

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRETIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة سعد دحلب البليدة
UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA
معهد الكيمياء الصناعية
INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



PROJET DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
Master2 en Chimie Industrielle

OPTION : chimie pour les sciences de l'environnement.

**Caractérisation physico-chimique et
rhéologique d'un gel et d'une suspension à base
d'amidon de maïs.**

ENCADRE PAR :
Mr HADJ SADOK Abdelkader

PRESENTE PAR :
Sarrai Abd ElAziz

Octobre: 2011



UNIVERSITE SAAD DAHLAB ELIDA

Thème :

**Caractérisation physico-chimique et rhéologique
d'un gel et d'une suspension à base d'amidon de
maïs**

Présenté par : Mr Sarrai Abd-Elaziz

Année universitaire: 2010/2011

PLAN

Afin de structurer notre travail nous avons opté pour la démarche suivante:

- Définition.
- Structure chimique.
- Structure granulaire.
- Propriétés hydrothermique des grains d'amidon.
- Techniques expérimentales de caractérisation.
- Matériels et méthodes de caractérisation.
- Résultats et discussion.
- Conclusion.

DEFINITION

- L'amidon est un biopolymère de formule brute : $(C_6H_{10}O_5)_n$, n étant compris entre 100 et 2000.
- Suite à une extraction des organes de réserve des végétaux supérieurs et leur purification, il se présente sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide.

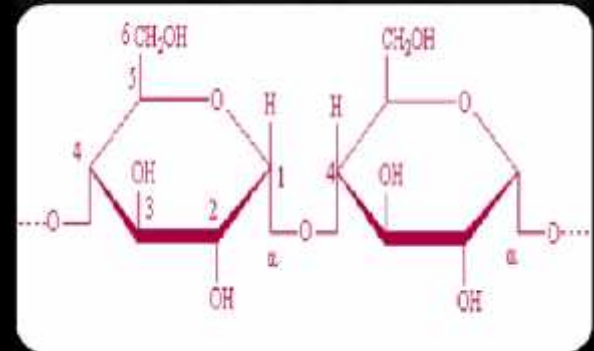
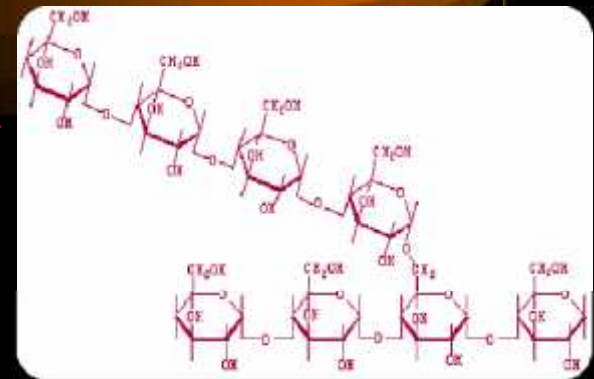
STRUCTURE CHIMIQUE

Amidon

amylopectine

amylose

Phosphores,
lipides,
minéraux...etc



STRUCTURE CHIMIQUE

-Composition de différents amidon exprimé en % de matière sèche

<i>Amidon</i>	Amylose	Lipides	Protéines	Minéraux	Phosphore
Maïs standard	26-28	0,63	0,3	0,1	0,015
Maïs cireux	< 1	0,23	0,1	0,1	0,003
Amylomaïs	52-80	1,11	0,5	0,2	0,03
Blé	26-27	0,24	0,33	0,3	0,05
Pomme de terre	19-23	0,09	0,05	0,3	0,04
Manioc	14-24	0,1	0,1	0,2	0,01
Pois lisse	33-35	0,19	0,18	0,05-0,22	0,04

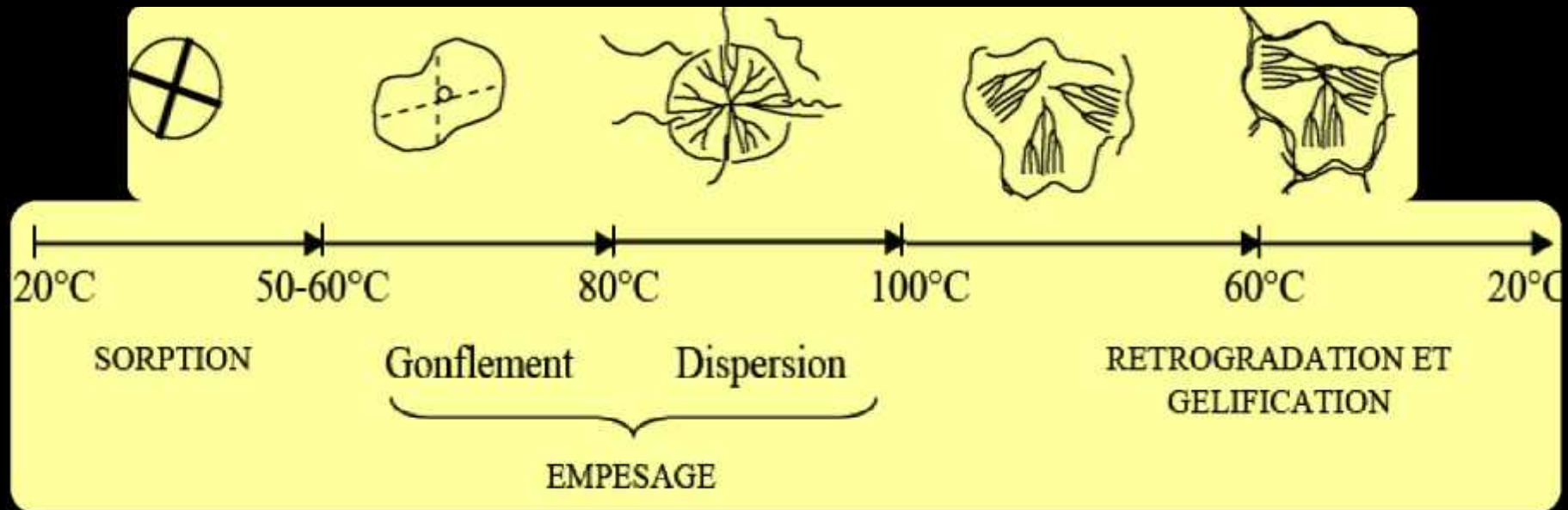
Structure granulaire


-Les Caractéristiques des granules d'amidon selon leur origine botanique figurent dans le tableau suivant:

Origine botanique	Forme	Diamètre (µm)
Blé	lenticulaire, polyédrique	2-38
Maïs	polyédrique	5-25
Orge	lenticulaire	2-5
Riz	polyédrique	3-8
Pomme de terre	ellipsoïdale	15-100

Propriétés hydrothermiques des grains d'Amidon

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





Pour une bonne investigation de ce
biomatériau ,il est nécessaire de le
caractériser par différentes techniques
d'analyses !!!



Quelles sont ces techniques et
comment les appliquer?????

Techniques expérimentales de Caractérisation



- Rhéologie;
- Granulométrie;
- Turbidimétrie;
- Electrocinétique.

Rhéologie

```
graph LR; Rhéologie --- Courbes[Courbes d'écoulement]; Rhéologie --- Thixotropie["Thixotropie (gel)"]; Rhéologie --- Seuil["Contraint Seuil(gel)"]; Courbes --- modélisation
```

Courbes
d'écoulement

modélisation

Thixotropie
(gel)

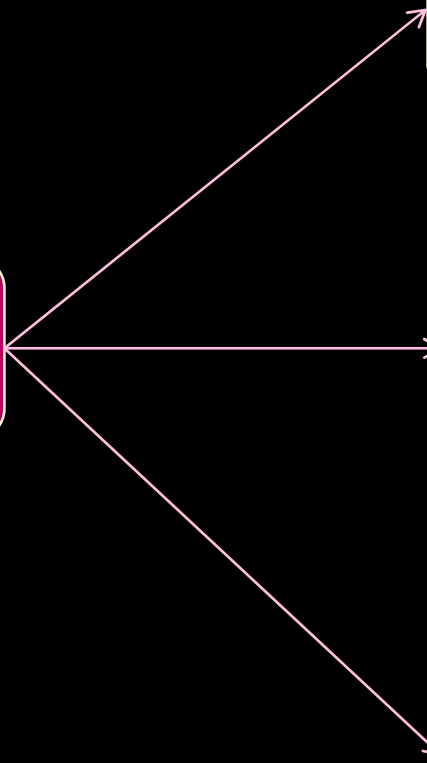
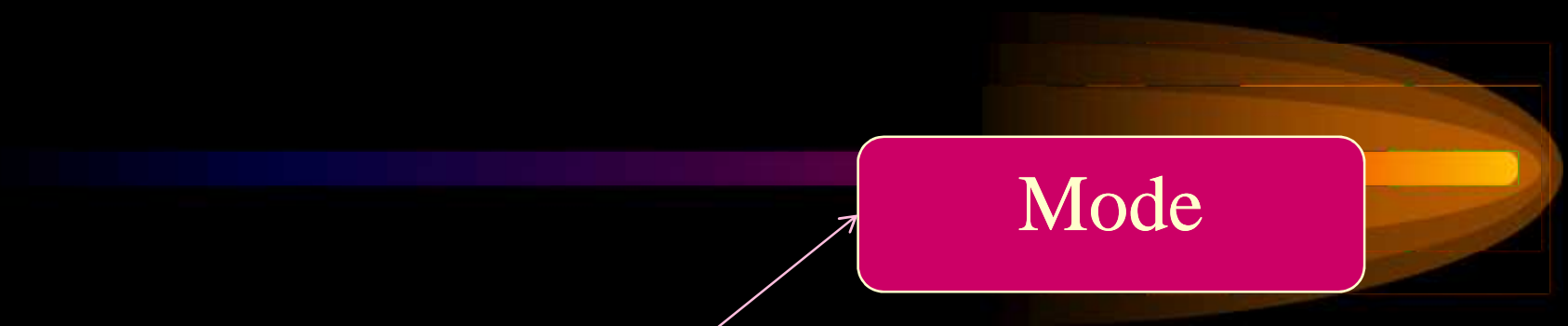
Contraint
Seuil(gel)

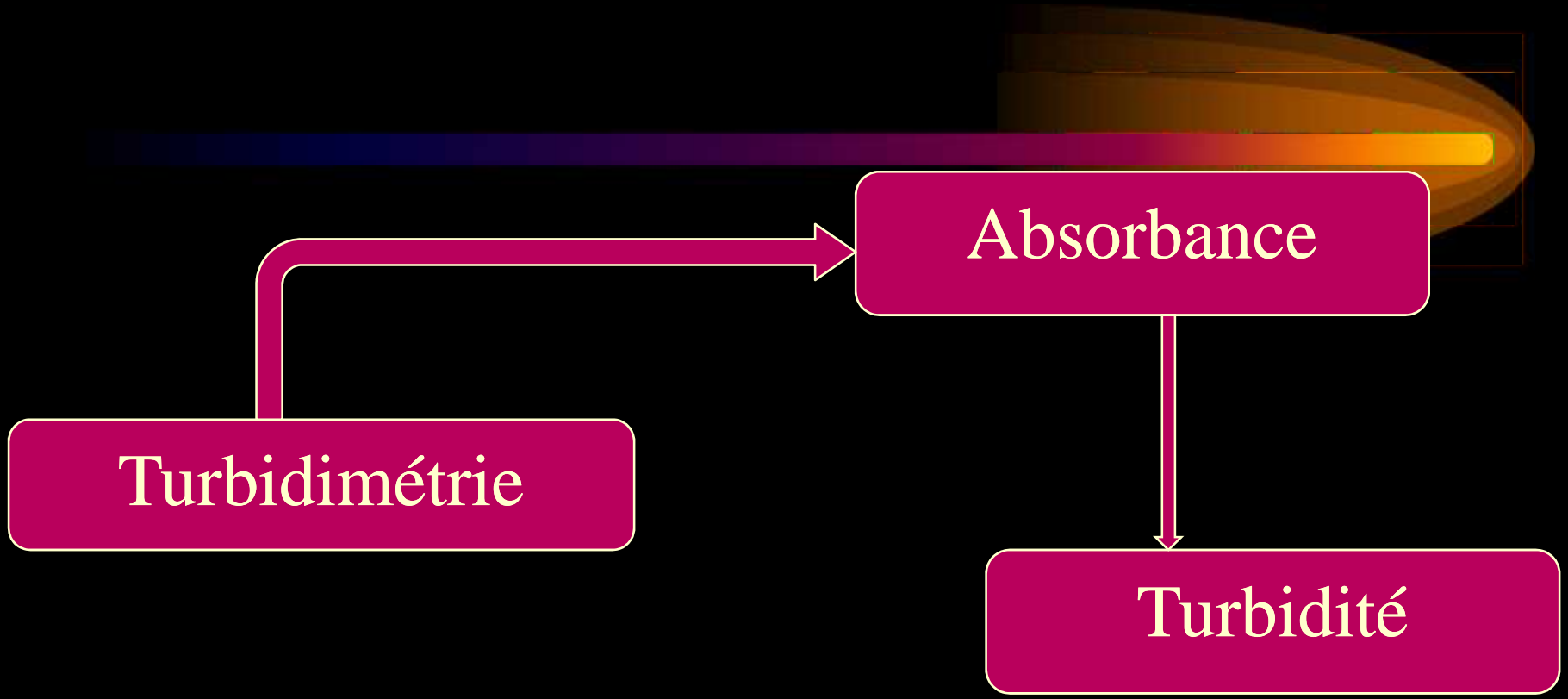
Granulométrie

Mode

Diamètre 50%

Diamètre 90%

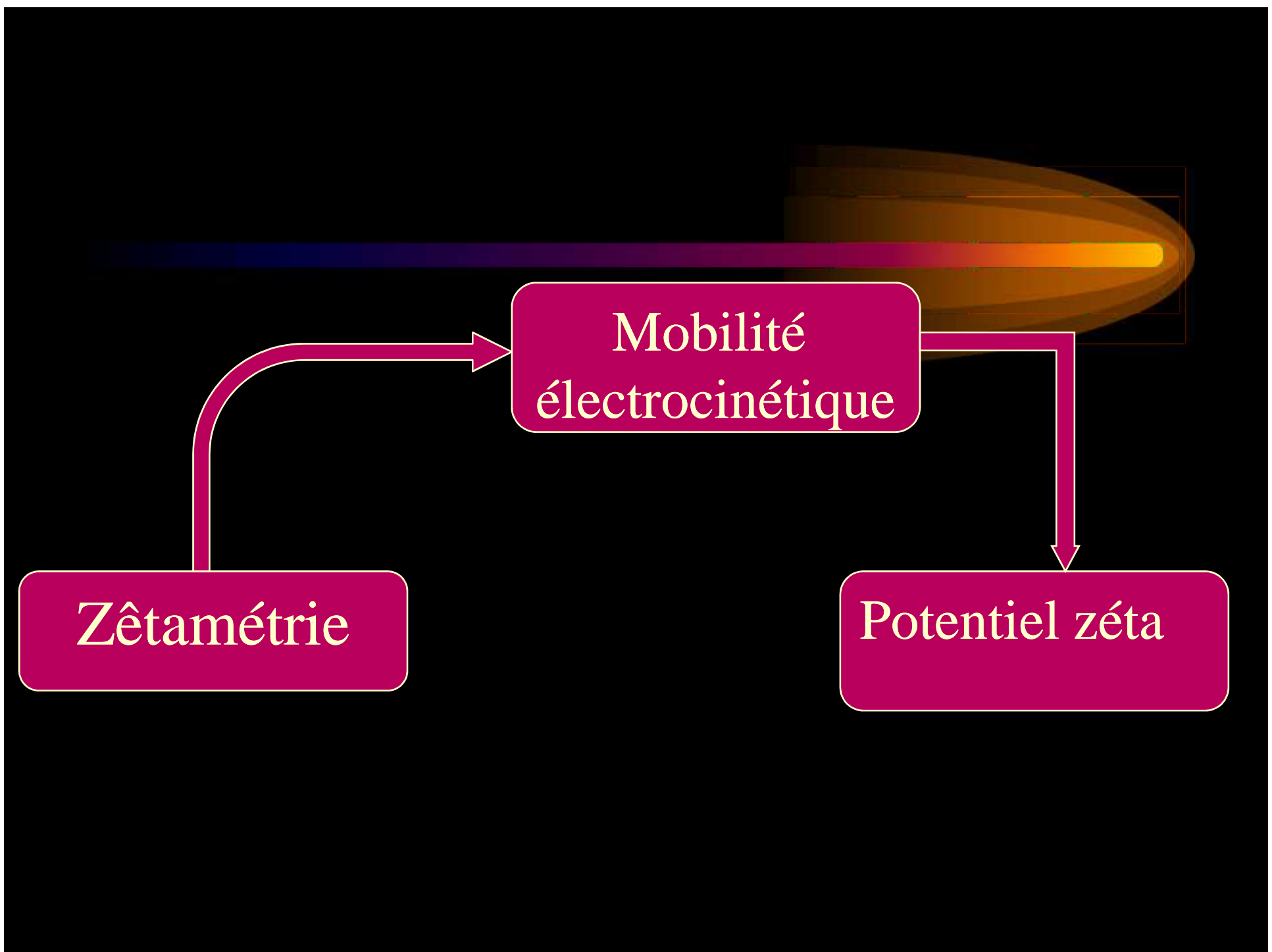




Zêtamétrie

Mobilité
électrocinétique

Potentiel zéta





*Matériels et méthodes de
caractérisation*

Taux d'amylose

Détermination de la teneur en amylose par

10ml du KOH



20mg d'amidon de maïs

Le mélange est agité et transféré dans une fiole de 100ml et complété jusqu'au trait de gauge

prélevé 10ml dans une fiole de 50ml

ajouter

5ml de HCl (0,1N) suivie de l'addition de 0,5 de réactif d'iode et complété a 50ml par l'eau distillée

L'équation standard de FORTINI :

$$Y = 28,414L - 6,218 \quad \text{Avec}$$


Y : la teneur en amylose en(%)

L : l'absorbance à la longueur d'onde =625nm

Gel d'amidon de maïs

100 ml d'eau distillé  6mg d'amidon de maïs

Le mélange est transféré dans une fiole et chauffée pendant 15 min à une $T=85^{\circ}\text{C}$ sous une agitation modéré.


En laisse le mélange au repos pendant 24 h pour former le gel .

Suspension d'amidon

100 ml d'eau distillé  6mg d'amidon de maïs

Le mélange est transféré dans une fiole
sous une agitation modéré à une
température ambiante.



Photo du rhéomètre



Photo du microscope optique



Résultats et discussions

Taux d'amylose



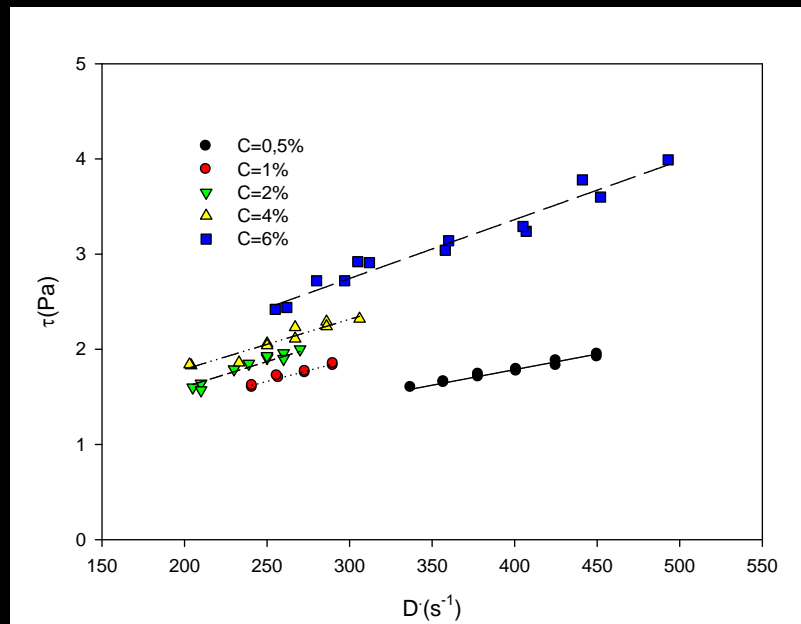
- $L=0,115$ (l'absorbance à 625nm).
- $Y=53\%$ donc l'amidon du maïs étudié est un amylomais ou bien amidon riche en amylose.



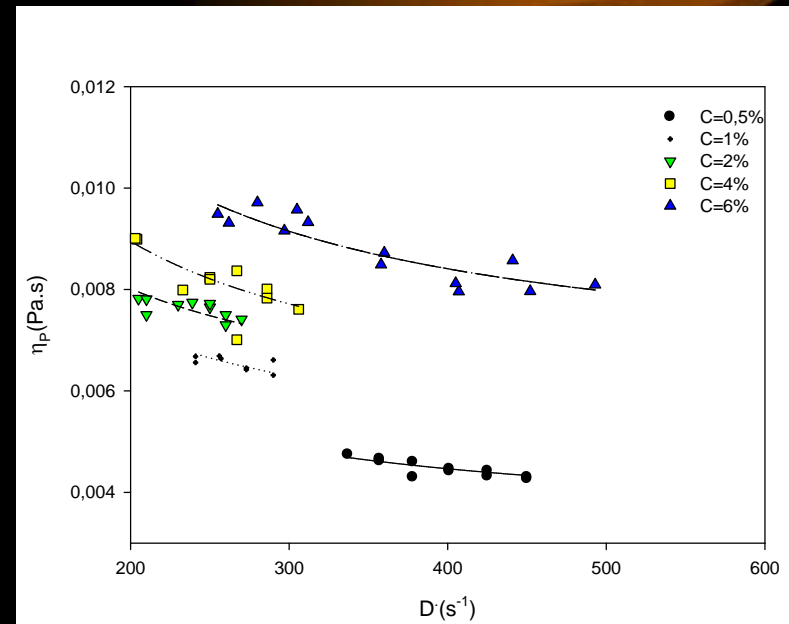
Rhéologie

Cas de la suspension d'amidon

Courbes d'écoulement



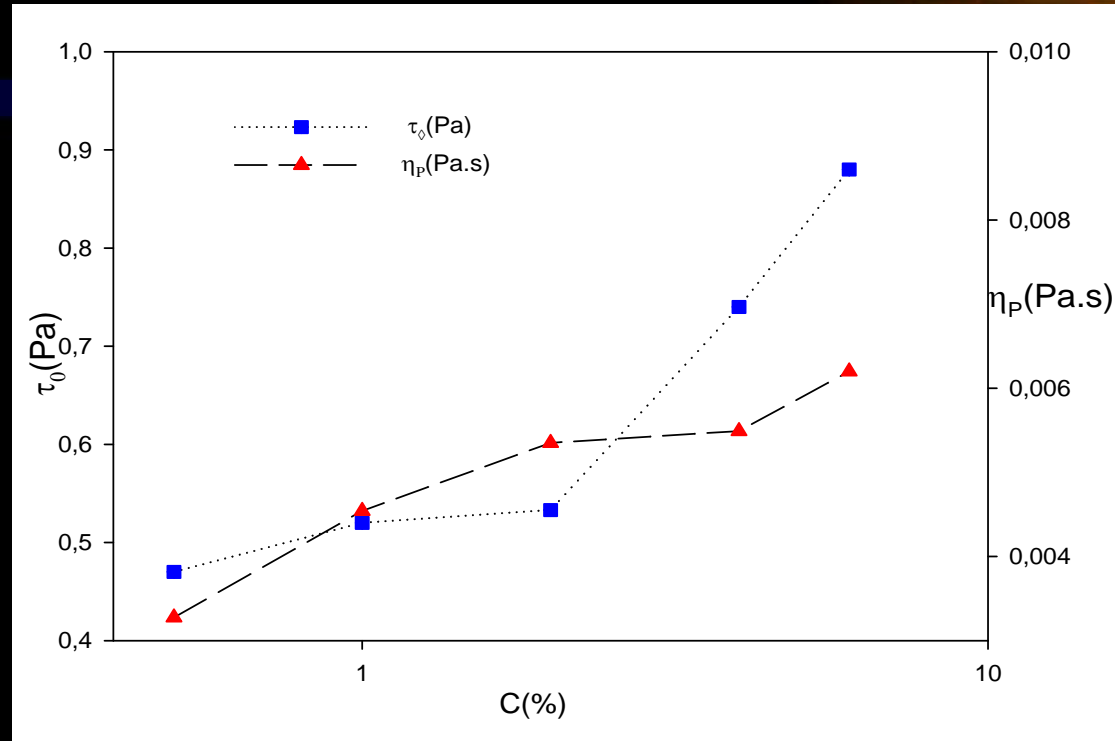
(a)



(b)

Courbes expérimentales de la contrainte de cisaillement (a) et de la viscosité plastique (b) en fonction de la vitesse de cisaillement ajustées par le modèle de Bingham à diverses concentrations de la suspension d'amidon de maïs à $T=25^\circ C$.

