

**RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE  
MINISTÈRE D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

*Université Abderrahmane Mira-BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés*

**MÉMOIRE**

En vue de l'obtention du diplôme de  
**Master**

**En : Génie des Procédés  
Option : Génie des Polymères**

**Thème**

**Procédés de Plastification d'un Biopolymère**

**Présentées par :**

ISSAD Khoukha  
KHETTAL Sabrina

**Encadrés par :**

Dr. D. HAMMICHE  
Pr. A. BOUKERROU

**Devant le jury**

**Présidente : Dr .N. BOUZIDI**

**Examinatrice : Dr. Ch. IHAMOUCHE**

**Année Universitaire : 2018/2019**

## ***Remerciements***

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés de la Faculté de Technologie de l'Université A. Mira de Bejaia.

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour réaliser ce travail.

Nous remercions chaleureusement, Mme Dalila HAMMICHE de nous avoir proposé ce thème et de nous avoir encadré.

Un grand merci pour notre Co-Promoteur Mr Amar BOUKERROU pour son soutien.

Nous tenons à remercier Mme BOUZIDI qui nous a honorés en acceptant d'être Président de ce jury. Un remerciement particulier aussi Mme à IHAMOUCHEM qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail.

Nous voudrions exprimer toute notre amitié à tous les membres du laboratoire pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, leur soutien, leur joie de vivre qu'ils font rayonner autour d'eux.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos parents qui nous ont toujours aidés et soutenus.

Enfin, nous ne saurions oublier de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et qui ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel. Qu'il trouve ici l'expression de notre sincère gratitude.

C'est avec un brin de nostalgie que nous tournons la dernière page de ce travail.

# *Dédicaces*

*A la mémoire de mon cher père, tu m'as quitté pour un monde meilleur laissant un vide immense. Que ton âme repose en paix.*

*A toutes les personnes que je porte dans mon coeur.*

*I. Khoukha*

# *Dédicaces*

*Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage,  
la patience et la volonté pour finir ce modeste travail, que je  
dédie :*

*À ma mère ; l'être le plus cher pour moi pour laquelle je dois  
mon existence.*

*À mon cher père, à qui j'exprime ma sincère et éternelle  
gratitude pour son attention, son soutien et son amour.*

*À mes frères : Salem , Ferhat et djelloul*

*À mes sœurs : khira, hamida*

*À ma collègue de travail : khoukha*

*A mes copines :Zila,Lydia,Cécile et Sabrina*

*À toute la promotion « génie des polymères 2019 »*

*A tous ceux que j'aime.*

*K.Sabrina*

# Liste des abréviations

**TPS** : amidon thermoplastique

**PHA** : Polyhydroxyl-alcanoate.

**PHB** : Polyhydroxy-butyrates.

**PHV** : Polyhydroxy-valérate.

**PHBV**: Polyhydroxyl-butyrates-co-hydroxy-valérate.

**PLA** : Poly acide lactique.

**PCL** : Polycaprolactone.

**PEA**: Poly (ester amide).

**PBSA**: Poly (butylène succinate-co-adipate).

**PBAT**: Poly (butylènes adipate-co-terephthalate).

**PE**: Polyéthylène.

**DS**: Degré de substitution.

**Na**: Phosphatés.

**DP** : Degré de polymérisation.

**AFM** : Microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy).

**Tg** : Température de transition vitreuse.

**Tf** : Température de fusion.

**Td** : Température de décomposition.

**EMS** : Energie mécanique spécifique.

**Te** : Température d'ébullition.

**SO<sub>2</sub>** : Dioxyde de soufre.

**UV** : Ultra- violet.

**UV-VIS** : Spectroscopie UV-visible.

**IRTF** : Spectroscopie de l'infrarouge de transformation de Fourier.

**ATG**: Analyse thermogravimétrique.

**ASTM**: American Society for Testing and Materials.

**SARM** : Staphylococcus aureus résistant à la méticilline.

# Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Les différents types d'amidons en fonction des traitements.....	7
<b>Figure 2</b> : Structure de l'amylose.....	11
<b>Figure 3</b> : Structure moléculaire de l'amylopectine .....	13
<b>Figure 4</b> : Amidon en lumière polarisée.....	15
<b>Figure 5</b> : Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....	23
<b>Figure 6</b> : Influence d'un traitement hygrothermique en excès d'eau sur l'état de l'amidon..	25
<b>Figure 7</b> : Le maïs.....	27
<b>Figure 8</b> : Structure de l'Amidon.....	27
<b>Figure 9</b> : Molécule de Glycérol.....	28
<b>Figure 10</b> : Photographie d'amidon extrait de maïs et photographie de poudre de maïs brut.....	29
<b>Figure 11</b> : Le thermoplastique de maïs obtenu et Le thermoplastique d'amidon obtenu.....	29
<b>Figure 12</b> : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.....	30
<b>Figure 13</b> : Photographie de l'appareille UV-visible utilisée.....	31
<b>Figure 14</b> : Photographie de l'appareil FT-IR utilisée.....	31
<b>Figure 15</b> : Photographie de l'appareille de l'ATG utilisée.....	33
<b>Figure 16</b> : Les films (amidon, maïs) sous forme des disques dans des boites à pétri.....	35
<b>Figure 17</b> : Photographie des films (amidon, maïs) testés en teneur d'eau.....	35
<b>Figure 18</b> : Spectre UV-visible du maïs.....	36
<b>Figure 19</b> : Spectre UV-visible du l'amidon extrait.....	36
<b>Figure 20</b> : Spectre IRTF de l'amidon de maïs brut et l'amidon extrait.....	37
<b>Figure 21</b> : Thermogrammes ATG l'amidon de maïs brut et d'amidon extrait.....	39
<b>Figure 22</b> : Photographie des boites à pétri contentent des différents échantillons après incubation.....	40
<b>Figure 23</b> : Taux d'eau absorbée par le maïs brut et l'amidon extrait.....	41
<b>Figure 24</b> : Les films (amidon, maïs) après le test d'absorption en eau.....	42
<b>Figure 25</b> : Les films (amidon, maïs) après le test d'absorption en eau.....	42





# Liste des tableaux

<b>Tableau 1 :</b> Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères .....	5
<b>Tableau 2 :</b> Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources.....	11
<b>Tableau 3 :</b> Degré de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine dans différents amidons .....	13
<b>Tableau 4 :</b> Maille cristalline des allomorphes A et B de l'amidon .....	15
<b>Tableau 5 :</b> Les principales bandes caractéristiques aux groupements essentiels dans l'amidon et le maïs brut.....	38
<b>Tableau 6 :</b> Comportement thermique de maïs brut et l'amidon extrait avec glycérol.....	40

# Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

## Partie théorique

### Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Généralités sur les biopolymères.....	3
I.1.1. Biopolymères issus de ressources renouvelables .....	3
I.1.1.1. Biopolymères d'origine bactérienne .....	3
I.1.1.2. Biopolymères synthétiques à partir d'un monomère biosourcé.....	4
I.1.1.3. Biopolymères issus de la biomasse .....	4
I.1.2. Biopolymères issus de la pétrochimie .....	4
I.2. L'amidon.....	6
I.2.1. Définition .....	6
I.3. Les différents types d'amidons .....	6
I.3.1. L'amidon natif.....	7
I.3.2. Amidons modifiés.....	8
I.3.2.1. Modifications enzymatiques .....	8
A) Dépolymérisation.....	8
B) Isomérisation.....	8
I.3.2.2. Traitements thermiques.....	8
I.3.2.3. Traitement chimique.....	9
A) Amidons réticulés.....	9
B) Amidons stabilisés.....	10
C) Amidons spécifiques.....	10
I.4. Composition et structure moléculaire.....	10

## Sommaire

I.4.1. Amylose.....	11
I.4.2. Amylopectine.....	12
I.4.3. Structure supramoléculaire.....	14
I.4.4. Structure morphologique.....	15
I.5. Propriétés de l'amidon.....	16
I.5.1. Propriétés physiques.....	16
I.5.2. Propriétés chimiques.....	17
I.5.3. Propriétés hydrothermiques.....	17
I.5.3.1. La gélatinisation – L'empesage.....	17
I.5.3.2. La rétrogradation.....	18
I.6. L'amidon comme matériau.....	19
I.6.1. Hydrolyse.....	19
I.7. Utilisation de l'amidon dans l'industrie.....	19
I.7.1. Industrie pharmaceutique.....	20
I.7.2. Industrie alimentaire.....	20
I.7.3. Industrie des pâtes et papier.....	20
I.7.4. Industrie des textiles.....	20
I.7.5. Industrie des adhésifs.....	21
I.8. Transformation de l'amidon.....	21
I.8.1. Les procédés de transformation l'amidon.....	21
I.8.2. Plastification de l'amidon.....	22
I.8.3. Choix du plastifiant.....	22
I.8.4. Rôle et influence de plastifiant.....	23
I.8.4.1. Phénomène de sorption.....	24
I.8.4.2. Processus de gélatinisation.....	24
I.9. Propriétés de l'amidon plastifié.....	25
I.9.1. Propriétés physiques et thermiques.....	25
I.9.2. Propriétés rhéologiques de l'amidon plastique à l'état fondu.....	26

## Partie expérimentale

### Chapitre II : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

II.1. Matières premières utilisés.....	27
II.1.1. Le maïs.....	27
II.1.2. Amidon.....	27
II.1.3. Plastifiants.....	28
II.2. Méthodes expérimentales.....	28
II.2.1. Procédé d'extraction de l'amidon.....	28
II.2.2. Plastification d'amidon à base de maïs.....	29
II.3. Techniques de caractérisation.....	29
II.3.1. Spectroscopie UV-visible.....	30
II.3.2. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	31
II.3.3. Analyse Thermogravimétrique (TGA).....	32
II.3.4. Analyse antibactérienne.....	33
II.3.5. Absorption en eau.....	35

### Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Etude des absorbances de la lumière UV-visible.....	36
III.2. L'étude spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	37
III.3. L'étude thermogravimétrique (ATG/DTG).....	38
III.4. L'étude de l'activité antibactérienne.....	41
III.5. Mesure d'absorption de l'eau.....	42
Conclusion générale.....	43
Références bibliographiques	



*Introduction  
générale*

### Introduction générale

Dans quelques années, il ne fait aucun doute que le développement de l'industrie plastique est directement lié à son adaptation face aux nouvelles préoccupations écologiques. De nouveaux polymères, les bioplastiques, sont apparus sur le marché et se développent très rapidement. Ils regroupent les polymères biosourcés et / ou biodégradables tels que les polysaccharides. Parmi ces polymères, l'amidon présente des caractéristiques très intéressantes. Il peut être obtenu à partir de multiples ressources et se dégrade naturellement dans l'environnement.

L'amidon peut être plastifié, on le nomme alors amidon thermoplastique (TPS) et il possède l'avantage de pouvoir ensuite être mis en œuvre comme n'importe quel polymère thermoplastique. En raison de son faible coût et de sa grande disponibilité, l'amidon thermoplastique peut être ajouté dans d'autres résines [1].

Cependant, l'amidon thermoplastique (TPS) ne possède pas de très bonnes propriétés mécaniques et ses propriétés fluctuent en fonction de l'environnement, en raison de sa nature hygroscopique. Aussi, il est difficile d'utiliser le TPS tel quel : il doit être mélangé avec d'autres plastiques. Les applications pour les mélanges avec TPS se limitent principalement aux matériaux non-durables, tels que les sacs, les ustensiles et les articles de vaisselle. Si la résistance à l'humidité et / ou les propriétés mécaniques pouvaient être améliorées, la gamme d'application pourrait inclure des produits semi-durables et durables.

L'objectif de notre travail est l'extraction et la caractérisation d'un biopolymère ainsi que sa plastification pour obtenir un thermoplastique, à coût réduit avec des propriétés thermiques et antimicrobiennes favorisant son emploi dans l'industrie.

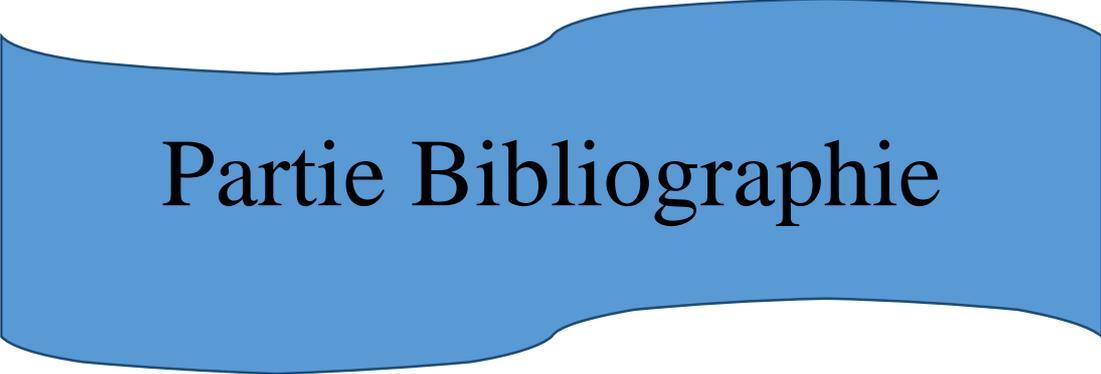
On a sélectionné deux biopolymères pour ces films: l'amidon extrait de maïs et le maïs brut, on a adopté une méthode d'extraction d'amidon et une méthode de plastification qui est le casting (mélange par solution).

Les caractéristiques les plus pertinentes à étudier pour ces films sont : l'analyse spectroscopie UV-visible, l'analyse spectroscopie IR-TF, la stabilité thermique et l'analyse antibactérienne, ainsi que l'absorption de eau, lesquels sont des critères importants pour l'évaluation de la qualité d'un matériau plastique.

L'étude est divisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre théorique est une synthèse bibliographique, est consacré aux biopolymères (généralité, catégories), et à l'amidon (Définition, types, structure, modification et quelques applications).
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents nouveaux matériaux ainsi qu'une présentation des différentes méthodes de caractérisation que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude.
- Le troisième chapitre illustre tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et leurs discussions.

