant utilisant le DMSO
- ❖ Le système de solvants contenant un halogénure de lithium (le plus souvent, il s'agit de chlorure de lithium mais le bromure de lithium est aussi utilisé en présence de N,N-

diméthylacétamide DMA. Le chlorure de lithium peut être associé à différents solvants (DMSO)

II.5. Utilisations de l'amidon

Les propriétés des amidons sont également très larges, donc les applications nombreuses. L'industrie alimentaire principalement, mais aussi les industries papetières, textiles, cosmétiques et pharmaceutiques notamment, sont autant d'importantes consommatrices de ce biopolymère qui constitue une matière première naturelle abondante et renouvelable.

II.5.1 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 [31,32]. 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.5.2. 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 [33]. 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) [32]. 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.5.3. 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 [31,32]. 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 pénètre 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 [32]. Une gamme beaucoup plus importante d'adhésifs à base d'amidon modifiés est fabriquées industriellement, depuis les gommages 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".

III. L'amidon modifié

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. Nous avons résumé sur la figure 10 les différentes possibilités de modification de l'amidon.

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 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 ($0 \leq DS \leq 3$) par unité glucosidique. La caractérisation de ces amidons modifiés chimiquement doit, de plus, être complétée par la position des fonctions hydroxyles substituées et la distribution en masse moléculaire des α -glucanes [35].

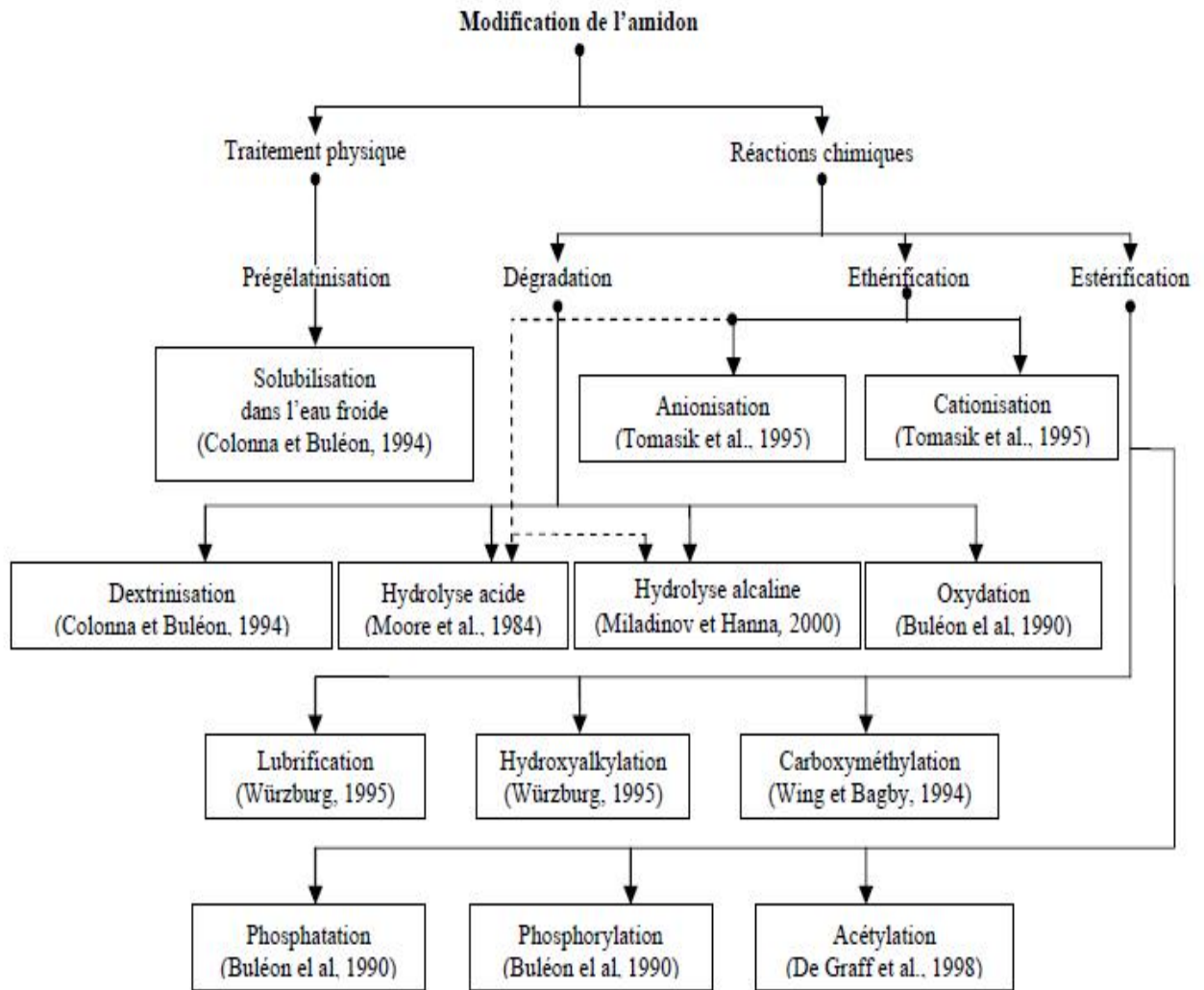


Figure I.10: Les différentes voies de modification de l'amidon.

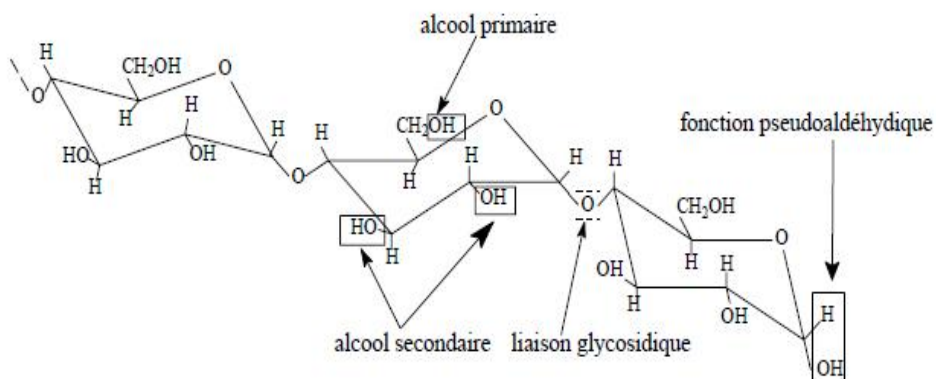


Figure I.11: Principaux groupements intervenant dans la modification de l'amidon et de ses dérivés.

III.1. 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

III.2. Traitement enzymatique

Il permet une plus large diversité dans la composition glucidique. L'amidon est hydrolysé par différentes espèces d'amylase (figure 12) :

- ❖ L'alpha amylase : elle coupe les liaisons 1-4 des amyloses, au hasard, c'est une enzyme liquéfiant.
- ❖ La bêta amylase : elle libère surtout du maltose par rupture des liaisons 1-4 : hydrolyse saccharifiant, son action est stoppée au niveau des ramifications (1-6) de l'amylopectine.
- ❖ L'amylo 1-4 glucuronidase : utilisé dans la fabrication du dextrose [36] : elle libère du glucose (dextrose) par rupture des liaisons (1-4)

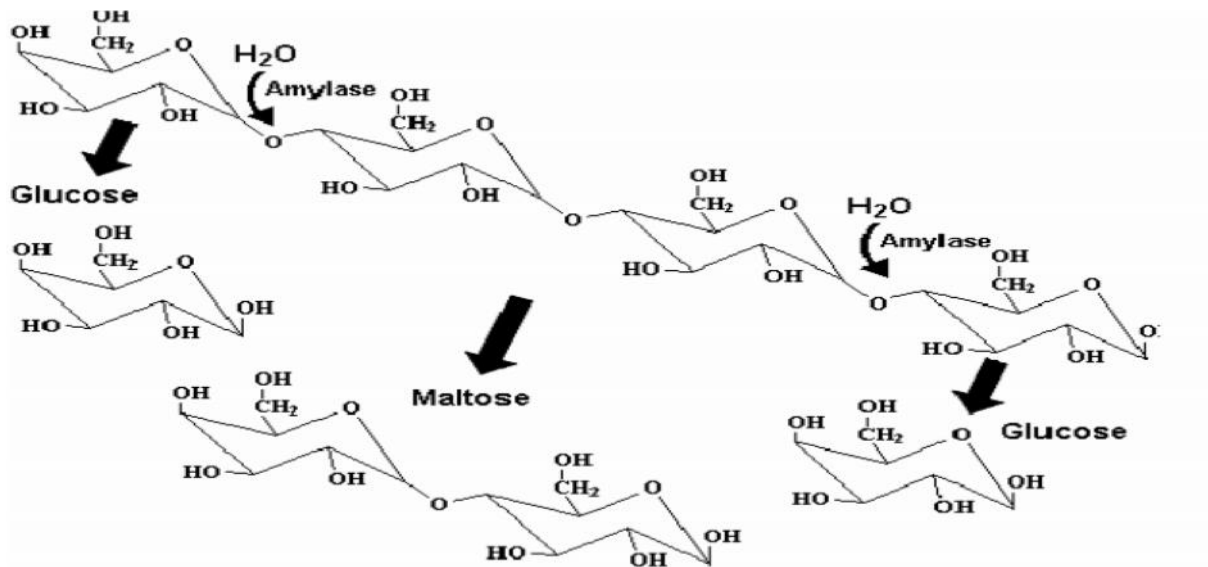


Figure I.12: digestion de l'amidon par l'amylase

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. [37]

III.3. 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. [37]

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

- ❖ 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
 - Aux aliments acides dans lesquels les amidons natifs ont une forte tendance à s'hydrolyser.
- ❖ Sous la forme stabilisée, par réaction des groupes hydroxyles de l'amidon avec des agents monofonctionnels 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 monophosphates, 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.

III.4. Traitements par irradiation

Cette technique très récente [38] 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 stabilisée.

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, estérification et l'éthérification. C'est cette dernière transformation que nous avons étudiée dans le cadre de ce travail.

❖ Oxydation

L'oxydation de l'amidon (figure 13) provoque une légère dépolymérisation et la formation de groupements carbonyles et carboxyles qui conduisent à une température de gélatinisation plus basse, à une faible viscosité à chaud ainsi qu'à une faible rétrogradation. Les amidons oxydés présentent l'inconvénient majeur de brunir à chaud, en raison de fonctions aldéhydes. Ils sont principalement utilisés en papeterie et en cartonnerie (80 à 85 %) comme agent de couchage (fixation des chaînes flottantes de cellulose, augmentation de la résistance de surface, diminution de la porosité...) et pour améliorer l'imprimabilité des papiers [39].

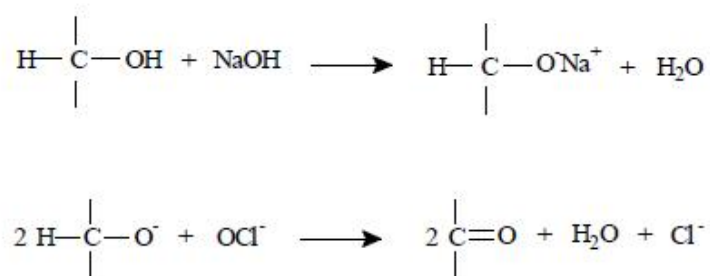


Figure I.13 : Oxydation des fonctions hydroxyles de l'amidon en présence d'hypochlorite de sodium en milieu alcalin [39].