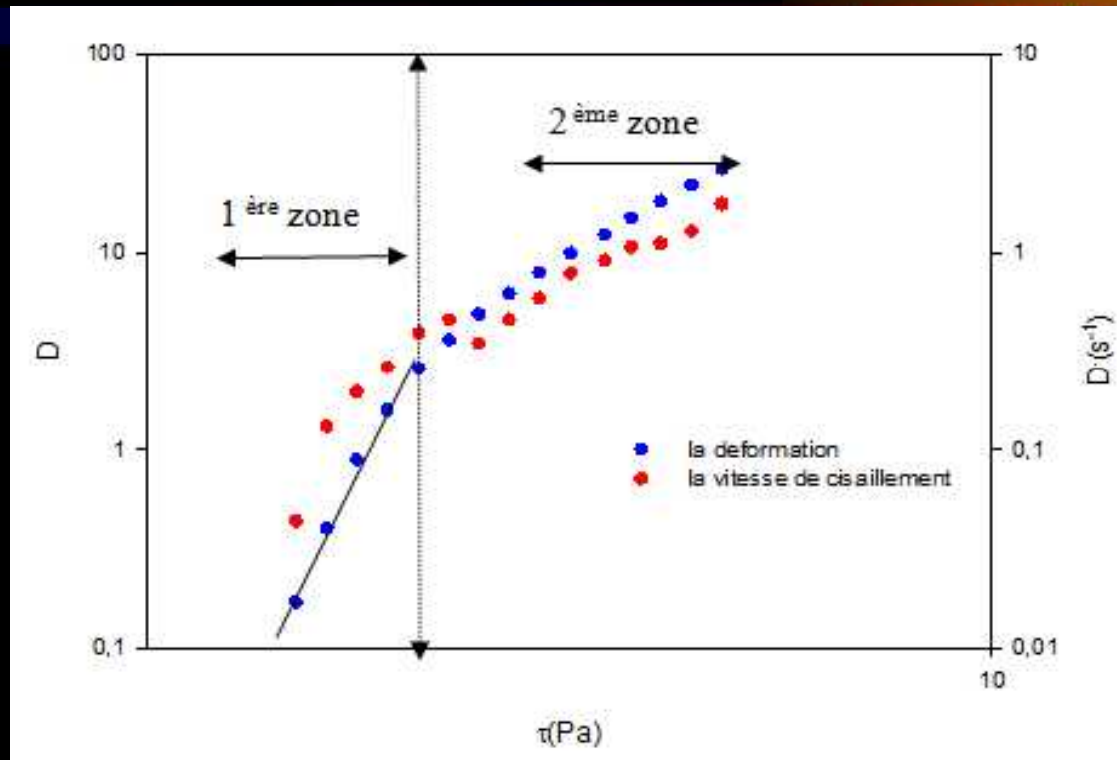
Modélisation rhéologique



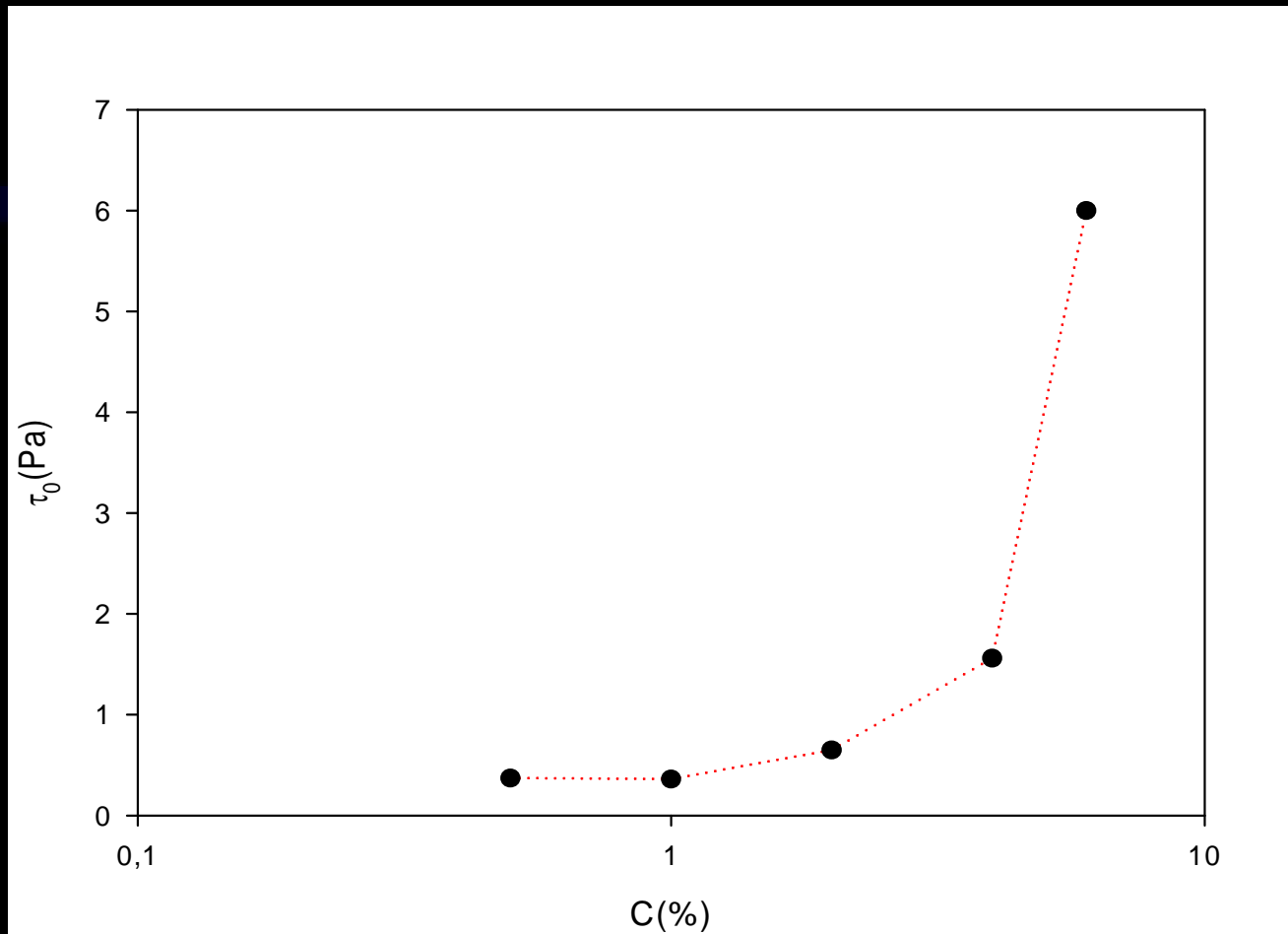
Evolution des paramètres de Bingham en fonction de la concentration

Cas du gel

Test de plasticité

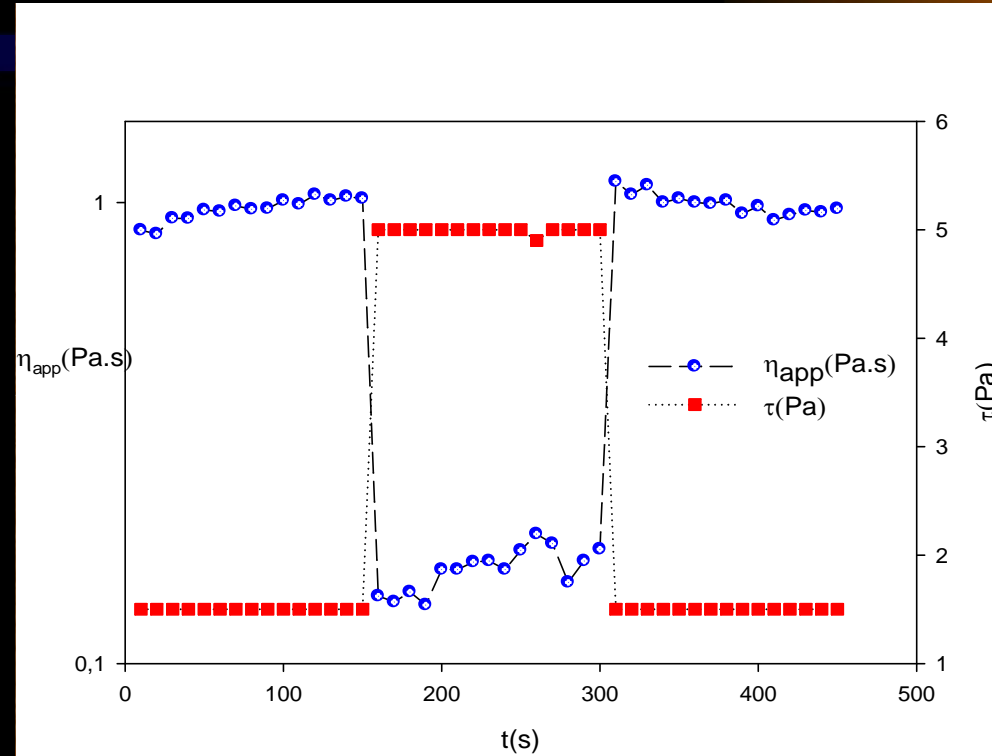


Variation de la déformation et la vitesse de déformation en fonction de la contrainte de cisaillement pour C=6%.



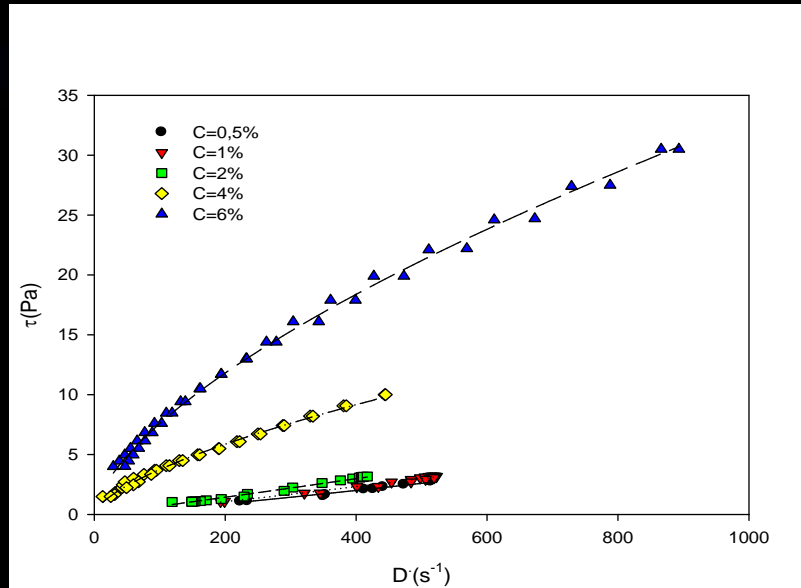
Variation de la contrainte seuil du gel d'amidon de mis en fonction de la concentration à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Test de dépendance au temps

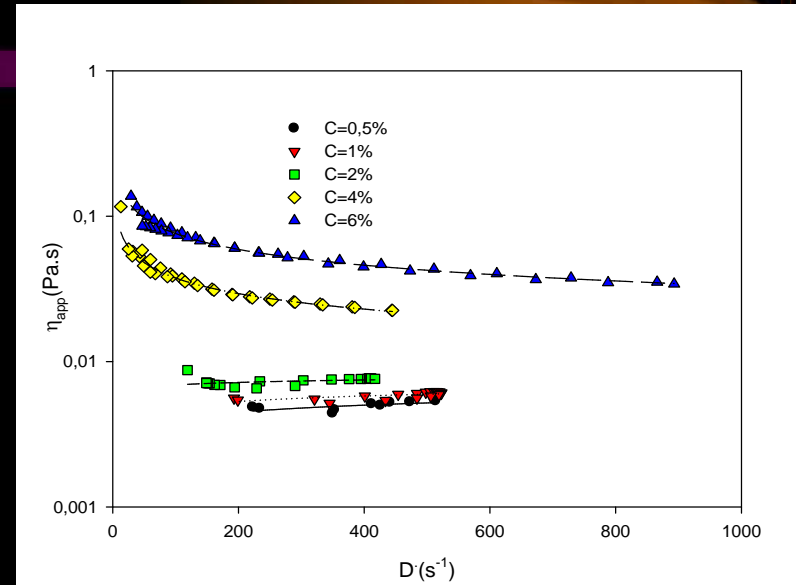


Courbe de relaxation et de fluage du gel d'amidon associées à une concentration de 4% à $T=25^{\circ}\text{C}$.

Test d'écoulement



(a)



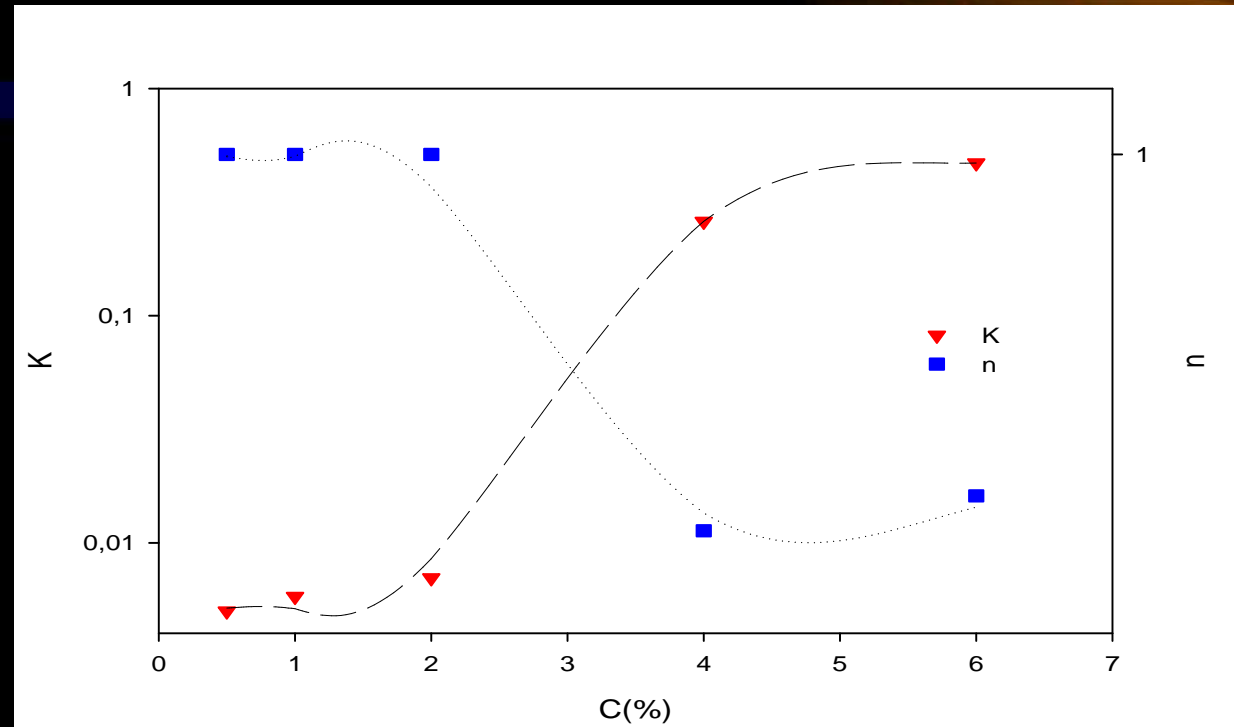
(b)

Courbes expérimentales de la contrainte seuil (a) et de la viscosité apparente (b) en fonction de la vitesse de cisaillement ajustées par le modèle d'Ostwald à diverses concentrations du gel d'amidon de maïs à $T=25^{\circ}C$.

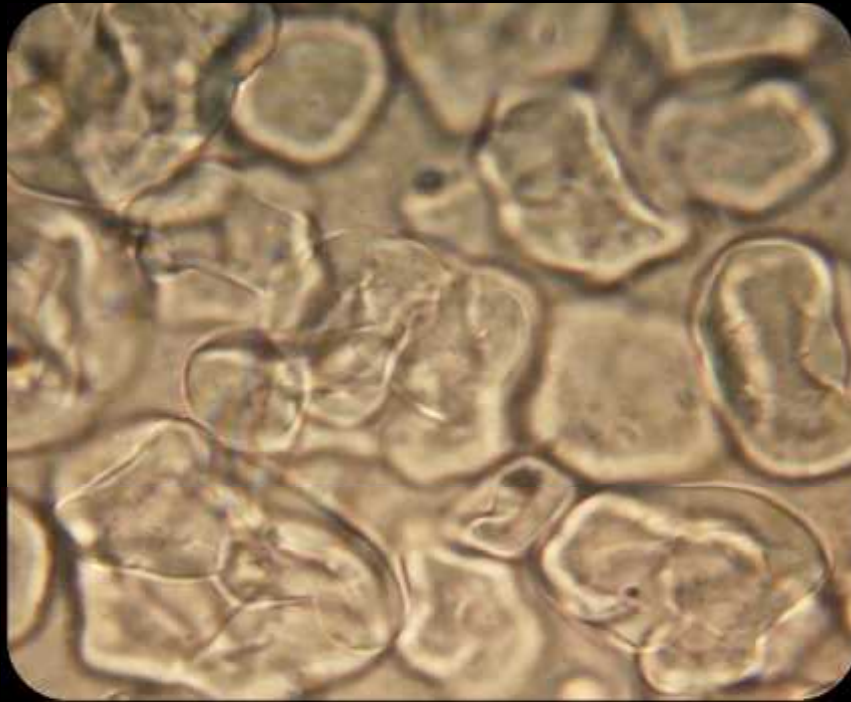
	Ostwald	Bingham	Casson	Herschel-Bulkley
C=0,5%	R=0,975 K=0,005 n=1	R=0,983 $\tau_0=0,47$ $n_p=0,0037$	R=0,968 $\tau_0=0,422e^{-4}$ $\eta_c=0,448$	R=0,996 $\tau_0=0,76185$ $k=0,142e^{-5}$ n=2,27401
C=1%	R=0,98 K=0,0058 n=1	R=0,989 $\tau_0=0,1240$ $n_p=0,006$	R=0,987 $\tau_0=0,237e^{-4}$ $\eta_c=0,5949$	R=0,999 $\tau_0=0,5$ $k=0,146e^{-3}$ n=1,57
C=2%	R=0,99 K=0,007 n=1	R=0,98 $\tau_0=0,05$ $n_p=0,007$	R=0,990 $\tau_0=0,820e^{-4}$ $\eta_c=0,007$	R=0,997 $\tau_0=0,7$ $k=0,384e^{-3}$ n=1,84
C=4%	R=0,996 K=0,26 n=0,58	R=0,991 $\tau_0=1,4$ $n_p=0,02$	R=0,975 $\tau_0=0,855e^{-5}$ $\eta_c=0,04207$	R=0,999 $\tau_0=0,7799$ $k=0,0967$ n=0,747
C=6%	R=0,999 K=0,4700 n=0,6144	R=0,977 $\tau_0=3,47$ $n_p=0,0375$	R=0,952 $\tau_0=0,237e^{-5}$ $\eta_c=0,1698$	R=0,999 $\tau_0=0,74$ $k=0,3346$ n=0,665

Valeurs des paramètres rhéologiques des modèles et leur coefficient de corrélation

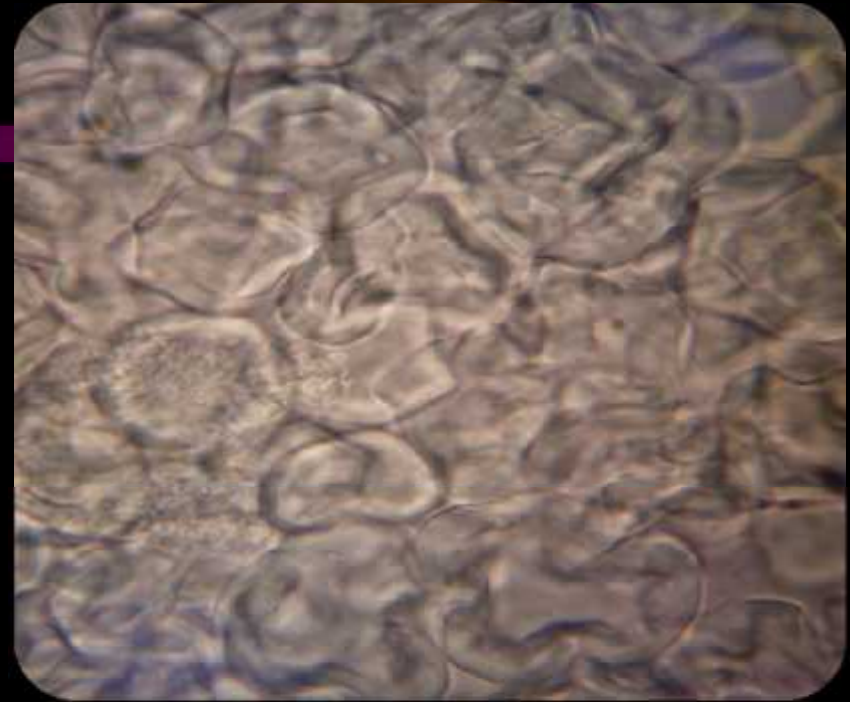
Modélisation rhéologique



Evolution des paramètres d'Ostwald en fonction de la concentration pour le gel et pour la suspension d'amidon de maïs.