Enfin, les résultats obtenus sont clôturés par une conclusion générale.



# Partie Bibliographie

## **I.1. Généralités sur les biopolymères**

Plusieurs définitions des biopolymères existants mais certaines sont ambiguës, mais il est actuellement admis que les biopolymères sont des matériaux biodégradables capables de se dégrader par attaque microbienne (micro-organismes) (ASTM, 1994). En fonction des conditions de dégradation (aérobie ou anaérobie) et du milieu, le matériau se décompose en H<sub>2</sub>O, en composés inorganiques, en CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub> et en une nouvelle biomasse.

Les biopolymères peuvent être regroupés en deux catégories, en fonction de l'origine des matières premières et des voies de synthèse : les biopolymères issus de ressources renouvelables et les biopolymères issus de l'industrie pétrochimique [2].

### **I.1.1. Biopolymères issus de ressources renouvelables**

Ces biopolymères sont une réponse élégante et innovante pour remplacer les produits dérivés du pétrole et s'adaptent à une démarche de développement durable réelle. Trois grands groupes composent ce type de biopolymères : les biopolymères d'origine bactérienne, les biopolymères synthétiques à partir d'un monomère biosourcé et les biopolymères issus de la biomasse [2].

#### **I.1.1.1. Biopolymères d'origine bactérienne**

Ils sont issus de la fermentation microbienne qui consiste en la fabrication « *in situ* » de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées dans des conditions de fermentation, les matières fermentescibles étant principalement des sucres et l'amidon. Parmi ces biopolymères, on a le polyhydroxy-alcanoate (PHA) qui est le plus couramment étudié, le polyhydroxy-butyrate (PHB), le polyhydroxy-valérate (PHV) ou encore le polyhydroxy-butyrate-co-hydroxy-valérate (PHBV). Les polyhydroxy-alkanoates (PHA) sont produits par *Alcaligenes eutrophus* ou *Pseudomonas oleovorans*. Ces bactéries produisent le monomère en état de stress ; ce stress peut être créé par un excès en sucre et par un manque en l'un des nutriments essentiels suivants : azote, sulfate, phosphate, fer, magnésium ou potassium. Dans la cellule, l'accumulation de PHA apparaît sous forme d'inclusions ou de granules dans le cytoplasme. Les polymères à base de PHA ont d'excellentes propriétés filmogènes. Ils sont non hydrosolubles et sont facilement industrialisables du fait d'un procédé de fabrication similaire au polyéthylène ou polypropylène. Actuellement, la seule limite à leur utilisation est leur coût de production à cause de l'étape de purification après réaction dans le fermenteur. Le caractère hydrophobe

des films de PHA, comparés aux films polyosidiques ou protéiques, donne de bonnes propriétés barrière à l'eau [2].

### **I.1.1.2. Biopolymères synthétiques à partir d'un monomère biosourcé**

Encore appelés polymères synthétiques ou chimio-synthétiques, ils sont obtenus par voie fermentaire, par polymérisation de monomères issus de produits agricoles. Le plus connu est le poly acide lactique (PLA) qui est obtenu par polymérisation des molécules d'acide lactique, elles mêmes obtenues par la fermentation bactérienne des ressources renouvelables (l'amidon par exemple) [2].

### **I.1.1.3. Biopolymères issus de la biomasse**

Ce sont des matériaux extraits de la biomasse (végétaux, animaux et micro-organismes). Les polysaccharides tels que l'amidon (manioc, maïs, pomme de terre,...), la cellulose, la lignine, le chitosan (chitine des crustacées) en constituent la famille la plus importante. Une autre famille est constituée de protéines et de lipides issus des animaux (collagène, gélatine), et de plantes (colza, tournesol, soja, gluten, zéine).

### **I.1.2. Biopolymères issus de la pétrochimie**

Ce sont des polymères dont les monomères sont issus de ressources fossiles. Dans cette catégorie, on a des matériaux biofragmentables, des matériaux fragmentables et des matériaux biodégradables. Les matériaux biofragmentables sont obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique tels que le polyéthylène et d'un composé naturel biodégradable qui peut être l'amidon ou la cellulose. Des pro-dégradants (catalyseurs) peuvent être ajoutés pour provoquer la rupture chimique des chaînes, permettant aux micro-organismes de consommer l'amidon en laissant un polymère biofragmenté. Les matériaux fragmentables sont une nouvelle catégorie de polymères dits oxo-dégradables. Il s'agit d'un polyéthylène contenant un agent oxydant, tel que le dithioisocyanate de fer, de nickel, de manganèse ou le stéarate de nickel qui favorise la dégradation. Par ailleurs, les additifs utilisés contiennent souvent des métaux lourds et/ou des constituants toxiques (dithioisocyanate) qui ne répondent pas aux normes ni aux labels sur la biodégradabilité des matériaux [2].

Les matériaux biodégradables sont obtenus à partir de polymères de synthèse biodégradables tels que la polycaprolactone (PCL), le poly (ester amide) (PEA), le poly (butylène succinate-

co-adipate) (PBSA), le poly (butylène adipate-co-terephthalate) (PBAT). La plupart de ces matériaux répondent aux normes sur la biodégradabilité et certains ont obtenu le label « biodégradable » [2]. Les principales caractéristiques des biopolymères et celles des polymères synthétiques sont résumées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 1 :** Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères [2].

<b>Composition</b>	<b>Polymères synthétiques</b>	<b>Polymères biodégradables (polymères synthétiques + naturels)</b>	<b>Polymères biodégradables (Polymères naturels)</b>
<b>Matière première (Monomère)</b>	Renouvelable	Seule une infime partie est renouvelable	Renouvelable
<b>Exemples</b>	Polyéthylène (PE), Polypropylène, Polystyrène, etc.,	PE + Amidon, PE + Cellulose, etc.,	Plastiques à base de cellulose, Plastiques à base d'amidon
<b>Biodégradabilité</b>	Pas du tout ou très mauvaise	Seuls les polymères naturels sont attaqués par des micro-organismes	Excellente
<b>Photo-dégradabilité</b>	Addition de pro-dégradants qui favorisent une faible attaque chimique	Addition de pro-dégradants qui provoquent la rupture chimique et permettent l'attaque des polymères naturels par des microorganismes	Peut contribuer à la biodégradabilité ou l'accélérer
<b>Prix</b>	Très bon marché pour les produits courants	Moyen	Très cher actuellement mais s'améliorent avec les capacités de production.
<b>Propriétés physiques et mécaniques</b>	Très bonnes à très variables	Variables	Bonnes et variables selon les applications
<b>Pendant la combustion</b>	Des polluants toxiques peuvent être produits	Des polluants toxiques peuvent être produits	Des polluants toxiques ne devraient pas être produits
<b>Compostabilité</b>	Nulle	Faiblement compostable	Majoritairement compostable
<b>Dans les décharges</b>	Stable, possibilité de production de polluants ou d'effluents toxiques	Moins stable, possibilité de production de polluants ou d'effluents toxiques	Instable. Des polluants ou effluents toxiques ne devraient pas être produits
<b>Recyclage</b>	Bon	Mauvais	Plutôt mauvais, mais peut être amélioré

## **I.2. L'amidon**

### **I.2.1. Définition**

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matière première agricole telle que les céréales (30 à 70 %), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon est la principale source d'énergie dans l'alimentation animale et humaine. La moitié de la production industrielle mondiale de l'amidon est destinée à l'alimentation humaine [3].

L'amidon est la substance organique de réserve énergétique principale des végétaux [4].

L'amidon est également une substance indispensable à l'alimentation de l'homme et des animaux. Présent dans tous les organes végétaux, l'amidon natif se concentre préférentiellement :

- Dans les graines de céréales (ex : blé, avoine, maïs) et de légumineuses (ex : pois, fèves).
- Dans les fruits (ex : bananes). Dans les parties souterraines (ex : pommes de terre, rhizomes du manioc etc.). Bien que l'amidon soit présent dans tous les organismes végétaux supérieurs, il n'y a que quelques plantes qui soient vraiment cultivées pour la production de ce composé à l'échelle industrielle. Le maïs, la pomme de terre et le blé sont les principales plantes utilisées pour la production des 35 millions de tonnes d'amidon natif consommés mondialement [5].

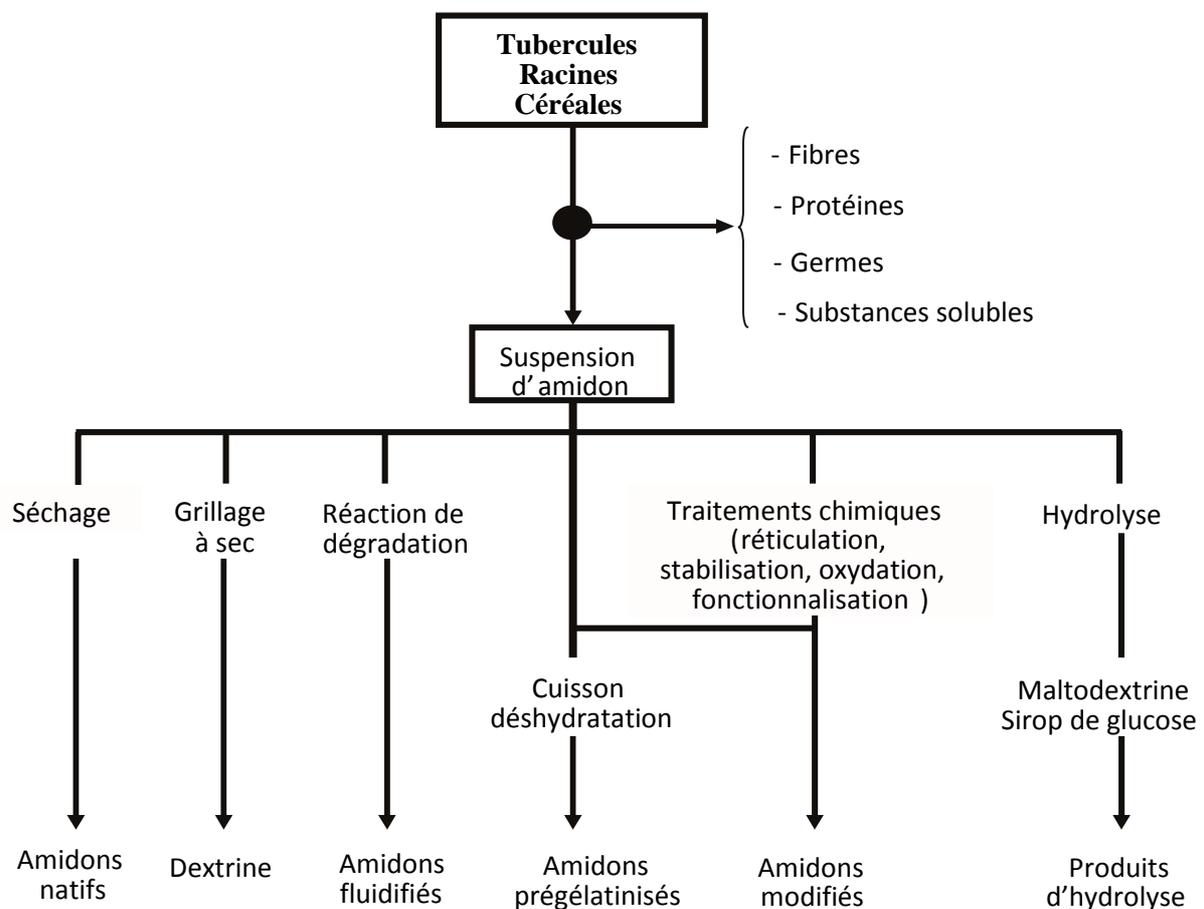
Cet amidon est ensuite utilisé sous forme native ou sous forme modifiée dans plusieurs secteurs industriels tels que les textiles, l'industrie alimentaire, les pâtes et papiers et le domaine pharmaceutique.

### **I.3. Les différents types d'amidons**

Après extraction, la suspension d'amidon peut être séchée, précuite ou soumise à des traitements chimiques, ce qui aboutit à différents types d'amidons (figure 1). Ces amidons ont des utilisations multiples. Leur choix prend en compte la compatibilité avec le milieu, les traitements thermiques et mécaniques, les propriétés recherchées, mais aussi la législation en vigueur [6].

C'est ainsi que les amidons réticulés sont utilisés dans les sauces épaisses telles que le *ketchup*. Le niveau d'épaississement souhaité est obtenu en jouant sur le degré de réticulation en fonction du pH, des contraintes de process (traitement thermique et cisaillement).

Dans le cas des sauces émulsionnées, l'octényl-esuccinate d'amidon est utilisé pour ses propriétés hydrophiles et hydrophobes. Les amidons natifs (féculé de pommes) sont utilisés en charcuterie, les amidons réticulés aussi pour améliorer la texture, la rétention d'eau et la stabilité du produit fini. L'amidon pré-gélatinisé est utilisé dans les produits tels que les snacks extrudés pour favoriser l'expansion, la conservation de la forme et la croustillance. L'amidon pré-gélatinisé sert aussi dans les préparations instantanées. L'amidon fluidifié pour sa part est plus sollicité en confiserie pour assurer la texture de la gomme et sa stabilité [7].



**Figure 1 :** Les différents types d'amidons en fonction des traitements

### I.3.1. L'amidon natif

L'amidon à l'état natif se trouve sous forme de grains. Il est extrait des organes de réserve des plantes comme les céréales, les tubercules ou encore les légumineuses et est commercialisé sous forme de poudre. Etant issu de différentes sources botaniques, l'amidon présente des compositions, morphologies, structures et propriétés différentes selon son origine [8].

### **I.3.2. Amidons modifiés**

Certaines modifications peuvent apporter à l'amidon des caractéristiques plus intéressantes. Parmi les différentes fonctions chimiques qui peuvent substituer les groupements hydroxyle de l'amidon, les plus intéressantes sont les esters et les éthers [9].

Pour les besoins de l'industrie, un certain nombre de techniques permettant de fabriquer des amidons modifiés ont été développées. Les modifications enzymatiques, les traitements thermiques et chimiques sont les plus souvent utilisés.