❖ 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) (figure 14), 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 [39]. Ces amidons modifiés sont employés au niveau de la fabrication des produits conditionnés sous forme de boîtes stérilisables, des produits extrudés à chaud pour

leur donner une meilleure expansion et enfin, au niveau des produits chauffés à haute température (plus de 100°C) [40].

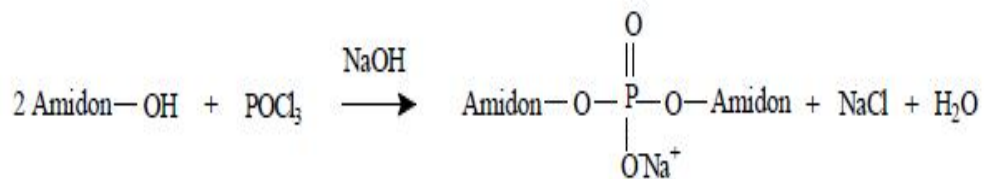


Figure I.14 : Réticulation de l'amidon en présence de phosphore oxytrichlorure, en milieu alcalin et pour une température comprise entre 30 / 50°C [39].

❖ Estérification

Les esters d'amidon sont obtenus principalement avec de l'anhydride acétique, ils donnent des amidons acétylés (figure 15). Les industries utilisent surtout les acétates d'amidon à faible degré de substitution (i.e. voisin de 2,5 %). Associés à une réticulation, ils participent à la stabilisation et au maintien de la texture des produits à longue conservation. En papeterie, ils peuvent remplacer les amidons oxydés.

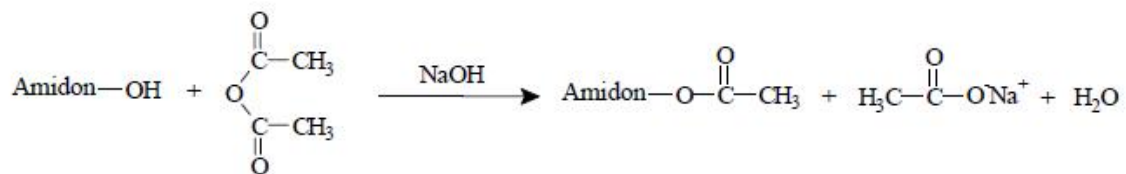


Figure I.15 : Acétylation de l'amidon par l'anhydride acétique en milieu alcalin [41].

Une autre classe d'esters d'amidon est constituée par des phosphates d'amidon (figure 16), obtenus par condensation de l'amidon avec des dihydrogénophosphates de sodium ou des acides tri- ou tétraphosphoriques. Ces derniers sont utilisés comme agents de surface en papeterie, dans les colles et adhésifs ainsi qu'au niveau des produits alimentaires.

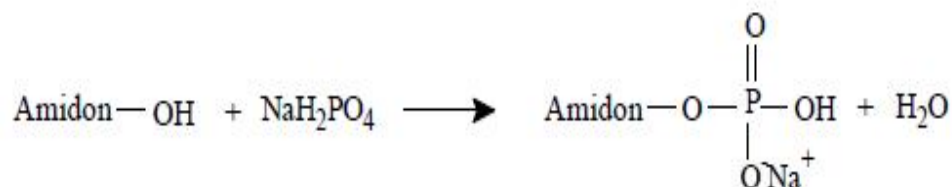


Figure I.16 : Estérification de l'amidon par le dihydrogénophosphate de sodium [42]

❖ Ethérisation

Les éthers d'amidon sont obtenus par substitution nucléophile qui nécessite une étape d'activation chimique de l'amidon par un alcali. L'éthérisation permet de produire des dérivés à caractère non ionique, anionique [43] ou cationique. La première classe est constituée par les amidons hydroxyaldéhylés obtenus par l'action d'oxyde d'alcène sur l'amidon (figure 17), soit en phase sèche, soit en phase aqueuse. Ils sont utilisés comme agent de couchage en papeterie et en industrie alimentaire en raison de leurs propriétés de stabilisants et de rétention d'eau, et ce, à faibles températures. La seconde classe est constituée par les amidons cationiques. La cationisation consiste à greffer sur la molécule d'amidon des fonctions amines tertiaires ou des groupements ammonium. Ils sont préparés à partir d'halogénures de dialkylamine ou d'époxydes, et sont très utilisés en papeterie.

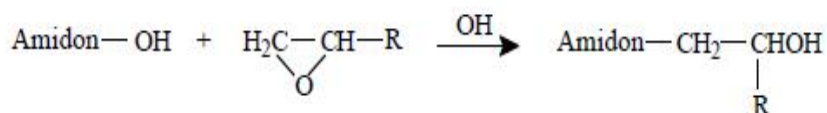


Figure I.17 : Ethérisation de l'amidon par un oxyde d'alcène en milieu basique [43].

Références bibliographiques :

- [1] Nano-biocomposites : systèmes structurés à base d'amidon plastifié et d'argiles , FREDERIC CHIVRAC; (2009)
- [2] Singh N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chem.*, 81, 219-231; (2003).
- [3] Jenkins P.J. & Donald A.M. The influence of amylase on starch granule structure. *Int. J. Biol. Macromol.*, 17(6), 315-321; (1995).
- [4] Tolstoguzov V., Thermodynamic considerations of starch functionality in foods. *Carbohydr. Polym.*, 51, 99-111;(2003).
- [5] BULÉON (A.), COLONNA (P.), PLANCHOT (V.) et BALL (S.). – Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 23, p. 85-112; (1998).
- [6] Banks W., Greenwood C.T., *Starch and its Components*. Ed. Banks W., Greenwood C.T., Edinburg Univ. Press, (1975).
- [7] Ring S.G., P'Anson K.J., Morris V.J, *Static and Dynamic High Scattering Studies of Amylose Solutions*. *Macromol.*, 18 p. 182-188, (1985).
- [8] John M., Schmidt J., Kneifel H., *Iodine Maltosaccharine Complexes: Relation between Chain Length and Colour*. *Carbohydr. Res.*, 119 p. 254-257, (1983).
- [9] Banks W., Greenwood C.T., *The Conformation of Amylose in Dilute Solution*. *Starch*, 23 p. 300-314, (1971)
- [10] Whistler R.L., Daniel J.R., *Molecular Structure of Starch*. In: *Starch Chemistry and Technology*. 2nd Ed. Whistler R.L., BeMiller J.N., Paschall E.F., Academic press, Orlando, p. 153-182, (1984).
- [11] Blanshard J.M.V., *Starch: What Starch is, Structure of the Granule, Comparison Properties of Wheat, Corn and Potato*. Seminar Practical Extrusion Workshop: Process conditions. Nottingham University, (1997).
- [12] Colonna P., Mercier C., *Macromolecular Structure of Wrinkled and Smooth Pea Starch Components*. *Carbohydr. Res.*, 126 p. 233-247, (1984).
Gelation of amylose, *Carbohydr. Res.*, 135, 257-269.
- [13] HIZUKURI (S.). – *Towards an understanding of the fine structure of starch molecules*. *Denpun Kagaku* 40, 133-147 ;(1993)

- [14] DUPRAT (F.), GALLANT (D.), GUILBOT (A.), MERCIER (A.) et ROBIN (J.P.). – L'amidon, dans les « Les polymères végétaux ». pp 176-231;(1980)
- [15] Waigh T.A., Gidley M.J., Komanshek B.U. & Donald A.M. The phase transitions in starch during gelatinization: a liquid crystalline approach. *Carbohydr. Res.*, 328, 165-176;(2000).
- [16] Van den Berg C. Vapour sorption equilibria and other water starch interactions: a physico-chemical approach. PhD thesis: Agricultural University Wageningen (1981).
- [17] Imberty A., Buléon A., Tran V. & Pérez S. Recent advances in knowledge of starch. *Starch*, 43(10), 375- 384; (1991).
- [18] French D. Organisation of starch granules. In: Whistler R.L., Bemiller J.N. & Paschall E.F., eds. *Starch: chemistry and technology*. 2nd ed. New York, USA: Academic Press Inc; (1984).
- [19] Jenkins P.J. & Donald A.M. Application of smallangle neutron scattering to the study of the structure of starch granules. *Polymer*, 25, 5559-5568; (1996).
- [20] Imberty A. et al. The double-helical nature of the crystalline part of A-starch. *J. Mol. Biol.*, 201, 365- 378; (1988).
- [21] Singh N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chem.*, 81, 219-231; (2003).
- [22] Fannon J.E., Hauber R.J. & BeMiller J.N. Surface pores of starch granules. *Cereal Chem.* 69(3), 284-288; (1992).
- [23] Altay F. & Gunasekaran S. Influence of drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 4235-4245 ; (2006).
- [24] D. Henri, CuP, Jean-Louis, Malwiak, Marie-Irène et al. *Amidon Alimentation et nutrition humaine*. PARIS: ESF editeur (1992).
- [25] Some recent observations on the retrogradation of amylose, *Carbohydr. Polym.*, 4(1).
- [26]: Starch and its derivatives in the cereal industry, *Industries Alimentaires et Agricoles*, 107(6), 515-532.
- [27] Influence of amylose-amylopectin ratio on gel properties,. *J. Cereal Sci.*, 13(1), 1-13.
- [28] Gelation of amylose, *Carbohydr. Res.*, 135, 257-269.

- [29] Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes, in Starch: Chemistry and Technology, R.L. Whistler, E.F. Paschall, and J.N. Bemiller Editors, Academic Press: London, 285-307.
- [30] The gelation and crystallisation of amylopectin, Carbohydr. Res., 162, 277-293.
- [31] P.C Trubiano , carbohydr Polym , 4,369-308; (1983).
- [32] O.B .Wurzburg, Ed. Stephan A.M., Dekker, New York, 67-97, (1995).
- [33] M .W Rutenberg et D. Solanek , edition.R.L.Whistler, J.N. BeMiller and .E.F Paschall.eds.,Academic Press inc., NEW YORK(1984).
- [34] J.L.Multon, carbohydr Polym, 286-287, (1992).
- [35] Moore C.O., Tuchhof J. V. H., Astings C. W., Schanefelt R.V., Application of Starches in Foods. In: Starch: Chemistry and Technology. Ed. Wistler R. L., Bemill & Paschall. E.F., (1984)
- [36] J.L.MULTON. Le sucre, les sucres, les édulcorants et les glucides de charge dans les IAA, Collection sciences et techniques agro-alimentaires, Edition Tec&doc. Lavoisier, p 286-287, (1992).
- [37] E.LEVEQUE, B. HAYE, A. BELARBI. L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS. P 14, (2000).
- [38] J.L. MULTON. Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires, à l'exclusion des produits utilisés au niveau de l'agriculture et de l'élevage : pesticides, hormones, etc. 3ième édition, Collection Sciences et techniques agroalimentaires, Edition Tec&doc. p 44, (2002)
- [39] Buléon A., Colonna P., Leloup V., Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. Actualités des industries alimentaires et agro-alimentaires, 107 p. 515-532, (1990).
- [40] Würzburg O.B., Modified Starch in Food Polysaccharides and its Application. Ed. Stephan A.M., Dekker, New-York, p. 67-97, (1995).
- [41] De Graaf R., Broekroelofs A., Janssen L.P.B.M., The Acetylation of Starch by Reactive Extrusion. Starch, 50 p. 198-205, (1998).