(a)



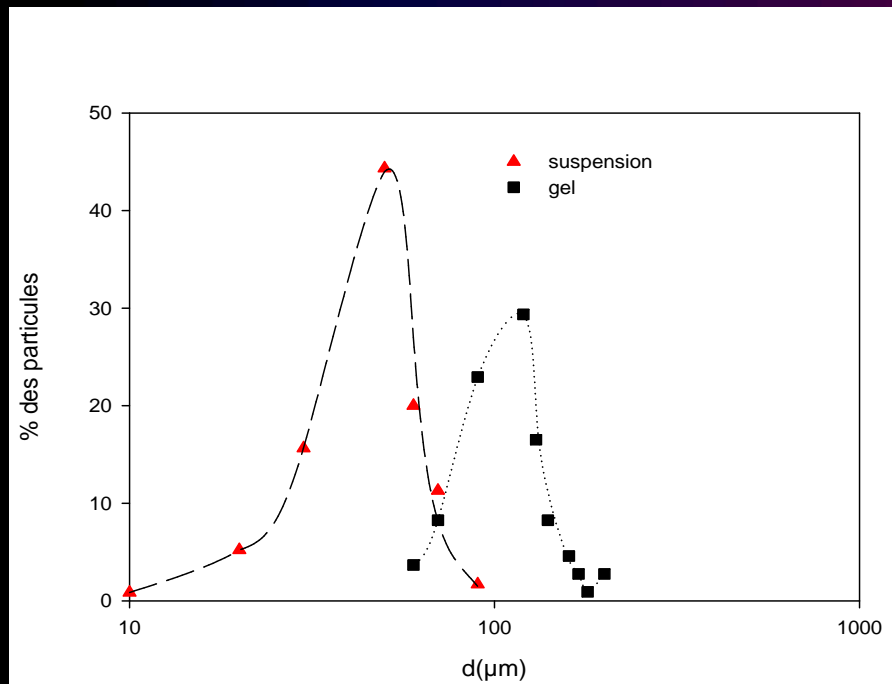
(b)

Photo(a) d'une dispersion d'amidon de maïs à 3% en solution. Grains se présentant en empilement compact .photo(b)de la dispersion du gel d'amidon de maïs à 6% illustre parfaitement la déformation notable des grains d'amidon.

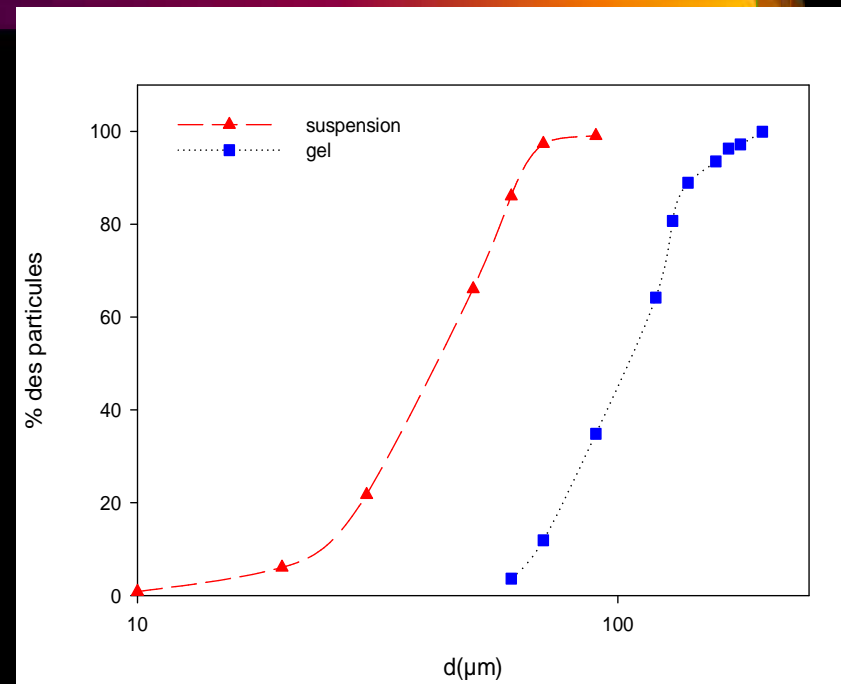


Granulométrie

Distribution granulométrique:

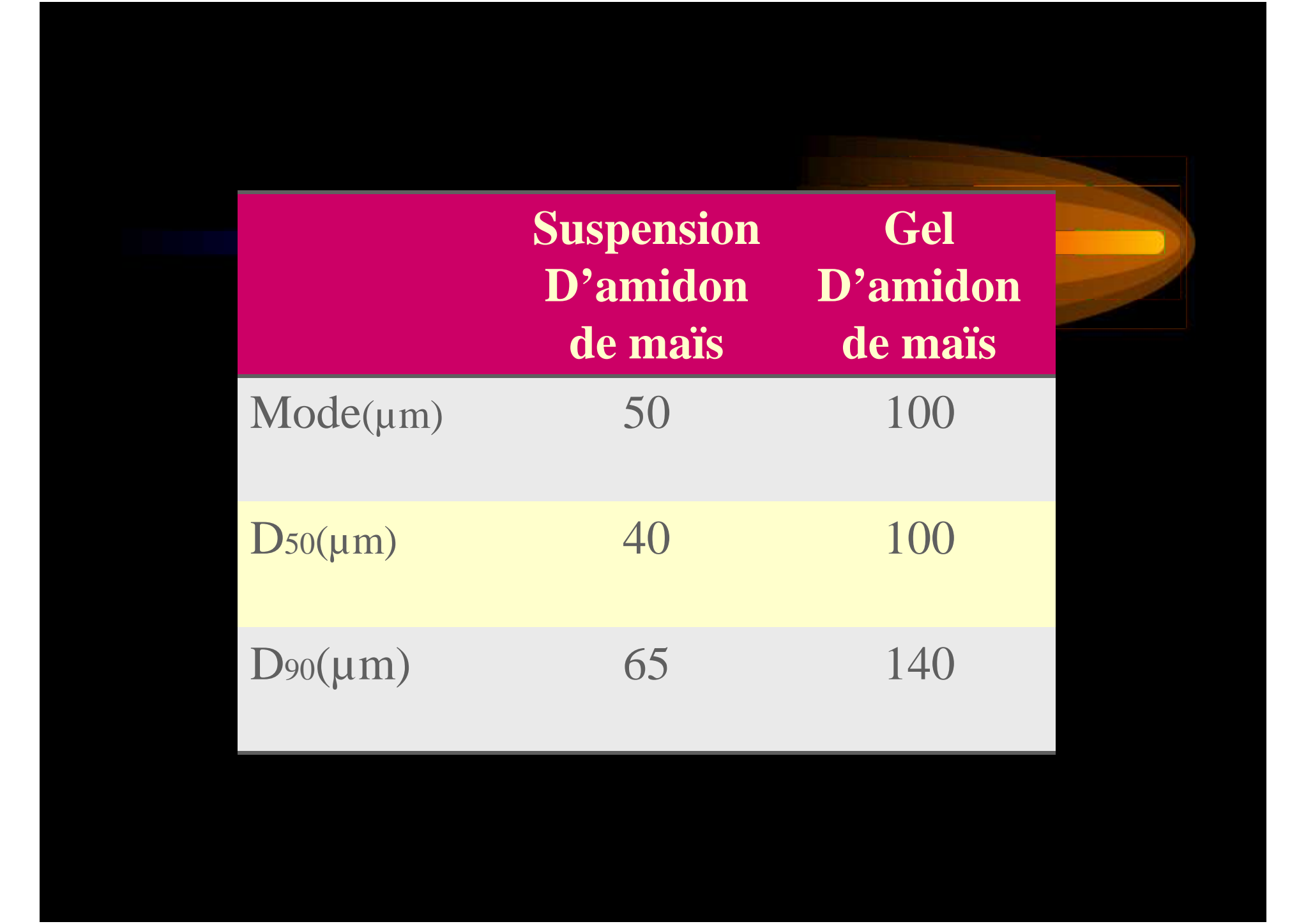


(a)



(b)

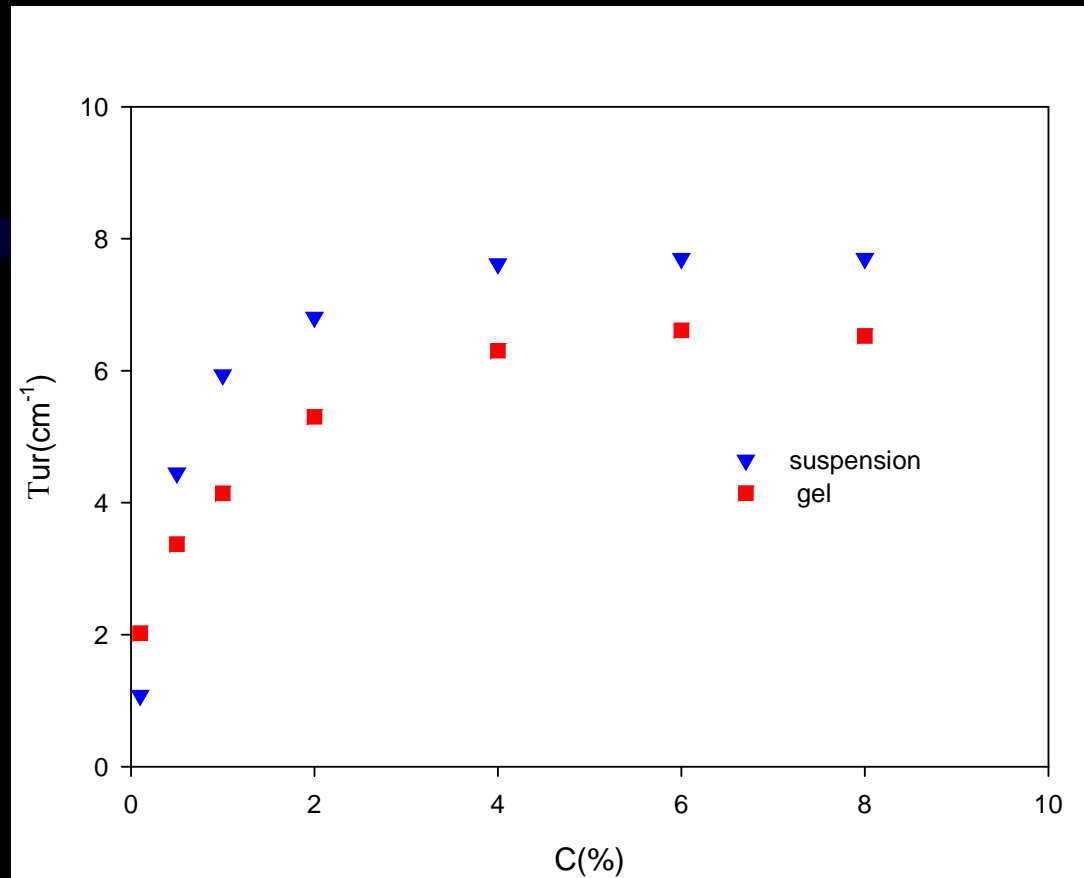
Courbe de distribution granulométrique différentielle (a) et cumulée(b) de la suspension et du gel d'amidon de maïs pour une concentration $C=4\%$.



	Suspension D'amidon de maïs	Gel D'amidon de maïs
Mode(μm)	50	100
D50(μm)	40	100
D90(μm)	65	140



Turbidité



Evolution de la turbidité en fonction de la concentration pour le gel et pour la suspension d'amidon de maïs

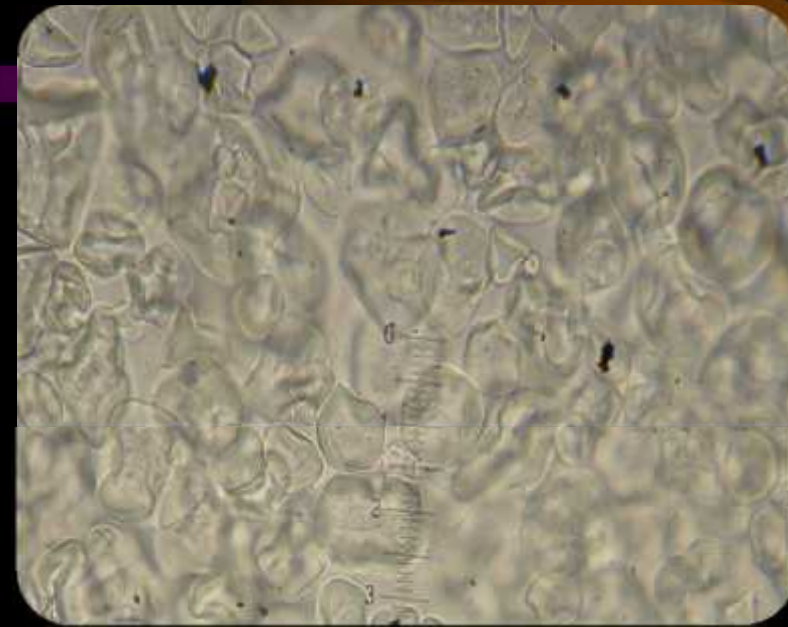
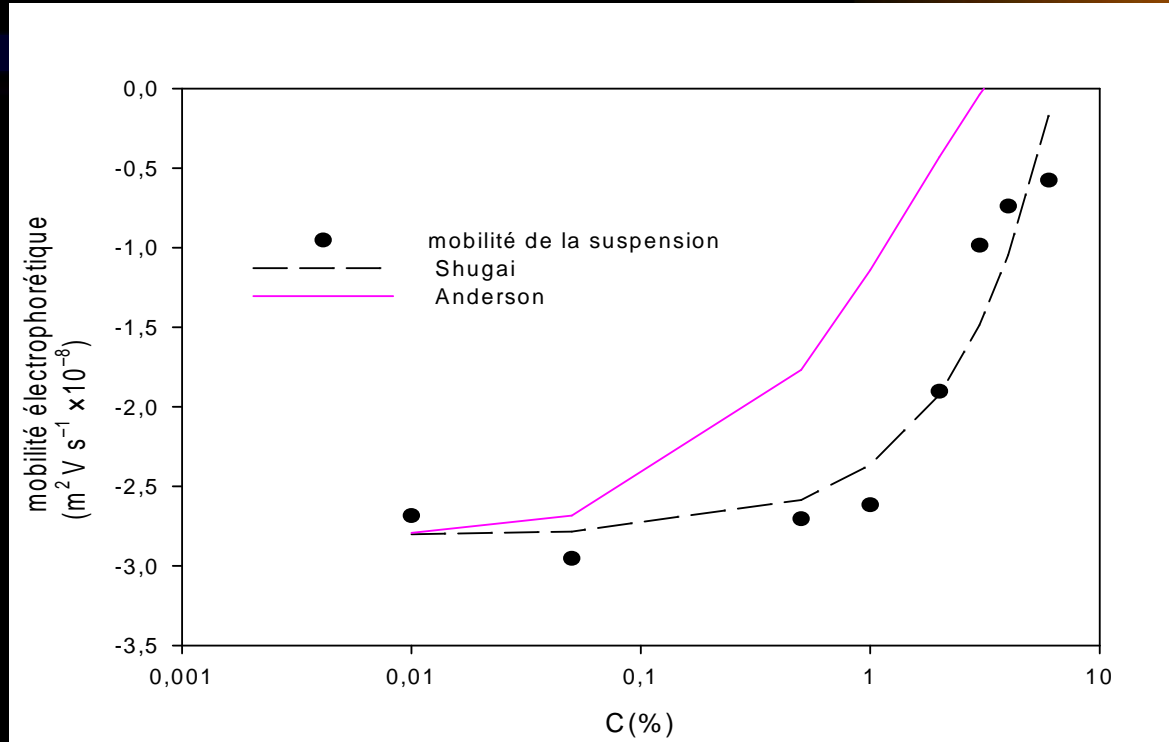


Photo de la suspension (a) et du gel (b) d'amidon de maïs pour une concentration $C=4\%$ a 25°C .



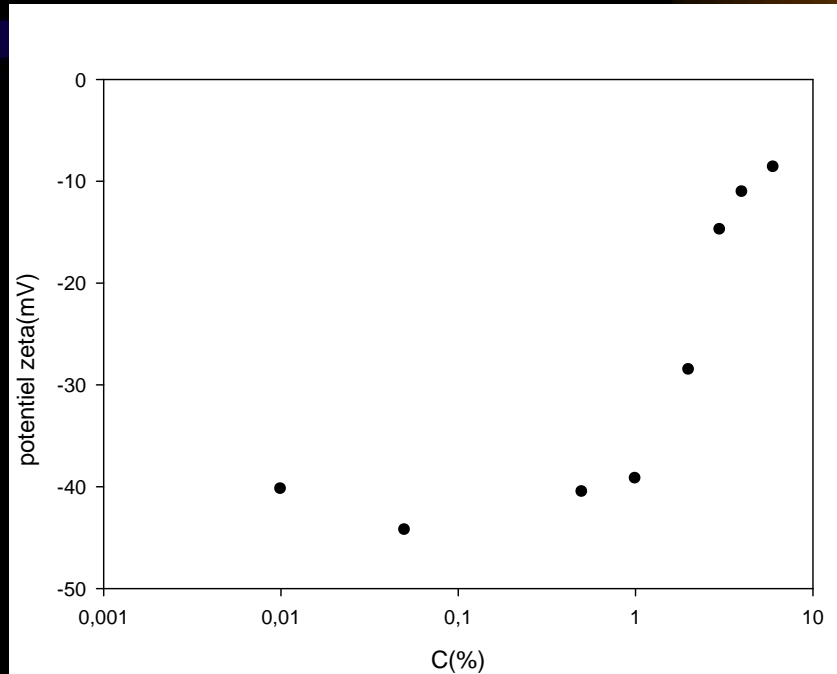
Zétamétrie

Mobilité électrocinétique:



Courbes expérimentales de la mobilité électrophorétique en fonction de la concentration ajustées par le modèle Shugai et Anderson à diverses concentrations de la suspension d'amidon de maïs à $T=20^\circ\text{C}$.

Potentiel zéta:



Valeurs apparentes de potentiel zêta (mV)
calculées à partir de la relation de Smoluchowski
en fonction de la concentration.

conclusion

- Les suspensions d'amidon de maïs sont des fluides plastiques rhéofluidifiant de type Binghamien , de diamètre moyen égale à $50\mu\text{m}$ et d'une charge ionique négative par contre le gel d'amidon de maïs est un fluide rhéofluidifiant de type d'Ostwald avec un diamètre moyen égale à $100\mu\text{m}$.
- A partir des résultats de la rhéologie et de la microscopie ainsi de la turbidité, la concentration minimale de formation du gel égale à 3%, associée a l'empilement compact des grains gonflés d'amidon de maïs.

Perspective



on va synthétiser des bionanocomposites à partir d'amidon de maïs et on va étudier leur interaction avec la turbidité de l'eau.

Remerciement

Je tiens à remercier Allah pour m'avoir aidé à réaliser ce travail.

Je souhaitais adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Hadj Sadok Abdelkader, «maître de conférences à l'université de Saad Dahleb », qui, en tant que Directeur de mémoire, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

J'adresse mes vifs remerciements au docteur A. Hadj Ziane, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter la mission qui leur a été confiée ; Mme Ait. Mesbah chargée de cours de l'université de Blida et Mme N. Ayachi, chargées de recherche au CRD / SAIDAL.

Mes remerciements au professeur S.Semsari pour ses conseils, ses commentaires précieux, sa générosité et sa confiance d'autant plus qu'elle m'avait permis de travailler au sein de son laboratoire de recherche, à Madame N. Ayachi, Directrice du Laboratoire Galénique du CRD / SAIDAL pour m'avoir aidé de réaliser ce mémoire.

Mes vifs remerciements vont à tous ceux qui ont participé et aidé de près ou de loin à la réalisation de ce projet surtout N.Hamidi et Amina Ben Mihoub.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.
Merci à tous et à toutes.

Conclusion

En conclusion, l'amidon type amylomais à une grande capacité de gonflement, par conséquent une grande capacité de formation du gel.

Les suspensions d'amidon de maïs sont des fluides non newtonien rhéofluidifiant de type Bingham ; par contre les gels d'amidon sont des fluides non newtonien rhéofluidifiant de type Ostwald.

Les résultats de la rhéologie et de la microscopie ainsi que de la turbidité, montre que la concentration minimale de formation du gel est de 3%, associée à la structure d'empilement compact.

A la lumière des résultats granulométriques, il apparaît clairement que la taille des particules d'amidon double en volume lors du procédé de gélification.

La turbidité dans le cas du gel d'amidon de maïs a diminué par effet de dilatation de la membrane des grains gonflés, d'où sa perméabilité à la lumière.

Pour ce qui est du potentiel zéta, il a été remarqué que les valeurs sont négatives, d'où la charge anionique.

En perspective, des études de modification de l'amidon par des traitements chimiques seront souhaitables, afin de pourvoir ce biopolymère de propriétés fonctionnelles intéressantes.

Introduction générale

Depuis bien longtemps, les biopolymères sont très souvent utilisés dans le domaine agroalimentaire. Mais la vision du monde scientifique est complètement orientée vers d'autres applications, notamment dans le domaine des traitements des eaux.

L'amidon de maïs, faisant partie des biopolymères, est la source d'énergie principale utilisée dans l'alimentation humaine. Actuellement, il est exploité dans beaucoup d'autres domaines, notamment dans les biocarburants, le pharmaceutique, le cosmétique, le traitement des eaux,...

Sa combinaison avec d'autres biopolymères, pour l'élaboration de nouveaux matériaux, présentant de propriétés fonctionnelles intéressantes (nano-composites, tensioactifs,...) est devenue un challenge sérieux pour les chercheurs scientifiques. Toutefois, ses propriétés physicochimiques (pouvoir opacifiant, granulométrie, capacité de gélification, morphologie, empilement compact, ...) et rhéologiques ne sont pas toujours les mêmes et dépendent de son origine et du fabricant. La connaissance de ces propriétés et leur maîtrise sont vitales quant à leur utilisation optimale dans l'industrie.

C'est pourquoi, dans ce projet de fin d'étude, on se propose d'étudier quelques propriétés physicochimique et rhéologique de l'amidon de maïs dans sa forme suspension et gel en solution.

Ce mémoire est structuré en deux parties, une partie théorique composée de deux chapitres :

- Dans le premier chapitre on donne un aperçu sur l'amidon.
- Dans le second chapitre, on décrit les méthodes utilisées de caractérisations à savoir, rhéologiques, granulométrique, turbidimétrique et zétamétrique.

Et d'une partie expérimentale, composée de deux parties :

- Matériels et méthodes de préparation et de caractérisation.
- Etude physico-chimique et rhéologique de l'amidon de maïs en solution.

On achèvera l'étude par une conclusion générale et les perspectives.

Références bibliographiques

- [1] Assao neino Hachimou ; << Etude comparative entre l'amidon de maïs et l'amidon pré-gélatinisé >> ; PFE ; faculté des hydrocarbures et de la chimie ; université M^{ed} Bouguerra de Boumerdès ; (2001).
- [2] Emmanuelle Schwach ; << Etude de systèmes multiphases biodégradables a base d'amidon de blé plastifie relations structure – propriétés approche de la comptabilisation >> ; thèse doctorat, France (2004).
- [3] www.supertoinette.com
- [4] De Saussure T. (1814), << Sur la conversion de l'amidon. >>; *Bull. Pharm.*, 6, 499-504.
- [5] Staudinger H. (1932), << Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose >>; Berlin, Germany.
- [6] Carothers W.H. (1940), << Collected papers on W. H. Carothers on high polymers >> New York, Interscience Publisher.
- [7] Santha, N., Sudha, K., G., << Raman and infrared spectra of starch samples of sweet potato and cassava >>; *chemical science*, V.102, n°5, (October 1990), 705-712.
- [8] Hélène Angellier, << nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites >>; thèse de doctorat, France, (2005).
- [9] Buleon, A., Colonna, P. ; << Starch granules : Structure and biosynthesis >> *Biological Macromolecules*, V, n°2, (1998), 85-112.
- [10] Colonna P., Mercier C. (1984), << Macromolecular structure of wrinkled- and smooth-pea starch components >>; *Carb. Res.*, **126**, 233-247.
- [11] Hizukuri S., Takeda Y., Yasuda M. (1981), << Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes >>, *Carb. Res.*, **94**, 205-213.
- [12] Banks W., Greenwood C.T. (1975), << Starch and its components >>, Eds University Press, Edinburgh (Scotland).
- [13] Hizukuri S. (1986), << Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance >>. *Carb. Res.*, **147**, 342-347.