#### **I.3.2.1. Modifications enzymatiques**

Les modifications de l'amidon catalysées par les enzymes se divisent en deux groupes : les réactions de dépolymérisation et les réactions d'isomérisation.

**A) Dépolymérisation :** La dépolymérisation conduit à une diminution du degré de polymérisation par l'hydrolyse des liaisons glucidiques. L'hydrolyse de l'amidon est réalisée exclusivement par voie enzymatique. Elle débute par la dextrinisation de l'amidon gélatinisé par une  $\alpha$ -amylase thermostable et se poursuit par la saccharification des dextrans en sucres simples: glucose, maltose et maltotriose [10].

**B) Isomérisation :** L'isomérisation concerne principalement la modification du glucose en fructose au pouvoir sucrant plus élevé.

#### **1.3.2.2. Traitements thermiques**

Le séchage à sec d'amidons natifs à des températures élevées avec ou sans addition de catalyseurs acides, permet d'obtenir des dextrans. Celles-ci possèdent une viscosité réduite et une solubilité plus ou moins grande selon l'intensité du traitement thermique. Leur pouvoir filmogène est supérieur à celui de l'amidon, ce qui les rend utiles pour les opérations d'enrobage. La cuisson d'un lait d'amidon à une température supérieure à son point de gélatinisation conduit à des amidons pré-gélatinisés.

L'extrusion permet aussi de produire une grande variété d'amidons pré-gélatinisés.

La précuisson ou pré-gélatinisation, par une technique traditionnelle ou moderne, conduit à un amidon dispersible à froid et gonflant dans l'eau froide et donc plus facilement incorporable dans les aliments à basse température.

Un traitement moyennant chaleur et humidité [11] améliore les propriétés de l'amidon (au lieu de le modifier chimiquement). Les grains sont modifiés. Il n'y a pas assez d'eau pour solubiliser l'amylose, ceci produit une augmentation de la cristallinité et de la rigidité.

### 1.3.2.3. Traitement chimique

Le greffage de radicaux par traitement chimique permet d'obtenir des produits à viscosités variables. Il s'agit d'accroître la stabilité des amidons à chaud, au stockage, au cisaillement thermomécanique ou de leur donner un caractère cationique, anionique ou hydrophobe. En fonction du traitement chimique, il est possible de distinguer :

- Les amidons réticulés.
- Les amidons stabilisés.
- Les amidons spécifiques.

#### A) Amidons réticulés

Les chaînes d'amidon peuvent être réticulées avec des réactifs bifonctionnels de façon à former des diéthers ou des diesters. Ces dérivés se distinguent des éthers ou esters d'amidon par des propriétés après réticulation qui sont spécifiques. En général, la réticulation renforce l'intégrité du grain, modifie la capacité de rétention d'eau et procure une haute résistance mécanique.

La réticulation s'utilise quand on a besoin d'une pâte de haute viscosité et particulièrement quand la dispersion est soumise, à hautes températures, à un fort cisaillement et à un bas pH. Les applications de ces produits se trouvent dans l'alimentation, la papeterie, le textile, les adhésifs, la pharmacie...

La réticulation permet de réaliser une restructuration des chaînes moléculaires et fixe le niveau viscosimétrique à la valeur souhaitée.

Les agents de pontage utilisés sont des réactifs bifonctionnels capables de réagir sur deux hydroxyle tels que:

- ❖ Les dérivés chloroépoxydes (épichlorhydrine),
- ❖ Les dérivés phosphatés (oxychlorure de phosphore, trimétaphosphate de Na), les dianhydrides d'acides (anhydride mixte adipique, acétique ou citrique acétique).
- ❖ Les dérivés aldéhydiques (glutaraldéhyde) [12].

### **B) Amidons stabilisés**

L'introduction de groupes ester ou éther dans l'amidon permet une stabilisation de la viscosité surtout aux basses températures.

Les esters d'amidon sont synthétisés par réaction d'un acide carboxylique, d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide avec les groupements hydroxyle des chaînes d'amylose et/ou d'amylopectine.

L'acétate d'amidon, qui est l'ester d'amidon le plus important est produit industriellement. Les produits commerciaux sont traditionnellement des dérivés de faible degré de substitution ( $DS < 0,3$ ). La faible acétylation aide à élargir l'applicabilité de l'amidon, spécialement en favorisant la dispersion et la stabilité des suspensions d'amidon. Quand le DS augmente les acétates d'amidon perdent leurs propriétés de gonflement dans l'eau et de formation d'une pâte. L'intérêt de l'acétylation de l'amidon est d'obtenir un matériau hydrophobe dont le degré d'hydrophobie est modulé par le degré d'acétylation. On peut alors montrer que les propriétés mécaniques des matériaux deviennent insensibles à l'humidité [13, 14].

### **C) Amidons spécifiques**

Ces amidons sont fabriqués pour des usages bien ciblés. Ils sont de différentes natures :

- ❖ Anioniques (carboxy-méthylamidons) : utilisés dans les domaines où une propriété épaississante est recherchée [15].
- ❖ Cationiques : très utilisés en papeterie, dans la fabrication du papier.
- ❖ Hydrophobes : obtenus par l'introduction d'un groupe alkyl à longue chaîne (par réaction avec un anhydride d'acide par exemple) [16].
- ❖ Bipolaires : utilisés comme stabilisants de l'émulsion.

## **I.4. Composition et structure moléculaire**

L'amidon consiste en deux glucanes structurellement différents : l'amylose, polymère linéaire (c.-à-d. non branché) et l'amylopectine, polymère fortement branché. L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons [17]. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (Tableau 2).

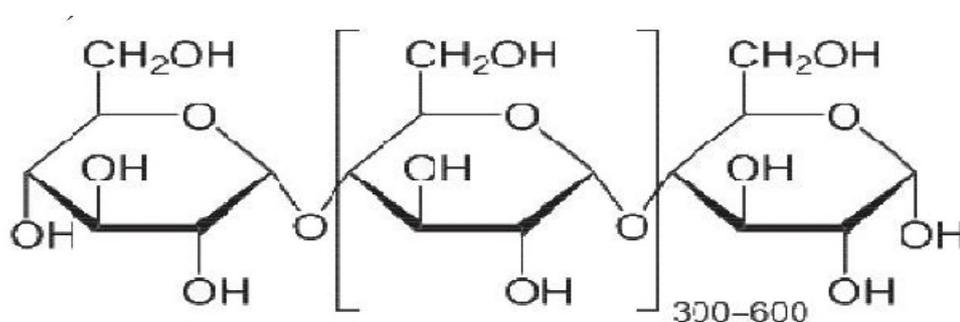
**Tableau 2 :** Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources [17].

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux (1)	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

La teneur en amylose varie entre 0 % (amidon de maïs cireux) et 70-80 % (amidon de pois ridé et maïs riche en amylose). Ces valeurs extrêmes sont obtenues pour des génotypes mutés, alors que la teneur en amylose des espèces sauvages telles que la pomme de terre, le blé et le pois lisse varie entre 18 et 35 %. L'amidon est constitué d'entités granulaires semi cristallines qui résultent d'une organisation de ses deux constituants [17].

#### I.4.1. Amylose

L'amylose est un polymère linéaire constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons  $\alpha$ -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position axiale) (Figure 2). Il est l'analogue  $\alpha$  de la cellulose, qui, lui, est un polymère linéaire de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons  $\beta$ -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position équatoriale) [18].

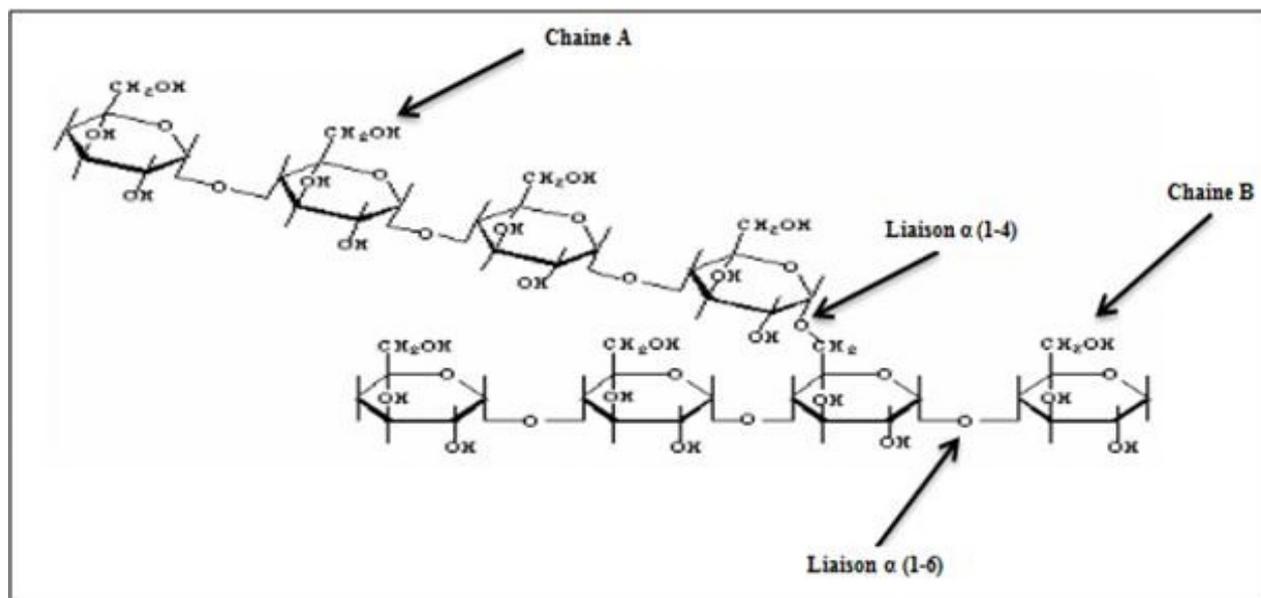
**Figure 2:** Structure de l'amylose [18].

Cette seule différence dans la configuration de la liaison entre monomères est à l'origine de structures tridimensionnelles très différentes à cellulose se cristallise généralement sous la forme d'une simple (c.à.d. à un brin) hélice avec deux résidus par tour (correspondant à un ordre  $n$  de la plus grande symétrie de rotation = 2) tandis que l'amylose native cristallise sous la forme de double hélice [19]. Ici aussi, différentes formes sont connues, qui diffèrent principalement par le contenu en eau des mailles unitaires. Classiquement, les molécules d'amylose forment des hélices gauches de 2,1 nm de pas avec 6 résidus par tour ( $n = 6$ ) [20].

Dans la double hélice, les deux brins ont une orientation parallèle (c.à.d. avec leurs extrémités réductrices orientées dans la même direction). L'amylose native présente des degrés de polymérisation entre 500 et 6000 qui varient selon l'origine botanique de la molécule. Certaines chaînes d'amylose peuvent être faiblement ramifiées par des liaisons  $\alpha$ . L'existence des chaînes linéaires de l'amylose ainsi que la flexibilité induite par les liaisons  $\alpha$  [19] lui donne la capacité de complexer de nombreuses molécules hydrophobes telles que le butanol, des acides gras, l'iode moléculaire ou des tensioactifs [17]. Lorsque ce type de molécule et de l'amylose sont mis en solution, il y a instantanément un arrangement en hélice de la chaîne macromoléculaire créant une cavité hébergeant la molécule hydrophobe. En effet tous les hydroxyles équatoriaux des résidus glucose se trouvent à l'extérieur de l'hélice, créant ainsi, au sein de celle-ci, une cavité hydrophobe de  $\text{Å}$  de diamètre [19].

#### **I.4.2. Amylopectine**

L'amylopectine est un polymère fortement branché constitué de résidus Dglucopyranose liés par des liaisons  $\alpha$ . Les liaisons glucosidiques sont 1,4 sauf aux points de branchement où elles sont (Figure 3), 5 à 6 % des liaisons glucosidiques sont  $\alpha$  [19].



**Figure 3:** Structure moléculaire de l'amylopectine [18].

Les masses moléculaires se situent entre 107 et 108 g/mol. Les degrés de polymérisation (DP) de l'amylose et de l'amylopectine pour certains amidons sont repris dans le tableau 3 :

**Tableau 3 :** Degré de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine dans différents amidons [4].

Céréale ou tubercule	Amylose	Amylopectine
Riz	1100	13000
Maïs	990	7200
Pomme de terre	4920	9800
Blé	1180	-
Amylomaïs	690	-

Dans l'amylopectine, on distingue trois types de chaînes :

- Des chaînes courtes (S, short ou A) de DP 12 à 20
- Des chaînes longues (L, long ou B) de DP 30 à 45
- Des chaînes de DP > 60 (chaînes C)

Les chaînes de DP > 60 sont beaucoup moins nombreuses que les deux autres. Elles portent l'unique extrémité réductrice de la molécule les chaînes longues se greffent sur elles. Suivant l'origine botanique, le rapport chaînes longues L/chaînes courtes S varie.

L'ensemble des chaînes courtes sous forme de double hélice reliées à une même chaîne longue forme un cluster. 80 à 90 % du nombre total des chaînes d'amylopectine sont impliquées dans des clusters, les autres chaînes assurant la liaison entre ces grappes. La cristallinité des grains d'amidon est essentiellement due aux molécules d'amylopectine organisées en lamelles cristallines. Dans le modèle de cluster, ils ont montré que dans le cas des amylopectines de maïs, chaque chaîne L porte 1,44 grappe constituée de 3,22 chaînes S. De plus, chaque grappe est séparée de la suivante par en moyenne 22 glucoses. Le nombre de chaînes S est donc plus grand que celui des chaînes longues. Par conséquent, la capacité de l'amylopectine à complexer l'iode moléculaire est nettement moindre que celle de l'amylose [17].