[42] Miladinov V.D., Hanna M.A., Starch Esterification by Reactive Extrusion in Food Products. *Industrial Crops and Products*. Elsevier, 11 p. 51-57, (2000).

[43] Tomasik P., Wang Y.J., Ames J.J., Facile Route to Anionic Starches. Succinylation, Maleination and Phtalation of Corn Starch on Extrusion. *Starch*, 47 p. 96-99, (1995).

Chapitre II

Ethérification de l'amidon

Introduction

L'éthérification est la réaction qui se produit entre l'amidon et un agent d'éthérification. Le produit s'appelle éther d'amidon.

Les éthers d'amidon sont obtenus par substitution nucléophile qui nécessite une étape d'activation chimique de l'amidon par un alcali. L'éthérification permet de produire des dérivés à caractère non ionique, anionique [1] ou cationique.

Amidons cationiques

La cationisation consiste à greffer sur la molécule d'amidon des fonctions amines tertiaires ou des groupements ammonium. Ils sont préparés à partir d'halogénures de dialkylamine ou d'époxydes, et sont très utilisés en papeterie Quaternaire ou tertiaire, l'amidon cationique est très utilisé dans de nombreux secteurs comme le textile, la cosmétique ou celui des adhésifs, mais il est de plus en plus employé en papeterie comme liant de couchage, également pour augmenter la rigidité et les caractéristiques de surface de nombreux types de papier (papiers à imprimer, cartons...). Carr et Bagby (1981) ont cherché à augmenter l'efficacité de la réaction (ER) en batch discontinu (méthode conventionnelle), en utilisant l'amidon de maïs, le chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyltriméthylammonium (QUAB[®] 188) comme réactif et la soude comme catalyseur, le tout, dans un milieu aqueux très dilué.

Amidons anioniques

En utilisant les acides succiniques, maliques et phtaliques, Tomasik et al. (1995) ont extrudé de l'amidon de maïs. Ils ont observé qu'à faible teneur en humidité, le rendement de la réaction diminue. Ils ont montré que l'extrusion réactive est la méthode la plus facile pour préparer les amidons anioniques ayant un caractère hydrophobe. Ces amidons ne constituent pas l'objet de cette étude, nous nous focaliserons plus sur les amidons cationiques abordés ci-après.

Amidon non ionique

Cette classe est constituée par les amidons hydroxyaldéhylés obtenus par l'action d'oxyde d'alcène sur l'amidon, soit en phase sèche, soit en phase aqueuse. Ils sont utilisés comme agent de couchage en papeterie et en industrie alimentaire en raison de leurs propriétés de stabilisants et de rétention d'eau, et ce, à faibles températures.

C'est cette dernière transformation que nous avons étudiée dans le cadre de ce travail.

I. Hydroxyéthylamidon

Le premier produit hydroxyéthyl amidon HEA (pharmaceutique de DuPont, Wilmington,) a été disponible aux Etats-Unis en 1970. Le développement d'une génération nouvelle d'HEA relance aujourd'hui la discussion de l'intérêt clinique et des limites d'utilisation de ces macromolécules, cet intérêt étant également renforcé aujourd'hui par les données récentes attachées à la conduite du remplissage péri-opératoire [2] ou de réanimation [3]. Le développement récent des HEA s'est fait dans le sens d'une diminution du poids moléculaire (PM) et d'une modification du taux de substitution molaire des molécules de glucose par les hydroxyéthyl, le but final étant de diminuer les effets secondaires de ces molécules freinant leur usage.

I.1. Définition

Les hydroxyéthyl amidons ou HEA sont polysaccharides naturels (molécules de glucose) produits à partir de molécules d'amidon extraites du maïs ou de la pomme de terre appartiennent à la famille des colloïdes synthétiques. Leur structure moléculaire s'apparente à celle du glycogène. Ces molécules d'amidon subissent une hydroxyéthylation, c'est à dire une substitution des groupes hydroxyles des molécules de glucose par des radicaux hydroxyéthyl (Figure 1). Cette substitution a pour effet de ralentir l'hydrolyse in vivo de la macromolécule par l'alpha-amylase, tout en augmentant considérablement leur hydrophilie. L'alpha-amylase dégrade ces molécules en coupant la liaison entre le carbone C4 du glucose précédent et le C1 du glucose suivant. Cette substitution permet d'augmenter la stabilité et la durée de vie de la solution. Les groupes hydroxyéthyl peuvent être portés par les différents C de la molécule mais la substitution sur les C2 et C6 confère à la molécule les caractéristiques pharmacocinétiques les plus intéressantes.



Figure II.1 : Hydroxyéthylation d'une molécule de glucose

I.2.Synthèse

L'hydroxyéthylamidon, préparé par la réaction de l'oxyde d'éthylène (figure 2), a un intérêt biomédical considérable comme extenseur de plasma sanguin et également comme agent cryoprotectif pour des érythrocytes.

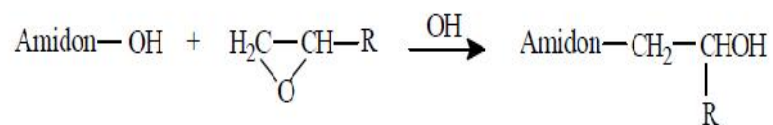


Figure II.2 : Éthérification de l'amidon par un oxyde d'alcène en milieu basique.

I.3. Propriétés physico-chimiques des hydroxyéthyl amidons

Les HEA sont des polysaccharides naturels modifiés. Les solutions d'amidon naturel sont instables et rapidement hydrolysées par l' α -amylase. L'hydroxyéthylation ou éthérification permet de stabiliser la solution et de ralentir l'hydrolyse [4], de déployer la molécule et d'augmenter considérablement son hydrophilie. Le taux d'hydroxyéthylation d'un HEA peut être quantifié au moyen de deux paramètres : le degré de substitution et le taux de substitution molaire. Ce deuxième paramètre prend en considération les di- et tri-substitutions présentes au niveau de certaines molécules de glucose et traduit mieux la résistance à l'hydrolyse par l' α -amylase. Le site d'hydroxyéthylation sur la molécule glucose est préférentiellement C2 mais une éthérification en C3 ou C6 est également possible. L'hydroxyéthylation en C2 est celle qui lui confère la plus grande résistance à l' α -amylase. Le rapport C2/C6 quantifie le type d'hydroxyéthylation. Le poids moléculaire moyen en poids (Mw) et en nombre (Mn) de ces solutions polydispersées est également une caractéristique importante de ces produits d'augmenter considérablement son hydrophilie. Le taux d'hydroxyéthylation d'un HEA peut être quantifié au moyen de deux paramètres : le degré de substitution et le taux de substitution molaire. Ce deuxième paramètre prend en considération les di- et tri-substitutions présentes au niveau de certaines molécules de glucose et traduit mieux la résistance à l'hydrolyse par l' α -amylase. Le site d'hydroxyéthylation sur la molécule glucose est préférentiellement C2 mais une éthérification en C3 ou C6 est également possible. L'hydroxyéthylation en C2 est celle qui lui confère la plus grande résistance à l' α -amylase. Le rapport C2/C6 quantifie le type d'hydroxyéthylation. Le poids moléculaire moyen en poids (Mw) et en nombre (Mn) de ces solutions polydispersées est également une caractéristique importante de ces produits. Il n'est cependant pas le paramètre qui détermine la

pharmacocinétique des HEA qui dépend essentiellement du degré et du type d'hydroxyéthylation.

1- Le poids moléculaire

Le poids moléculaire (PM) de ces molécules est le plus souvent élevé, néanmoins on peut définir les HEA de haut PM (> 450 kDa), de PM moyen (130–200 kDa) et de faible PM (< 70 kDa). Pour mémoire, le PM de l'albumine, colloïde « naturel » est de 66,5 kDa.

L'attitude initiale des laboratoires a été de développer des molécules de haut PM dans l'espoir d'obtenir un pouvoir d'expansion élevé et durable.

Les solutions d'HEA ne sont pas faites de molécules d'une seule et même taille. Chaque solution présente un certain éventail de PM permettant de parler de solution polydispersée. L'effet volémique est principalement du au fait que l'eau se lie aux petites molécules d'amidon. Les petites molécules sont éliminées par les reins (PM inférieur ou égal à 50 kDa) ; les grosses molécules sont dégradées par l'enzyme alpha-amylase. Le pic de la courbe indique la moyenne pondérée de tous les PM de la solution et correspond au PM moyen (Figure 3)

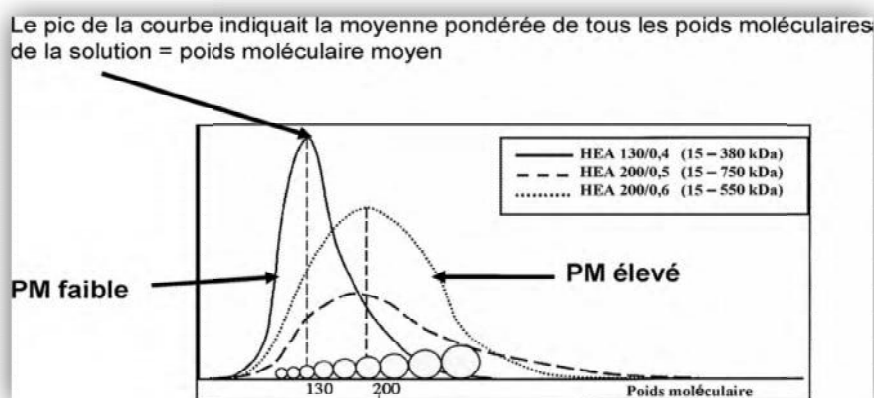


Figure II.3 : Les solutions hydroxyéthylamidons (HEA) ne sont pas faites de molécules d'une seule et même taille. Chaque solution HEA a un certain éventail de poids moléculaires correspondant à la « polydispersité »

2-Le taux de substitution molaire

Le TSM exprime le rapport molaire des concentrations d'hydroxyéthyl et de glucose (Figure 4). Il peut varier de 0 à 1. Un TSM de 1 indique que tous les radicaux glucosés sont substitués par un groupe hydroxyéthyl.