Références bibliographiques

- [14] Gallant D.J., Bouchet B., Baldwin P.M. (1997), <<<Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization>>. *Carb. Polym.*, **32**, 177-191.
- [15] Guilbot A., Mercier C. (1985), <<Starch, dans "The polysaccharides vol">>. Eds G.O. Aspinal, New-York (USA).
- [16] Jenkins P.J., Donald A.M. (1995), <<The influence of amylose on starch granule structure>>, *Macromol.*, **17(6)**, 315-321.
- [17] Zobel H.F. (1988), << Molecules to granules: a comprehensive starch review>>, *Starch/Stärke*, **40**, 44-50.
- [18] Oostergetel G.T., Van Bruggen E.F.J. (1989), <<On the origin of a low angle spacing in starch>>. *Starch/Stärke*, **41**, 331-335.
- [19] Imberty A., Chanzy H., Perez S., Buléon A., Tran V. (1988), <<The double helical nature of the crystalline part of A starch>>; *J. Molec. Biol.*, **201**, 365-378.
- [20] Freeman J.E., Kramer N.W., Watson S.A (1968), <<Gelatinization of starches from corn (*Zea mays* L.) and sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench). Effects of genetic and environmental factors>>; *Crop. Sci.*, **8**, 409-413.
- [21] Miles M.J., Morris C.F., Ring S.G. (1984), <<Some recent observations on the retrogradation of amylase.>>, *Carbohydr. Polym.*, **4(1)**, 73-77.
- [22] Buleon A., Gerard C., Riekkel C., Vuong R., Chanzy H. (1998b), <<Details of the crystalline ultra structure of C-starch granules revealed by synchrotron microfocus mapping>>, *Macromolecules*, **31(19)**, 6605-6610.
- [23] Vergnes B., Della Valle G., Colonna P, <<Rheological Properties of Biopolymers and Applications to Cereal Processing. In: Characterization of Cereals and Flours. Properties, Analysis and Application>>; s. Ed. Kaletunç G., Breslauer K.J., Marcel Dekker, Inc., New-York, p. 209-265, 2003.
- [24] B. Persoz –la rhéologie MASSONETC, paris, 1969.
- [25] Bouton, Jacques ; <<Les mesures rhéologiques, complexes mais pas insurmontables>>, *ThermoRhéo*. Juin 2001. pp81-86.

Références bibliographiques

- [26] Hosni Takache ; <<Effet du traitement thermique et du cisaillement dans un échangeur tubulaire sur les propriétés rhéologiques d'un système à base d'amidon>>, France,31 janvier 2006.
- [27] Castel Bernard. Mise en forme des solides Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. 2003. 26p.
- [28] Université de Laval. Laboratoire de géomorphologie et de sédimentologie. Département de géographie. 18 / 02 / 2010. <<http://www.ggr.ulaval.ca/index.php?id=1105>>.
- [29] Hadj Sadok.A ; << Etude rhéologique et physicochimique des systèmes à structure complexe à base de caséinate de sodiu>>. Thèse de doctorat, 2009.
- [30] Kawaljit Singh Sandhu, Narpinder Singh , Maninder Kaur; << Characteristics of the different corn types and their grain fractions: physicochemical, thermal, morphological, and rheological properties of starches>>, Journal of Food Engineering 64 (2004), (119–127).
- [31] www.unilim.fr/theses/2002/science/2002_limo_0024/these-body.html.
- [32] Israelachvili, J. « Intermolecular and surface forces» 2nd Edition, Academic Press: London, (1992).
- [33] Hunter R.J. « Zeta potential in colloid science, Principles and applications», (1981).
- [34] William R. Morrison and Bernard Laignelet, <<An Improved Colorimetric Procedure for Determining Apparent and Total Amylose in Cereal and Other Starches>>, Journal of Cereal Science, V.1, (1983), 9-20
- [35] Carrazé Grossiord j.L Initiation a la rhéologie.
- [36] Michael Kaszuba, Jason Corbett, Fraser Mcneil Watson and Andrew Jones ; << High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques>>, Phil. Trans. R. Soc. A (2010) **368**, 4439–4451.
- [37] Anderson, J.L ; <<Concentration dependence of electrophoretic mobility. Journal of Colloid and Interface Science>>, 1981. **82**(1): p. 248-250.
- [38] Ho, A.K., J.M. Perera, and G.W. Stevens; << The Effect of Protein Concentration on Electrophoretic Mobility>>, Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **224**(1): p. 140-147.

Liste des figures

Figure (I. 1) : Structure chimique du D glucopyranose[7].....	2
Figure (I.2) : Structure de l'amylose.....	3
Figure (I. 3): Hélice gauche à 6 unités.....	4
Figure (I .4): Structure de l'amylopectine.....	4
Figure (I.5): Représentation schématique dans un plan de l'amylopectine.....	5
Figure (I.6) : Structure du granule d'amidon.....	7
Figure (I.7) : Représentation du modèle "micelle frangée".....	8
Figure (I . 8): Différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température [9].....	8
Figure (II.1): influence de la variation de la vitesse de cisaillement sur la viscosité des empois d'amidon.	13
Figure (II.2) : Schéma explicatif de phénomène de perte linéaire de photons mesuré par la turbidité du milieu.....	14
Figure (II.3) : Modèle de Gouy-Chapman montrant l'interface entre une surface chargée de potentiel ψ_0 et une solution électrolytique.....	19
Figure (II.4) : Modèle de Stern, montrant l'existence d'une distance d en deçà de laquelle les ions ne peuvent se loger.	20
Figure (II.5): Modèle triple couche. Le plan interne de Helmholtz est localisé à la distance x_i de la surface alors que le plan externe de Helmholtz est localisé à la distance d.....	21
Figure (III.1) : Photo du rhéomètre.....	25
Figure (III.2) : Variation de la déformation de cisaillement et de la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte de cisaillement pour le gel.....	26
Figure (III.3) : Variation du taux de cisaillement en fonction du temps.....	28
Figure (III, 4) : Photo du microscope optique.....	30
Figure (III.5): Photo microscopique de suspension (a) et gel (b) d'amidon maïs pour une concentration $C= 4\%$	30
Figure(IV.1) : Courbes d'écoulement d'équilibre des suspensions d'amidon de maïs à diverses concentrations à $T = 25^\circ\text{C}$	32
Figure (IV.2) : Courbes expérimentales de viscosité plastique en fonction de la vitesse de cisaillement ajustées par le modèle de Bingham, à diverses concentrations de suspension d'amidon de maïs à $T=25^\circ\text{C}$	33

Figure (IV.3) : Evolution du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique en fonction de la concentration	34
Figure (IV.4) : Variation de la déformation et la vitesse de déformation en fonction de la contraint de cisaillement pour C=6%.....	35
Figure (IV.5) : Variation de la contrainte seuil du gel d'amidon en fonction de la concentration. T=25°C.....	36
La figure(IV.6) : Courbe de relaxation et de fluage du gel d'amidon associées à une concentration de 6% à T=25°C.....	37
Figure (IV.7) : Courbes expérimentales de la contraint seuil (a) et de la viscosité apparente (b) en fonction de la vitesse de cisaillement ajustées par le modèle de Ostwald à diverses concentrations du gel d'amidon de maïs à T=25°C.....	38
Figure (IV.8) : Evolution des paramètres d'Ostwald en fonction de la concentration pour le gel et pour la suspension d'amidon de maïs.....	40
Figure (IV.9) : Photo d'une dispersion d'amidon de maïs à 3% en solution. Grains se présentant en empilement compact.....	40
Figure (IV.10): Photo microscopique de la dispersion du gel d'amidon de maïs à 5%.....	40
Figure (IV.11) : Distribution granulométrique de la suspension et du gel d'amidon de maïs a une concentration C=4%.....	41
Figure (IV.12) : Courbes de distribution granulométrique cumulée du gel et de la suspension d'amidon de maïs.....	42
Figure (IV.13) : Evolution de la turbidité en fonction de la concentration pour le gel et pour la suspension d'amidon de maïs.....	43
Figure(IV.14) : Photo de la suspension (a) et du gel (b) d'amidon de maïs pour une concentration C=4% a 25°C.....	44
Figure(IV.15) : Courbes expérimentales de la mobilité électrophorétique en fonction de la concentration ajustées par le modèle Shugai et Anderson à diverses concentrations de la suspension d'amidon de maïs à T=20°C.....	45
Figure(IV.16) : Les valeurs apparente de potentiel zêta (mV) calculée à partir de la relation de Smoluchowski en fonction de la concentration.....	47

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche [8]....	02
Tableau (I.2): Caractéristiques des granules d'amidon selon leur origine botanique [15].....	06
Tableau (II.1) : Comportement rhéologique des matériaux.....	12
Tableau (II. 2) : Diamètre des particules et appareil de mesure.....	16
Tableau (III.1) : Modèles rhéologiques usuels.....	29
Tableau (IV.1): Valeurs des paramètres rhéologiques des modèles et leur coefficient de corrélation.....	38

Liste des abréviations

- g : Gramme.
- s : Seconde.
- h : Heure.
- k : Indice de consistance.
- n : Indice de structure.
- N : Newton.
- T : Température.
- T(G) : Température de gélatinisation.
- T(Tg) : Température de transition vitreuse.
- I : Intensité.
- cm : Centimètre.
- min : Minute.
- mm : Millimètre.
- nm : Nanomètre.
- Å : Angström.
- V : Volte.
- R : Coefficient de corrélation.
- : Contrainte de cisaillement.
- D : Déformation de cisaillement
- \dot{D} : Vitesse de cisaillement
- μ : Viscosité.
- η_{app} : Viscosité apparente.
- η_p : Viscosité plastique.
- η_c : Viscosité de Casson
- μ_∞ : Viscosité infinie.
- σ_0 : Contrainte seuil.
- λ : Longueur d'onde.
- θ : Angle.
- °C : Degrés Celsius.
- Pa : Pascal.
- % : Pourcentage.
- % v/v : Pourcentage par volume.
- Z2 : Système de mesure.
- L : Trajet.
- Exp : Exponentielle.
- Abs : Absorbance.
- Ln 10 : Logarithmique décimale.
- ν : Facteur de sphéricité.
- $\epsilon\epsilon_0$: Constante diélectrique du liquide.
- κ^{-1} : Longueur de Debye.
- a : Rayon de la particule.
- ζ : Potentiel zéta.
- Y : Teneur en amylose en(%)
- L : Absorbance à la longueur d'onde =625nm.

- $d(0,1)$: Valeur de diamètre pour lequel 10% de gouttes ont des tailles inférieures (m).
- $d(0,5)$: Valeur de diamètre pour lequel 50% de gouttes ont des tailles inférieures (diamètre médian) (m).
- $d(0,9)$: Valeur de diamètre pour lequel 90% de gouttes ont des tailles inférieures (m).

Table de matières

Introduction générale

Partie théorique

Chapitre I : Généralité sur l'Amidon

I-1-STRUCTURE DE L'AMIDON NATIF.....	01
I.1.1 L'amylose.....	03
I.1.2 L'amylopectine.....	04
I.1.3 Autres constituants glucidiques	06
I.1.4 Structure des granules d'amidon.....	06
I.2-Transformations hydrothermiques des grains d'amidon.....	08
I.2.1 Sorption.....	09
I.2.2 Gélatinisation.....	09
I.2.3 Rétrogradation.....	09

Chapitre II : Techniques expérimentales de caractérisation.

II.1 Rhéologie.....	11
II.1.1 Les comportements rhéologiques.....	11
II.1.2 Propriétés rhéologiques des empois d'amidon.....	12
II.1.3 importance de la rhéologie.....	14
II.2 Granulométrie.....	14
II.2.1 Paramètres de la granulométrie.....	14
II.2.1.1 Taille des particules.....	14
II.2.1.2 Forme des particules.....	15
II.2.1.3 Distribution de la taille des particules.....	15
II.3.2 Méthode d'analyse granulométrique.....	15
II.2.2.1 Granulation par microscopie optique.....	15
II.2.2.2 Granulométrie par diffraction du laser.....	16
II.2.3 Importance de la granulométrie.....	16

II.3 Turbidimétrie.....	16
II.3.1 Théorie de la Turbidimétrie.....	16
II.4 Zétamétrie.....	18
II.4.1 Généralités sur la zétamétrie.....	18
II.4.2 Double couche électrique.....	19
II.4.2.1 Modèle de Gouy-Chapman.....	19
II.4.2.2 Modèle de Stern	20
II.4.2.3. Modèle triple couche.....	20
II.4.3 Potentiel zêta.....	22
II.4.4 Principe des mesures électrocinétiques.....	22

Chapitre III : Matériels et Méthodes

III.1 Taux d'amylose.....	24
III.2 Méthodes de préparation de la suspension et du gel d'amidon.....	24
III.3 Analyse rhéologique	24
III.3.1. Test de contrainte seuil d'écoulement.....	25
III.3.2. Test de dépendance au temps (Thixotropie).....	26
III.3.3 Test sous cisaillement variable, courbe d'écoulement.....	28
III.3.4 Modélisation rhéologiques et choix du modèle	28
III.4 Analyse granulométrique par microscopie.....	30
III.5 Analyse turbidimétrique.....	31
III.6 Analyse zétamétrique.....	31

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1 Taux d'amylose.....	32
IV.2 Résultats de la rhéologie.....	32
IV.2.1 Suspension d'amidon.....	32
IV.2.1.1 Analyse des rhéogrammes	32
IV.2.2 Le gel d'amidon	34
IV.2.2.1 Test de plasticité.....	34
IV.2.2.2 Test de dépendance au temps.....	36

IV.2.2.3 Test d'écoulement	37
IV.3 Granulométrie.....	41
IV.4 Turbidité	43
IV.5 Electrocinétique des suspensions d'amidon:.....	44

Conclusion générale

Références bibliographiques

CHAPITRE I : Généralité sur l'Amidon

INTRODUCTION :

L'amidon est la principale matière glucidique de réserve synthétisée par les végétaux et stockée dans leurs graines et racines. C'est un composant de nombreux aliments et c'est la plus importante source de glucides de l'alimentation humaine. L'amidon est produit principalement à partir du **maïs**, mais il est également obtenu à partir d'autres cultures telles que la pomme de terre ou le blé, après l'extraction des organes de réserve des végétaux supérieurs et purification, il se présente sous une forme d'une poudre blanche.

L'amidon est insoluble ou se dissout très peu dans l'eau froide par trituration. Il s'hydrolyse assez facilement par l'action de l'eau chaude en donnant de l'amidon soluble et un empois très gênant au cours des manipulations. Il est donc plus pratique de traiter les substances riches en amidon par l'eau froide ou par l'alcool.

Les amidons sont des poudres blanches très fines et inodores. Elles gonflent dans l'eau au dessus de 80°C sans se dissoudre totalement pour donner une sorte de gelée [1], [2].

L'amidon et la fécule sont les deux noms donnés à une même substance que l'on extrait :

- Soit des graines de céréales du blé, maïs, riz. Le produit prend le nom d'amidon.
- Soit de certains tubercules, racines, tiges, de certaines plantes, pomme de terre, manioc, sagou. Dans ce cas, le produit prend le nom de fécule [3].

I-1 STRUCTURE DE L'AMIDON NATIF

La nature chimique de l'amidon a été déterminée par l'analyse de ses produits de dégradation après hydrolyse acide totale [4-5-6]. L'amidon est un polysaccharide dont le monomère est le glucose, de formule $C_6H_{10}O_5$, présent sous sa forme cyclisée appelée -D-glucopyranose (ou -D-glucose ou encore anhydroglucose). Ce cycle adopte la conformation chaise la plus stable : les hydroxyles C2, C3, C4 et C6 sont en position

CHAPITRE I : Généralité sur l'Amidon

équatoriale (Figure I.1). La nature de la liaison chimique entre les unités monomériques a été révélée en plusieurs étapes et les unités sont liées par des liaisons de type éther, appelées **glycosidiques**, en conformation **a**. L'enchaînement des mêmes motifs en conformation **p** correspond à la structure de la cellulose.

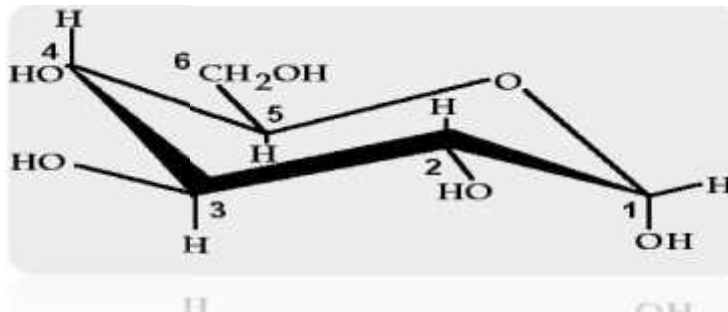


Figure (I.1) : Structure chimique du D-glucopyranose[7]

L'amidon est composé à 98-99% de deux homopolymères de glucose : l'*amylose* et l'*amylopectine*. Les amidons dits "cireux" (waxy) sont principalement constitués d'amylopectine et de seulement 0% à 8% d'amylose, les amidons "standards" contiennent environ 75% d'amylopectine et 25% d'amylose, et les amidons dits "riches en amylose" contiennent de 40 à 70% d'amylose. Un troisième homopolymère de glucose est parfois observé et des constituants mineurs, tels que des lipides, protéines ou minéraux peuvent être présents dans l'amidon purifié (Tableau I-1). Ces constituants, quoique présents en faible quantité, sont susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques de l'amidon.

<i>Amidon</i>	Amylose	Lipides	Protéines	Minéraux	Phosphore
Maïs standard	26-28	0,63	0,3	0,1	0,015
Maïs cireux	< 1	0,23	0,1	0,1	0,003
Amylomaïs	52-80	1,11	0,5	0,2	0,03
Blé	26-27	0,24	0,33	0,3	0,05
Pomme de terre	19-23	0,09	0,05	0,3	0,04
Manioc	14-24	0,1	0,1	0,2	0,01
Pois lisse	33-35	0,19	0,18	0,05-0,22	0,04

Tableau (I.1) : Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche [8]

CHAPITRE I : Généralité sur l'Amidon

I.1.1 L'amylose

L'amylose est un polysaccharide à chaîne linéaire formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons α -1,4 glycosidiques (Figure I.2). Les deux extrémités ont une fonctionnalité différente. En position C4 se trouve l'extrémité *non réductrice* et en position C1 l'extrémité *réductrice* due à une fonction hémiacétalique de l'alcool secondaire terminal. Les chaînes peuvent cependant être ramifiées et présenter quelques liaisons α -1,6. Selon l'origine botanique, sa masse molaire varie de 10^5 à 10^6 [9] et sa polydispersité est comprise entre 1,3 et 2,1 [10]. Ses valeurs sont également dépendantes des conditions d'extraction.).

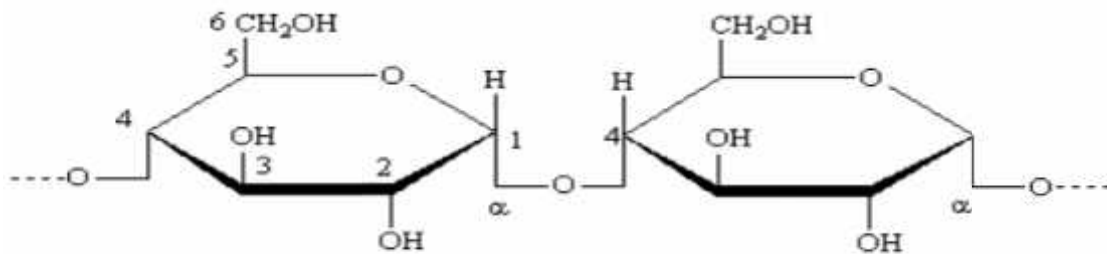


Figure (I.2) : Structure de l'amylose

L'amylose contient en moyenne 500 à 6000 unités glucosyl réparties en plusieurs chaînes (1 à 20) de degré de polymérisation moyen pouvant atteindre 500[11]

L'analyse aux rayons X révèle une structure en hélice gauche par rotation autour de la liaison glycosidique α -1,4 et maintenue par une liaison hydrogène entre les hydroxyles en C₂ du premier cycle et C₃ du deuxième cycle, hélice à 6 glucoses par tour (Figure I.3). Il résulte de cette conformation hélicoïdale la formation d'une cavité interne hydrophobe d'un diamètre d'environ 4,5Å permettant ainsi à l'amylose de complexer des molécules apolaires.

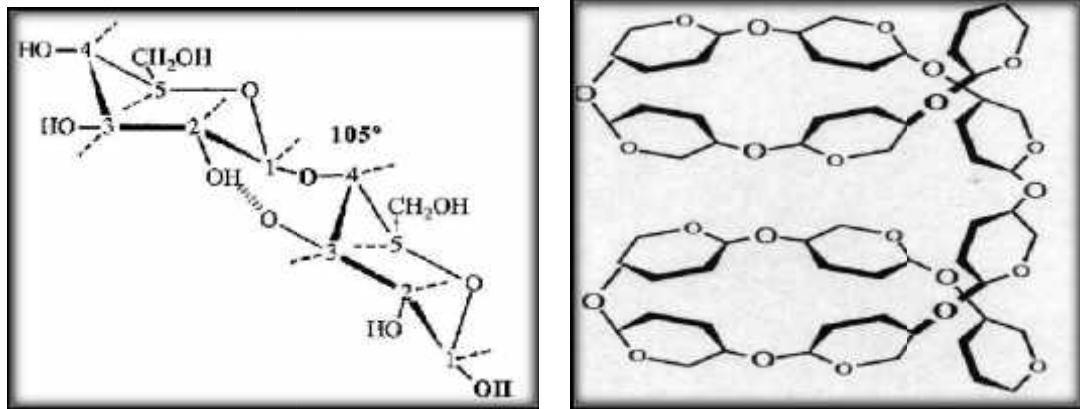


Figure (I .3): Hélice gauche à 6 unités

I.1.2 L'amylopectine

L'amylopectine est un polyholoside dont la masse moléculaire peut atteindre plusieurs millions [12] et qui est formé de chaînes principales identiques à celles de l'amylose (liaisons -1,4 glycosidiques) mais sur lesquelles viennent s'attacher, par des liaisons -1,6 glucosidiques, des chaînes latérales ayant même structure que les chaînes principales et dont la longueur varie de 20 à 30 unités de glucose (Figure I – 4).