### **I.4.3. Structure supramoléculaire**

La nature semi-cristalline des amidons natifs a été mise en évidence par diffraction des rayons X. Les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes selon leur diagramme de diffraction : Type A, B et C. Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B caractérise des amidons de tubercule et de céréales riches en amylose. Enfin le type C est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de grains d'amidon présentent des pics larges et une contribution amorphe importante. Le degré de cristallinité de l'amidon varie entre 15 % et 45 % selon l'origine botanique. L'eau fait partie intégrante de la structure cristalline de l'amidon. Pour les types cristallins A et B, les chaînes macromoléculaires s'organisent en doubles hélices gauches à 6 unités glucose partour. Chaque hélice est parallèle à sa voisine avec un décalage d'un demi-bas selon l'axe de l'hélice [17]. Deux chaînes d'amylose ou deux chaînes courtes (S) d'amylopectine peuvent donner naissance à des cristaux A ou B. Les deux allomorphes A et B diffèrent par l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline. Le type A correspond à une maille de type monoclinique tandis que le type B correspond à une maille hexagonale (Tableau 4) [21].

**Tableau 4 :** Maille cristalline des allomorphes A et B de l'amidon [21].

Amidon	Allomorphe A	Allomorphe B
Type de maille	Monoclinique	Hexagonale
a (nm)	2,124	1,85
b (nm)	1,172	1,85
c (nm)	1.069	1,04
Y (°)	123,5	120

Une autre différence majeure entre ces deux structures est la quantité d'eau que la maille contient. En effet, dans une maille monoclinique, 4 molécules d'eau sont fixées tandis qu'il y en a 36 dans une maille hexagonale. Ainsi, une forte humidité et une température basse favorisera la formation de l'allomorphe B tandis qu'une température élevée et une faible humidité favorisera la formation de l'allomorphe A.

#### I.4.4. Structure morphologique

A l'état natif, l'amylose et l'amylopectine sont associées au niveau d'entités granulaires semi-cristallines appelées grains d'amidon, dont la taille (1 à 100  $\mu\text{m}$ ), la morphologie (sphérique, lenticulaire ou polyédrique...), la composition, la position du hile (point de départ de la croissance du grain) sont dépendantes de l'origine botanique [16]. En lumière polarisée, les grains d'amidon sont biréfringents ne croix de Malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile (Figure 4). La biréfringence est positive ce qui indique une organisation radiale des chaînes à l'intérieur du grain.

**Figure 4 :** Amidon en lumière polarisée.

Les grains d'amidon montrent une organisation de type « oignon » formée de couches concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines [21,16]. Ces couches correspondent aux anneaux de croissance du grain d'épaisseur variant entre 120 et 400 nm. La taille et le nombre de ces anneaux dépendent de l'origine botanique de l'amidon. Ces anneaux correspondent eux-mêmes à une alternance de lamelles amorphes et cristallines dont l'épaisseur varie de 120 à 400 nm. L'épaisseur des répétitions semi-cristallines correspondrait à la structure en grappe de l'amylopectine. Les lamelles cristallines seraient constituées des chaînes courtes d'amylopectines ( $DP \approx 15$ ), tandis que les lamelles amorphes seraient constituées des points de branchements. La façon dont les lamelles sont organisées dans le grain fait encore l'objet d'investigations [20,15].

Les études par microscopie à force atomique (AFM) proposent un modèle où les lamelles sont organisées en blocs sphériques (« blocklets ») ayant un diamètre variant entre 20 et 500 nm selon l'origine botanique et leur localisation dans le grain d'amidon. Des analyses d'AFM sur la structure interne des grains d'amidon de pois ont suggéré que les blocklets sont distribués uniformément et que les zones amorphes de croissance résultent de défauts localisés dans la croissance des grains.

## **I.5. Propriétés de l'amidon**

### **I.5.1. Propriétés physiques**

L'amidon comme tout produit a 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 ( $70^\circ\text{C}$ ) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.

➤ Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de  $50^\circ\text{C}$  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 [22].

### **I.5.2. Propriétés chimiques**

Comme précédemment indiqué dans (les amidons modifiés), 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 [22].

### **I.5.3. Propriétés hydrothermiques**

L'amidon natif ne trouverait que peu d'applications dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermo-mécaniques permettant de détruire sa structure granulaire [23]. L'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante. A des températures plus élevées, le grain d'amidon passe aux différents états caractéristiques [16,17], température ambiante, l'humidité relative de l'air influence la cristallinité, indiquant par-là la perméabilité du grain vis-à-vis de l'eau (phénomène de sorption). A une température supérieure à 60 °C, le phénomène d'empesage intervient.

Pour terminer, en revenant à température ambiante, il y a gélification par rétrogradation de l'amidon.

#### **I.5.3.1. La gélatinisation**

Lorsque les grains d'amidon sont chauffés à une température suffisante en présence d'un excès d'eau, l'eau pénètre dans les grains et entraîne un gonflement de ceux-ci (il s'agit de la gélatinisation) [16,17]. Lorsque le chauffage se prolonge, l'amylose amorphe se solubilise

dans le milieu. Les petites molécules d'amylose sont libérées plus facilement tandis que des températures pouvant atteindre 90 °C sont nécessaires pour avoir une dispersion totale, y compris celle des amyloses participant à la cristallisation de l'amylopectine.

La température à laquelle débute la dispersion des amyloses dépend de l'origine botanique.

Pendant cette dispersion, une perte de cristallinité au sein du grain, appelée empesage, se produit. L'état final est appelé empois d'amidon. L'obtention d'empois d'amidon est donc une déstructuration irréversible du grain conduisant à une solution comprenant des granules gonflés et des macromolécules solubilisées.

### **I.5.3.2. La rétrogradation**

La gélatinisation correspond au passage d'un état cinétiquement métastable à un état instable, où les chaînes se réorganisent [17]. Lorsque la température diminue, l'amidon gélatinisé se réorganise pour atteindre un état régné tiquement plus stable. Les chaînes, après être sorties du grain, se recombinent sous forme de double hélice mais de manière aléatoire.

La recristallisation se produit de proche en proche. Cette recristallisation porte le nom de rétrogradation. Au cours de ce phénomène, la solubilité de l'empois diminue pour finalement donner un gel blanc et opaque, mélange d'amylose et d'amylopectine. Dans le gel d'amidon, l'amylose recristallise plus vite que l'amylopectine. La température de fusion dans une zone riche en amylose sera de 120 °C tandis qu'elle n'est que de 45 °C pour une zone riche en amylopectine. Pour des températures comprises entre la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) et la température de fusion (T<sub>f</sub>), le matériau est dans un état caoutchoutière.

Dans ces conditions, les chaînes sont mobiles et il y aura initialisation et propagation de la cristallinité du polymère. Le T<sub>g</sub> est fonction du taux de plastifiant présent dans le matériau. L'eau agit comme plastifiant de l'amidon. Pour un amidon sec, le T<sub>g</sub> est de 227 °C tandis qu'en présence de 30 % d'eau, elle est de 64 °C.

## **I.6. L'amidon comme matériau**

L'amidon en tant que tel se trouve sous forme de poudre lorsqu'il est extrait du végétal dont il est issu [17]. Intrinsèquement, l'amidon ne possède pas de bonnes propriétés mécaniques à la rupture et doit être au préalable la pétrifié ou formulé avec différents additifs. Les matériaux amylocés peuvent alors être mis en œuvre par casting ou extrusion. [24]. Le casting consiste à solubiliser de l'amidon selon une formulation permettant d'obtenir un film.

La solution obtenue est généralement coulée dans un moule et l'eau évaporée à température ambiante ou plus élevée. L'extrusion permet, quant à elle, la gélatinisation, la plastification et l'obtention du matériau amylicé à la sortie de l'extrudeuse en un temps plus court que par la méthode du casting. Les matériaux à base d'amidon sont devenus des matériaux de choix pour la fabrication de films issus de ressources renouvelables [16]. Leurs propriétés mécaniques dépendent de la teneur en amylose. L'augmentation quasi linéaire de la contrainte à la rupture et de l'élongation à la rupture avec la teneur en amylose est due à la capacité d'enchevêtrement des macromolécules linéaires.

Les amidons de variété à haute teneur en amylose sont donc de bons candidats pour la fabrication de films à base d'amidon. Toutefois, malgré des contraintes à la rupture tout à fait acceptable qui sont comparables à celles de certains polymères synthétiques, les matériaux à base d'amidon restent très fragiles. De plus, leur sensibilité à l'eau les rend dépendants des conditions dans lesquelles ils sont stockés. La quantité d'eau contenue dans les films modifie de manière très importante le  $T_g$  et donc les propriétés mécaniques. Une variation de 1 % de la teneur en eau entraîne une modification du  $T_g$  d'environ 10 °C. D'autres facteurs tels que la masse molaire et la cristallinité peuvent jouer un rôle sur les propriétés des films à base d'amidon

### **I.6.1. Hydrolyse**

Les enzymes qui cassent ou hydrolysent l'amidon en sucres simples sont connues sous le nom d'amylases [25,26]. L'analyse, qui agit au hasard sur la chaîne macromoléculaire, est présente dans les plantes et dans les animaux. La salive humaine est riche en amylase, et le pancréas aussi sécrète l'enzyme [27] La  $\beta$ -amylase, qui agit à partir de l'extrémité non réductrice de la chaîne, coupe l'amidon en unités maltose, un disaccharide.

Ce procédé est aussi employé pour le brassage. La  $\gamma$ -amylase (ou amyle glucosides ou encore glucoamylase [28] coupe la chaîne à la dernière liaison glucosidiques  $\alpha$  à l'extrémité non-réductrice, et conduit au monosaccharide glucose. La  $\gamma$ -amylase scinde aussi les liaisons  $\alpha$  [5,17]

## **I.7. Utilisation de l'amidon dans l'industrie**

L'amidon est utilisé industriellement dans plusieurs applications et sous plusieurs formes. Il peut être utilisé à l'état naturel, sous forme de poudre, en film, cuit en milieu aqueux et chimiquement modifié ou non [29]. L'amylose et l'amylopectine contiennent de nombreux

groupements hydroxyle et aldéhydique, leur conférant un potentiel réactionnel important. D'ailleurs, ce potentiel est largement exploité dans les industries puisqu'il existe un bon nombre de procédés industriels ayant pour but de modifier chimiquement la structure de l'amidon natif soit par oxydation, par réticulation, par estérification ou par hydrolyse.

### **I.7.1. Industrie pharmaceutique**

L'amidon natif et modifié trouve son importance dans plusieurs applications pharmaceutiques. Beaucoup de comprimés médicaux ne contiennent qu'une très faible dose de principe actif. Afin de les rendre suffisamment gros pour être manipulés facilement. Le principe actif est adsorbé (ou mélangé) sur une quantité relativement importante d'un agent de remplissage qui est souvent l'amidon. Cet amidon joue également le rôle de liant, de désintégrant et de lubrifiant dans ces comprimés [30]. Des composés dérivés d'amidon modifié sont aussi utilisés dans les traitements des ulcères gastriques (sulfate d'amylose) et comme agent antibactérien (complexe iode-amylose) [31]. Grâce à sa biocompatibilité avec la peau, la poussière d'amidon est utilisée depuis plusieurs années comme antiadhésif sur les gants chirurgicaux pour réduire la friction entre les mains et le latex [32].

### **I.7.2. Industrie alimentaire**

L'amidon est un produit comestible. Son utilisation dans les nombreux produits alimentaires draine une part importante de la production mondiale d'amidon [29,31].

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.

### **I.7.3. 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 acétifiés, amidons cationiques et amidons oxydés [29,31]. 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.

### **I.7.4. 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 pénétrer 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 [31].

### **I.7.5. 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 [31]. Une gamme beaucoup plus importante d'adhésifs à base d'amidon modifiés est fabriquée 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".

## **I.8. Transformation de l'amidon**

A l'exception des cas où l'amidon natif est utilisé comme charge, toutes les autres applications sont basées sur la disparition de la structure cristalline. Ceci est facilement réalisable par l'extrusion en milieu condensé (plastification) ou par la solubilisation en solution (gélatinisation). L'amidon natif a une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) plus élevée que sa température de décomposition thermique ( $T_d \approx 200$  °C) en raison des interactions fortes dues aux liaisons hydrogène entre les chaînes. Lorsque l'amidon subit une transformation et qu'il devient majoritairement amorphe, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) baisse et donc l'utilisation de l'amidon dans les procédés conventionnels des polymères synthétiques, comme l'extrusion et l'injection, devient possible. Les deux techniques de transformation de l'amidon, la gélatinisation et la plastification [33].

Le mélange de grains d'amidon natifs avec une quantité suffisante de plastifiant pour permettre leur fusion à une température inférieure à celle de leur dégradation, conduit à un matériau amylicé formé d'un réseau continu de chaînes polysaccharides enchevêtrées. Ce matériau est appelé amidon thermoplastique [33].

### **I.8.1. Les procédés de transformations**

Comme précédemment indiqué, pour obtenir un amidon thermoplastique, des traitements hydro-thermiques et/ou thermo-mécaniques sont nécessaires. Deux techniques ont été majoritairement utilisées pour la mise en œuvre de l'amidon afin de lui faire perdre sa structure cristalline : l'extrusion et le casting.

➤ L'extrusion tout d'abord, est une technique classique et très utilisée lors de la transformation et de la mise en œuvre des matériaux polymères. Sous l'action combinée d'une énergie thermique (chauffage) et d'une énergie mécanique (rotation des vis), et grâce à l'ajout d'un plastifiant, l'amidon est progressivement transformé en un matériau visqueux et homogène. L'Énergie Mécanique Spécifique (EMS) est un paramètre important lors de la mise en œuvre de l'amidon, car elle influe sur le niveau de déstructuration de l'amidon [34].

➤ La deuxième technique développée dans la littérature [35, 36] est le casting pour l'obtention de films. L'amidon est chauffé au-delà de la température de gélatinisation en présence d'un excès d'eau. Cette température dépend de l'origine botanique de l'amidon. A partir d'un mélange de 1 à 6% en masse d'amidon dans l'eau, la solubilisation s'effectue soit grâce à un réacteur type Brabender sous pression atmosphérique à 90-95 °C [37] ou dans un réacteur haute pression sous atmosphère inerte à 120-140 °C [35, 38]. Puis la solution est coulée dans un moule et refroidie.