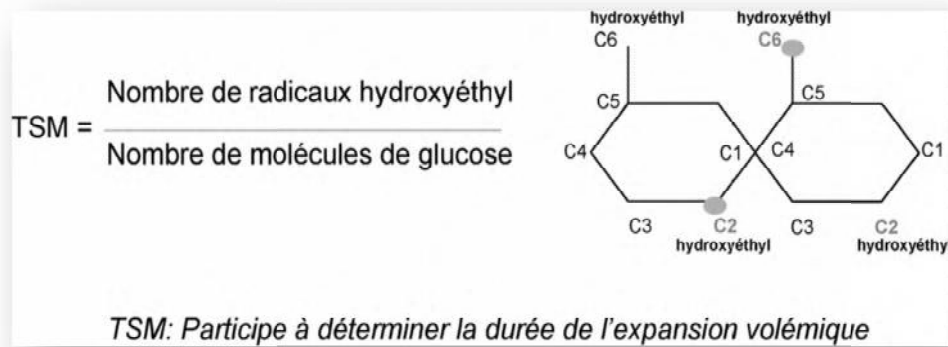


Figure II.4 : Le taux de substitution molaire (TSM) exprime le rapport molaire des concentrations d'hydroxyéthyl et de glucose.

3-Le rapport C2/C6

Si la substitution des molécules de glucose par les radicaux hydroxyéthyl s'effectue préférentiellement en C2, elle est également possible en C6 et de manière plus rare en C3. La substitution sur le C2 est la plus intéressante pharmacologiquement puisqu'elle diminue l'activité de l'alpha-amylase [5]. Un rapport C2/C6 élevé confère donc à la molécule une plus grande résistance à l'hydrolyse et une durée d'action plus importante (Figure. 4). La nécessité de diminuer le PM des HEA a poussé les industriels à augmenter le rapport C2/C6 afin de conserver la même efficacité. L'imputabilité d'un rapport C2/C6 élevé dans les troubles de l'hémostase récemment constatée in vitro [6] pousse aujourd'hui les industriels à diminuer ce dernier.

4-La concentration

Le dernier paramètre permettant de désigner les HEA est la concentration en gramme par litre (g/L) de molécule d'HEA en suspension dans la solution cristalloïde. Ainsi, un HEA à 10 % représente une concentration de 100 g/L qui est considéré comme une concentration élevée par rapport au HEA 6 %.

Les HEA se divisent en trois groupes principaux basés sur leur concentration en amidon :

- Hypo oncotique : 3 %
- Iso oncotique : 6%
- Hyper oncotique : 10 %

Ce paramètre est important à prendre en considération en cas d'insuffisance rénale puisqu'une concentration élevée peut, par effet hyperoncotique, favoriser la dysfonction rénale préexistante [7].

I.4. Nomenclature des hydroxyéthylamidons

En fonction de ces différents paramètres (PM, TSM, rapport C2/C6, concentration), les HEA sont caractérisés de la façon suivante :

Par exemple, l'HEA 130/0,4/9:1/6 (Voluven1) présente un PM de 130 kDa ; un TSM de 0,4; un rapport C2/C6 de 9 pour 1 et est présent en solution à la concentration de 6 %.

I.5. Pharmacologie des hydroxyéthyl amidons

Les HEA sont des solutés macromoléculaires de remplissage appartenant à la famille des colloïdes dont ils représentent le sous-groupe le plus utilisé en France. Leur intérêt principal réside dans un pouvoir d'expansion élevé, défini comme le rapport entre le volume perfusé et l'augmentation du volume intra vasculaire obtenu. Les HEA ont un rapport compris entre 1 et 1,5 proche de celui des autres colloïdes mais bien supérieur aux cristalloïdes dont le rapport est compris entre 0,2 et 0,3.

I.6. Utilisation des hydroxyéthylamidons

Les HEA appartiennent à la famille des colloïdes. L'objectif d'utilisation est l'amélioration du statut hémodynamique des patients. Ils assurent en effet une expansion volumique intravasculaire supérieure à celle des cristalloïdes [8].

De nombreuses études ont analysé les HEA depuis leur mise sur le marché dans les années 70 et cela, dans de nombreux contextes cliniques : sepsis, chirurgie cardiaque, plasmaphérèse, transplantation, pédiatrie.

Les doses maximales recommandées sont de 33 ml/kg le premier jour ce qui correspond à 2500 ml pour un adulte de 75 kg et 20 ml/kg/24 heures les deux jours suivants.

En cas d'administration en urgence chez des patients dont on ne connaît pas le groupe sanguin, les prélèvements de détermination du groupe et de recherche d'agglutinines irrégulières doivent être effectués avant la perfusion d'HEA.

Les études animales n'ont pas démontré d'effet tératogène des amidons. Les études cliniques ne notent aucun effet malformatif ou foetotoxique particulier en cas d'administration au cours d'une grossesse. Néanmoins, les HEA ne sont pas recommandés en préventif, leur utilisation en curatif reste possible quel que soit le terme de la grossesse.

II. Hydroxypropylamidon

Les premières modifications chimiques visant à réticuler l'amidon furent réalisées après 1940 : le but recherché était de modifier la texture du maïs cireux pour la rendre équivalente à celle du manioc. Les modifications de l'amidon ont été ensuite développées pour « corriger » les défauts des amidons natifs, c'est-à-dire pour les adapter aux besoins des industriels de l'alimentation et aux exigences des consommateurs [9, 10, 11].

Les amidons modifiés font partie de la catégorie des agents de texture.

La texture est une caractéristique fondamentale d'un produit alimentaire. Dans les aliments "simples" (fruits, légumes, viande), elle contribue à leur spécificité au même titre que l'arôme et le goût. Dans les aliments complexes, elle peut être modifiée ou créée par un additif. C'est alors que des polyosides épaississants, gélifiants et stabilisants peuvent être utilisés.

Il y a plus de 30 polyosides répertoriés à l'Union européenne avec un code E---- attribué de façon précise.

Tableau 1 : Principaux polyosides utilisés comme épaississants, gélifiants ou stabilisants [12]

	Carraghénanes	Alginates	Pectines	Xanthane	Caroube	Amidons modifiés
Code Fonction	E 407 Gélifiant	E 401 Epaississant et gélifiant	E 440 Gélifiant	E415 Epaississant	E 410 Epaississant	E 1400 Epaississant
Origine	Algues	Algues	Pomme/ citron	Fermentation	Graines	Graines et tubercules

Comme nous pouvons le voir sur le tableau 1, parmi les polyosides, nous distinguons :

- ❖ Les polyosides naturels
- ❖ Les polyosides modifiés ou semi-synthétiques, dérivés chimiques des premiers (amidons et cellulose modifiés)

Tous ces produits sont des polymères, avec généralement des poids moléculaires élevés.

Ils sont constitués d'enchaînement de sucres portant des substituants tels que les fonctions acides, carboxyliques, acétyles... Ces molécules sont appelées également des hydrocolloïdes.

Pour expliquer la fonction des amidons modifiés, nous avons choisi de décrire ces hydrocolloïdes d'une façon générale.

Les hydrocolloïdes sont des molécules qui, à faible dose, sont capables de lier une quantité importante d'eau, et par la présence de la phase aqueuse du produit alimentaire de modifier

son comportement. Cette modification rhéologique dépend également de la molécule : longueur, rigidité, possibilité d'association.

II.1. Définition

Les hydroxypropylamidons ou l'hydroxypropyl starches HPS sont des polysaccharides naturels (molécules de glucose) produits à partir de molécules d'amidon extraites du maïs ou de la pomme de terre.

Les hydroxypropylamidons sont généralement préparés par l'éthérification de l'amidon natif avec de l'oxyde de propylène en présence d'un catalyseur alcalin que les groupes hydroxypropyliques présentés dans les chaînes d'amidon sont capables de perturber les liaisons hydrogène moléculaires inter et intra moléculaires, là en affaiblissant la structure granulaire de l'amidon, menant à une augmentation de la liberté de motional de chaînes d'amidon dans des régions amorphes [13].

II.2. Synthèse

L'hydroxypropylamidon est préparé par le hydroxypropylation entre l'amidon et oxyde de propylène dans la condition alcaline.

Les groupes hydroxypropyliques peuvent théoriquement substituer le groupe d'hydroxyle d'unités de glucose au C2, 3, 6, mais les groupes hydroxypropyliques est plus substitués au C2 des unités de glucose.

II.3. Propriétés d'hydroxypropylamidon

L'hydroxypropylamidons sont insolubles dans l'eau, ils sont hydrophobes parce que les groupements hydroxyles(OH) d'amidon natif sont partiellement remplacés par des parties hydroxypropyliques (-CH₂ - CH₂ - CH₂ - OH) [14].

Ces modifications permettent de limiter la rétrogradation (stabilisation), de réduire la température de gélatinisation de l'amidon ou d'introduire de nouvelles propriétés (amidons OSA).

Le greffage de groupements hydroxypropyle sur les molécules d'amidon augmente les phénomènes de répulsions inter-chaînes. Ceci a pour conséquence d'éviter les réassociations de ces molécules après cuisson, c'est-à-dire de minimiser ou supprimer tous les phénomènes liés à la rétrogradation :

- ❖ augmentation de viscosité et opacification au refroidissement ;
- ❖ gélification ;
- ❖ synérèse.

Les préparations à base d'amidons stabilisés gardent leur caractère visqueux et ne gélifient pas. Les groupements hydroxypropyles ont un effet identique aux groupements acétates ; comme le niveau de substitution légal autorisé pour l'hydroxypropyle est plus important, les effets sont plus marqués. Quand la stabilité de l'aliment constitue un élément critique, ces amidons seront préférés. L'efficacité du traitement de stabilisation d'un amidon est mesurée en appliquant successivement aux aliments des cycles de gel/ dégel et en mesurant l'évolution de la texture ou de la viscosité ou en mesurant le volume d'eau libérée par la synérèse.

Les répulsions créées par l'introduction d'agents stabilisants jouent également dès la phase d'hydratation des granules, ce qui se traduit par une diminution de la température de gélatinisation des amidons stabilisés [10,11].

II.4. Utilisations des hydroxypropylamidons

Les hydroxypropylamidons sont employés dans l'industrie alimentaire en raison de ses propriétés qui a la bonne stabilité gel-dégel.

Ils sont d'importance dans des applications de nourriture où ils fournir la stabilité de viscosité dans l'épaississant de. Ils peuvent être employés dans la conjonction avec d'autres épaississants, par exemple, avec du carraghénane dans des systèmes de lait à être répliqué [15] et avec la gomme de xanthane en sauce salade [16]. Ils sont employés comme épaississants en sauces au jus, sauces, remplissages de pâté en croûte de fruit, et puddings où ils doivent donner une texture douce, épaisse, claire, non-granulaire qui supportera dessous les diverses températures de stockage, y compris la congélation, et ne donnent également aucun goût [17].

La stabilisation de l'amidon autorise son emploi comme épaississant dans :

- ❖ les aliments conservés à 4 °C : produits laitiers, plats cuisinés, etc. ;
- ❖ les aliments surgelés : plats cuisinés, garniture de tarte, croquettes, etc. ;
- ❖ les aliments de longue conservation : conserves, tetrabrik.

III. Amidons et OGM

L'optimisation des qualités des amidons, en vue de leur utilisation industrielle, est une autre perspective d'utilisation importante des OGM (Organismes Génétiquement Modifiés). Les travaux dans cette direction, sont déjà avancés, en ce qui concerne notamment, le maïs.