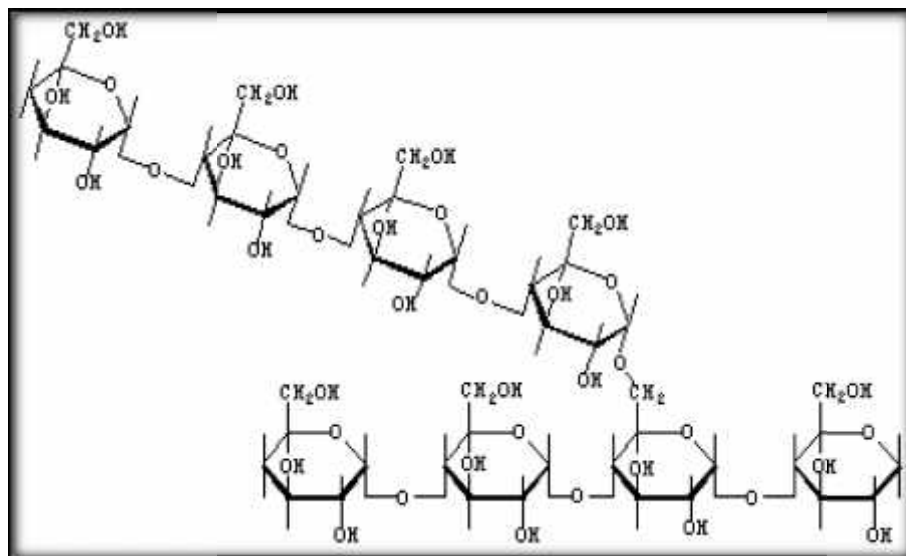


Figure (I .4) : Structure de l'amylopectine

CHAPITRE I : Généralité sur l'Amidon

Les ramifications $\alpha 1,6$ conduisent à l'édification d'une structure moléculaire complexe dans lesquelles on peut distinguer plusieurs chaînes (Figure I.5). Cette organisation est complexe du fait que les chaînes ne sont pas disposées parallèlement, mais sont enroulées les unes autour des autres en doubles hélices et associations de doubles hélices.

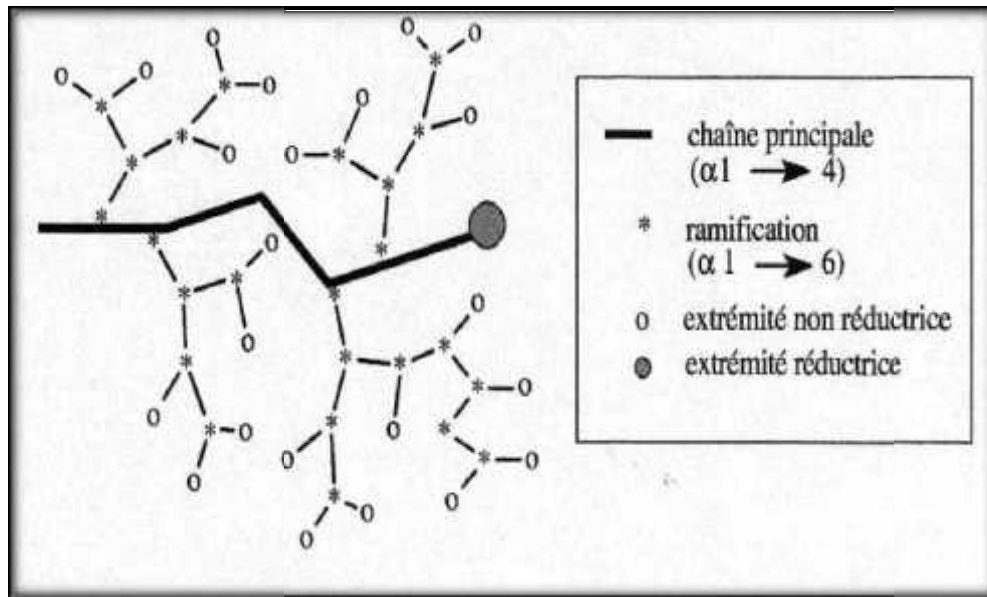


Figure (I .5): Représentation schématique dans un plan de l'amylopectine

Les ramifications ne sont pas régulièrement arrangées mais sont regroupées dans des zones plus ou moins limitées ; il en résulte la formation de sorte de grappes plus ou moins étagées ([13], [14]). Comme les points de ramification ne sont pas distribués au hasard mais regroupés, la disposition des grappes est régulière. Une association peut ainsi intervenir entre des ramifications appartenant à des molécules différentes. L'organisation est alors ordonnée sous forme cristalline.

Les grappes adjacentes forment de fines couches ou lamelles de 5 nm d'épaisseur en moyenne. Une molécule d'amylopectine moyenne atteint 200 à 400 nm de long et 15 nm de diamètre.

CHAPITRE I : Généralité sur l'Amidon

I.1.3 Autres constituants glucidiques

L'existence d'un matériel intermédiaire (structure intermédiaire entre celle de l'amylose et de l'amylopectine) a été mise en évidence par différents auteurs [12]. Le type et la quantité de ce matériel intermédiaire dépendent de l'origine botanique et du degré de maturité du grain d'amidon. Il semble que la teneur en matériel intermédiaire soit liée à celle en amylose. Les espèces botaniques à teneur en amylose normale (20-30%) telles que les céréales ou la pomme de terre en contiennent de faibles quantités, 5 à 7 %. Il est en revanche beaucoup plus abondant pour les amidons riches en amylose. Ces molécules correspondraient à des formes imparfaites d'amylopectine, créées par dysfonctionnement des mécanismes de biosynthèse de l'amylopectine.

I.1.4 Structure des granules d'amidon

L'amidon est stocké sous forme de granules dans les amyloplastides. Ces granules semi-cristallins présentent une grande variété de forme et de taille fixées génétiquement et dépendant de la teneur en amylose (Tableau A-6) [15]. Il est souvent possible de déterminer l'origine de l'amidon par simple examen microscopique. Cet examen permet d'observer des stries concentriques autour d'un point central : le hile.

Le schéma actuellement proposé pour interpréter l'organisation du granule d'amidon est basé sur l'existence de lames dites semi-cristallines et de lames amorphes (Figure I.6).

Origine botanique	Forme	Diamètre (µm)
Blé	lenticulaire, polyédrique	2-38
Maïs	polyédrique	5-25
Orge	lenticulaire	2-5
Riz	polyédrique	3-8
Pomme de terre	ellipsoïdale	15-100

Tableau (I.2): Caractéristiques des granules d'amidon selon leur origine botanique [15].

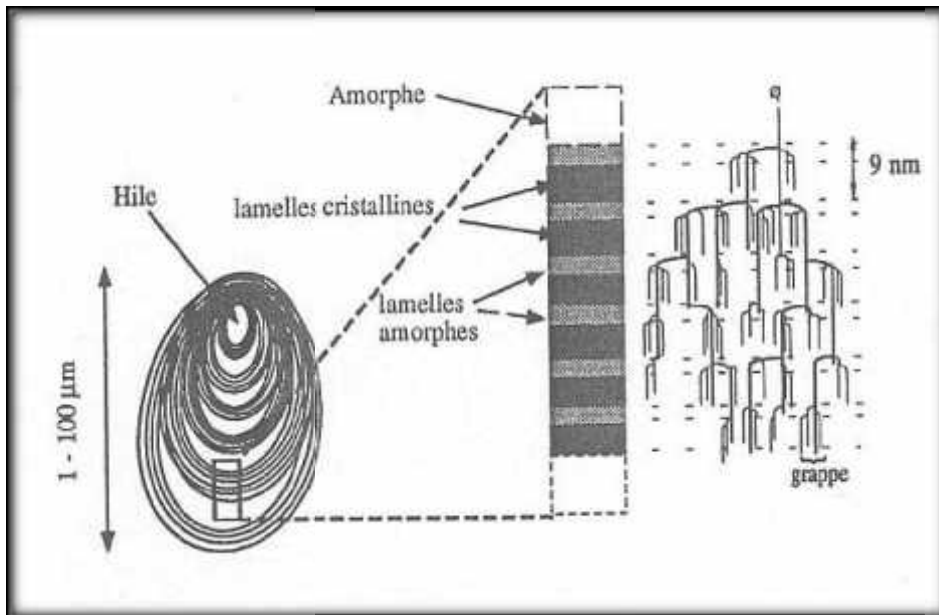


Figure (1 . 6) : Structure du granule d'amidon [16]

Quelle que soit l'origine botanique, le taux de cristallinité de l'amidon natif varie de 20 à 45% [17]. Les zones où les molécules d'amylopectine sont assemblées constituent les lamelles cristallines [18]. Celles-ci sont séparées par les portions de molécules où l'amylopectine est peu ramifiée (entre les grappes). Les différentes formes cristallines A, B, C et V [19] de l'amidon sont basées sur l'empilement des doubles hélices au sein de la maille cristalline. De nombreuses interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène permettent de stabiliser l'ensemble de la structure.

Des travaux [9] ont montré qu'à l'intérieur des granules hydratés, l'eau participe à la structure cristalline. En lumière polarisée, les granules d'amidon natif sont biréfringents et présentent des croix de Malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile.

Les cristallites sont séparées par des zones amorphes. Les zones où l'amylose est plus abondante constituent les lamelles amorphes. Le réseau peut être schématisé par le modèle de la "micelle frangée" (Van Krevelen, 1990) (Figure A.7).

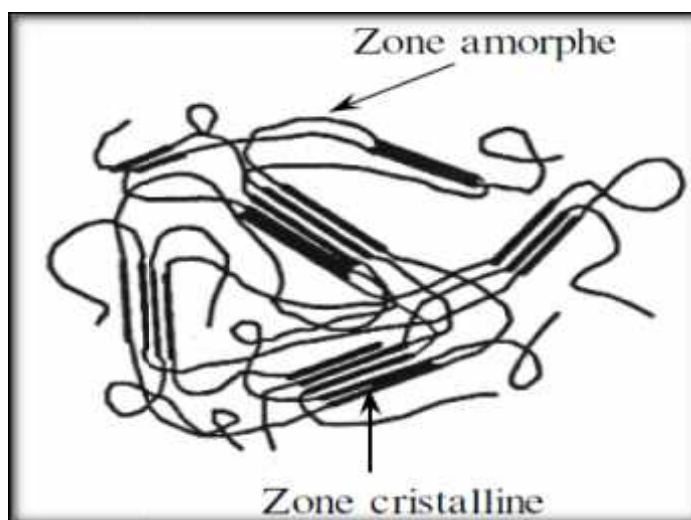


Figure (I.7) : Représentation du modèle "micelle frangée"

Malgré sa grande importance pour les propriétés qu'elle confère au granule, la phase amorphe reste encore un domaine mal connu.

I.2 Transformations hydrothermiques des grains d'amidon

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

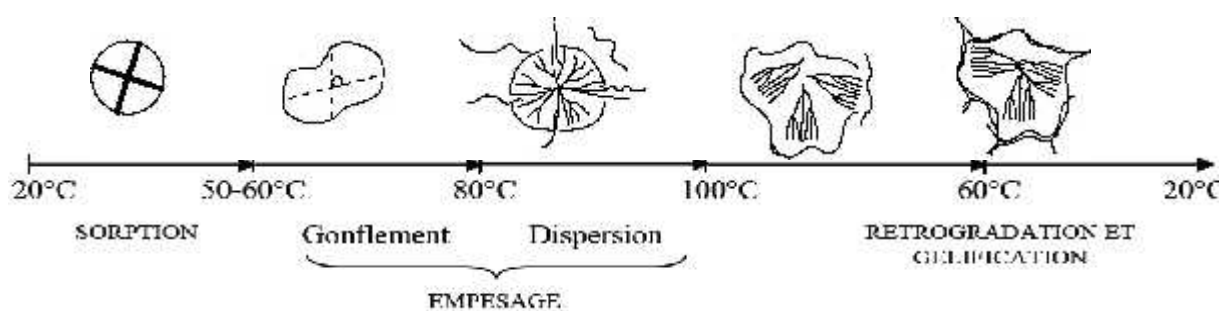


Figure I – 8: Différents états du grain d'amidon placé en excès d'eau en fonction de la température [9].

I.2.1 Sorption

L'amidon est très hydrophile et son comportement dépend très fortement de sa teneur en eau. Le phénomène de sorption s'explique par la fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dès le début de l'adsorption, l'eau rompt les liaisons faibles existant entre les groupements hydroxyl et établit un pontage par des liaisons hydrogène qui sont plus énergétiques, ce qui a pour effet de dilater le réseau macromoléculaire.

I.2.2 Gélatinisation

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

La température à laquelle commence le phénomène de gélatinisation est appelée température de gélatinisation et notée T(G). Cette température dépend de l'origine botanique de l'amidon et de la teneur en eau [20].

Le phénomène de gélatinisation peut également avoir lieu à température ambiante par ajout de solutions aqueuses contenant des réactifs qui provoquent le gonflement du grain, comme le **chlorure de calcium ou le nitrate d'ammonium.**

I.2.3 Rétrogradation

La *rétrogradation* est le terme utilisé pour désigner les réorganisations structurales (ou recristallisation) qui s'opèrent lors du refroidissement d'une dispersion d'amidon déstructuré

CHAPITRE I : Généralité sur l'Amidon

lorsque la température de travail est supérieure à la température de transition vitreuse (T_g). Ces structures sont instables à température ambiante et leur stabilisation nécessite une diminution brutale de la température à une valeur inférieure à T_g , ou une diminution de la teneur en eau, qui aura pour conséquence d'augmenter la T_g . Lorsque la concentration en polymère est suffisante ($C \sim 1,5\%$ pour l'amylose et $C \sim 10\%$ pour l'amylopectine), un gel blanc opaque ayant un comportement viscoélastique est formé : c'est la *gélification*.

La formation d'un gel d'amidon s'effectue en deux étapes [21]. On observe tout d'abord une séparation de phase de type polymère-polymère et polymère-eau qui a lieu à des températures inférieures à 90°C . Elle résulte d'une part de l'incompatibilité de l'amylose et de l'amylopectine en solutions très concentrées ($C \sim 3\%$), et d'autre part d'une interaction défavorable du polymère avec l'eau. La deuxième étape consiste en une réorganisation de portions de chaînes linéaires (amylose) ou de grappes de chaînes (amylopectine). Il s'agit de la recristallisation ou rétrogradation proprement dite. Cette réorganisation se caractérise en premier lieu par une transition du type pelote statistique → double hélice au niveau des segments de chaînes polymères et en second lieu par une cristallisation par empilement de chaînes [22].

La formation du gel est un phénomène qui est influencé par la mobilité des molécules. La teneur en eau, la température et le temps sont donc des facteurs importants qui contrôlent ce phénomène.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales de caractérisation

Dans ce chapitre nous présentons les différentes techniques de caractérisation qui seront utilisées dans la partie expérimentale.

II.1 Rhéologie

La rhéologie peut être définie comme la science qui s'intéresse aux lois de comportement de la matière, notamment à l'étude des phénomènes de déformation et d'écoulement de matériaux [23].

La rhéologie se décompose en plusieurs sortes d'études :

- *Rhéologie expérimentale* : Détermination expérimentale des relations de comportement (entre contraintes et déformation ou vitesse de déformation) [24].
- *Rhéologie structurale* : Explication des comportements à partir de la structure du matériau.
- *Rhéologie théorique* : Fournit des modèles mathématiques en nombre limité des comportements indépendamment de la structure microscopique.

II.1.1 Les comportements rhéologiques

Le comportement rhéologique d'une matière est liée directement à sa nature, le tableau (II.1) résume les différentes nature rhéologiques des matières [25].

CHAPITRE II : Techniques expérimentales de caractérisation

Indépendants du temps (sans hystérisis)	Dépendants du temps (avec hystérisis)
Newtonien : la viscosité est une constante.	Thixotrope : la viscosité diminue en fonction du temps sous l'effet du cisaillement et se reconstitue au repos.
Rhéofluidifiant : la viscosité diminue quand le gradient de vitesse augmente.	Antithixotrope : la viscosité augmente en fonction du temps sous l'effet du cisaillement et se reconstitue au repos.
Rhéopaississant : la viscosité augmente quand le gradient de vitesse augmente.	Viscoélastique : associe à un comportement visqueux un comportement élastique caractérisé par un effet mémoire
Plastique : viscosité infinie (pas d'écoulement) en dessous d'un seuil de contrainte	

Tableau (II.1) : Comportement rhéologique des matériaux.

II.1.2 Propriétés rhéologiques des empois d'amidon :

Ces propriétés peuvent être décrites par des courbes d'écoulement selon le plus souvent L'équation d'Ostwald [26].

Avec :

τ = contrainte de cisaillement, Pa

K= indice de consistance, Paⁿ

D = vitesse de cisaillement, s⁻¹

n= indice du comportement de l'écoulement, adimensionnel.

L'indice du comportement de l'écoulement nous renseigne sur l'écart par rapport au Comportement newtonien; il est inférieur à 1 quand le comportement est rhéofluidifiant.

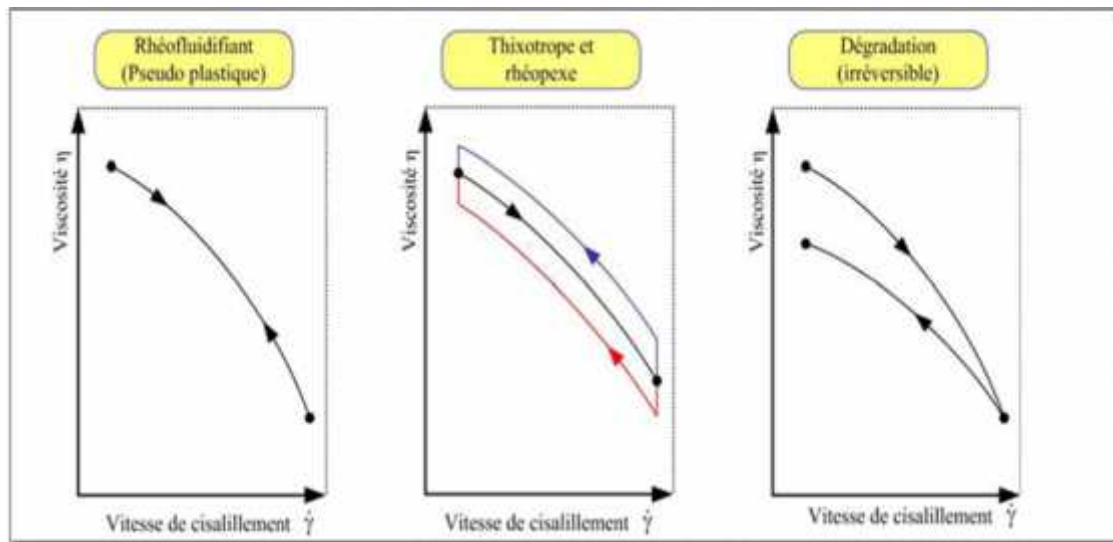


Figure (II.1): influence de la variation de la vitesse de cisaillement sur la viscosité des empois d'amidon.

Le comportement rhéofluidifiant, ainsi que le comportement thixotrope et le rhéopexe sont réversibles, tandis que la dégradation est irréversible [26].

La figure(II.1) montre trois comportements différents traduisant l'influence de la vitesse de cisaillement sur la viscosité des empois d'amidon.

Le premier comportement est rhéofluidifiant (pseudoplastique), il est réversible ainsi que pour le deuxième cas : comportement thixotrope (viscosité sur courbe retour inférieure) et rhéopexe (viscosité sur courbe retour supérieure). Les deux comportements sont rencontrés durant les procédés comme le pompage, le mélange, l'agitation etc. Normalement la viscosité initiale sera atteinte de nouveau après le procédé sans perte de viscosité.

La dégradation est un phénomène irréversible causé par deux effets : le premier est la destruction des grains d'amidon gonflés, le plus important est le deuxième : c'est la dégradation moléculaire des chaînes du polymère qui se fait sous certaines conditions de température et de cisaillement.

La diminution de la viscosité doit être prise en compte durant les procédés car cette diminution peut jouer un rôle très important dans la qualité du produit final si le procédé n'est pas bien contrôlé. Normalement, cette dégradation est indésirable.

Les amidons natifs sont très sensibles au cisaillement, et en général le résultat est une diminution de la viscosité.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales de caractérisation

II.1.3 importance de la rhéologie

L'intérêt de l'étude rhéologique d'une solution concentrée de biomatériaux, en général, est de permettre la compréhension des relations entre leurs propriétés et leurs structures.

II.2 Granulométrie

L'analyse granulométrique consiste à déterminer la proportion des diverses classes de grosseur des particules. Il n'existe pas de méthode parfaite pour déterminer la granulométrie; l'exactitude de la méthode dépend de la nature de l'échantillon et, plus précisément, de la forme géométrique des particules.

II.2.1 Paramètres de la granulométrie

On distingue 3 paramètres principaux liée à la granulométrie

II.2.1.1 Taille des particules

Correspond au diamètre équivalent, donc c'est le diamètre des particules étudiées vis-à-vis d'un phénomène ou d'une propriété :

Diamètre	Abréviation	Appareil de mesure
Diamètre d'aire projetée	diamètre projeté (dp)	microscopie optique
Diamètre équivalent en superficie	diamètre de surface (ds)	microscopie électronique, interception rayon lumineux
Diamètre équivalent en volume	diamètre volume (dv)	compteur Coulter, diffraction laser
Diamètre area volumique	diamètre volume-surface (dvs)	perméabilimétrie, adsorptiométrie

Tableau (II. 2) : Diamètre des particules et appareil de mesure.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales de caractérisation

II.2.1.2 Forme des particules

Le diamètre d'une particule ne suffit pas toujours pour caractériser celle-ci. La rhéologie des poudres, la mécanique des suspensions, la compacité d'un lit dépendent aussi de sa forme. Faute de mieux, on se contente en général d'une appréciation qualitative : particule sphéroïdale, anguleuse, lamellaire, etc.

Pour aller plus loin, on introduit parfois la notion de *facteur de forme* tel que le *facteur de sphéricité* v égal au rapport de la surface de la sphère de même volume à la surface de la particule [27].

II.2.1.3 Distribution de la taille des particules

La distribution est donnée en volume ou en nombre et est découpée en cent classes réparties de façon logarithmique sur la plage de tailles disponible.

A partir de ces distributions, sont calculés les diamètres caractéristiques tels que :

- Le $d(0.1)$, qui représente le diamètre pour lequel 10% de la population des particules ont des diamètres inférieurs.
- Le $d(0.5)$, qui représente le diamètre pour lequel 50% de la population des particules ont des diamètres inférieurs (c'est la grandeur dont nous nous servons dans ce travail)
- Le $d(0.9)$, qui représente le diamètre pour lequel 90% de la population de particules ont des diamètres inférieurs.

II.2.2 Méthode d'analyse granulométrique

Parmi les opérations de laboratoire, l'analyse granulométrique est de loin la plus effectuée. Elle peut être réalisée selon différentes approches basées sur des principes physiques bien établis, en ce qui concerne les émulsions deux méthodes sont principalement utilisés :

II.2.2.1 Granulation par microscopie optique :

L'observation directe ou la photographie microscopique optique est la méthode la plus simple et la seule qui peut se considérer comme absolue ; elle permet à l'opérateur de prononcer un jugement subjectif concernant le diamètre ou la forme des gouttes. Cependant, elle devient extrêmement ennuyeuse et peut souvent produire des mesures anormales quand on veut faire des mesures objectives, comme des déterminations granulométriques.

