

UNIVERSITÉ DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Chimie Industrielle

MÉMOIRE DE MAGISTER

En chimie industrielle

Spécialité : Génie des Procédés Organiques

Modification des biopolymères : caractérisations et applications comme agents de dispersion des nanotubes de carbone biparois

Par

HAMIDI Nadja

Soutenue devant le jury :

B. Bouzid	Professeur	Université de Blida 1	Président
B. Fodil Cherif	Professeur	USTHB/Alger	Examineur
H. Boutoumi	Maître de conférences (A)	Université de Blida 1	Examineur
A. Hadj-Ziane	Professeur	Université de Blida 1	Promotrice

Blida, février 2015

ABSTRACT

An efficient method for synthesis of hydrophobically modified starch is described. The etherification of starch was performed with benzyl chloride, in two steps. In the first step, native starch was dispersed in an alkali reaction medium, and in the second step, it was treated for etherification. The hydroxyls of glucose units were substituted with benzyl groups. Finally, hydrophobic starch ethers were obtained with moderate degrees of substitution.

The chemical structural determinations of the obtained products were investigated using common spectroscopy methods, such as FTIR and ^1H NMR spectra.

The morphology and size investigation of the starch and the grafted starch was performed using light microscopy.

Starch nanoparticles (SN) were prepared by delivering ethanol as the precipitant into starch-paste solution dropwise. The particle size distribution of the nanoparticles was determined using a laser diffraction particle size analyzer in an aqueous dispersion.

The benzyl starch fine particles can also be used as surfactant for its amphiphilic structure.

Dispersion of carbon nanorubes with sonication during by soluble starch has allowed us to obtain homogenous and stable mixtures, result confirmed by visual observation, measure of zeta potential.

Keywords: Starch, starch nanoparticles, benzyl starch preparation characterization , carbon nanotubes.

المخلص

تم ادخال مجموعة البنزين الكارهة للماء لسطح النشاء المحب للماء من اجل تعديل السطح عن طريق تفاعل الاثيرة، تم إجراء تفاعل الأثيرة بين النشا و كلوريد البنزيل في خطوتين. في الخطوة الأولى، تم تفريق النشا الأصلي في وسط التفاعل القلوي، وفي الخطوة الثانية، تم التعامل معها للأثيرة. تم استبدال وحدات الهيدروكسيل في الجلوكوز مع مجموعات البنزيل. أخيراً، تم الحصول على أثيرات النشا مع درجة معتدلة من تبديل.

و تم تمييز جزيئات بنزيل النشا النانوية المعدلة باستخدام اطياف تحت الحمراء المحولة بفورييه , و التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي للبروتون.

مورفولوجيا وحجم جزيئات النشا و النشا المعدلة تم باستخدام المجهر الضوئي.

جزيئات النشا النانوية تم إعدادها من خلال عملية الترسيب بإضافة الايثانول قطرة قطرة الي عجينة النشاء. تم تحديد توزيع حجم الجسيمات النانوية بواسطة محلل حجم الجسيمات من خلال استخدام تقنية حيود الليزر في تشتت مائي.

يمكن استخدام جزيئات النشا النانوية كخافض للتوتر السطحي نتيجة لامتلاكها للخاصيتين المحبة و الكارهة للماء.

نقوم بعملية التثبيت للنانو أنابيب كربونية بإضافة النشا قابلة للذوبان ثم نعالجه بواسطة الذبذبات الصوتية لمدة من الزمن, و بعد ذلك نعاين استقرار التشتت عبر الزمن.

الكلمات المفتاحية: نشاء، جزيئات النشا النانوية، بنزيل النشا اعداد و توصيف ، للنانو أنابيب كربونية.

RESUME

La fonctionnalisation de l'amidon de l'amidon a été réalisée avec du chlorure de benzyle, en deux étapes : dans une première étape, l'amidon natif a été dispersé dans un milieu réactionnel alcalin, et dans une seconde, il a été modifié par étherification. Les groupes hydroxyle des unités de glucose ont été substitués par des groupes benzyle. Des éthers d'amidon hydrophobes ont été obtenus avec des degrés de substitution modérés.

L'identification structurale des groupements chimiques des produits obtenus a été réalisée par des méthodes spectroscopiques communes, telles que les spectres FTIR et ¹H RMN.

L'étude de la morphologie et de la taille des particules d'amidon avant et après modification a été réalisée par microscopie optique.

Des nanoparticules d'amidon ont été préparées par ajout de l'éthanol comme agent de précipitation à la pâte du biopolymère. La distribution de taille des nanoparticules a été déterminée en utilisant l'analyse granulométrique par DLS montrant des nanoparticules de l'ordre de 500 nm présentant des caractères amphiphiles par réduction des tensions superficielles.