En effet, l'amidon du grain de maïs « normal » contient 25 % d'amylose et 75 % d'amylopectine. Les modifications génétiques permettent de modifier ces proportions et donc de contrôler la qualité de l'amidon (taille des granules, viscosité...) et de l'adapter le plus rapidement possible, aux applications industrielles, diminuant d'autant les traitements intermédiaires, coûteux et polluants.

Les amidons modifiés susceptibles de provenir de « maïs génétiquement modifié » sont nombreux: amidon oxydé, phosphate d'amidon, amidon acétylé, hydroxypropylé, succinate d'amidon... [18]

IV. CONCLUSION

Les amidons à l'état naturel, très sensibles à la chaleur ne présentent que très peu d'intérêt pour l'industrie alimentaire. Par contre, dès l'instant où ils sont modifiés, ils possèdent en tant qu'additifs alimentaires, des propriétés épaississantes très intéressantes. Les traitements qu'ils subissent alors, sont soit chimiques, soit physiques soit enzymatiques et permettent de conserver les avantages de l'amidon natif sans les inconvénients.

Les amidons modifiés semblent ne pas avoir d'effet nocif sur l'être humain aux doses autorisées par la législation en vigueur.

Le problème posé à la société actuelle par ces amidons, réside dans le fait qu'ils peuvent provenir d'Organismes Génétiquement Modifiés sans que cela soit signalé sur l'étiquette du produit qui les contient ; les additifs n'étant pas soumis aux règles très strictes des OGM.

Références bibliographiques

- [1] Tomasik P., Wang Y.J., Ames J.J., Facile Route to Anionic Starches. Succinylation, Maleination and Phtalation of Corn Starch on Extrusion. *Starch*, 47 p. 96-99, (1995).
- [2] Brandstrup B. Fluid therapy for the surgical patient. *Best Pract Res Clin Anaesthesiol*; 20:265–83,(2006).
- [3] Dellinger RP, Levy MM, Carlet JM, Bion J, Parker MM, et al. surviving sepsis campaign: International guidelines for management of severe sepsis and septic shock. *Crit Care Med*; 36:296–327, (2008)
- [4] Baron JF. Pharmacology of low molecular weight hydroxyethyl starch. *Ann Fr Anesth Réanim*; 11:509-15, (1992).
- [5] Westphal M, James MFM, Kozek-Langenecker SA, Stocker R, Guidet B, Van Aken H, et al. Hydroxyethyl starches. Different products – different effects. *Anesthesiology*; 111:187–202, (2009).
- [6] Von Roten C, Madjdpour P, Frascarolo MA, Burmeister A, Fisch S, Schramm T, et al. Molar substitution and C2/C6 ratio of hydroxyethyl starch: influence on blood coagulation. *Brit J Anaest* ; 96:455–63, (2006).
- [7] Boldt J, Priebe HJ. Intravascular volume replacement therapy with synthetic colloids: is there an influence on renal function; 96:376–82, (2003).
- [8] Trof RJ, Sukul SP, Twisk JW et al. Greater cardiac response of colloid than saline fluid loading in septic and nonseptic critically ill patients with clinical hypovolaemia. *Intensive Care Med*; 36:697-701.
- [9] FUERTÈS (P.). – Les amidons modifiés chimiquement. Formation ADRIA des 3 et 4 juin à Paris, (1998).
- [10] WHISTLER (R.L.), BEMILLER (J.N.) et PASCHALL (E.F.). – *Starch, chemistry and technology*. 2e édition, (1984), Academic Press, Inc.
- [11] WURZBURG (O.B.). – *Modified starches: properties and uses*. (1986), CRC Press, Inc.
- [12] Colonna (P.) – *Amidons modifiés physiquement* . Formation Adria des 21 et 22 mars à Nantes, (2011).
- [13] Various techniques for the modification of starch and the applications of its derivatives, Kaviani Neelam, Sharma Vijay, Singh Lalit; (2012).
- [14] Choi, S.G., and W.L. Kerr. (2003). Water mobility and textural properties of native and hydroxypropylated wheat starch gels. *Carbohydrate Polymer* 51:1-8.

[15] R. P. Vilim and H. Bell, U.S. Patent 3,628,969 (1971); Chem. Abstr., 76, 84678 (1972). (National Starch and Chemical Corp.)

[16] J. S. Racciato, U.S. Patent 4,105,461 (1978); Chem. Abstr., 88, 188488 (1978). (Merck and Co.)

[17] A. J. Ganz and G. C. Harris, U.S. Patent 3,369,910 (1968); Chem. Abstr., 68, 104007 (1968)

[18] Fures (P.) – Les amidons modifiés chimiquement. Formation ADRIA des 3 et 4 juin à Paris, (1998).

Chapitre III

Partie Expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons les différents produits et matériaux utilisés, nous donnons les modes opératoires réalisés et les résultats obtenues au cours de cette synthèse.

I. Produits et solvants utilisés

I.1. Les produits

I.1.1. L'amidon

L'amidon de maïs, fourni par la Maïzerie de Maghnia (Algerie), a été utilisé comme matière première pour la préparation de l'hydroxyéthylamidon et l'hydroxypropylamidon

L'amidon est un homopolymère 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, 2].

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.

Par contre, l'amylopectine 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, 2].

I.1.2. L'éthylène Glycol

L'éthylène glycol aussi appelé monoéthylène glycol et éthane-1,2-diol fait partie du groupe le plus simple des produits chimiques organiques de la famille des glycols caractérisés par deux groupes hydroxyles (OH) dans des positions adjacentes d'une chaîne d'hydrocarbure [3]. Sa formule semi-développée est HO—CH₂—CH₂—OH et sa formule brute C₂H₆O₂ (c'est le plus simple des diols).

I.1.2.1. Propriétés chimiques

Tableau 1 : Propriétés chimiques de l'éthylène glycol [4, 5]

Nom IUPAC	Éthane-1,2-diol
Synonymes	1,2-Dihydroxyéthane
Apparence	liquide incolore, inodore, relativement non volatil, et visqueux. Il a un goût sucré et provoque une sensation de chaleur sur la langue lorsqu'il est avalé
Formule brute	C ₂ H ₆ O ₂
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	62,0678 ± 0,0026

I.1.2.2. Propriétés physiques

Tableau 2 : Propriétés physiques de l'éthylène glycol [6,7]

Point de fusion (°C)		-13
Point d'ébullition (°C)		197,6
Densité (g/mL) à 20 °C		1,113
Solubilité	Eau	Soluble
	Solvants organiques	-Solubles : Alcools : (Méthanol, Ethanol, Glycérol) Cétones (Acétone...) Acide acétique, Pyridine - Légèrement soluble : Ether - Insoluble : Alcanes, Benzene, Solvants chlorés
Stabilité		Stable (décomposition à 500 – 600°C)
T° d'auto-inflammation (°C)		398

I.1.3. Le propylène glycol

Le propylène glycol ou propane-1,2-diol appelé aussi 1,2-dihydroxypropane, méthyl glycol est un diol utilisé principalement comme additif alimentaire considéré comme généralement non toxique (E1520).

I.1.3.1. Propriétés chimiques du propylène glycol

Tableau 3 : Propriétés chimiques de propylène glycol [8, 9]

Nom IUPAC	Propane-1,2-diol
Synonymes	1,2-dihydroxypropane,
Apparence	Liquide incolore, inodore, légèrement visqueux et peu volatil
Formule brute	$C_3H_8O_2$
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	$76,0944 \pm 0,0036$
pKa (25 °C)	14,8

I.1. 3.2. Propriétés physiques du propylène glycol

Tableau 4 : Propriétés physiques de propylène glycol

Température de fusion (°C)	-59
Température d'ébullition (°C)	188,2
Solubilité	Soluble dans l'eau, l'éther et insoluble dans les huiles
Masse volumique ($g \cdot cm^{-3}$), 25°C	1,036

I.1.4. Acide Chlorhydrique : HCl

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse ayant pour solutés des ions oxonium H_3O^+ et des ions chlorure Cl^- . On peut l'obtenir par dissolution de chlorure d'hydrogène HCl qui est un gaz. Ce dernier est un acide fort qui s'ionise totalement en solution aqueuse. L'acide chlorhydrique est le principal constituant des acides gastriques. C'est un acide couramment utilisé comme réactif dans l'industrie chimique. L'acide chlorhydrique étant un liquide très

corrosif, il doit être manié avec précaution. L'acide chlorhydrique concentré peut avoir un pH inférieur à 1[10].

I.1.4.1. Propriétés chimiques

Tableau 5 : Propriétés chimiques de HCl

Nom IUPAC	Acide chlorhydrique
Synonymes	Solution de chlorure d'hydrogène
Apparence	Liquide incolore
Formule brute	HCl
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$36,461 \pm 0,002$

I.1.4.2. Propriétés physiques

Tableau 6 : Propriétés physiques de HCl

Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$), 37% HCl	-30
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$), 38%HCl	48
Solubilité ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) dans l'eau	700
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) solution à 37%)	1,19

I.1.5. Hydroxyde de Sodium : NaOH

L'hydroxyde de sodium est un solide ionique de formule statistique NaOH. La solution issue de la dissolution de ce cristal est appelée soude.

L'hydroxyde de sodium se présente généralement sous la forme de pastilles ou de billes blanches, corrosives et hygroscopiques. NaOH est très soluble dans l'eau et l'éthanol.

I.1.5.1. Propriétés chimiques

Tableau 7 : Propriétés chimiques de NaOH [11]

Nom IUPAC	Hydroxyde de sodium
Formule brute	NaOH
Apparence	Solution transparente et corrosive
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$39,9971 \pm 0,0004$

I.1.5.2. Propriétés physiques

Tableau 8: Propriétés physiques de NaOH [11]

Température de fusion (°C)	318
Température d'ébullition (°C)	1390
Solubilité (g·l ⁻¹) dans l'eau à 20°C	1090
Masse volumique (g·cm ⁻³)	2,1

I.2. Les solvants

I.2.1. L'éthanol

L'éthanol, ou alcool éthylique, est un alcool de formule semi-développée CH₃-CH₂-OH. C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions. C'est un psychotrope, et l'une des plus anciennes drogues récréatives.

I.2.1.1. Propriétés chimiques

Tableau 9 : Propriétés chimiques d'éthanol

Nom IUPAC	Ethanol
Synonymes	Alcool éthylique, EtOH
Formule brute	C ₂ H ₆ O
Apparence	Liquide incolore, d'odeur caractéristique
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	46,0684 ± 0,0023

I.2.1.2. Propriétés physiques

Tableau 10 : Propriétés physiques d'éthanol [12]

Température de fusion (°C)	-117
Température d'ébullition (°C)	79
Solubilité	Dans l'eau : miscible, Complète dans les solvants polaires et apolaires (acétone, éther diéthylique)
Masse volumique (g·cm ⁻³)	0,789

I.2.2. L'acétone

L'acétone est en chimie le composé le plus simple de la famille des cétones. De formule chimique CH_3COCH_3 , c'est un isomère du propanal.