CHAPITRE II : Techniques expérimentales de caractérisation

La limite inférieure de la microscopie optique est de l'ordre d'un μm dans de bonnes conditions d'éclairage et de contraste ; cependant à cette échelle, le mouvement brownien devient problématique et il est nécessaire d'utiliser des films très sensibles avec flash pour immobiliser l'image.

II.2.2.2 Granulométrie par diffraction laser :

L'analyse de la granulométrie par diffraction laser (diffraction de Mie et de Fraunhofer) se base sur le principe que les particules d'une taille donnée diffractent le laser dans un angle qui est inversement proportionnel à leur taille.

L'analyse est plus rapide comparée aux autres méthodes et les résultats sont plus précis [28].

II.2.3 Importance de la granulométrie

Pourquoi mesurer la taille des particules? Bien que beaucoup ne le savent pas, la taille des particules dans les usines est un facteur majeur dans de nombreux aspects de la conception des installations et de leurs performances. Il est également essentiel à la rentabilité économique des usines.

Exemple : Récupération de minéraux précieux peut être compromise par des particules en dehors de la gamme de taille optimale.

II.3 Turbidimétrie

La turbidimétrie est une technique basée sur la quantification de la part des photons incidents subissant une déviation de leur course rectiligne suite à un phénomène de diffusion ou d'absorption au contact de particules.

Elle est assez couramment utilisée pour la détermination des tailles de particules colloïdales [29].

II.3.1 Théorie de la Turbidimétrie

La mesure de la turbidité : $\text{Tur}(\text{cm}^{-1})$ du milieu correspond à la détermination de la quantité de photons « perdus » par unité de longueur lors du passage rectiligne de la lumière incidente à travers un échantillon turbide (figure II.2) [29].

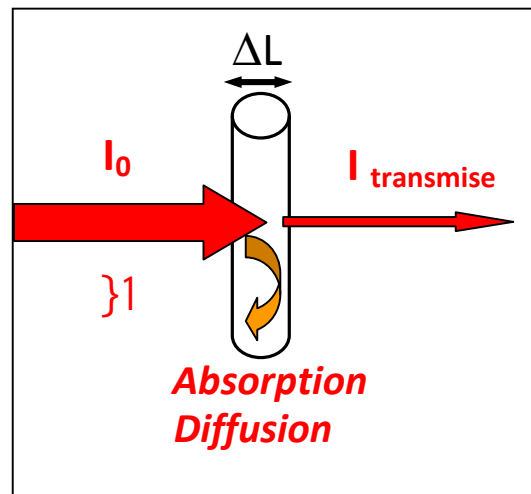


Figure (II.2) : Schéma explicatif de phénomène de perte linéaire de photons mesuré par la turbidité du milieu.

La turbidité est calculée indirectement à partir des valeurs de transmittance (Tr) ou d'absorbance (Abs) du milieu qui sont les paramètres directement mesurables expérimentalement avec un spectrophotomètre :

$$Tr = \frac{I_{tr}}{I_0} = \frac{1}{\exp(Abs \cdot \ln 10)}$$

La « perte » linéaire de photons enregistrée dans un échantillon turbide est due :

- soit à l'absorption des photons de l'onde incidente par les molécules présentes dans le milieu se faisant avec transition de leur niveau énergétique et par conséquent se réalisant à des longueurs d'ondes bien.
- soit à une déviation de leur direction incidente suite à leur diffusion lors de la rencontre de particules dans le milieu. Cette diffusion de certains photons incidents provoque un écart à leur cheminement rectiligne initial d'un angle (θ) ce qui fait qu'ils ne seront pas récupérés dans l'intensité transmise mesurée à $\theta = 0$.

Dans notre cas, la détermination de la turbidité a été réalisée dans une gamme de longueurs d'ondes à 640nm [30].

II.4 Zétamétrie

II.4.1 Généralités sur la zétamétrie

La mesure du potentiel zêta des particules présentes dans les dispersions, suspensions, émulsions est de plus en plus évoquée tant en recherche industrielle ou médicale qu'en contrôle de production. De nombreux procédés impliquent une connaissance précise des caractéristiques de charge électrique et de potentiel de surface des interfaces. Quelques appareils de mesures ont été développés à cet effet, les plus récents sont entièrement automatisés et la plupart font appel à des techniques telles que la vélocimétrie Doppler optique. En dépit des progrès réalisés, les systèmes automatiques ne remplacent pas encore totalement les procédés de microélectrophorèse (observation microscopique du déplacement électrophorétique) en veine liquide qui permettent de différencier les particules dont on désire mesurer la charge dans des mélanges. Cette possibilité demeure essentielle notamment lors de l'étude de particules en suspension dans des milieux naturels. Les ressources de la microscopie (contraste de phase, fluorescence...) associées à l'analyse d'images électrophorétiques permettent d'étendre les possibilités des prototypes d'appareils en cours de développement [31].

La détermination du potentiel zêta permet d'appréhender la contribution électrostatique et électrocinétique à la stabilisation des dispersions. La répulsion électrostatique interparticulaire peut empêcher l'agrégation des particules dispersées et s'opposer à des phénomènes tels que la coagulation et la floculation. Les phénomènes électrocinétiques ralentissent la vitesse de sédimentation des particules et sont responsables de l'effet électrovisqueux.

La composante électrostatique de l'électrisation interfaciale représentée par le potentiel de surface Ψ_0 ne peut pas être mesurée directement. Il faut donc avoir recours à une mesure indirecte par le biais des phénomènes électrocinétiques (électrophorèse) qui rendent compte partiellement de la contribution électrostatique de la charge des interfaces.

La mesure du potentiel zêta des particules disposées s'avère donc indispensable pour définir le rôle de l'électrisation intégrable dans le comportement des systèmes dispersés [31].

II.4.2 Double couche électrique

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution, notée "double couche", possédant des propriétés différentes de celles du réservoir. Plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour décrire cette double couche.

II.4.2.1 Modèle de Gouy-Chapman :

La théorie de la double couche électrique a été proposée initialement par Gouy et Chapman en 1910 [32]. Elle repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche dite diffuse possédant des propriétés différentes de celles du réservoir et qui, au-delà d'une certaine distance (longueur de Debye), récupère les propriétés du réservoir électrolytique (potentiel nul, concentrations en ions identiques à celles du réservoir). Dans cette couche diffuse, la distribution des contre-ions et des coions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec le réservoir (Figure II.3). Dans ce modèle, les ions sont considérés comme ponctuels et le solvant comme un continuum diélectrique, hypothèses non satisfaisantes surtout lorsqu'on se trouve à proximité de la surface chargée. Il a donc été indispensable de définir un nouveau modèle permettant de rendre compte de la taille finie des ions [32].

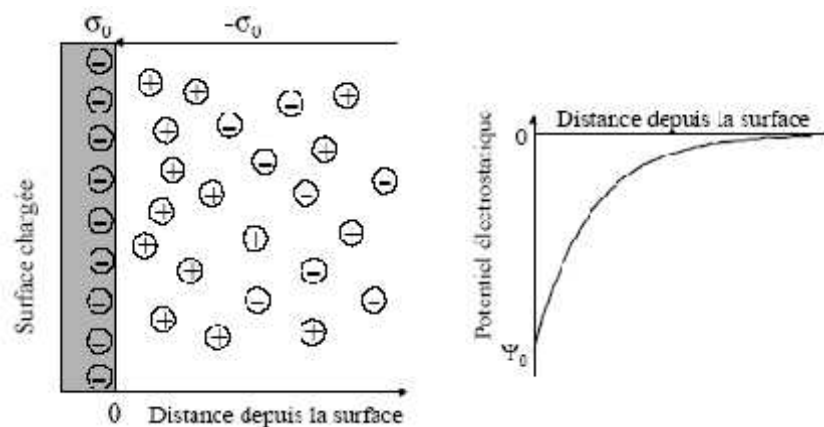


Figure (II.3) : Modèle de Gouy-Chapman montrant l'interface entre une surface chargée de potentiel ψ_0 et une solution électrolytique.

II.4.2.2 Modèle de Stern

Ce modèle a été introduit en 1924 [32]. L'interface solide - solution se décompose encore en deux parties (Figure II.4). La première partie est une couche dite compacte (couche de Stern) d'épaisseur d matérialisant la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non. Cette couche est donc exempte d'ions et peut être identifiée comme un condensateur de capacité C_s . La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Stern.

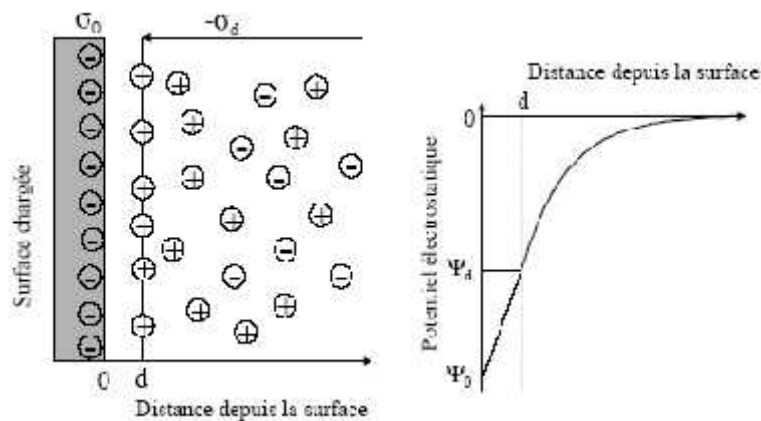


Figure (II.4) : Modèle de Stern, montrant l'existence d'une distance d en deçà de laquelle les ions ne peuvent se loger.

II.4.2.3. Modèle triple couche

Dans ce modèle, introduit en 1947 [32], la couche de Stern est elle-même subdivisée en deux parties (Figure II.5). La première est située entre la surface et le plan interne de Helmholtz (PIH). C'est une couche où seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface (ions spécifiquement adsorbés) peuvent se loger, en perdant partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation (complexes de sphère interne). Le centre de ces ions est localisé au niveau du PIH, et cette couche peut être définie comme un condensateur de capacité C_i . La deuxième partie est comprise entre le PIH et le plan externe de Helmholtz (PEH), confondu avec le plan de Stern. Elle prend en compte, comme la couche de Stern, les ions hydratés retenus par les

CHAPITRE II : Techniques expérimentales de caractérisation

forces électrostatiques. Du point de vue électrique, cette couche se comporte comme un deuxième condensateur de capacité C_e .

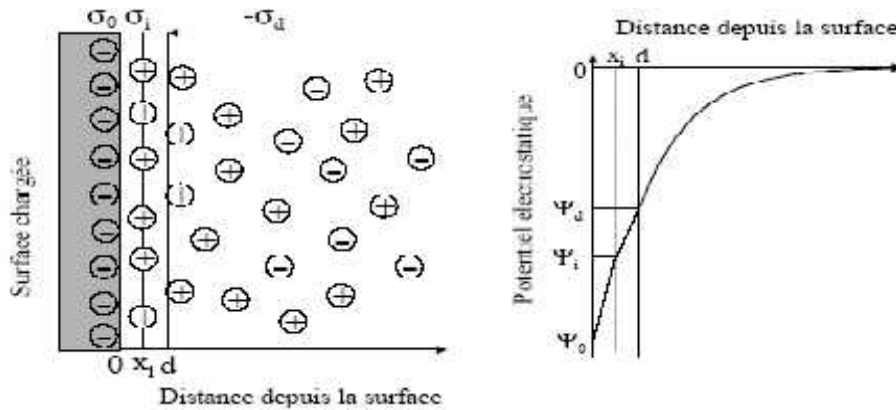


Figure (II.5) : Modèle triple couche. Le plan interne de Helmholtz est localisé à la distance x_i de la surface alors que le plan externe de Helmholtz est localisé à la distance d .

Dans ces trois modèles, l'épaisseur de la couche diffuse apparaît comme un paramètre essentiel, permettant de caractériser la décroissance du potentiel. Cette épaisseur, appelée longueur de Debye et notée κ^{-1} , dépend de la force ionique de la solution. Elle diminue lorsque la force ionique augmente.

L'expression de la longueur réciproque de Debye est la suivante :

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum \rho_i^\infty e^2 z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 k T}} \text{ en m}^{-1}$$

Où ρ_i^∞ est la concentration de l'ion i dans le réservoir et z_i : la charge de l'ion i , $\epsilon \epsilon_0$ est la constante diélectrique du liquide.

Par ailleurs, dans chacun de ces modèles, le plan de la surface accueille lui-même les ions déterminant le potentiel, comme H^+ et OH^- en général, ou des ions participant à la structure du minéral. Pour chacun des ions déterminant le potentiel, peut être défini une loi d'action de masse décrivant son association avec un site de surface. La charge de surface est alors calculée en tenant compte de ces équilibres d'association, et dépend par conséquent à la fois

CHAPITRE II : Techniques expérimentales de caractérisation

des constantes d'équilibre, des concentrations en ions déterminant le potentiel dans la solution, et du nombre total de sites de surface.

II.4.3 Potentiel zêta

Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est défini à partir de considérations hydrodynamiques. Cependant, il est possible de le relier à la description chimique de la double couche. En effet, il est généralement très proche du plan délimitant la couche compacte de la couche diffuse, dit plan externe de Helmholtz. Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zéta ou ζ . Il dépend principalement de deux paramètres : le potentiel au plan interne de Helmholtz, qui peut être du signe opposé au potentiel de surface dans le cas d'une adsorption spécifique, et la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche électrique. Le potentiel zéta est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques [32].

II.4.4 Principe des mesures électrocinétiques

Le principe de mesure repose sur la mobilité électrophorétique des particules chargées en suspension dans un réservoir électrolytique. L'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée. C'est le phénomène d'électrophorèse. Simultanément à l'électrophorèse intervient le phénomène d'électroosmose. Les parois de la cellule étant chargées, il en résulte, sous l'effet du champ électrique appliqué, un déplacement du fluide dans son ensemble, selon un profil parabolique.

La mobilité u des particules se définit comme le rapport entre la vitesse v de ces particules et le champ électrique E appliqué : $u = v/E$. La mobilité électrophorétique permet d'accéder à la valeur du potentiel zéta, selon la relation de Henry :

$$u = \frac{2\epsilon\epsilon_0\zeta}{3\eta} \times f(\kappa a)$$

CHAPITRE II : Techniques expérimentales de caractérisation

Où η est la viscosité du liquide, $\epsilon\epsilon_0$ est la constante diélectrique du liquide, κ^{-1} est la longueur de Debye et a le rayon de la particule.

Le facteur $f(\kappa a)$ dépend de la forme de la particule. Dans le cas d'une particule sphérique, et si κa est très supérieur à 1 (double couche mince devant la taille des particules), la relation se simplifie selon l'équation de Smoluchowski où $f(\kappa a) = 3/2$

$$u = \frac{\epsilon\epsilon_0 \zeta}{\eta}$$

Cette relation simple permet, à partir des mobilités électrophorétiques, d'accéder au potentiel zêta lorsque le champ électrique appliqué est connu [33].

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Ce chapitre est dédié aux matériels et méthodes de préparation et de caractérisation de l'amidon de maïs qui ont été utilisés au cours de ce travail.

III.1 Taux d'amylose :

La teneur en amylose est déterminée par ajout de 10ml de KOH à 20mg d'amidon. Le mélange est agité et transféré dans une fiole de 100ml et complété jusqu'au trait de jauge. De ce volume on prélève 10ml qu'on met dans une fiole de 50ml, auxquels sont ajoutés 5ml de HCl (0,1N), suivie de l'addition de 0,5 de réactif d'iode et complété à 50ml avec l'eau distillée. L'absorbance est mesurée à 625nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV.

La teneur en amylose est calculée à partir de l'équation standard de FORTINI [34].

$$Y=28,414L-6,218$$

Avec :

Y : la teneur en amylose en(%)

L : l'absorbance à la longueur d'onde =625nm.

III.2 Méthodes de préparation de la suspension et du gel d'amidon :

La suspension d'amidon est préparée à diverses concentrations 4%, 2%, 1% et 0,5%. Pour ce faire, on prépare une solution mère à 6% qu'on dilue pour obtenir les concentrations désirées. Le procédé de fabrication est effectué à température ambiante, auquel l'amidon est mis en solution et dispersé sous agitation modérée.

Le gel d'amidon est préparé en chauffant la dispersion d'amidon à 85°C pendant 15 min, sous agitation. On laisse le produit reposer pendant 24h, pour obtenir enfin un empois d'amidon. A partir d'une solution mère à 6%, on prépare des gels pour des concentrations de 4%, 2%, 1% et 0,5% par dilution.

III.3 Analyse rhéologique :

On s'intéresse dans ce travail au comportement rhéologique des dispersions d'amidon en solution dans sa forme suspension et gel.

Chapitre III : Matériels et Méthodes

La mesure des propriétés rhéologiques permet de prévoir le comportement mécanique au cours des différentes étapes en exploitant les valeurs expérimentales de viscosité apparente ou contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement.

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre rotatif de marque PHYSICA RHEOLAB MC1 (figure III.1), relié à un thermostat où la température est fixée à 25 °C. Le système de mesure utilisé est le Z2.

Le viscosimètre est piloté par un micro-ordinateur utilisant un logiciel SOFTWARE RHEOLAB MC1 US 200.

Le MC1 offre les caractéristiques spécifiques suivantes :

- contrôle digitale de la vitesse et du couple de rotation.
- adaptation automatique des paramètres de contrôle durant le test.
- affichage directe des valeurs mesurées et calculées à savoir la température, le temps, la

viscosité, la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement.



Figure (III.1) : Photo du rhéomètre

III.3.1. Test de contrainte seuil d'écoulement :

La contrainte seuil est une grandeur qui traduit la fin du comportement élastique et le début du comportement liquide. Elle est déterminée grâce au changement au niveau de la pente (point d'inflexion) de la courbe liant la déformation en fonction de la contrainte de cisaillement, figure (III.2). En effet, en deçà de la contrainte seuil, les déformations enregistrées restent relativement faibles et leur variation l'est également. En revanche, au-delà de τ_0 , les déformations deviennent importantes et leur variation augmente plus vite.

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Les valeurs déduites de τ_0 , de la représentation graphique doivent être associées à des valeurs de la vitesse de déformation de cisaillement, D , de l'ordre de 0.1 s^{-1} qui correspond à la limite de détection d'écoulement du fluide par le rhéomètre. La déformation, D , associée à la contrainte seuil est généralement de l'ordre de 1 ou 100% [35].

Pour les conditions expérimentales de mesure, on sollicite les échantillons par une rampe croissante en contrainte de cisaillement de 1 à 10 Pa avec un nombre de points égal à 15 et un temps de mesure entre deux points successifs de 4s. On enregistre par la suite l'évolution de la déformation en fonction des sollicitations imposées.

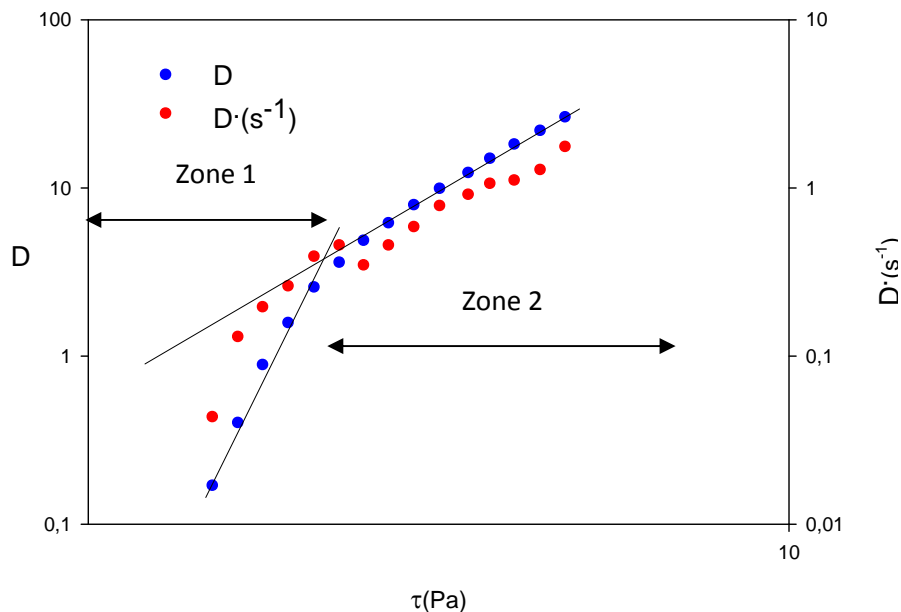


Figure (III.2) : Variation de la déformation de cisaillement et de la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte de cisaillement pour le gel.

III.3.2. Test de dépendance au temps (Thixotropie) :

Tout corps dont la viscosité apparente a tendance à décroître dans le temps, quand on lui applique une contrainte (ou une vitesse de déformation) constante, est dit thixotrope. Pourvu qu'après suppression du cisaillement et un temps de repos suffisant, sa structure initiale se régénère [35].

En vue d'étudier l'influence du temps sur le comportement rhéologique, afin de déceler le comportement thixotropique, on impose aux échantillons trois sollicitations en contrainte, associées à trois intervalles de temps, figure (III.3).

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Sollicitation 1 :

- Contrainte de cisaillement : 1,5 Pa.
- durée entre deux lectures : 10s.
- Nombre de lectures effectuées : 15.

Sollicitation 2 :

- Contrainte de cisaillement : 5 Pa.
- durée entre deux lectures : 10s.
- Nombre de lectures effectuées : 15.

Sollicitation 3 :

- Contrainte de cisaillement : 1,5 Pa.
- durée entre deux lectures : 10s.
- Nombre de lectures effectuées : 15.

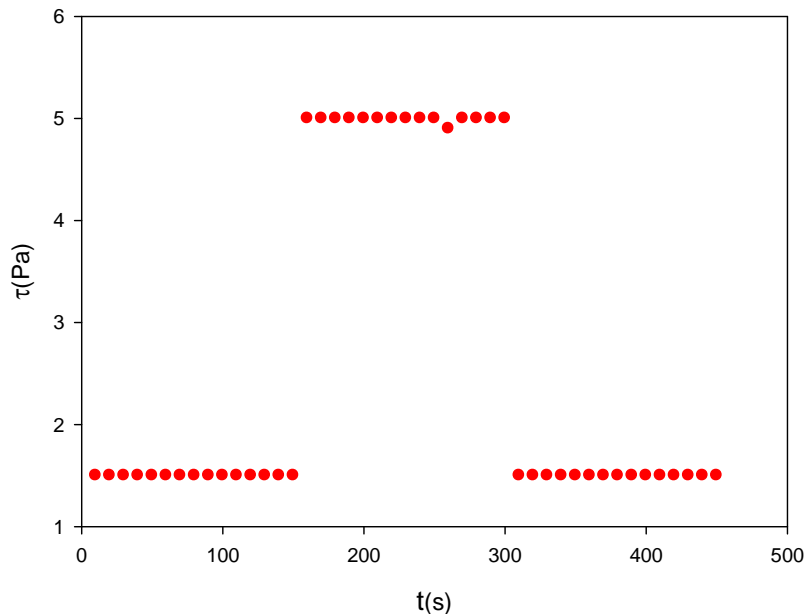


Figure (III.3) : Variation du taux de cisaillement en fonction du temps.