### **I.8.2. Plastification de l'amidon**

L'amidon a des propriétés thermoplastiques qui sont obtenues en déstructurant le granule natif en présence d'eau et de plastifiants, sous contraintes thermomécaniques. Le résultat de la déstructuration est un mélange homogène d'amidon plastifié, qui peut être mis en forme à l'aide des techniques traditionnelles de plasturgie (injection, extrusion). Les plastifiants sont, en général, les polyols (glycérol, sorbitol...) ou leurs mélanges. Ils ont un point d'ébullition élevé et ne sont pas évaporés pendant le processus [33].

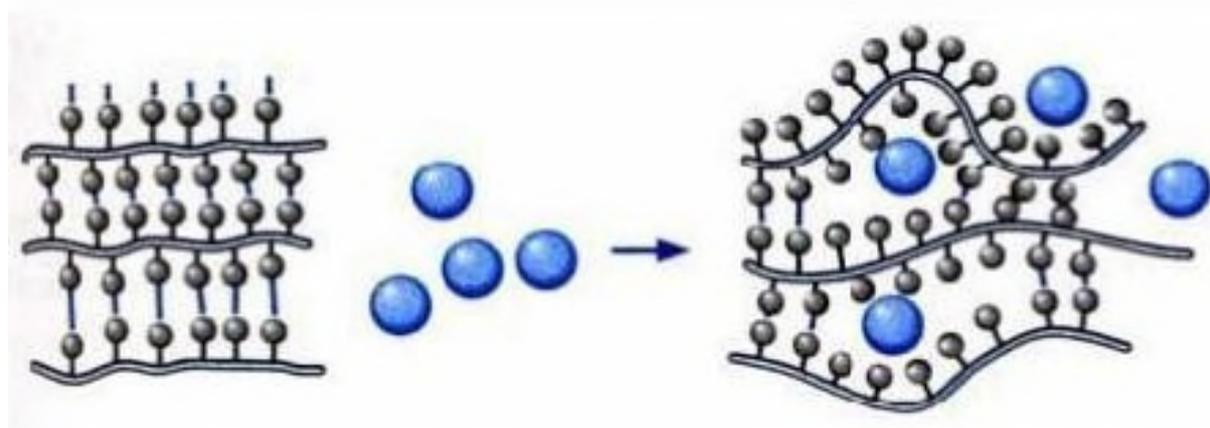
### **I.8.3. Choix du plastifiant**

La transformation de l'amidon en polymère thermoplastique avec une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) plus faible que sa température de dégradation, il faut effectuer une plastification. La maîtrise de la température de transition vitreuse est influencée par la teneur en plastifiant et par sa structure chimique. Comme c'est le cas pour les polymères synthétiques, un agent plastifiant introduit pour faciliter la mise en forme, provoque également la diminution de la température de transition vitreuse. Plusieurs agents plastifiant ont été testés pour leur pouvoir de déstructuration des granules d'amidon. Si l'agent est efficace, les croix de Malte, qui caractérisent les cristallites des grains, disparaissent. Par l'observation en lumière polarisée d'un système amidon-eau, il apparaît que l'eau déstructure les granules et plastifie donc l'amidon de manière naturelle [39].

L'addition d'eau permet de diminuer la température de fusion et la température de transition vitreuse de l'amidon. L'ajout d'eau baisse la température de transition vitreuse d'environ 10°C par pourcentage d'eau [40]. Ainsi, les propriétés mécaniques de l'amidon sont dépendantes de sa teneur en eau et de l'humidité relative. Mais l'eau peut aussi se volatiliser lors de la mise en œuvre et durant le conditionnement. Pour stabiliser ces propriétés par rapport aux variations de l'humidité ambiante, il faut ajouter un autre composé possédant une concentration supérieure à la teneur en eau et qui ne s'évapore pas dans les conditions du procédé. Le glycérol a été beaucoup utilisé en raison de sa température d'ébullition élevée ( $T_e = 290\text{ °C}$ ). Ce plastifiant a également pour effet d'abaisser la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Ainsi, pour des taux de glycérol variant de 0 à 25%, le  $T_g$  diminue de 90 °C à -10 °C pour un amidon de pomme de terre stocké à 57% d'humidité relative [41].

#### I.8.4. Rôle et influence de plastifiant

Le plastifiant (molécules bleues, Figure 5) va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant. Cela va augmenter d'une façon importante la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant une diminution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et une diminution de la température de fusion ( $T_f$ ). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise.



**Figure 5 :** Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

#### **I.8.4.1. Phénomène de sorption**

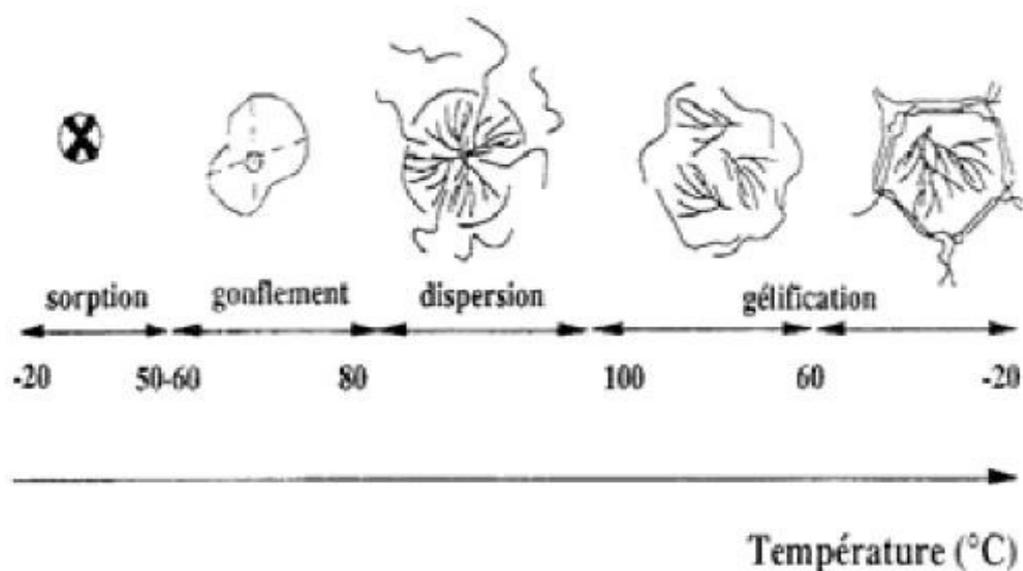
Le phénomène de sorption est un comportement caractéristique de l'amidon sous forme granulaire. Dans la phase initiale d'adsorption, les molécules d'eau pénètrent préférentiellement les espaces interstitiels du grain et établissent un pontage double par double liaison hydrogène forte entre les groupements hydroxyle de l'amidon et le grain d'amidon gonfle.

La cristallinité apparente des grains d'amidon étudiés au rayon X est maximale à saturation en eau. L'eau absorbée agit comme plastifiant permettant un alignement des cristallites par plastification de la phase amorphe inter-cristalline [33].

#### **I.8.4.2. Processus de gélatinisation**

Les amidons natifs sont connus pour être totalement insolubles dans l'eau froide en raison de l'organisation cristalline des grains d'amidon. En chauffant une dispersion aqueuse d'amidon aucun changement notable n'est constaté quand la température est inférieure à 60 °C, mais au-delà, des phénomènes importants se manifestent. La température à partir de laquelle cette transition se produit est la température de gélatinisation.

Le processus de gélatinisation entraîne un certain nombre de modifications, notamment la disparition de la cristallinité (perte de biréfringence), un gonflement important et une solubilisation partielle du contenu granulaire, une augmentation nette de la viscosité du milieu. Au niveau moléculaire ces manifestations sont à conséquence d'un processus endothermique entraînant une augmentation de la mobilité des macromolécules au niveau de granule d'amidon [33].



**Figure 6 :** Influence d'un traitement hygrothermique en excès d'eau sur l'état de l'amidon.

## I.9. Propriétés de l'amidon plastifié

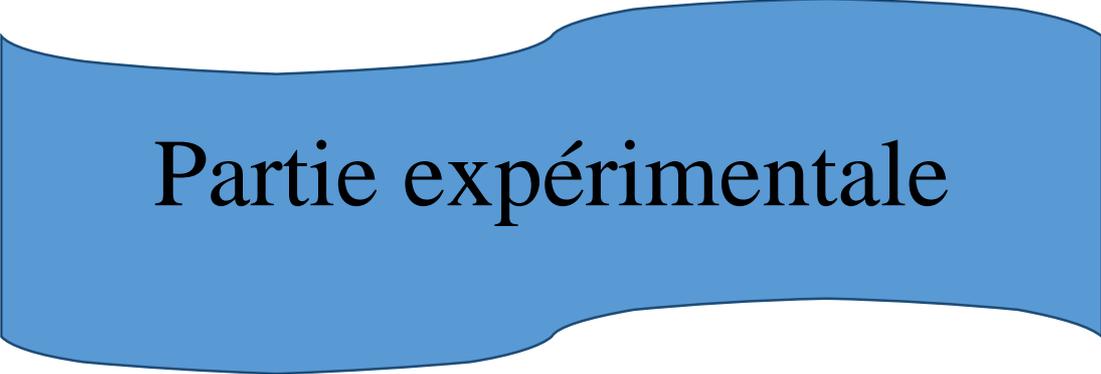
### I.9.1. Propriétés physiques et thermiques

Comme des polymères traditionnels, l'effet de plastifiants sur des films issus d'agro ressources se traduit généralement par une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture et par une augmentation de la déformation.

La contrainte et l'allongement à la rupture dans les films d'amidon sont affectés par la teneur en glycérol. La contrainte diminue et la déformation augmente de manière significative avec l'augmentation du glycérol dans tous les films d'amidon. Quand un plastifiant, tel que le glycérol, a été incorporé dans un réseau d'amidon, les interactions directes et la proximité entre les chaînes d'amidon ont été réduites. Par conséquent, en vertu de plastifiés, ce qui diminue la température de transition vitreuse de ces matériaux et améliore leur flexibilité [42]. Il est donc possible de moduler les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en plastifiant [43].

### **I.9.2. Propriétés rhéologiques de l'amidon plastique à l'état fondu**

Lors de la mise en forme, l'intensité de la transformation subie par l'amidon plastifié est directement dépendante de la température, de la teneur en plastifiant, ainsi que de traitement mécanique [44]. Ces paramètres influençant la structure moléculaire du matériau, ils modifient également les propriétés d'écoulement du produit. Compte tenu de l'importance du traitement mécanique, les techniques classiques d'analyse rhéologique des thermoplastiques ne sont pas adaptées pour les matériaux amylicés, ceux-ci se comportant principalement comme des matériaux solides dans ces conditions [45].



# Partie expérimentale

### Introduction :

Après une revue bibliographique générale sur le sujet de ce travail, dans le présent chapitre nous allons détailler le procédé d'extraction d'amidon ainsi que le procédé de fabrication des films à base d'amidon et de maïs par méthode de casting.

Les techniques de caractérisations structurales et des principales propriétés des films obtenues ont été expliquées.

## II. 1. Matières premières utilisées

### II.1.1. Le maïs brut

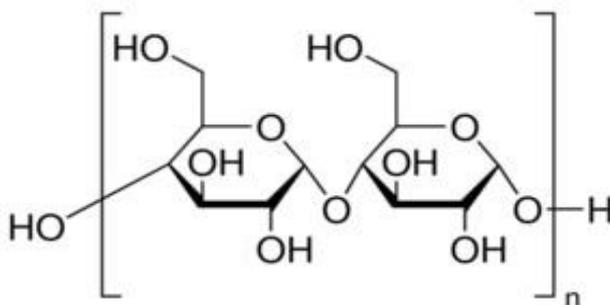
Le maïs est constitué d'amidon d'environ 71% de son poids sec. De façon empirique, d'un boisseau de maïs pesant 25 kg, on peut extraire 15 kg d'amidon, 1 kg d'huile, 5 kg de gluten et de fibres qui seront orientées pour nourrir le bétail et 4 kg d'eau [46]. Le maïs comporte plusieurs avantages puisqu'il pousse rapidement, partout dans le monde, à l'année longue et est, par surcroît, économique à exploiter. Il sèche facilement et s'entrepose aisément par les agriculteurs dans des silos pour ensuite suivre un approvisionnement échelonné des usines de transformation jusqu'à la prochaine récolte ou durant toute l'année s'il le faut.



**Figure 7 :** Le maïs.

### II.1.2. Amidon

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon non modifié de maïs extraite à partir de maïs au laboratoire.

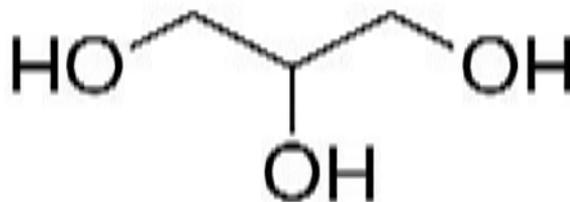


**Figure 8 :** Structure de L' Amidon.

### II.1.3. Plastifiants

Dans cette étude, les plastifiants utilisés sont l'eau distillée et le glycérol, ce dernier est possède une densité de 1.25 g/ml.

Le glycérol est une molécule possédant trois groupement OH. Sa formule brute est  $C_3H_8O_3$ . C'est un liquide visqueux transparent et soluble dans l'eau.



**Figure 9 :** Molécule de Glycérol

Le glycérol va servir de plastifiant. Autrement dit, il n'interagit pas chimiquement avec la matrice dans laquelle il est dispersé ; il permet simplement d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères pour diminuer les interactions et ainsi favoriser le mouvement de l'une par rapport à l'autre. On passe donc d'un matériau rigide à un plastique.

La présence de ce plastifiant permet en plus de diminuer le chauffage grâce au volume libre qu'il introduit entre les chaînes. Enfin, l'ajout de glycérol rend le film plastique transparent, ce qui est bien pratique dans les domaines d'applications.