I.2.2.1. Propriétés chimiques**Tableau 11** : Propriétés chimiques de l'acétone

Nom IUPAC	Propan-2-one
Synonymes	Diméthyl cétone
Formule brute	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
pKa	20
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$58,0791 \pm 0,0031$

I.2.2.2. Propriétés physiques**Tableau 12** : Propriétés physiques de l'acétone

Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	-94,6
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	56,05
Solubilité	miscible avec l'eau, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle, les esters, le benzène, le diméthylformamide, le chloroforme, la plupart des huiles ^l
Viscosité dynamique (cP), 20 $^{\circ}\text{C}$	0,32

II. Synthèse de l'hydroxyéthylamidon HES**II.1. Mode opératoire**

Dans un erlenmeyer de 100ml, on introduit 20ml d'éthylène glycol et 2ml d'acide chlorhydrique HCl de concentration 37%, aux quels on ajoute 10g d'amidon à l'aide d'une spatule. L'ensemble est soumis dans un bain marie à une certaine température T, sous une agitation pendant un temps t. Dans cette synthèse on fait varier la température T et le temps t et les rapports EG/St de façon à obtenir un bon produit sur lequel on effectuera les différents tests de solubilité et pour lequel on calculera le rendement de la réaction.

II.2. Résultats obtenus

L'étude de la modification de l'amidon au cours du procédé d'hydroxyéthylation est primordiale si l'on souhaite trouver les conditions expérimentales optimales permettant d'avoir une structure adéquate. Il s'agit de suivre l'évolution de la structure finale du produit hydroxyéthylé en fonction des différents paramètres opératoires : temps de la réaction, et la température, ainsi le rapport EG/St. Le tableau 13 résume les différents essais effectués.

Tableau 13 : Résultats : Préparation de l'hydroxyéthylamidon

IN : Insoluble, P : Précipité, S : Soluble

Produits	T (°C)	t(mn)	M ₀ (g)	M _F (g)	Aspect final	Test de solubilité		
						H ₂ O	EtOH	Acétone
EG10-St10	90	15	22,93	22,05	Blanc visqueux	IN	P	IN
EG10-St10	100	60	23,27	21,20	Noir	S	S	IN
EG10-St10	100	120	23,17	17,92	Noir visqueux	P	P	IN
EG10-St10	100	30	23,21	21,77	Marron	S	IN	IN
EG10-St10	100	45	22,96	21,19	Marron	S	S	IN
EG2,5-St10	100	120	15,04	12,53	Noir très visqueux	P	P	IN
EG5-St10	100	100	17,38	15,17	Noir	P	S	IN
EG5-St10	100	40	17,78	16,17	Marron	P	P	IN
EG15-St10	100	60	27,88	25,75	Marron	P	S	IN
EG2,5-St10	100	20	15,44	14,18	marron	S	P	IN
EG2,5-St10	70	100	15,47	13,57	Jaune	P	IN	IN
EG15-St10	95	30	27,81	26,89	Jaune miel	Trouble	Trouble	IN
EG15-St10	70	60	28,42	27,44	Blanc visqueux	Trouble	Trouble	IN
EG10-St10	70	60	22,96	21,8	Beige visqueux	Trouble	Trouble	IN

❖ Ajustement de pH

A ces produits, on ajoute 20-30ml H₂O. Ajuster à pH=7 avec du NaOH 1M. Le contrôle du pH est effectué par potentiométrie. On remarque l'apparition d'un précipité au cours de cet ajustement du pH. Filtrer les produits traités sur Büchner. Récupérer la fraction du produit solide qui se présente sous forme d'une poudre. La majorité du produit est

hydrosoluble et reste dans le filtrat. Chasser le solvant du filtrat. On obtient un liquide visqueux.

Tableau 14: Résultats des différents produits après ajustement de pH.

IN : Insoluble, P : Précipité, S : Soluble

Produits	Fraction solide		Fraction liquide				
	Aspect	Taux de conversion(%)	Aspect	Taux de conversion(%)	Test de solubilité		
					H ₂ O	EtOH	Acétone
EG10-St10-100-15	Beige	0,3	Marron	95,1	P	P	IN
EG10-St10-100-60	Noire	3,8	Jaune miel	96,8	P	S	P
EG10-St10-100-120	Noire	5,5	Jaune miel	51,7	P	P	IN
EG10-St10-100-30	Noire	0,6	Jaune miel	93,6	P	S	IN
EG10-St10-100-45	Noire	2,2	Marron	91,6	S	S	IN
EG2,5-St10-100-120	Marron	1,4	Noir	82,7	S	P	IN
EG5-St10-100-100	Noire	0,5	Noir	96,7	S	S	IN
EG5-St10-100-40	Noire	0,5	Jaune miel	53,2	S	S	IN
EG15-St10-100-60	Noire	0,4	Marron	96	S	S	IN
EG2,5-St10-100-20	Noire	1,7	Jaune miel	83,6	S	P	IN
EG2,5-St10-70-100	Noire	1,8	Marron	81,2	S	P	IN
EG15-St10-95-30	Marron	3,5	Jaune miel	90,5	S	S	IN
EG15-St10-70-60	Blanche	79,2	Jaune miel	97,4	S	P	IN
EG10-St10-70-60	Beige	85,5	Jaune miel	79,4	S	P	IN

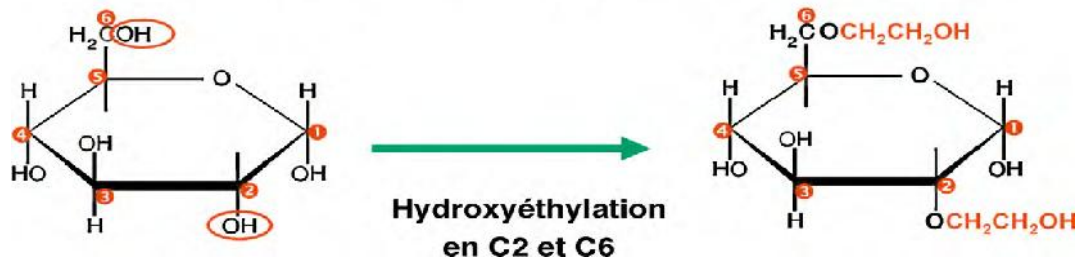
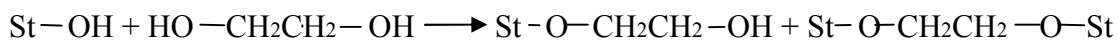


Figure III.1 : Réaction d'hydroxyéthylation d'une molécule de glucose

D'après les résultats, on peut dire que la fraction solide correspond à la partie réticulée :



II.3. Etude des paramètres d'hydroxyéthylation de l'amidon

II.3.1. Effet du temps de la réaction

Les expériences ont été effectuées à différentes durées (15min, 20min, 30min ; 45min ; 60 min, 100min, 120min)

Afin de déterminer le temps optimal qui permet d'atteindre à la fois un bon rendement d'hydroxyéthylamidon et pour étudier l'influence du temps de la réaction sur la modification nous avons tracés la variation du pourcentage de la fraction insoluble en fonction du temps.

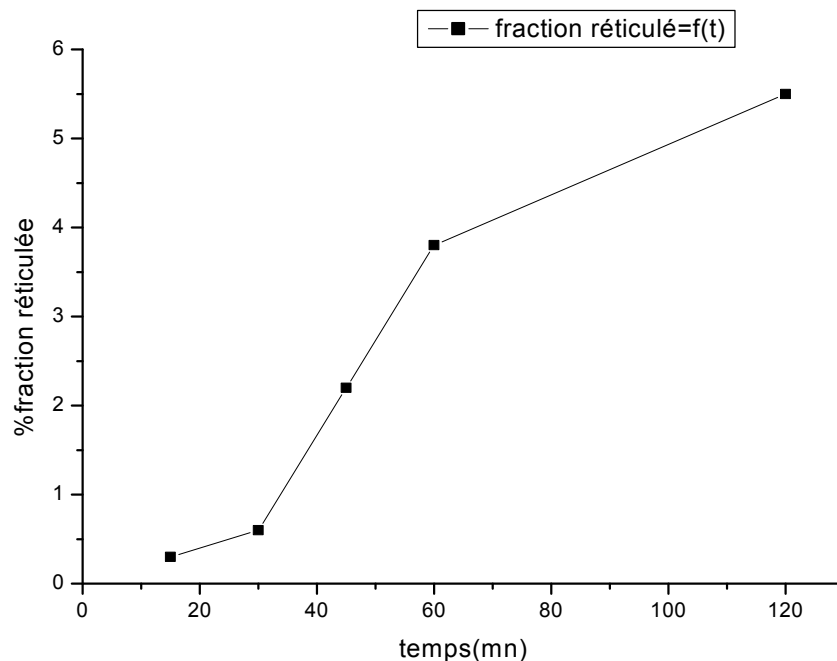


Figure III.2 : Influence du temps de chauffage sur la fraction réticulé EG10-St10-100

La figure 1 montre l'effet du temps de la réaction sur la fraction insoluble d'hydroxyéthylamidon. Sur laquelle on peut remarquer qu'à 15mn de la réaction la fraction insoluble est faible, et après 30mn on a une augmentation observable. Ceci est du à l'augmentation de la quantité de la fraction réticulée. Au-delà de cette durée, la fraction insoluble augmente jusqu'à 5,55% qui peut être expliqué par l'enchevêtrement des chaînes et la formation de réseau tridimensionnel.

II.3.2. Effet de la température

L'influence de la température de la réaction sur la modification d'amidon et le rendement a été étudiée en changeant la température de la réaction de 70°C, 90°C et 100° C. Pour étudier l'influence de la température de la réaction sur la modification nous avons tracés la variation du pourcentage de la fraction insoluble en fonction de la température.

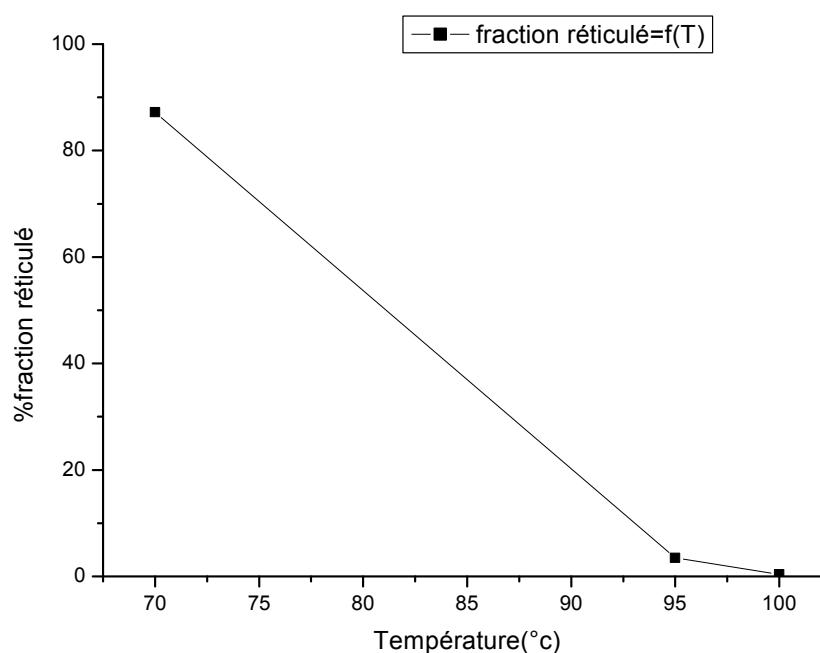


Figure III.3: Influence de la température sur le pourcentage de la fraction réticulée
EG15-St10-60

La figure 2 montre l'effet de la température de chauffage sur la fraction réticulée de la modification chimique de l'amidon. De cette courbe, on remarque qu'à 70°C la fraction insoluble est très importante et après 80°C on a une chute de pourcentage de la fraction

insoluble donc on peut dire que le pourcentage de la fraction réticulée diminue avec l'augmentation de la température.