III.3.3 Test sous cisaillement variable, courbe d'écoulement :

Ce test permet d'appréhender le comportement rhéologique du fluide sous cisaillement variable. Deux courbes sont alors obtenues associées à des rampes croissante et décroissante en cisaillement, afin de déceler l'éventuelle présence de la boucle d'hystérésis. Le nombre de point expérimentaux est de 5 pour chaque décade et le temps de mesure correspond au temps d'équilibre, déterminé préalablement par le test de dépendance au temps. Si le produit n'est pas thixotrope, on prendra alors un temps de mesure le plus petit qui est susceptible de donner des mesures perçues par le rhéomètre (5s).

Pour cela on fait varier la contrainte de cisaillement de 1 à 30 Pa, en rampe logarithmique. Le nombre de points de mesure est de 20 points et le temps entre une mesure et une autre est égal à 5s.

III.3.4 Modélisation rhéologiques et choix du modèle :

La modélisation du comportement consiste à chercher un modèle rhéologique existant ou de développer un modèle qui exprime au mieux les résultats expérimentaux et le phénomène réel. Le calcul des paramètres des modèles rhéologiques, tableau (III.1), est effectué par l'utilisation du logiciel « STATISTICA » à l'aide de son module « estimation non linéaire ».

Chapitre III : Matériels et Méthodes

Le principe de calcul des paramètres est basé sur des méthodes d'optimisation non linéaire, qui sont :

- Simplexe
- Quasi-newton
- Simplexe et quasi-Newton
- Déplacement de la structure de Hooke Jeeves.
- Hooke-Jeeves et quasi-Newton
- Rosenbrock et quasi-Newton.

Le choix d'une de ces méthodes s'avère nécessaire, quant à la convergence du système de résolution. En effet ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif, avec un choix judicieux préalable du vecteur initial.

Tableau (III.1) : Modèles rhéologiques usuels.

<i>Modèles</i>	<i>Formules</i>	<i>Paramètres Rhéologiques</i>
Ostwald	$\tau = kD^n$	K : l'indice de consistance n : l'indice de structure
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + kD^n$ si $\tau > \tau_0$ $D = 0$ si $\tau < \tau_0$	τ_0 : la contrainte seuil K : l'indice de consistance n : l'indice de structure
Casson	$\tau^{1/2} = (\tau_0)^{1/2} + (\eta_c D)^{1/2}$ si $\tau > \tau_0$ $D = 0$ si $\tau < \tau_0$	τ_0 : la contrainte seuil η_c : la viscosité de Casson
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_p D$ si $\tau > \tau_0$ $D = 0$ si $\tau < \tau_0$	τ_0 : la contrainte seuil η_p : la viscosité plastique

Chapitre III : Matériels et Méthodes

III.4 Analyse granulométrique par microscopie :

Cette caractérisation consiste essentiellement à une étude microscopique de la suspension et du gel d'amidon de maïs, dans le but est de déterminer la distribution de la taille des particules d'amidon de maïs.

L'étude microscopique est effectuée en utilisant un microscope optique de type ZEISS, figure(III.4), qui comporte quatre objectifs de grossissement allant de 3.2x à 100x et un tube binoculaire qui multiplie le grossissement par 10.



Figure (III, 4) : Photo du microscope optique

La distribution de la taille des particules est déterminée sur un nombre important de particules correspondant à plus de 150. Leur diamètre est mesuré grâce à une échelle graduée qui est imprimée sur la lentille du microscope et qui apparaît sur la photo de la suspension d'amidon, figure (III.5).



(a)



(b)

Figure (III.5): Photo microscopique d'une suspension (a) et d'un gel (b) d'amidon de maïs pour une concentration $C=4\%$.

Chapitre III : Matériels et Méthodes

III.5 Analyse turbidimétrique :

Les mesures de turbidité sont effectuées avec un Spectrophotomètre **UV -1700 pharma spec**. Les cuves utilisées, sont des cellules rectangulaires en verre et en quartz de trajets optique égal à : $\Delta L = 1 \text{ cm}$.

La turbidité est obtenue à partir de l'absorbance, avec $\lambda = 640 \text{ nm}$ [30], en utilisant l'équation suivante : $\text{turbidité} = \text{Abs} \times \text{Ln}10 / \Delta L$ [29].

III.6 Analyse zétamétrique :

Le zétamètre utilisé est de marque **ZETASIZER 2000**, il est composé on injecte l'échantillon et munie d'une cellule où on applique un champ électrique pour déplacer les charges électriques contenues dans l'échantillon. Cette unité est pilotée par micro-ordinateur connectée à une imprimante pour visualiser et imprimer les résultats.

Les échantillons sont prélevés et mis dans la cellule de mesure, sans dilution. Le but étant de voir l'impact de la concentration sur la mobilité électrophorétique et par la même sur le potentiel zêta. Les essais ont été répétés trois fois et une valeur moyenne a été retenue.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude expérimentale.

De prime abord, donnons les résultats obtenus de la caractérisation de la qualité d'amidon de maïs utilisé. En deuxième lieu, nous présentons les résultats obtenus des propriétés rhéologiques, turbidimétrique et granulométrique de la suspension et du gel d'amidon de maïs. La dernière partie sera consacrée à la présentation des résultats de l'étude électrocinétique de la suspension d'amidon de maïs.

IV.1 Taux d'amylose :

La teneur en amylose de l'amidon obtenue est 53% .donc l'amidon étudié est un amylomais ou bien amidon du maïs riche en amylose.

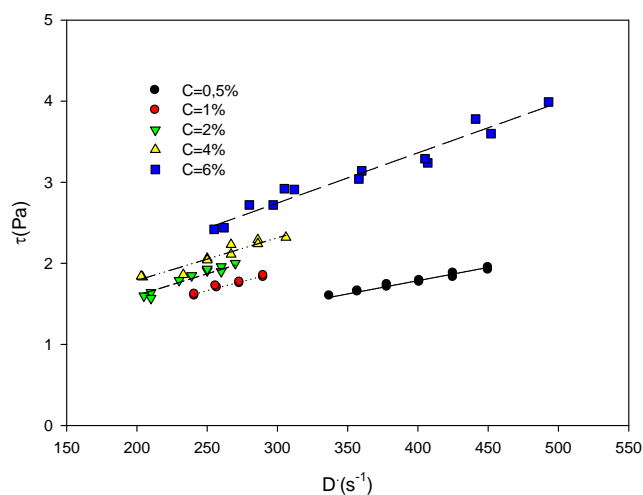
IV.2 Rhéologie

IV.2.1 Suspension d'amidon

IV.2.1.1 Analyse des rhéogrammes :

L'objectif de ce test est de caractériser le comportement rhéologique de la suspension d'amidon, lorsqu'elle est en écoulement.

Les différents rhéogramme obtenus pour les différentes concentrations sont donnés sur la figure (IV.1).



Figure(IV.1) : Courbes d'écoulement d'équilibre des suspensions d'amidon de maïs à diverses concentrations à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

A partir de cette figure, on peut constater que la contrainte de cisaillement est une fonction linéaire de la vitesse de cisaillement et cela pour toutes les concentrations. Ces

Chapitre IV : Résultats et Discussions

droites semblent ne pas passer par l'origine, ce qui laisse penser la présence d'une contrainte seuil τ_0 . Ceci impose que les suspensions ont le comportement d'un fluide plastique de type Binghamien.

Aussi, l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement peut être décrite par le modèle de Bingham :

$$\tau = \tau_0 + \eta_p D$$

D'où : τ_0 est le seuil de cisaillement.

η_p est la viscosité plastique de Bingham.

Le seuil de cisaillement est la contrainte minimale à atteindre pour que le fluide s'écoule [35]. Il correspond à l'énergie minimale qu'on doit apporter pour briser le potentiel d'interaction physico-chimique des particules qui se manifeste vraisemblablement par la présence d'agrégat.

La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour une température de 25°C est illustrée dans la figure (IV.2).

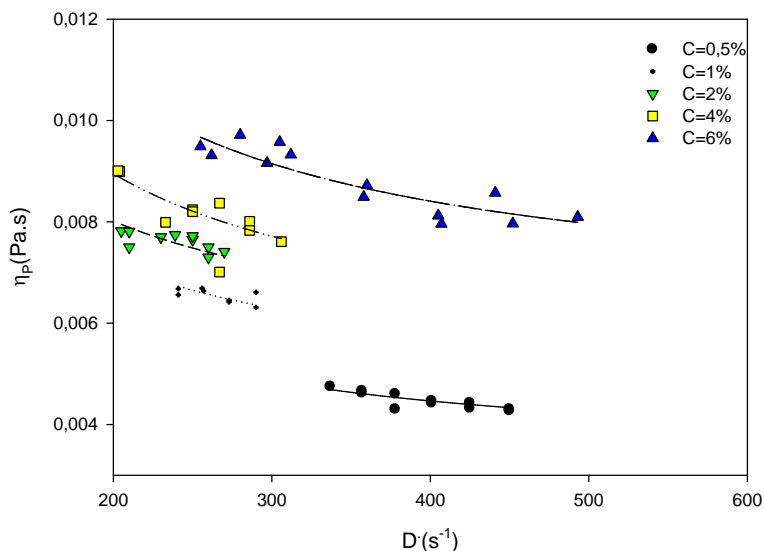


Figure (IV.2) : Courbes expérimentales de viscosité plastique en fonction de la vitesse de cisaillement ajustées par le modèle de Bingham, à diverses concentrations de suspension d'amidon de maïs à $T=25^{\circ}C$.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

La viscosité paraît diminuer avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, Cela peut être justifié par le fait qu'il s'agit d'un fluide rhéofluidifiant, auquel cas les agrégats subissent une déstructuration.

A diverses concentrations d'amidon, l'évolution du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique est représentée graphiquement sur la figure (IV.3).

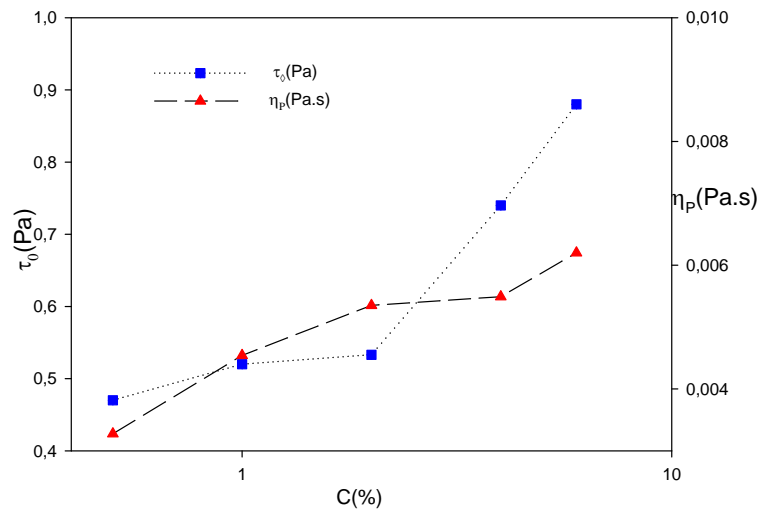


Figure (IV.3) : Evolution du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique en fonction de la concentration

La figure (IV.3) montre que le seuil d'écoulement augmente avec l'accroissement de la concentration d'amidon. Cela peut être expliqué par l'augmentation des interactions physico-chimiques entre les particules d'amidon, générée l'augmentation de leur nombre. Egalement, on observe que la viscosité plastique augmente avec la concentration qui peut être justifié par le fait que les particules d'amidon en solution restent insolubles et sont susceptibles d'impacter la viscosité de la suspension au cisaillement infini. A noter que les valeurs de viscosité plastique enregistrées sont relativement faibles, de l'ordre de 3 à 6 fois la viscosité de l'eau. Ceci illustre la faible viscosité des suspensions d'amidon.

IV.2.2 Le gel d'amidon

IV.2.2.1 Test de plasticité:

La figure (IV.4) présente l'évolution de la déformation de cisaillement et la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte de cisaillement.

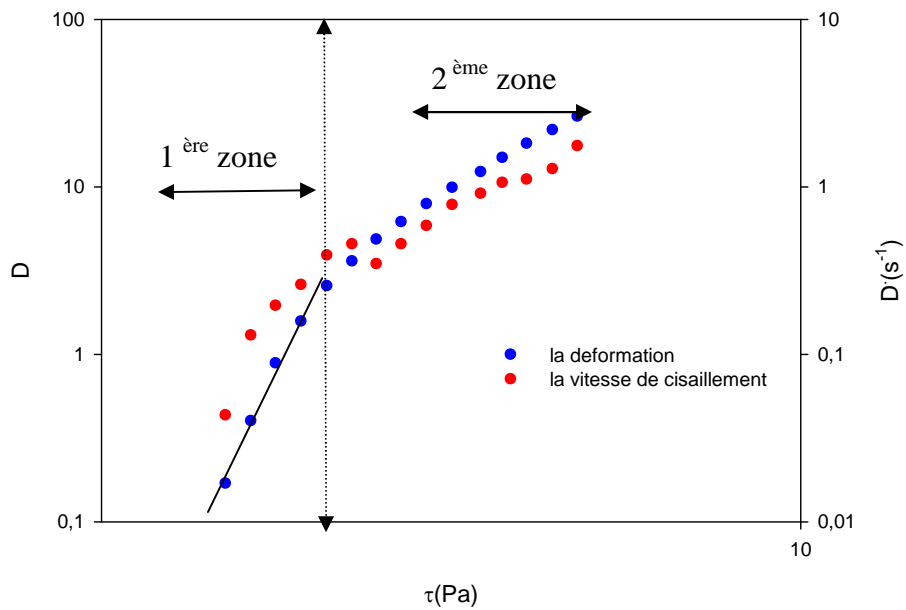


Figure (IV.4) : Variation de la déformation et la vitesse de déformation en fonction de la contrainte de cisaillement pour C=6%.

Ce rhéogramme enregistre deux comportements différents :

- Dans la première zone, les déformations sont petites et le comportement est de forme linéaire, ce qui correspond à un comportement élastique du produit.
- Dans la deuxième zone les déformations deviennent importantes, ce qui correspond à un comportement liquide du produit. La sollicitation responsable de la transition de la première zone à la seconde n'est autre que la contrainte seuil τ_0 .

À l'issue de cette analyse graphique, la valeur de la contrainte seuil calculée par le logiciel US 200 est égale à 6 Pa, associée au point d'inflexion.

Ce phénomène peut être expliqué à l'échelle microscopique par l'existence d'une force intérieure au sein de la structure du fluide. Force qui résulte de la somme de toutes les forces d'attraction de Van Der Waals générant un état floculé du système. Tant que la force extérieure de cisaillement appliquée n'est pas plus grande que la force de cohésion, le matériau est seulement déformé de façon minimale. Les courbes d'écoulement de contrainte de cisaillement en fonction de la déformation de cisaillements des autres concentrations, à savoir, 0,5% - 1% - 2% et 4% sont donnés en annexe. La variation de la

Chapitre IV : Résultats et Discussions

contrainte seuil obtenue par ce test de plasticité en fonction de la concentration du gel d'amidon est illustrée dans la figure (IV.5).

On remarque au vu de cette figure que la contrainte seuil reste insensible à la concentration du gel dans domaine [0% à 2%] et au-delà d'une certaine valeur, proche de 3%, la contrainte seuil devient fortement sensible à la concentration traduisant le rapprochement effectif entre les particules gonflées d'amidon. C'est l'empilement compact. Dans cette situation, on obtient des gels d'amidon relativement consistants.

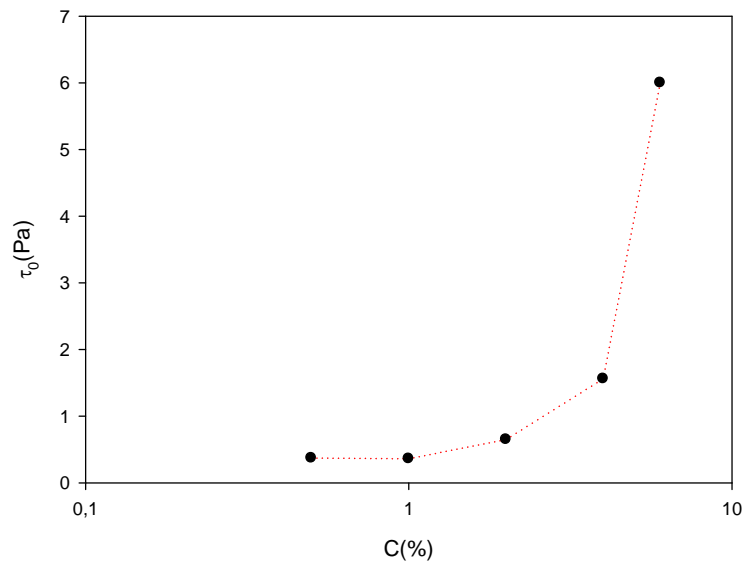
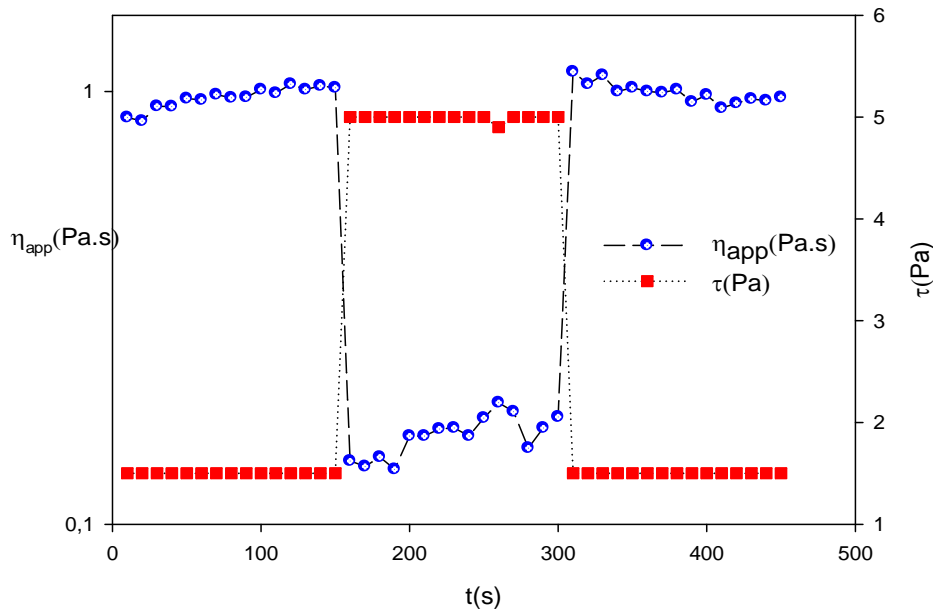


Figure (IV.5) : Variation de la contrainte seuil du gel d'amidon en fonction de la concentration. $T=25^{\circ}\text{C}$.

IV.2.2.2 Test de dépendance au temps

La courbe illustrant l'évolution de la viscosité en fonction du temps ($\eta = f(t)$) est présentée dans la figure (IV.6).



La figure(IV.6) : Courbe de relaxation et de fluage du gel d'amidon associées à une concentration de 6% à $T=25^{\circ}\text{C}$.

D'après cette figure, on remarque que la viscosité croît légèrement dans le premier intervalle de temps équivalent à une contrainte de cisaillement faible ($\tau = 1,5 \text{ Pa}$). Cette augmentation peut être justifiée par le fait que les grains d'amidon gonflés sont dans un état initial floculé. Sous contrainte, à savoir $1,5 \text{ Pa}$, Ces grains subissent une dilation élastique de leur membrane. Cet état de fait induit une augmentation du volume des floculats qui vont résister de plus en plus à l'écoulement. En conséquence, la viscosité augmente.

Dans le deuxième palier de sollicitation, associé à $\tau = 5 \text{ Pa}$, une décroissance (relaxation) brutale est observée qui correspond une défloculation forte des grains gonflés d'amidon.

Par la suite une régénération (fluage) rapide est observée au niveau du troisième intervalle lorsqu'on retourne à la première contrainte appliquée ($\tau = 1,5 \text{ Pa}$). Ce comportement signifie que le fluide ne présente pas de dépendance au temps.

IV.2.2.3 Test d'écoulement :

L'évolution de la contrainte de cisaillement et de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement est montrée sur la figure (IV.7).

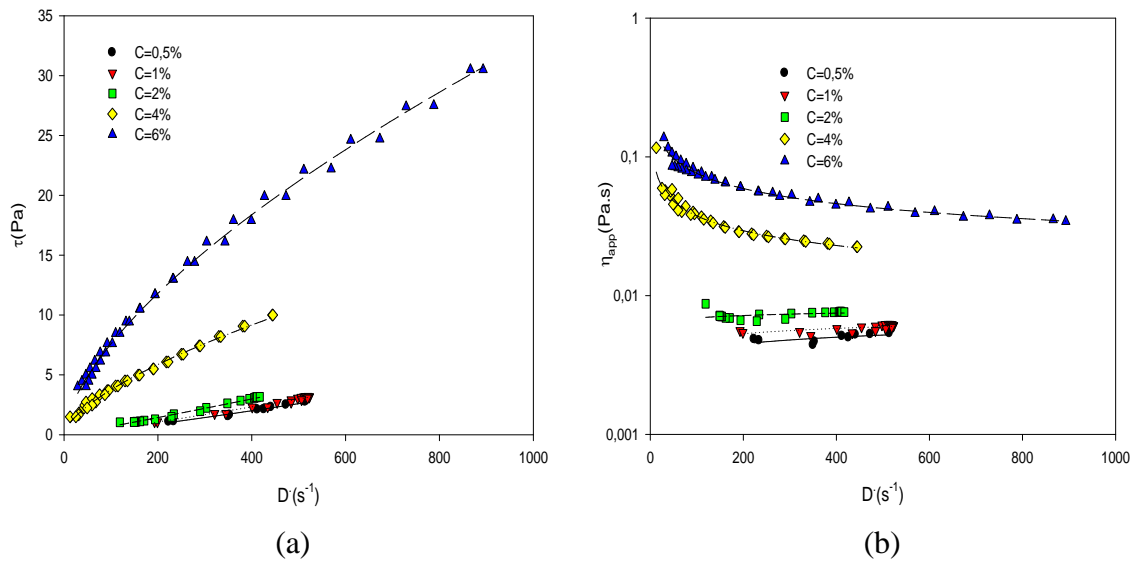


Figure (IV.7) : Courbes expérimentales de la contrainte seuil (a) et de la viscosité apparente (b) en fonction de la vitesse de cisaillement ajustées par le modèle d'Ostwald à diverses concentrations du gel d'amidon de maïs à T=25°C.

Au vu de la figure (IV.7.a) illustrant les courbes d'écoulement du gel d'amidon, on remarque que l'allure de ces courbes n'est pas la même. A 6% et 4% les rhéogrammes présentent une concavité, d'où un comportement non Newtonien de type Ostwald, ou Herschel-Bulkley ou Casson. En revanche, en deçà de 4%, les rhéogrammes sont de type Binghamien.

De la figure (IV.7.b), on peut constater que la viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Cela peut être justifié par le fait qu'il s'agit d'un fluide plastique rhéofluidifiant.