## II.2. Méthodes expérimentales

### II.2.1. Procédé d'extraction de l'amidon

Pour débiter l'extraction de l'amidon de maïs, les grains de maïs sont immergés dans de l'eau (trempage à 50 °C, 72 h). Pendant ce trempage, une solution de  $SO_2$  est ajoutée pour inhiber l'activité des enzymes et microorganismes. Après gonflement des grains de maïs dans l'eau, ils sont broyés grossièrement et la séparation des germes gras est réalisée. Un broyage plus fin est ensuite effectué pour séparer les pellicules et fibres qui produisent le fourrage. Enfin, les protéines sont séparées par tamisage. L'eau est enlevée par centrifugation et l'amidon est concentré, raffiné et séché.



**Figure 10** : Photographie de poudre de maïs brut (jaune) et d'amidon extrait (blanc).

### II.2.2. Plastification d'amidon à base de maïs

La préparation de l'amidon plastifié utilisé contient 20% de glycérol, de l'eau distillée et de l'amidon. En premier lieu, l'amidon est introduit dans un turbo-mélangeur, ensuite l'eau est ajouté peu à peu avec agitation. En deuxième lieu, le glycérol est ajouté lentement avec agitation. Après l'addition complète du glycérol, la formulation est mélangée à très haute vitesse afin d'obtenir une dispersion homogène. Le mélange obtenu est placé dans des boites à pétri à l'air libre pendant 24 h pour permettre l'évaporation de l'eau et la diffusion du plastifiant.



**Figure 11** : Le thermoplastique de maïs brut obtenu et le thermoplastique d'amidon extrait obtenu.

### II.3. Techniques de caractérisation

La caractérisation des films a été effectuée en utilisant l'analyse spectroscopie UV-Vis et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour voir la structure des

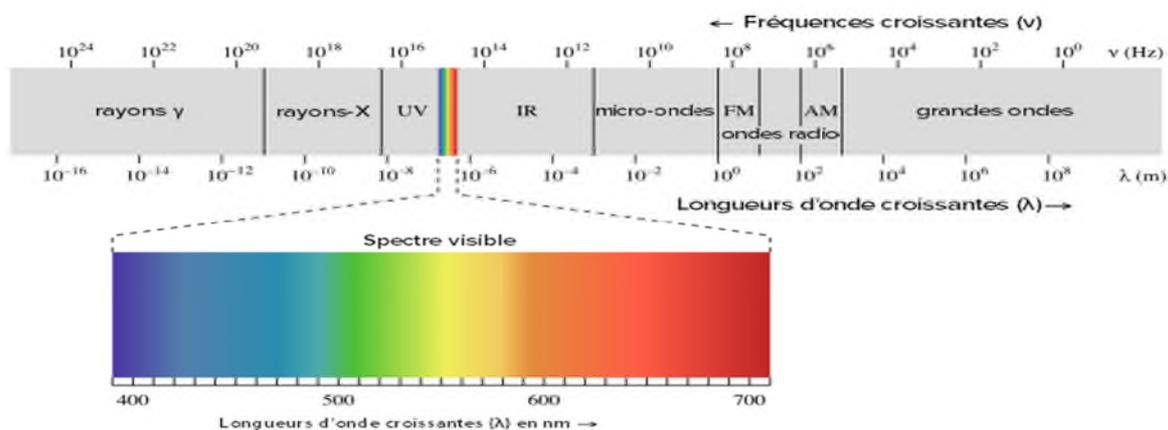
polymères. On a aussi eu recours à l'analyse thermogravimétrie (ATG) pour évaluer la stabilité thermique des films ainsi que l'analyse antibactérienne pour étudier la biodégradation et aussi la teneur en eau.

### II.3.1. L'analyse spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-Vis) est une technique très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. Elle a bénéficié des progrès technologiques récents miniaturisation, fibres optiques et des moyens de calcul apportés par l'outil informatique. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettent de produire des données de qualité reconnue et quantifiée.

- Absorption du rayonnement dans le domaine UV-VIS

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultra-violet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm par exemple. Ce domaine est illustré sur la figure 12.



**Figure 12** : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.

On remarque que le domaine UV-visible n'occupe qu'une faible partie du domaine d'existence des rayonnements, allant des rayons cosmiques aux ondes radios.

Les résultats se traduiront par une loi d'absorption : la loi de Beer-Lambert.

Le spectre est enregistré à l'aide d'un spectroScam 50, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région  $800 \text{ cm}^{-1}$  à  $200 \text{ cm}^{-1}$ . L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films thermoplastiques à base de (amidon, maïs brut).



**Figure 13** : Photographie de l'appareil UV-visible utilisée.

### **II.3.2. L'analyse spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie moyenne infrarouge est beaucoup utilisée pour l'étude de la structure des molécules pour des applications chimiques. La technique était limitée essentiellement par la lenteur d'acquisition des spectres car la séparation des longueurs d'onde était réalisée séquentiellement par un monochromateur dispersif (prisme ou réseau). Depuis près de vingt ans, grâce à l'utilisation de l'interférométrie et la transformée de Fourier (TF), l'application de la spectroscopie IR s'est généralisée dans tous les domaines d'investigation.

Les spectromètres IR à transformée de Fourier (IRTF) peuvent de nos jours concurrencer les techniques utilisées en routine dans les laboratoires. L'appareillage utilisé est de type IR Affinity-1, modèle SHIMADZU FTIR-8400.



**Figure 14** : Photographie de l'appareil FT-IR utilisée

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement cinq parties :

- Une source lumineuse.
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires dépendant de la technique spectroscopique employée et le mode de mesures utilisé (Réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre IRTF peut comporter un ou plusieurs détecteurs.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

L'analyse a été réalisée sur des films à base d'amidon et de maïs brut après plastification. Les groupements fonctionnels présents dans ces nouvelles compositions par rapport aux films seront étudiés. L'intervalle utilisé est entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### **II.3.3. L'analyse Thermogravimétrique (TGA) :**

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée pour l'étude de la stabilité thermique par l'étude de l'évolution des températures de décomposition thermique et plus précisément la température de début dégradation. Elle étudie les changements de masse enregistrés au cours du chauffage. Les changements de masse sont liés aux transitions induites par la chaleur impliquant, par exemple, les processus de déshydratation ou de décomposition. L'évaporation des composants volatils ou la formation de produits de réaction peuvent également donner lieu à des changements de poids.

L'échantillon (15 à 20 mg) est mis dans un récipient inerte, réfractaire. Le récipient est fixé à une micro balance. L'échantillon est chauffé de 20 à 700 °C avec une vitesse de 10 °C/min. Un thermocouple mesure la température de l'échantillon. Le poids est mesuré en fonction de la température. La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (Azote) afin d'éviter l'oxydation. Le résultat de ce test est la réduction du poids par évaporation ou désintégration. Les changements en poids donnent une idée du taux présent et la température donne une idée de la nature du produit. L'appareillage thermogravimétrique utilisé est de type LINSEIS, modèle ST PT 1600.



**Figure 15 :** Photographie de l'appareil de l'ATG utilisée

### II.3.4. L'analyse antibactérienne

#### ➤ Les bactéries

Les bactéries sont des êtres unicellulaires. Elles sont aérobies ou anaérobies. Les bactéries peuvent présenter une morphologie variable bien qu'elles soient souvent sous formes de coques et de diplocoques à peu près sphériques ou en bâtonnets. La taille des bactéries varie autant que leur forme. Les plus petites ont de 100 à 200 nm de diamètre.

#### ➤ Les champignons

Les champignons, ou mycètes, sont des eucaryotes thallophytes non chlorophylliens. Les microbiologistes utilisent le terme « mycète » pour désigner des organismes eucaryotes, porteurs de spores, dépourvus de chlorophylle, dont la nutrition se fait par absorption. Les champignons sont principalement des organismes terrestres; plus de 80 000 espèces sont identifiées [47].

Avec les bactéries et quelques autres groupes d'organismes hétérotrophes, les mycètes jouent un rôle important comme agents de décomposition. Ils dégradent des matières organiques complexes de l'environnement en substances organiques simples et en composés inorganiques. Les mycètes, en particulier les levures, sont essentiels à beaucoup de procédés industriels impliquant une fermentation (exemple : la fabrication d'antibiotiques).

### Expérience

#### ➤ Les souches utilisées

Le choix des souches a été porté sur trois souches fréquentes en pathologie humaine. Deux sont des bactéries et l'autre est un champignon, ces souches ont été sélectionnées en fonction de leur pouvoir pathogène.

- ✚ **Staphylococcus aureus résistant à la métiline (SARM)** : Famille de staphylococcaceae. Elles sont des bactéries mise en évidence par une technique de coloration de Gram (positif).
- ✚ **Escherichia coli** : Famille d'enterobacteriaceae. Elles sont des bactéries mise en évidence par une technique de coloration de Gram (négatif) de référence ATCC 25922.
- ✚ **Trichoderma harzianum** : Famille de hypocreaceae. C'est un genre de champignon (Fongique) ascomycète.

➤ **Les milieux de culture**

Le milieu de culture utilisé pour la réalisation de test antibactérien est :

- ✚ La gélose Mueller Hinton (solide).

**Mode opératoire**

Les étapes du test antibactérien sont présentées ci-dessous :

- Couper le film plastique en plusieurs disques très petits à l'aide d'une pipete pasteur, et les mettre dans les boites de pétrie.
- Mettre dans un autoclave pour la stérilisation.
- Couler les boites de pétrie avec une gélose (Muller-Hinton).
- Ensemencement des souches (Escherichia coli(gram négatif); Staphylococcus(gram positif); Trichoderma harzianum).
- Disposer les échantillons (disque).
- Laisser diffuser.
- Incubation :
  - À 37°C pendant 24 heures pour les bactéries.
  - À 28°C pendant 48 -72 heures pour les champignons.



**Figure 16 :** Les films (amidon, maïs) sous forme des disques dans des boites à pétri.

### II.3.5. L'absorption de l'eau

Avant la mesure de l'absorption en eau, les carrés de 1cm ont été pesé la masse initiale ( $m_0$ ) sur une balance analytique, avant l'immersion dans l'eau distillé à la température ambiante. Puis, elles ont été retirées de l'eau, au fur et à mesure, essuyé soigneusement avec du papier, ensuite la masse échantillons a été mesurée. La quantité d'eau absorbée par l'échantillon de film à été déterminée par la relation suivante : Eau absorbée

$$\Delta m(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} * 100$$

Où ( $m_0$ ) est la masse de l'échantillon avant l'immersion (g) et (m) la masse de l'échantillon après équilibre après l'immersion(g).

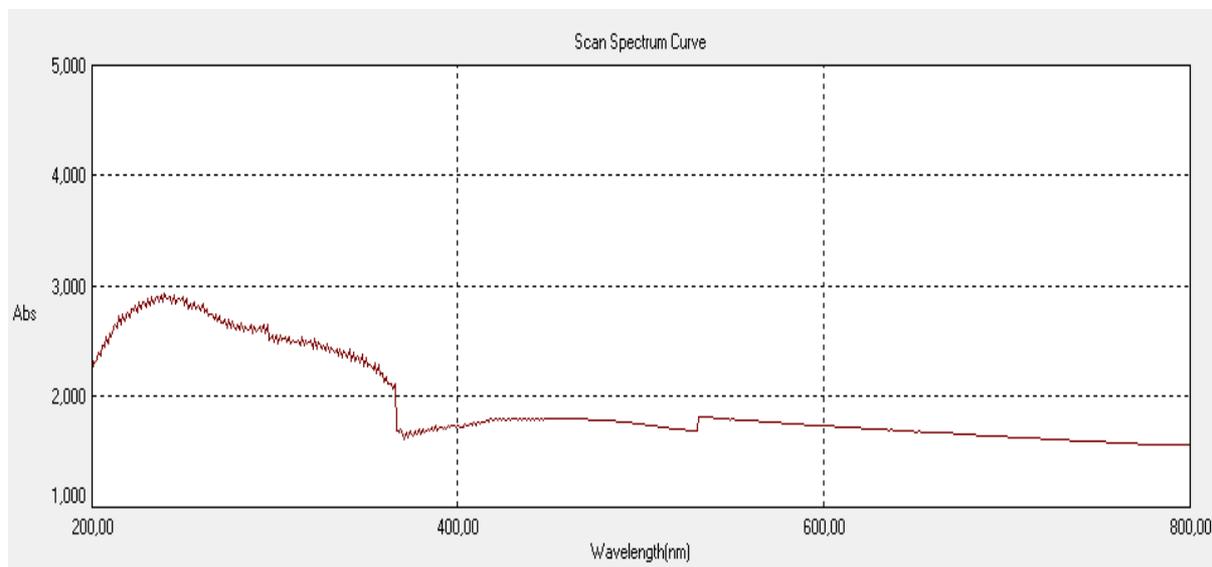


**Figure 17 :** Photographie des films (amidon, maïs) testés en teneur d'eau.

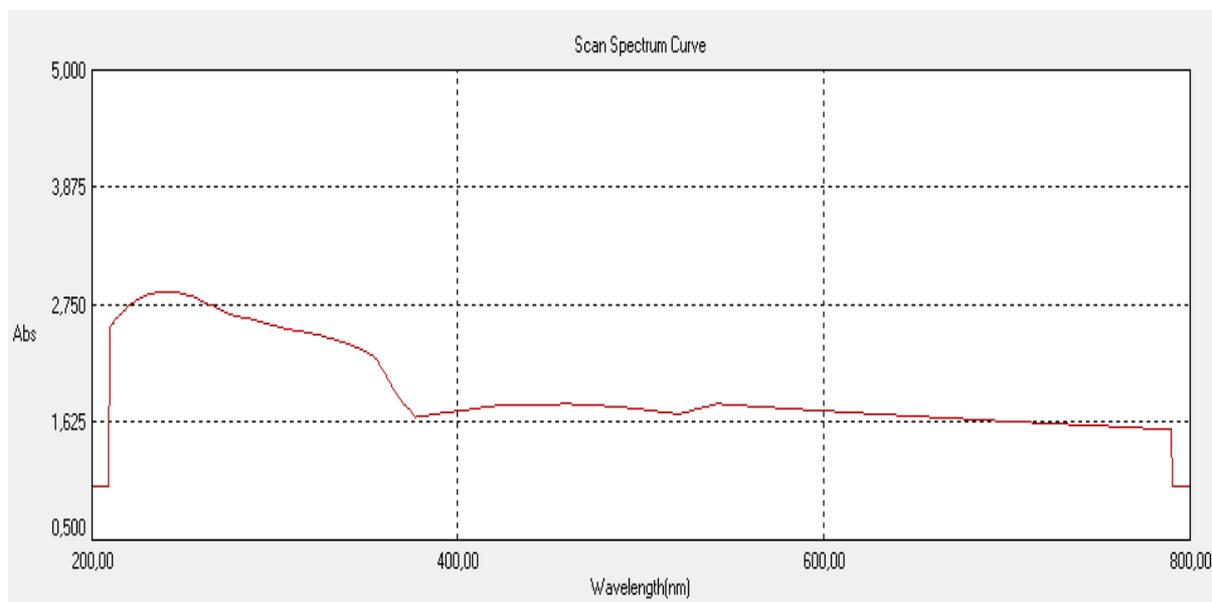
## Résultats et discussion

### III.1. Etude des absorbances de la lumière UV-visible

Les figures 18 et 19 montrent les spectres UV-visible des films plastifiés à base de maïs brut et d'amidon extrait. Il n'y a pas de grandes différences dans les taux d'absorbances dans le domaine de l'UV-visible.