Cette diminution peut être expliquée par la dégradation d'une grande quantité d'amidon au de là de 80°C.

II.3.3. Effet de la quantité relative d'EG /St

Les expériences ont été effectuées avec différents rapports EG/St (2,5/10, 5/10, 10/10, 15/10) afin d'optimiser le rapport EG/St qui permet d'atteindre à la fois un bon rendement d'hydroxyéthylamidon ainsi qu'un produit hydrosoluble avec une balance hydrophobe/hydrophile contrôlée. Nous avons tracés la variation du pourcentage de la fraction réticulée en fonction du rapport EG/St.

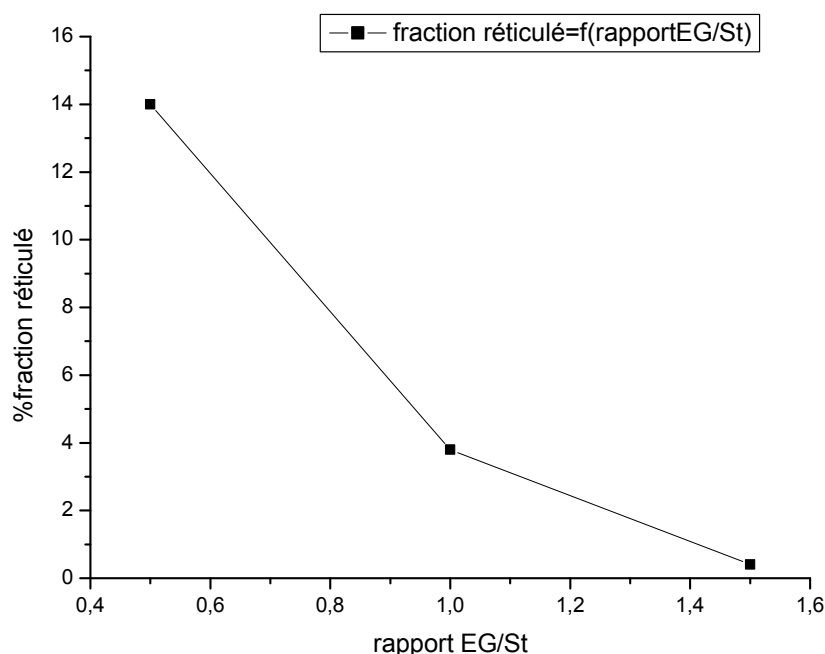


Figure III.4 : Influence du rapport EG/St sur la fraction insoluble 100-60

La figure 3 montre l'effet du rapport EG/St sur la fraction réticulée d'hydroxyéthylamidon. De cette courbe, on observe une diminution de la fraction réticulée avec l'augmentation du rapport EG/St. On peut expliquer cette chute de la fraction réticulée par la substitution des groupements hydroxyles des unités glucosidiques par des groupements hydroxyéthyles provenant de l'éthylène glycol. Donc, il en résulte l'augmentation de la fraction hydrosoluble du copolymère formé.

III. Synthèse de l'hydroxypropylamidon HPS

III.1. Mode opératoire

Dans un cristallisateur, on introduit 100ml de propylène glycol et 10ml d'acide chlorhydrique HCl de concentration 1M, aux quels on ajoute 100g d'amidon à l'aide d'une spatule. On introduit le mélange à l'étuve à une température de 80°C pendant 24h.

Les produits obtenus ont des aspects différents : liquide visqueux, gel et poudre.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 15

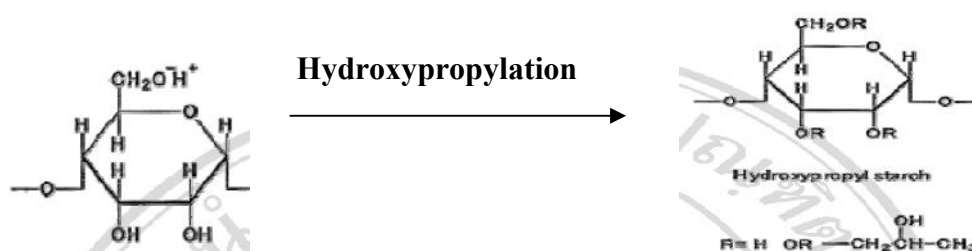


Figure III.5 : Réaction d'hydroxypropylation d'une molécule de glucose

Tableau 15 : Résultats : préparation de l'hydroxypropylamidon

P : Précipité

Produits	T(°C)	t(h)	Aspect final	Test de solubilité	
				H ₂ O	EtOH
PG100-St100	80	24	Gel jaune miel	P	P
PG50-St100	80	24	Poudre blanche	P	P
PG150-St100	80	24	Liquide très visqueux beige	P	P

❖ Lavage et filtration

On fait un lavage des produits avec l'éthanol, on filtre sur Büchner et on récupère des poudres blanches.

Tableau 16 : Taux de conversion des produits obtenus

IN : Insoluble, P : Précipité

Produits	Taux de conversion(%)	Test de solubilité	
		H ₂ O	EtOH
PG100-St100	31,4	IN	P
PG50-St100	51,4	IN	P
PG150-St100	40,3	IN	P

III.2. Test de sédimentation

On a préparé une solution 30%(3g de chaque produit +10ml H₂O).

Dans une éprouvette de 100ml H₂O, On met 2ml puis 5ml de cette solution et on mesure le pourcentage de sédimentation en fonction du temps.

III.2.1. PG100-St100

Les résultats de test de sédimentation de PG100-St100 sont représentés dans le tableau 17 pour 2ml et 5ml de la solution 30%dans une éprouvette de 100ml.

Tableau 17 : Résultats de sédimentation de PG100-St100, 2ml et 5ml de la solution 30%.

t(mn)	0	10	20	30	40	50	60
%sédimentation (2ml)	100	95	70	55	35	10	5
%sédimentation (5ml)	100	80	40	35	20	12	5

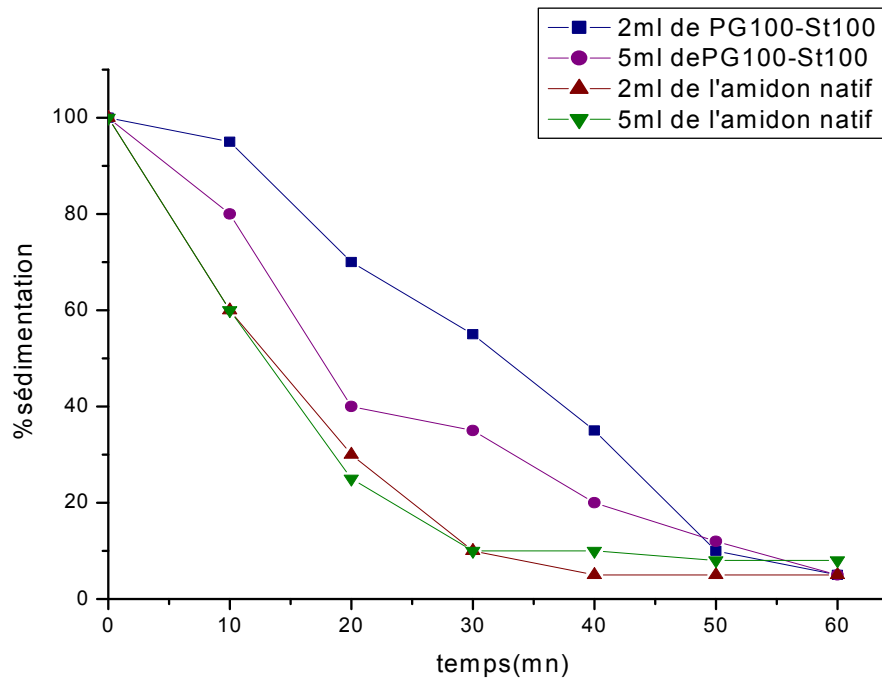


Figure III.6 : Sédimentation du PG100-St100. Solution 30% dans une éprouvette de 100ml d'eau.

La figure montre la variation de pourcentage de sédimentation en fonction de temps de PG100-St100 et de l'amidon natif.

De cette figure, on remarque la sédimentation du produit dans les deux cas (2ml et 5 ml)

La sédimentation dans le cas où on a 2ml de la solution 30% est plus lente que celle de 5ml et dans le cas de l'amidon natif est plus vite que celle de modifié cela peut être expliqué par la présence des courtes chaînes après la modification.



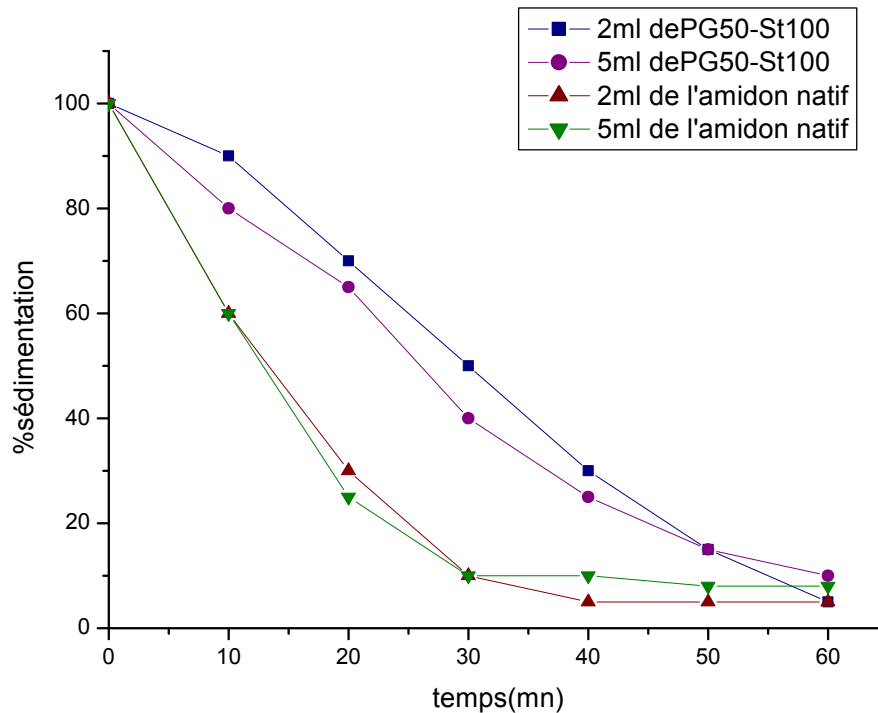
Figure III.7 : Test de sédimentation de PG100-St100, 1 :2ml; 2 :5ml de solution 30%

III.2.2. PG50-St100

Les résultats du test de sédimentation de PG50-St100 sont représentés dans le tableau 18 pour 2ml et 5ml de la solution 30% dans une éprouvette de 100ml.