Le tableau(IV.1) suivant donne les valeurs du coefficient de corrélation de chaque modèle rhéologique en fonction de la concentration.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

	Ostwald	Bingham	Casson	Herschel-Bulkley
C=0,5%	R=0,975 K=0,005 n=1	R=0,983 $\tau_0=0,47$ $n_p=0,0037$	R=0,968 $\tau_0=0,422e^{-4}$ $\eta_c=0,448$	R=0,996 $\tau_0=0,76185$ $k=0,142e^{-5}$ n=2,27401
C=1%	R=0,98 K=0,0058 n=1	R=0,989 $\tau_0=0,1240$ $n_p=0,006$	R=0,987 $\tau_0=0,237e^{-4}$ $\eta_c=0,5949$	R=0,999 $\tau_0=0,5$ $k=0,146e^{-3}$ n=1,57
C=2%	R=0,99 K=0,007 n=1	R=0,98 $\tau_0=0,05$ $n_p=0,007$	R=0,990 $\tau_0=0,820e^{-4}$ $\eta_c=0,007$	R=0,997 $\tau_0=0,7$ $k=0,384e^{-3}$ n=1,84
C=4%	R=0,996 K=0,26 n=0,58	R=0,991 $\tau_0=1,4$ $n_p=0,02$	R=0,975 $\tau_0=0,855e^{-5}$ $\eta_c=0,04207$	R=0,999 $\tau_0=0,7799$ $k=0,0967$ n=0,747
C=6%	R=0,999 K=0,4700 n=0,6144	R=0,977 $\tau_0=3,47$ $n_p=0,0375$	R=0,952 $\tau_0=0,237e^{-5}$ $\eta_c=0,1698$	R=0,999 $\tau_0=0,74$ $k=0,3346$ n=0,665

Tableau (IV.1): Valeurs des paramètres rhéologiques des modèles et leur coefficient de corrélation

A la lumière de ces valeurs, on peut dire que le modèle qui répond le mieux aux résultats expérimentaux est celui d'Ostwald, car R est le plus proche de 1. Le modèle Casson est éliminé, du fait des valeurs de n qui dépassent la valeur 1, pour les concentrations 0,5%, 1% et 2%. Ces valeurs imposent un comportement rhéoépaississant, qui réellement, n'est pas le cas.

Ce modèle est donc caractérisé par 2 paramètres :

- l'indice de consistance **K** : c'est un indice qui caractérise la consistance du gel.
- l'indice de structure **n** : c'est un paramètre adimensionnel compris entre 0 et 1.

La figure (IV.8) donne l'évolution des paramètres d'Ostwald en fonction de la concentration.

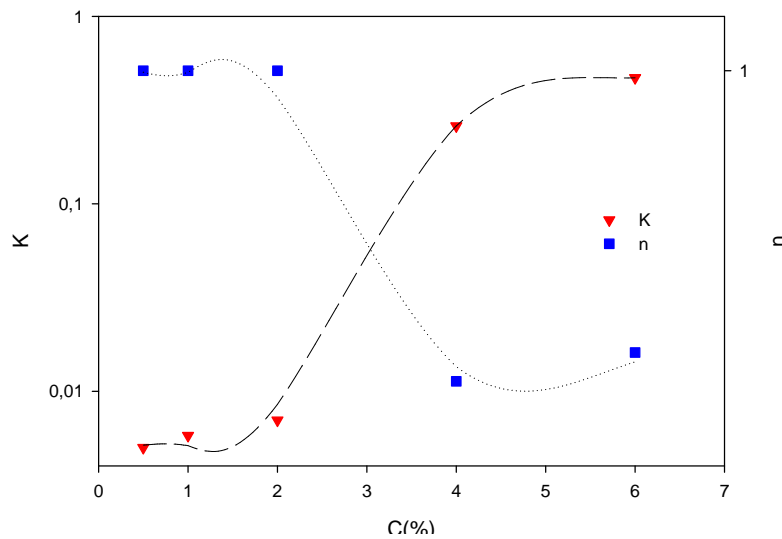


Figure (IV.8) : Evolution des paramètres d'Ostwald en fonction de la concentration pour le gel d'amidon de maïs.

À partir de cette figure, on peut constater que dans l'intervalle [0% - 2%], l'indice de structure est égal à 1, traduisant un comportement newtonien. Aussi, dans ce domaine faut-il considérer la dispersion comme étant un gel, au vu d'un tel comportement qui impose plutôt une forme liquide. Au-delà de 2% d'amidon, l'indice de structure diminue en se stabilisant, lorsque la concentration atteint les 4%. Dans cette deuxième zone, le comportement de la dispersion devient non newtonien, rhéofluidiant, traduisant par la même le comportement d'un gel. Ces résultats concordent bien physiquement avec ceux de la contrainte seuil qui montrent un changement significatif du comportement du gel au-delà de 2% et particulièrement à 3%, associé à l'empilement compact des grains gonflés d'amidon de maïs, comme le montre la photo illustrée sur la figure(IV.9).

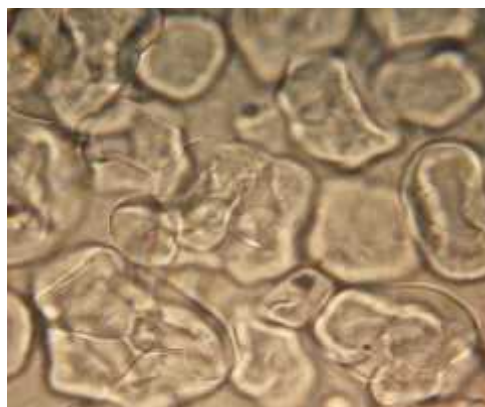


Figure (IV.9) : Photo d'une dispersion d'amidon de maïs à 3% en solution. Grains se présentant en empilement compact.

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Au-delà de l'empilement compact, ces grains seront susceptibles d'enregistrer des déformations significatives, dues à l'étranglement de l'espace libre. Ces déformations impactent significativement les résultats de la rhéologie, par augmentation de l'indice de consistance K et par diminution de l'indice de structure. La photo, figure (IV.10) de la structure du gel, associée à 5% en amidon, illustre parfaitement la déformation notable des grains d'amidon.

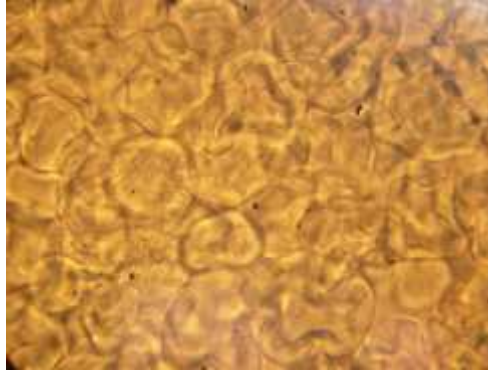


Figure (IV.10): Photo microscopique de la dispersion du gel d'amidon de maïs à 5%

IV.3 Granulométrie :

La courbe ci-dessous, figure (IV.11), est la distribution granulométrique de la suspension et du gel d'amidon obtenue.

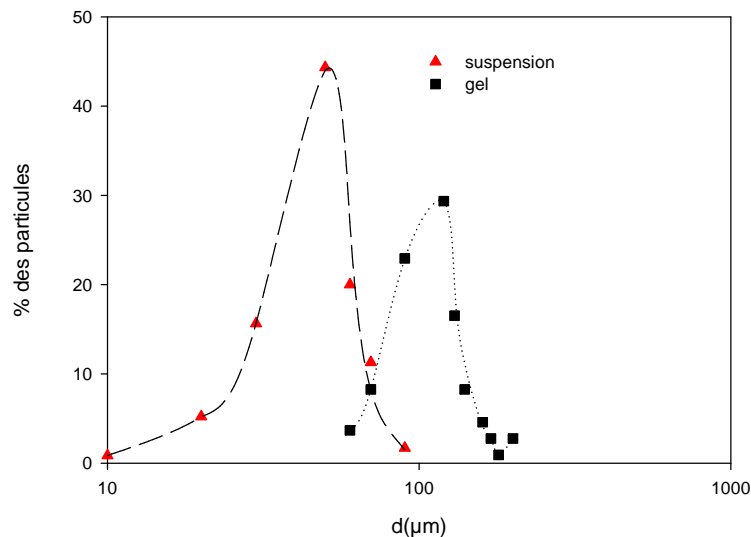


Figure (IV.11) : Distribution granulométrique de la suspension et du gel d'amidon de maïs a une concentration $C=4\%$

Chapitre IV : Résultats et Discussions

À partir de ces deux courbes des deux systèmes dispersés, on peut remarquer que la distribution est uni modale, c.-à-d. présence d'une seule population majoritaire.

Pour la suspension, le mode est de $50\mu\text{m}$ associé à la fréquence maximale et pour le gel sa valeur est égale à $100\mu\text{m}$. Ceci démontre clairement l'augmentation de la taille par gonflement des grains d'amidon, suite au procédé de gélification.

Afin de déterminer la limite supérieure de la taille des particules, nous représentons sur la figure (IV.12), La distribution granulométrique cumulée de la suspension et du gel.

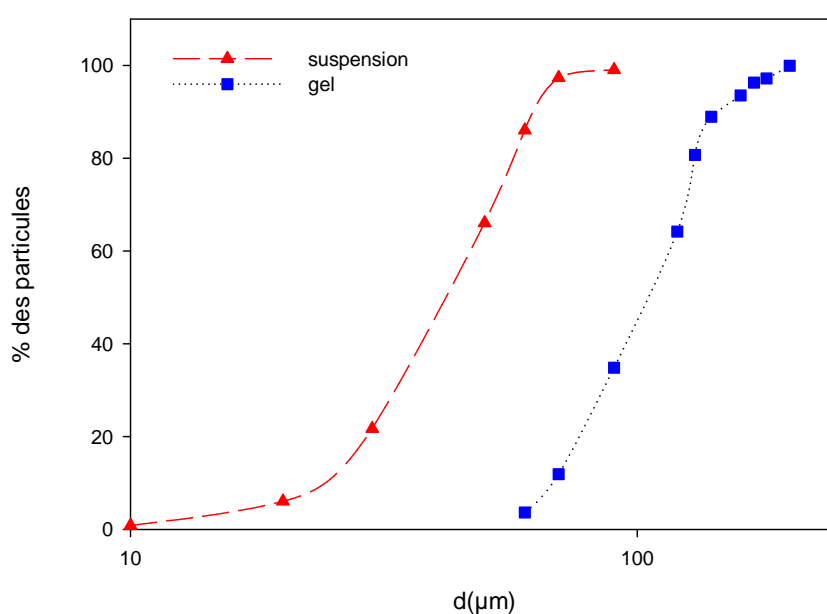


Figure (IV.12) : Courbes de distribution granulométrique cumulée du gel et de la suspension d'amidon de maïs.

De cette courbe, on observe

- pour la suspension:
 - $D_{90} = 65\mu\text{m}$ (D_{90} est le diamètre pour lequel 90% de la population a une taille inférieure celui-ci.
 - $D_{50} = 40\mu\text{m}$
- pour le gel :
 - $D_{90} = 140\mu\text{m}$
 - $D_{50} = 100\mu\text{m}$

Chapitre IV : Résultats et Discussions

A la lumière de ces résultats granulométriques, il apparaît clairement que la taille des particules a doublé en volume.

IV.4 Turbidité :

La variation de la turbidité du gel et de la suspension est illustrée sur la figure (IV.13).

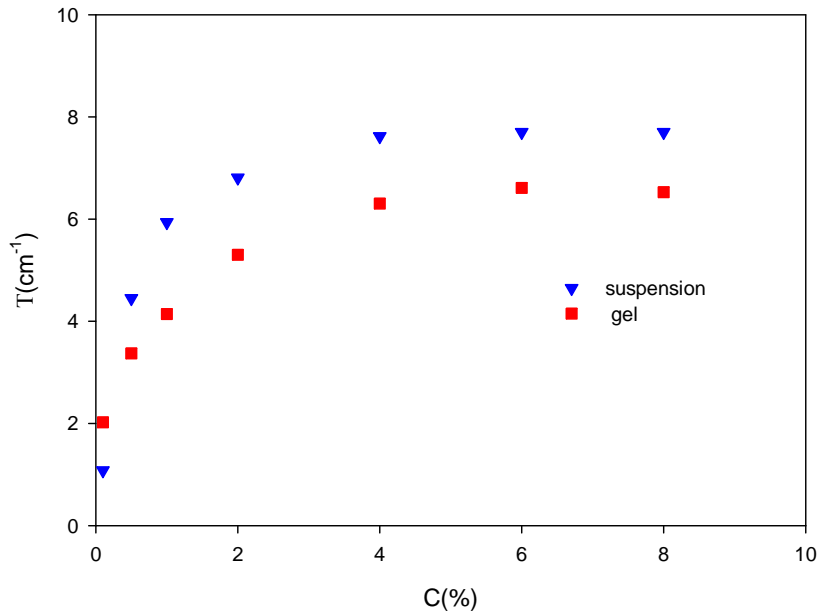


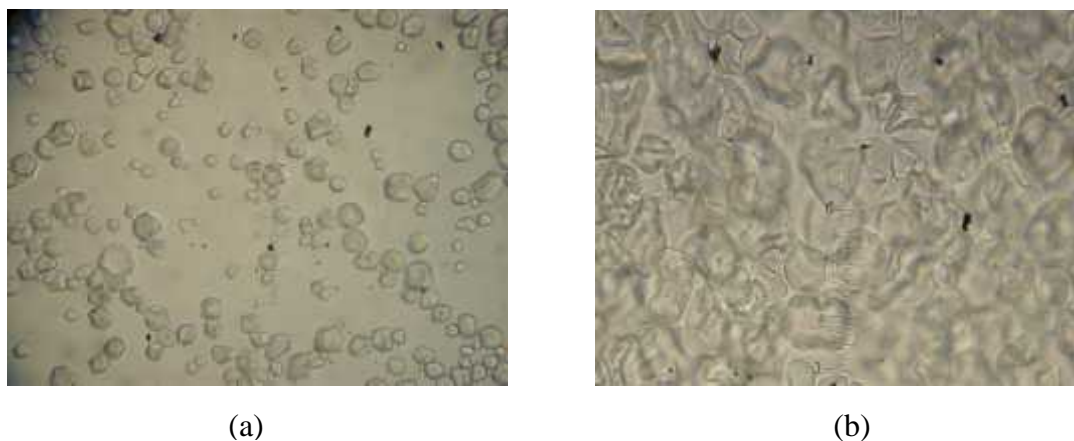
Figure (IV.13) : Evolution de la turbidité en fonction de la concentration pour le gel et pour la suspension d'amidon de maïs.

La turbidité qui traduit la perte en photons diffusés par les particules dépend principalement du nombre de particules insolubles en solution ainsi que de leur taille.

Au regard de la figure (IV.13), il apparaît clairement que cette tendance est vérifiée, vue que la turbidité augmente avec la concentration (nombre de particules). Toutefois, cette augmentation s'estompe au-delà d'une certaine concentration aux alentours de 3% pour les deux systèmes (suspension et gel). Pour le gel s'a correspond à la concentration d'empilement compact.

Par ailleurs, on peut noter que la turbidité, d'une manière globale, de la suspension est supérieure à celle du gel, en dépit de l'augmentation, par effet du gonflement des grains d'amidons du gel. Ceci peut être justifié par le fait que la membrane, des grains gonflés, est dilatée et devient perméable à la lumière, comme s'est montré sur la figure (IV.14.b), où

les grains paraissent translucides, voire transparents. Une autre explication peut être argumentée qui consiste à tenir compte d'une certaine quantité de grains détruite, suite au processus de gonflement, d'où une perte en nombre de grains. Dans le cas de la suspension les particules sont plus petites mais sont opaques, figure (IV.14.a) et donc diffusent effectivement la lumière.



Figure(IV.14) : Photo de la suspension (a) et du gel (b) d'amidon de maïs pour une concentration $C=4\%$ a 25°C .

IV.5 Electrocinétique des suspensions d'amidon:

La variation de la mobilité électrocinétique, obtenue expérimentalement, en fonction de la concentration est illustrée sur la figure (IV.15). A noter que ces mesures n'ont été possibles que pour les suspensions d'amidon de maïs. Pour les gels, il n'était pas possible de les injecter dans la cellule de mesure du zétamètre, à cause de leur viscosité élevée qui a rendu l'écoulement difficile.

On notera également que la turbidité des suspensions a apparue pour une concentration très faible, aux alentours de 0,5%. Donc, la majorité des suspensions injectées étaient turbides, et cette caractéristique n'a pas eu d'effet négatif sur la qualité de mesure de la mobilité électrophorétique. En effet, le zétamètre utilisé est basé sur la technique d'anémométrie à laser par effet Doppler, et selon le concepteur de l'appareil (*Malvern Instruments Ltd*), les échantillons doivent être transparents. Récemment, des chercheurs de ce groupe, ont discuté de cette problématique, en s'intéressant au comportement électrocinétique des dispersions à des concentrations élevées qui sont en même temps turbides [36].

Nous considérons que la mesure du potentiel zêta n'est pas altérée par la turbidité, du fait que la mesure de la mobilité électrophorétique ne dépend pas de l'intensité du laser qui est

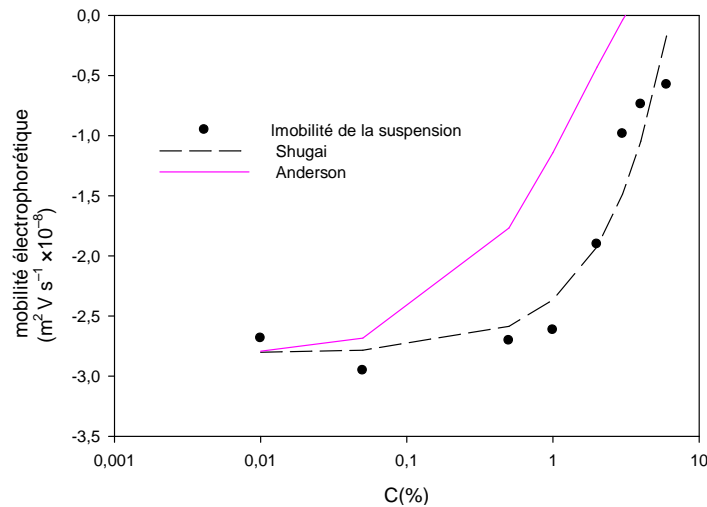
Chapitre IV : Résultats et Discussions

susceptible d'être atténuée par la turbidité, par diffusion. En effet, la mobilité dépend exclusivement de la différence de fréquence, du laser témoin qui ne traverse pas la cellule et du laser qui est dévié par la particule en mouvement et dont sa fréquence a changé par effet Doppler. Cette différence de fréquence est donnée par la relation suivante [36] :

$$\Delta f = \frac{2v \sin(\theta/2)}{\lambda},$$

Où

- Δf est la différence de fréquence du laser témoin et du laser dévié par la particule en mouvement.
- v est la vitesse de déplacement électrophorétique de la particule
- λ est la longueur d'onde du laser
- θ est l'angle de diffusion (déviation) du laser par la particule en mouvement.



Figure(IV.15) : Courbes expérimentales de la mobilité électrophorétique en fonction de la concentration ajustées par le modèle Shugai et Anderson à diverses concentrations de la suspension d'amidon de maïs à $T=20^{\circ}\text{C}$.

Au regard de la variation de la mobilité électrophorétique, on remarque que celle-ci enregistre deux comportements. Dans la zone de faible concentration d'amidon de maïs, $C_{\text{maïs}} < 1\%$, la mobilité est constante. Ceci peut être expliqué par l'absence d'interaction inter-particulaire sur le plan hydrodynamique et électrique. Ici, on note une valeur de la mobilité électrophorétique de $-3,2 \text{ (m}^2\text{Vs}^{-1} \times 10^{-8})$. Cette valeur représente également la

Chapitre IV : Résultats et Discussions

mobilité des particules d'amidon de maïs en suspension, lorsque le système est très dilué ($C_{\text{maïs}}$ tend vers 0). Au-delà de 1% de maïs, la mobilité des particules commence à diminuer, non pas, par effet de la turbidité, mais par la présence des interactions entre particules, notamment la perturbation du champ électrique localement [37 et 38] :

La modélisation du comportement électrocinétique expérimental par les modèles d'Anderson [37] et de Shugai [38], révèle que c'est le modèle de Shugai qui est représentatif. Les deux modèles s'écrivent comme :

Anderson :

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{1 - 0.32\phi}{1 + 0.68\phi}$$

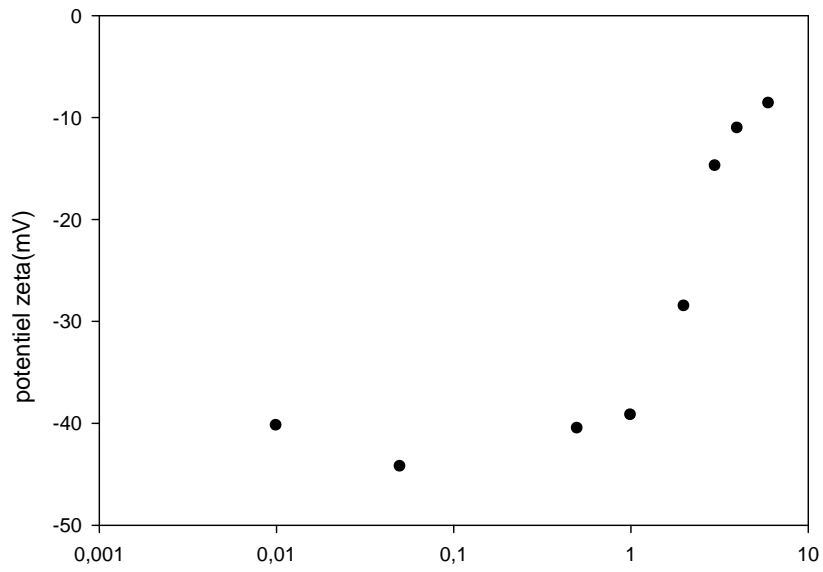
Shugai :

$$\frac{\mu_{\text{susp}}}{\mu_0} = 1 + \alpha\phi$$

. μ_0 est la mobilité électrophorétique associée au système très dilué.

α est une constante.

Sachant que les particules de la suspension ont un diamètre, a , relativement grand, de l'ordre de $50\mu\text{m}$, alors on peut supposer qu'on est dans le cas d'une double couche électrique fine. Aussi, la relation de Smoluchowski est applicable pour calculer les valeurs du potentiel zêta. La variation de cette grandeur en fonction de la concentration est illustrée sur la figure (IV.16). Il apparaît clairement que les valeurs du potentiel zêta, associées au système dilué est au voisinage de -40mV . Ceci dénote le caractère anionique de la suspension et de sa structure défloculée. Par ailleurs, la diminution du potentiel zêta est due simplement à la présence des interactions entre les particules, comme s'est traduit mathématiquement par le modèle de Shugai.



Figure(IV.16) : Valeurs apparentes de potentiel zêta (mV) calculées à partir de la relation de Smoluchowski en fonction de la concentration.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude à ma mère et mon père pour l'éducation qu'ils m'ont prodigué; avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour le sens du devoir qu'ils m'ont enseigné depuis mon enfance.

Pour mes chers frères : Mohamed, Amine et Tayeb.

Pour mes chères sœur : Amel et Asmaa.

Pour ma chère sœur Kenza et son mari Réda.

Pour mes très chers amis : Mohamed, Walid, Yacine, Hamza, moukhtare , sidali et ghanou sans oublier les autres.

A toute la promotion de chimie des sciences de l'environnement : 2010-2011.