**Figure 18** : Spectre UV-visible du maïs brut .



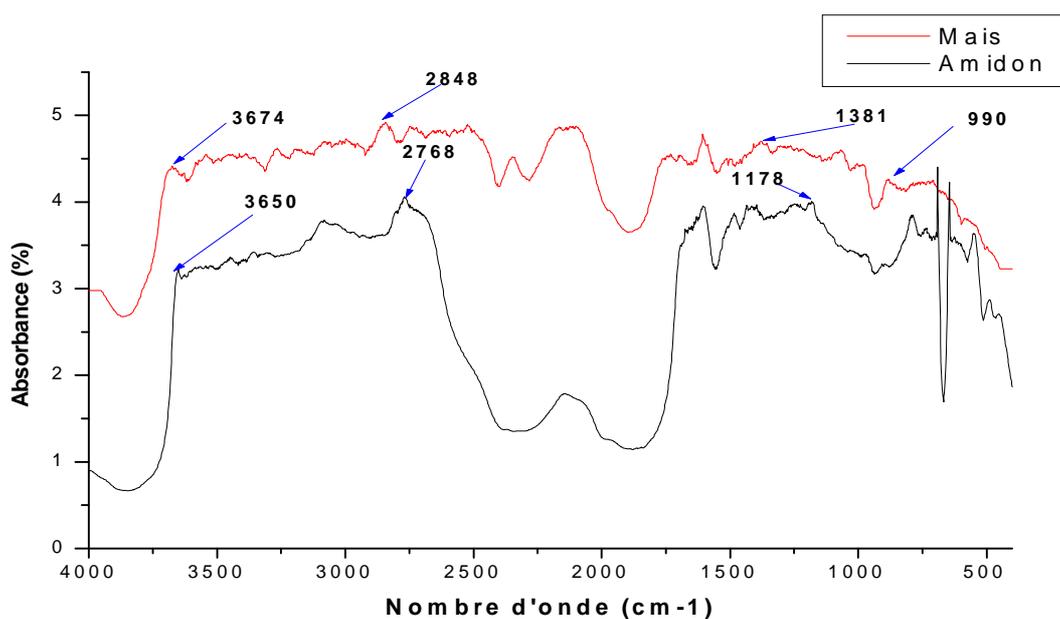
**Figure 19** : Spectre UV-visible d'amidon extrait .

L'absorbance de la lumière par le film à base d'amidon extrait est plus élevée que celle du film obtenu par le film à base de maïs brut à cause de leur différence de transparence. Selon

lise Leroy [48], une absorption maximale des radiations UV-visible donne une meilleure protection contre la photo-dégradation des aliments, une faible hydratation, une faible mobilité des molécules d'eau et une faible perméabilité à la vapeur d'eau ce qui donne une bonne conservation des produits possédant un caractère hydrophile, une augmentation des propriétés thermiques et de la flexibilité des films. Ainsi, pour une application dans le domaine d'emballage alimentaire, il est clair que le film à base d'amidon extrait est plus approprié.

### III.2. L'étude spectroscopique par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La figure ci-dessous montre les spectres IRTF de nos échantillons. Les spectres ont été enregistrés en absorbance. Cette technique permet de caractériser les groupements fonctionnels dans les polymères étudiés.



**Figure 20 :** Les spectres IRTF des films thermoplastiques d'amidon et de maïs brut.

Le spectre de maïs brut plastifié montre les vibrations de toutes ses liaisons chimiques spécifiques. L'absorption à  $990\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation pour le cycle pyranique du glucose présent dans le maïs brut. D'autres bandes d'absorption caractéristiques sont : la bande vers  $1381\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux liaisons qui existent dans le groupement  $\text{-C-O-C-}$  du glucose. L'absorbance de l'eau qui existe dans le maïs est spécifique des bandes vers  $1470$

et  $1650\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $2848\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique à la vibration d'élongation C-H aliphatiques.

Une bande d'absorption importante située à l'extrémité du spectre de  $3674\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la liaison d'hydrogène qui existe dans le groupement hydroxyle O-H, contribue au complexe vibrationnel des élongations associées avec les liaisons libres inter- et intramoléculaire des groupes hydroxyles spécifiques de la macrostructure de maïs brut. Ces résultats ont été rapportés dans la littérature par Ana-Maria [49].

Le spectre de l'amidon extrait est similaire à celui du maïs brut, une légère différence de la position des pics et des intensités (tableau 5) attribuée à la différence de l'épaisseur des films obtenus.

**Tableau 5 :** Les principales bandes caractéristiques aux groupements essentiels dans l'amidon et le maïs brut.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions
3674 (maïs) / 3650 (amidon)	Liaisons hydrogène de groupement hydroxyle O-H
2848 (maïs) / 2768 (amidon)	vibration d'élongation de groupement C-H
1381 (maïs) / 1178 (amidon)	Groupement de C-O et C-C dans la phase cristalline d'amidon
990 (maïs)	-C-O-C- du glucose présente dans le maïs

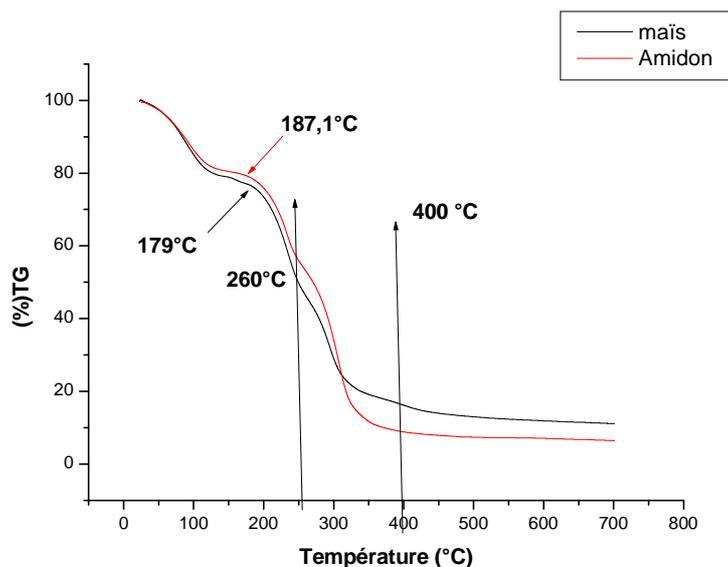
### II.3. L'étude thermogravimétrique (ATG/DTG)

La stabilité thermique, la perte de masse et la vitesse de décomposition d'un film étant des facteurs très importants pour leurs applications mais également leur mise en œuvre, il est important de les contrôler.

Les thermogrammes des figures 21 et 22 représentent les pertes de masse des différents échantillons en fonction de la température.

#### A. Les thermogrammes TG

En effet, avant le début de la dégradation, la masse de l'échantillon est constante. Puis, lorsque le produit se dégrade, la masse diminue. Enfin, cette dernière se stabilise vers la valeur 10% pour l'amidon et 15% pour le maïs brut au delà de  $516^{\circ}\text{C}$ .



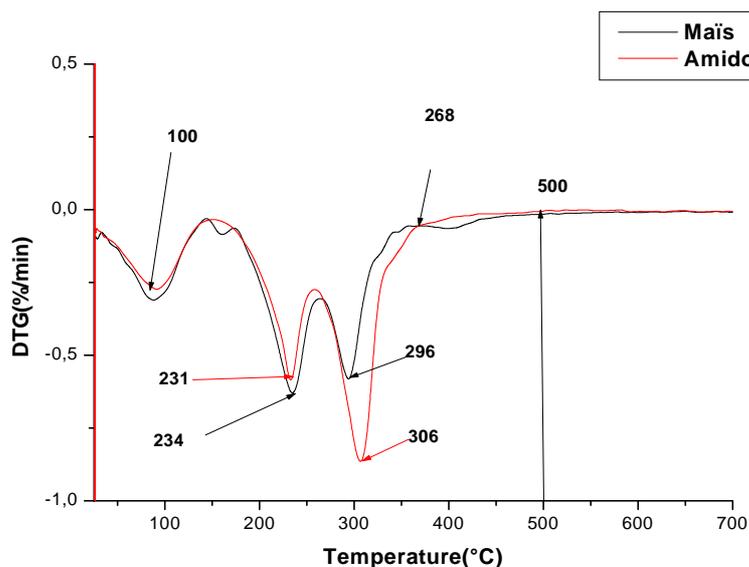
**Figure 21 :** Thermogrammes ATG des films plastifiés (amidon, maïs brut).

D'après ces courbes, on observe clairement que le profil de dégradation thermique de maïs brut est similaire à celui de l'amidon extrait. On peut distinguer les étapes de dégradation du matériau comme suit :

- ✚ Une faible perte de masse est enregistrée dans l'intervalle de température de 85 °C à 100 °C, ça peut être attribué à l'évaporation de l'eau et de glycérol présent sur la surface des films (amidon, maïs) plastifiés.
- ✚ Une autre dégradation de matériau dans un intervalle de la température allant de 180 °C à 260 °C, due à la décomposition de l'amylopectine.
- ✚ Une autre dégradation est observée entre 260 °C et 400 °C correspondant à la décomposition l'amylose. Ce résultat est conforme à celui trouvé par Aggarwal et al. [50].

### Les thermogrammes DTG

Les thermogrammes DTG d'amidon extrait et de maïs brut enregistrés sont représentés sur la figure 20.



**Figure 22 :** Thermogrammes DTG de maïs brut et l'amidon extrait

La figure 22 confirme les résultats précédents de l'ATG, on enregistre deux pics intenses qui correspondent à la température maximale de décomposition des deux composants du matériau. Un pic est à 231 °C pour le maïs et 234 °C pour l'amidon correspondant à la décomposition de l'amylopectine, un autre pic est enregistré à 296 °C et à 306 °C pour le maïs brut et l'amidon extrait respectivement, il correspond à la décomposition de l'amylose.

Plusieurs propriétés thermiques importantes sont tirées de ces données, Ces propriétés sont résumées dans le tableau 6.

**Tableau 6 :** Comportement thermique de maïs brut et l'amidon extrait avec glycérol.

	Température de début de Décomposition	Température maximale de décomposition du 1 <sup>er</sup> Pic	Température maximale de décomposition du 2 <sup>em</sup> Pic
Maïs brut	179°C	T= 2 34 °C	T= 296 °C
Amidon extrait	187°C	T= 231°C	T= 306 °C

La température de début de décomposition pour l'amidon extrait, est enregistrée à environ 187 °C, par contre pour le maïs elle est de 179 °C. On conclue donc que l'amidon extrait est plus stable thermiquement que le maïs brut.

Ces courbes montrent également qu'il subsiste de la matière après la dégradation au-delà de 510°C (10%), supposée être un résidu carboné. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Guinesi et al [51].

### III.4. L'étude de l'activité antibactérienne

Ce test nous a permis d'avoir une première appréciation de la susceptibilité de nos échantillons à la résistance aux champignons et aux bactéries. Nous avons procédé à une évaluation visuelle des zones d'inhibition, suivant la méthode de diffusion des disques sur un milieu solide.

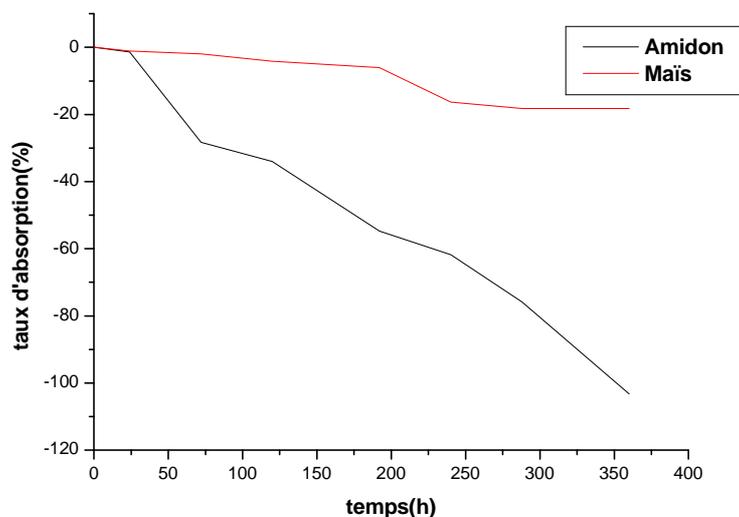
Les photos montrent que pour un temps d'incubation dans les mêmes conditions, les deux films thermoplastiques (amidon extrait, maïs brut) ne présentent pas une meilleure susceptibilité à l'attaque par les souches, selon pots [52], ceci dit que ces films ne résistent pas, ils sont capables de se dégrader. Ainsi, on ne peut pas les utiliser comme un emballage alimentaire.