Tableau 18 : Résultats de sédimentation de PG50-St100, 2ml et 5ml de la solution 30%.

t(mn)	0	10	20	30	40	50	60
%sédimentation (2ml)	100	90	70	50	30	15	5
%sédimentation (5ml)	100	80	65	40	25	15	10

**Figure III.8**: Sédimentation du PG50-St100. Solution 30% dans une éprouvette de 100ml d'eau.

La figure représente le test de sédimentation de PG50-St100 et de l'amidon natif de 2ml et 5ml de la solution 30% dans une éprouvette de 100ml. On remarque une sédimentation lente dans le cas de 5ml et 2ml de la solution 30% de PG50-St100, le produit se sédimente totalement après 60mn, contrairement dans le cas de l'amidon natif la sédimentation est remarqué juste après 30mn qui peut être expliqué par la présence des longues chaînes dans l'amidon natif et des courtes chaînes dans le PG50-St100.

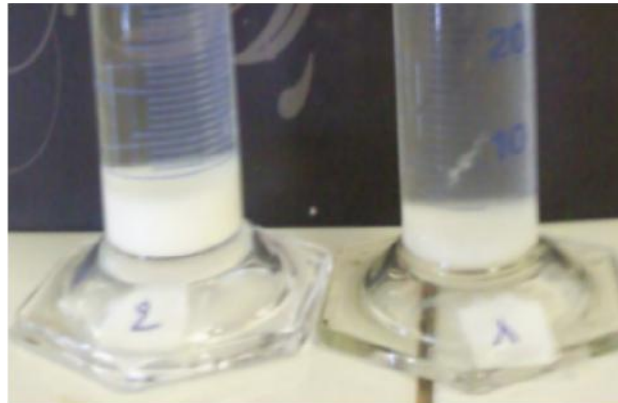


Figure III.9 : Test de sédimentation de PG50-St100, 1 :2ml; 2 :5ml de solution 30%

III.2.3 PG150-St100

Les résultats du test de sédimentation de PG150-St100 sont représentés dans le tableau 19 pour 2ml et 5ml de la solution 30% dans une éprouvette de 100ml.

Tableau 19 : Résultats de sédimentation de PG150-St100, 2ml et 5ml de la solution 30%.

t(mn)	0	10	20	30	40	50	60
%sédimentation (2ml)	100	75	60	40	10	5	5
%sédimentation (5ml)	100	80	50	30	15	6	6

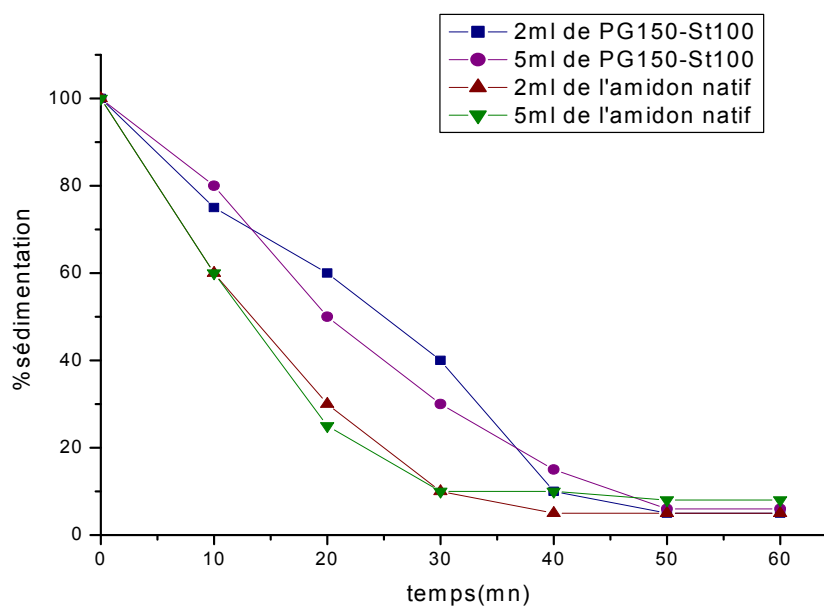


Figure III.10 : Sédimentation du PG150-St100. Solution 30% dans une éprouvette de 100ml d'eau.

La figure représente la variation de pourcentage de sédimentation en fonction de temps de PG150-St100 et de l'amidon natif pour 2, 5ml de la solution 30%. On remarque que la sédimentation de PG150-St100 est plus lente que celle de l'amidon natif.

Le PG150-St100 prend 60mn pour de sédimente totalement contrairement l'amidon natif se sédimente que dans 30mn.

Donc on peut dire que PG150-St100 contient des courtes chaines qui prennent plus de temps pour se sédimente.



Figure III.11 : Résultat de test de sédimentation de PG150-St100; 1 :2ml et 2 :5ml de solution 30%

À partir de ces tests de sédimentation on peut conclure que les amidons modifiés (hydroxypropylamidon) possèdent des propriétés différentes que celle de l'amidon natif par comparaison entre eux. Donc les amidons modifiés possèdent des balances hydrophile/hydrophobe différentes.

References bibliographiques

- [1] A. Guiibot , C Mercier , Gerald O.Aspinall editeur Academic Press inc.,Orlando(1985).
- [2] W. Banks, C. T Greenwood , Univ. Press, Edinburg (1975).
- [3] Nielsen, R., H.M. Malcolm et S. Dobson. (1993). Environmental hazard assessment: Ethylene glycol. Toxic Substances Division, Department of the Environment, Building Research Establishment, Garston, Watford, U.K.
- [4] Aspect biochimique de le Toxicité de diverses substances chimiques (solvants, produits mutagènes, cancérogènes...) Ethylène-glycol pp 345-348 CNRS, Gif sur Yvette (1979).
- [5] Ethylène glycol, fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques (2009).
- [6] Safety Chemical Data Sheets. Vol 1 Ethylene-glycol Solvents pp 147-150 The Royal Society of Chemistry, Cambridge (GB) (1989).
- [7] D. R. Lide, (2007), D. R. Lide, (2007), chap. 15 (« Practical Laboratory Data »), p. 17.
- [8] Propylene glycol, sur Hazardous Substances Data Bank (2010).
- [9] « Environnement domestique et intoxication aiguë au propylène glycol chez un nourrisson de deux ans. À propos d'une observation inhabituelle. » Archives de pédiatrie, (2002), vol. 9, no4, pp. 382-384, (2002).
- [10] « Hydrochloric acid solution » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail); (2009).
- [11] Fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques ; (2007).
- [12] William M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton, CRC Press/Taylor and Francis, (2010), 91^e éd., 2610 p.

Conclusion Générale

Au cours de ce travail de recherche, notre objectif est la valorisation de la biomasse et le développement, par modification chimique de nouveaux matériaux biodégradables de type polysaccharides. Les nouveaux copolymères recherchés seraient susceptibles de répondre aux exigences des différentes applications industrielles. L'un de nos objectifs majeurs est le contrôle des propriétés physico-chimiques de ces bio-polymères.

L'objectif principal de notre travail est l'obtention des amidons modifiés de nature hydrophile ou de nature hydrophobe. Nous avons procédé à la réaction d'éthérisation d'amidon pour fixer des molécules en chaînes latérales du squelette polysaccharidiques.

L'étude expérimentale est effectuée sur l'amidon de maïs comme polymère support. Nous avons montré que l'efficacité de la réaction dépend conjointement de l'ensemble des paramètres : temps, température, rapport éthylène glycol/amidon ou propylène glycol/amidon. Nous avons ainsi déterminé le temps optimal des réactions étudiées et les pourcentages de la fraction insoluble en fonction du temps et de la température.

La réalisation des modifications de l'amidon, objet de notre travail, a commencé par la substitution des groupements hydroxyles de l'unité glucosidique par des groupements hydroxyéthyles et hydroxypropyles qui proviennent de l'éthylène glycol ou du propylène glycol dans un milieu acide.

Les temps de sédimentation enregistrés montrent clairement que les amidons modifiés possèdent des propriétés différentes de celles de l'amidon natif et par comparaison entre eux. Ceci montre bien que les amidons modifiés possèdent des balances hydrophile/hydrophobe différentes.

Dans cette étude, plusieurs techniques de caractérisation restent à réaliser pour étudier en détail les propriétés des produits synthétisés.

ملخص

تكمّن أهداف هذه الدراسة في زيادة قابلية النشاء مع الماء بإضافة مجموعات الهيدروكسي ايثيل و الهيدروكسي بروبيل الآتية من الايثيلين غليكول و البروبيلين غليكول. ثم الحصول على هيدروكسي ايثيل النشاء و هيدروكسي بروبيل النشاء عن طريق النشاء و الايثيلين غليكول أو البروبيلين غليكول بتفاعل الايترة. تمت دراسة تأثير مختلف العوامل التجريبية كد رجة الحرارة و مدة التسخين و نسبة ايثيلين غليكول/نشاء و بروبيلين غليكول/نشاء. توضح أوقات الترسب المسجلة أن النشاء المعدل يحتوي على خصائص مختلفة عن خصائص النشاء الخام بالمقارنة بينهما. يبين هذه النتيجة أن النشاء المعدل يحتوي على خصائص [محبّة للماء/كارهة للماء] مختلفة. **كلمات مفتاحية:** نشاء الذرة, ايثيلين غليكول, بروبيلين غليكول, الايترة, محبة للماء, كارهة للماء.

Résumé

Les objectifs de la présente étude sont d'augmenter le caractère hydrophile de l'amidon en introduisant des groupes hydroxyéthyles supportés par la molécule d'éthylène glycol ou par la molécule de propylène glycol. Les hydroxyéthylamidons et les hydroxypropylamidons sont obtenus à partir de l'amidon via une réaction d'éthérification en présence d'éthylène glycol ou de propylène glycol. L'influence des différents paramètres expérimentaux tels que la température, le temps de réaction et les rapports EG/St, PG/St a été étudiée. Les temps de sédimentation enregistrés montrent clairement que les amidons modifiés possèdent des propriétés différentes de celles de l'amidon natif et par comparaison entre eux. Ceci montre bien que les amidons modifiés possèdent des balances hydrophile/hydrophobe différentes.

Mots clés : Amidon de maïs, éthylène glycol, propylène glycol, éthérification.

Abstract

The objectives of this study are to increase the hydrophilic character of the starch, by introducing the hydroxyethyles or the hydroxypropyles groups contained in the ethylene glycol or in the propylene glycol molecules. Hydroxyethyle and hydroxypropyle starches are obtained from starch via an etherification reaction in the presence of ethylene glycol or propylene glycol. The influence of the various experimental parameters such as the temperature, the reaction time and the ratios EG/St, PG/St was studied. The checked sedimentation times show clearly that the modified starchs have different properties in comparison of that of the native starch and by comparison themselves, which show that the modified starch have different hydrophile/hydrophobe balances.

Key words: Corn starch, ethylene glycol, propylene glycol, etherification.