Des dispersions de nanotubes de carbone réalisées par sonication en utilisant l'amidon soluble à une concentration de 500mg/L nous a permis d'obtenir des mélanges homogènes et stables, résultat confirmé par l'observation visuelle, mesure du potentiel zêta.

Mots-clés : amidon, des nanoparticules d'amidon, fonctionnalisation, caractérisation, nanotubes de carbone.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1.1. Structure chimique du D-glucopyranose.	4
Figure 1.2. Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose.	5
Figure 1.3. Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine.	7
Figure 1.4. Observation en microscopie optique d'un granule d'amidon de pomme de terre.	8
Figure 1.5. Image MET d'une coupe ultrafine d'un grain d'amidon de maïs cireux partiellement hydrolysé à l'acide chlorhydrique.	9
Figure 1.6. Modèle d'organisation en blocklets de l'amidon	10
Figure 1.8. Mécanisme d'hydrolyse acide de, cas de la liaison $\alpha(1-4)$.	12
Figure 1.24. Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon	20
Figure 1.25. Évolution de la viscosité en fonction de la température.	21
Figure 2.1. Clichés TEM a : nanotube de carbone.	23
Figure 2.2. Représentations (a) d'un NTC monoparoi fermé par deux demi-fullerènes ; (b) du fullerène C60.	23
Figure 2.3. (a) représentation d'un feuillet de graphène. (b) représentation schématique des trois configurations possibles des nanotubes.	24
Figure 2.4. Représentations schématiques d'un nanotube de carbone (a) biparoi et (b) multiparoi.	26
Figure 2.5. Images MEB de fagots de NTC : (a) image a faible grossissement (b) zoom sur un des fagots.	30
Figure 2.6. Représentation schématiques des nanotubes de carbone fonctionnalisés en utilisant des méthodes différentes	31
Figure 3.1. Observation au microscope optique de grains d'amidon de maïs.	34
Figure 3.2. NTC bi parois bruts	35
Figure 4.1. Spectre infrarouge : (a) de l'amidon soluble, (b) de l'amidon soluble modifié ($D_sBZ=0.16$).	47
Figure 4.2. Spectre infrarouge : (c) de l'amidon de maïs, (d) de l'amidon de maïs modifié ($D_sBZ= 0.136$), (e) des nanoparticules d'amidon modifié.	47

Figure 4.3. Spectre NMR H1, (a) de l'amidon de maïs. (b) de l'amidon soluble modifié.	49
Figure 4.4. L'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon soluble modifiée ($DS_{BZ}= 0.16$).	54
Figure 4.5. L'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon de maïs modifié ($DS_{BZ}=0.136$).	55
Figure 4.6. Observation au microscope optique de grains d'amidon de maïs ($\times 400$).	56
Figure 4.7. observation au microscope optique de l'amidon de maïs (Coloré par une solution d'iode) ($\times 1000$).	56
Figure 4.8. observation au microscope optique de l'amidon de maïs modifié (Coloré par une solution d'iode) ($\times 1000$).	57
Figure 4.9. Distribution granulométrique de granulomètre DLS. Condition appliquées : 5 g amidon natif, total volume 150 ml H ₂ O; 150 ml éthanol absolue, Température 90 °C.	58
Figure 4.10. Distribution granulométrique de granulomètre DLS. Condition appliquées : 5 g amidon modifiée, total volume 150 ml H ₂ O; 150 ml éthanol absolue, Temperature 90 °C.	58
Figure 4.11. Distribution granulométrique de granulomètre DLS. Condition appliquées : 5 g amidon natif, 1.5 g NaOH, total volume 100 ml H ₂ O; 100 ml éthanol absolue, Temperature 25 °C.	59
Figure 4.12. Distribution granulométrique de granulomètre DLS. Condition appliquées : 5 g amidon modifiée, 1.5 g NaOH, total volume 100 ml H ₂ O; 100 ml éthanol absolue, Température 25 °C.	59
Figure 4.13. dispersion des nanotubes de carbones par amidon soluble.	61
Figure 4.14. dispersion des nanotubes de carbones par amidon soluble après 2 et 24 heures.	61
Figure 4.15. Valeur du potentiel zêta après 24 Heurs.	62
Figure 4.16. Valeur du potentiel zêta après 72 Heurs	62
Figure 4.17. Mesure du potentiel zêta de suspension NTC amidon en fonction du temps.	63
Figure 4.18. Mesure du potentiel de zêta de la suspension NTC amidon en fonction du pH.	63
Figure 4.19. viscosité en fonction du taux de cisaillement.	64
Figure 4.20. dispersion des nanotubes de carbone bi parois par l'amidon modifié pour différentes concentration.	65
Figure 4.21. variation du potentiel zêta de la suspension (50mg/l NTC/ 50mg/l AM) en fonction du pH.	65
Figure 4.22. le taux de décoloration en fonction de la dose de coagulant (FeCl ₃).	66