**Figure 23** : Photographie des boîtes à pétri contenant des différents échantillons après incubation.

### III.5. Mesure d'absorption de l'eau

Dans cette partie nous allons étudier le comportement des films d'amidon extrait et du maïs brut vis-à-vis de l'eau, pour cela la variation du taux d'absorption d'eau des films en fonction du temps à température ambiante sont illustrés dans la figure 24.

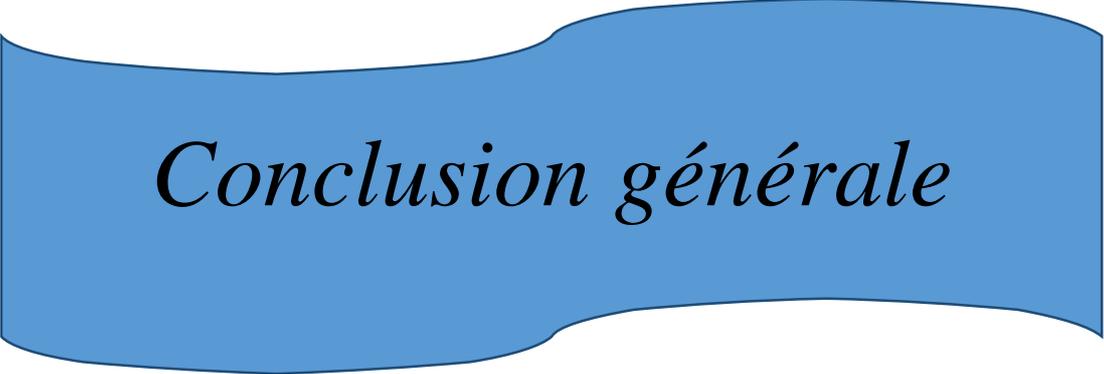


**Figure 24 :** Taux d'eau absorbée par le maïs brut et l'amidon extrait.

L'allure de ces courbes obtenues montrent les taux d'absorption des différents échantillons après 15 jours, on remarque durant la première semaine, le film à base de maïs ne présente pas une grande diminution de taux d'absorption également la diminution de la masse par rapport au film d'amidon qui présente une très forte diminution jusqu'à la deuxième semaine. Par contre le maïs reste avec une faible diminution. Ceci est peut-être dû qu'après extraction de l'amidon, les chaînes intramoléculaires sont brisées qui facilitent la pénétration de l'eau et accélèrent le phénomène de l'hydrolyse de l'amidon extrait par rapport au maïs brut.



**Figure 25 :** Les films (amidon extrait, maïs brut) après le test d'absorption en eau



*Conclusion générale*

### Conclusion générale

Dans un contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure, la mise au point de matériaux biodégradables, représente un enjeu majeur qui offre une alternative pour remplacer les plastiques synthétiques conventionnels.

Cette étude met en relief toute la complexité de ce matériau d'origine naturel qu'est l'amidon. Ce dernier est un matériau abondant, peu cher et biodégradable, mais nécessite cependant une étape d'extraction et de plastification afin de le transformer en amidon thermoplastique.

Nous nous sommes intéressés, dans ce travail à la transformation de l'amidon natif en amidon plastifié par casting. Des formulations à base d'amidon extrait et de maïs brut ont été préparées en utilisant le plastifiant du type polyols (glycérol). L'eau, outre son caractère déstructurant, est le plastifiant naturel de l'amidon. Cette étape de plastification pendant laquelle intervient le phénomène de gélatinisation.

Dans notre étude, les propriétés finales de l'amidon plastifié sont également contrôlées par les différentes caractéristiques. Une spectroscopie IRTF a été utilisée pour détecter les groupements fonctionnels des films, les propriétés thermiques surtout la température de début dégradation du matériau ont été déterminés par la méthode de thermogravimétrie (ATG / DTG), une analyse de l'activité antibactérienne a été testée pour montrer la résistance de matériau aux microorganismes, l'absorption de l'eau a été mesurée à la température ambiante.

Dans l'ensemble, l'étude a démontré que l'amidon extrait présente de meilleures propriétés. D'après la caractérisation avec l'IFTR. On constate que le spectre de film à base d'amidon extrait présente les mêmes groupements fonctionnels que celui de maïs brut. Les résultats de l'analyse thermogravimétrie pour les films confirment que l'amidon extrait est plus stable thermiquement que le maïs brut.

## Références bibliographiques

- [1]. K. Boubekri, «Propriétés Mécaniques des Nanocomposites à base de Polypropylène», Thèse de Doctorat, Génie Chimique, Université Laval Québec, 2006.
- [2]. B. Pierre Célestin, «Elaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc reAlsace, nforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles». Thèse, Université de Haute, 2013.
- [3]. B. Boursier, « Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires », 2005.
- [4]. A. Guibot, C Mercier, Gerald O. Aspinalléditeur Academic Press Inc, Orlando 1985.
- [5]. J. Ahan, S.T. Lim, «Structural changes in corn starches during alkaline dissolution by vortexing Carbohydrate polymers» pp. 55,193-199, 2004.
- [6]. J.L, DOUBLIER, « Caractérisation des empois, gels d'amidon et milieux complexes». Formation Adriades. Nantes (France), 21 et 22 mars 2001.
- [7]. C. CHENE, Les amidons 2èmes partis. Journal de l'adrianor, Agro-Jonction N°35 Aout/Septembre 2004.
- [8]. S. Pérez, P. M. Baldwin, and D. J. Gallant, «Structural Features of Starch Granules I», in Starch: Chemistry and Technologie, Third edit, J. BeMiller and R. Whistler, pp. 149–192, 2009.
- [9]. G. Linden, D. Lorient-Biochimie agro-industrielle, «Valorisation alimentaire de la production agricole», MASSON Paris Milan Barcelone 1994.
- [10]. P. Feillet, «Composition et utilisation», INRA Editions 2000.
- [11]. A. Kawabata, N. Takase, E. Miyoshi, S. Sawayama, T. Kimura, K. Kudo-Microscopic Observation and X-ray Diffractometry of Heat/Moisture-Treated Starch Granules, Starch/Starke. pp, 46 , 463-469.1996.
- [12]. E. H. Nabeshima, M. V. E. «Grossmann-Functional properties of pregelatinized and cross linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate», CarbohydratePolymers 347-353. 2001.
- [13]. J. Guan, K. M. Eskridge, M. A. Hanna-Acetylated starch polylactic acid loose-fillpackaging materials, Industrial Corps and Products 22, 2005.
- [14]. Y. X. Xu, Y. Dzenis, M. A. Hanna-Water solubility, thermal characteristics and bio degradability of extruded starch acetate foams, Industrial Corps and Products 21,2005.
- [15]. C. J. Tijssen, H. J. Scherpenkrate, E. J. Stamhius, A. A. C. M. « Beenackers-Optimisation of the process conditions for the modification of starch», Chemical Engineering Science 54, 1999.
- [16]. D. Lafargue. « Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques», Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2007.

## Références bibliographiques

- [17]. D. MONNET. « Etude de l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux amylicés par sélection et/ou modifications structurales dirigées », Université de Reims, Champagne-Ardenne, 2008.
- [18]. G. Derafa, « Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques », Mémoire de Magister, Génie Chimique, Université Ferhat Abbas- Sétif-1, 2014.
- [19]. S. Perez, M. Kouwijzer, K. Mazeau et S.B, Engelson. J. Mol, « Modeling Polysaccharides: Present Status and Challenges », Graphics 14, 307, 1996.
- [20]. The Molecular Organisation of the Crystalline Structure.
- [21]. H, Angellier, « Nanocristaux de maïs cireux pour applications composites », Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2005.
- [22]. D. Henri, J.L, Malwiak, M. Irène. « Amidon Alimentation et nutrition humaine ». PARIS : ESF éditeur, 1992.
- [23]. E. Schwach, « Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié », Relations structure – propriétés, Approche de la compatibilisation, 2004.
- [24]. E.B.LY, « Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose », Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [25]. H.George, J. Nathaniel, Claw, G. Katrina, S. Arthur, A.Fernando, "Diet and the evolution of human amylase gene copy number variation", 2007.
- [26]. "Scope and Mechanism of Carbohydrase Action". The Journal of Biological Chemistry. 254.
- [27]. A. Marc, J. Engasser, M. Moll, R. Flayeux, "A kinetic model of starch hydrolysis by  $\alpha$ - and  $\beta$ -amylase during mashing", 1983.
- [28]. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 49 th edition, 1968-1969, p. D-188..
- [29]. P.C Trubiano, CarbohydrPolym 4,369-308.1993.
- [30]. M. WRutenberg et D. Solanek, Edition. R.L. Whistler, J.N. Be Miller and. E. FPaschall. Academic Press inc, NEW YORK 1984.
- [31]. O. B. Wurzburg, Ed. Stephan A.M, Dekker, New York, 1995.
- [32]. J.L. Multon. 1992), CarbohydrPolym, 286-287.
- [33]. A, Sahoré Drogba, « Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des tubercules et amidons d'igname (Dioscorea) », R. P, 2010.
- [34]. A. Senouci, A.C. Smith, « The Extrusion Cooking of Potato Starch Material », 1986.
- [35]. D. Lourdin, H. Bizot, and P. Colonna, "Antiplasticization" in starch-glycerol films Journal of Applied Polymer Scienc, 1997.

- [36]. D. Lourdin, et al, « Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials», 1997.
- [37]. A. Rindlav-Westling, et al, Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. Carbohydrate Polymers, 1998.
- [38]. S. Gaudin, et al, «Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. Carbohydrate Polymers», 2000.
- [39]. V.J. GanSoest, J. Hulleman, S.H.D, D, Vliegenthart, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics ,[Revue] // Industrial Crops and Products, 1996.
- [40]. H. Bizot, B. Leroux, J. Davy,P. Roger, A. Buleon, «Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds», [Revue] //Carbohydrate Polymers, pp, 32, 33-50, 1997.
- [41]. D. Lourdin,H. Bizot, P. Colonna, "Antiplasticization" in starch -glycerol Films, [Revue] // Journal of Applied Polymer Science, 1997.
- [42]. S. Mali, L.B, Karam, L.P, Ramos, M.V.R.E, Grossnam. Journal of Agriculture and food Chemistry, 52, 7720-7725, 2004.
- [43]. L. Averous, L. Moro, P. Dole et Fringant C, Polymer, 41,4157-4167, 2000.
- [44]. R. Parker, A.L, Ollett , A.C, Smith, Starch melt rheology: measurement, modeling and application to extrusion processing, « Processing and quality of foods », 1990.
- [45]. G, Valle, A, Buléon, P.J, Carreau, P.A, Lavoie Vergnes, Relationship Between Structure and Vscoelastic behavior of plasticized starch, Journal of Rheology, 42(3), 507-525, 1998.
- [46]. Technical Association of Pulp and Paper Industry, « Starch and Starch Products in Paper Coating », Tappi monograph series No.17, p 3, 1957.
- [47]. R. Chandra, R. Rustgi, Biodégradable polymères. Progress in Polymer Science, 23(7): p. 1273-1335, 1997.
- [48]. L, Lise. Thèse, « Structure et comportements thermomécaniques de matériaux à base d'amidon, Université Lille 1Ecole doctorale Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement», 17 décembre 2014.
- [49]. S.Mathew, T.E. Abraham, « Physico-chemical characterization of starch ferulates of different degrees of substitution», Food Chemistry, 105, p. 579-589, 2007.
- [50]. P. Aggarwal, D. Dollimore, K. Heon, J. Therm. Anal, 1997.
- [51]. L. S. Guinesi, A. L. da Róz, E. Corradini, L. H. C. Mattoso, E. D. M. Teixeira, and A.A. D. S. Curvelo, «Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures», Thermochim. Acta, vol. 447, no. 2, pp. 190 196, 2006.
- [52]. J.E. Potts, Biodegradation, N.Y. Elsevier scientific publication, 1987.



## **Résumé :**

L'amidon converti en matériau thermoplastique offre une alternative intéressante aux polymères synthétiques. Plusieurs types d'amidon thermoplastiques présentant des différences de solubilité et sensibilité à l'eau peuvent être préparés en faisant varier la nature et la teneur en plastifiant. L'amidon thermoplastique peut être traité comme un plastique traditionnel et peut être utilisé dans de nombreuses applications telles que les articles jetables, l'emballage même alimentaire, la papeterie, soin et hygiène personnelle (serviettes sanitaires, tampons de coton soluble), etc....De ce fait, ces amidons thermoplastiques ont fait l'objet de nombreuses recherches visant à mettre au point des formulations biodégradables présentant de meilleures propriétés mécaniques.

Dans notre étude des formulations à base des féculs d'amidon de maïs ont été préparées en utilisant comme plastifiant l'eau et le glycérol. La caractérisation des films a été effectuée en utilisant l'analyse spectroscopie UV-Vis et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour voir la structure des polymères. On a aussi eu recours à l'analyse thermogravimétrie (ATG) pour évaluer la stabilité thermique des films. Le comportement à l'eau a été mesuré à la température ambiante ainsi que leurs comportements dans un milieu bactérien.

**Mots clés :** Amidon thermoplastique, biodégradable, propriétés mécaniques, plastifiant.

## **Abstract :**

Starch converted into thermoplastic material offers an interesting alternative to synthetic polymers. Several types of thermoplastic starches with solubility, and water sensitivity can be prepared by varying the nature and content of the plasticizer. Thermoplastic starch can be treated as a traditional plastic and can be used in many applications such as disposable items, even food packaging, stationery, personal care and hygiene (sanitary napkins, soluble cotton swabs), etc. As a result, these thermoplastic starches have been the subject of much research aimed at developing biodegradable formulations having better mechanical properties.

In our study starch-based formulations of corn starch were prepared using water and glycerol as plasticizer. Characterization of the films was performed using UV-Vis spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis to see the structure of the polymers. Thermogravimetric analysis (TGA) was also used to evaluate the thermal stability of the films. The water behavior was measured at room temperature and their behavior in a bacterial environment.

**Key words:** Thermoplastic starch, biodegradable, mechanical properties, plasticizer.