Figure 4.23. grossissement et sédimentation des floccs après l'ajout de l'amidon modifié	67
Figure 4.24. le taux de décoloration en fonction de la dose de flocculant (Amidon modifié).	67
Tableau 1.1. Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche.	5
Tableau 3.1 : Propriétés des nanotubes de carbones.	35
Tableau 3.2 : propriété du colorant rouge de solénophyl.	36
Tableau 4.1 : degré de substitution des amidons modifiés.	45
Tableau 4.2 : rendement de la réaction d'éthérisation des amidons modifiés.	46
Tableau 4.3: transmittance de l'amidon natif et modifié.	51
Tableau 4.4: la température de gélatinisation.	52
Tableau 4.5: viscosité de l'amidon de maïs concentration (4%).	52
Tableau 4.6 : absorbance du complexe iode amylose	53

NOTATIONS ET ABBREVIATIONS

DS	: Degré de substitution
IRTF	: Infrarouge a transformée de Fourier
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage
MET	: Microscopie Electronique à Transmission
λ	: Longueur d'onde
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
UV	: Ultra-violet
pH	: potentiel d'Hydrogène
CMC	: Concentration Micellaire Critique (mol.l ⁻¹)
T	: Température (°C)
ppm	: Unité de δ (partie par million = 10 ⁻⁶ , RMN)
SWNTs	: (Single-walled carbon nanotubes) nanotube de carbone monoparoi
MWNTs	: (Multi-walled carbon nanotubes) nanotube de carbone multiparois
AGU	: (Anhydroglucose unit) unité de glucose
BzCl	: chlorure de benzyle
NA	: nanoparticule d'amidon
NTC , CNTs	: nanotube de carbone
AND	: Acide désoxyribonucléique
DO	: densité optique
rpm	: tour par minute

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

RESUME

NOTATION ET ABREVIATION

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION	1
1. AMIDON	3
1.1. Introduction	3
1. 2. Structure chimique de l'amidon natif	3
1. 3. Architecture granulaire	8
1. 4. Modification chimique de l'amidon	10
1. 5. Propriétés fonctionnelles des amidons	18
2. NANOTUBES DE CARBONES	22
2. 1. Historique des nanotubes de carbone	22
2. 2. Structure	23
2. 3. Propriétés	26
2. 4. Voies de synthèse	27
2. 5. Applications	29
2. 6. La dispersion des nanotubes de carbone	30
2. 6.1. Les méthodes physico-chimiques	32
3. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	34
3. 1. L'objectif de l'étude	34
3. 2. Matières premières	34

3. 3. Modification de l'amidon	36
3. 3.1. Etherification de l'amidon	36
3. 3.2. Degré de substitution (DS) et le rendement de la réaction	37
3. 4. Caractérisations	37
3. 4.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	37
3. 4.2. La spectroscopie RMN	38
3. 4.3. Spectrophotométrie UV-Visible	38
3. 4.4. Détermination de la température de gélatinisation	38
3. 4.5. viscosité de la pâte	38
3. 4.6. Rétrogradation	38
3. 4.7. Affinité d'iode	39
3. 4.8. Propriétés amphiphiles de l'amidon modifié	39
3. 4.8.1. Détermination de la concentration micellaire critique	39
3. 4.9. Observation microscopique par microscope optique	40
3. 4.10. Préparation des nanoparticules d'amidon natif et modifié	41
3. 5. Mise on suspensions des nanotubes de carbone bi parois	41
3. 5.1. Par amidon soluble	42
3. 5.2. Par amidon soluble modifié	43
3. 6. Autre application de l'amidon modifié	43
4. RESULTATS ET DISCUSSIONS	45
4.1. Réaction de modification de l'amidon	45
4. 2. Caractérisation de l'amidon	45
4. 2.1. Détermination de degré de substitution (DS) de l'amidon réticulé et le rendement de la réaction	45
4. 2.2. Analyse par Infra Rouge à Transformée de Fourier	46

4. 2.3. Analyse par spectroscopie RMN	49
4. 2.4. Spectrophotométrie UV-Visible	51
4. 2.5. Détermination de la température de gélatinisation	52
4. 2.6. viscosité de la pâte	52
4. 2.7. Rétrogradation	53
4. 2.8. Affinité d'iode	53
4. 2.9. caractérisation de l'amidon modifiée en tant que tensioactifs	54
4. 2.9.1. Détermination de la concentration micellaire critique	54
4. 2.10. Observation microscopique par microscope optique	55
4. 2.11. Préparation des nanoparticules d'amidon natifs et modifié	57
4. 3. Mise on suspensions de nanotubes de carbone bis parois	60
4. 3.1. Par amidon soluble	60
4. 3.2. Par amidon soluble modifié	65
4. 4. Autre pplication de l'amidon modifié ; dans le traitement des eaux pour l'élimination d'un colorant	66
CONCLUSION	69
APPENDICES	71
A. les courbes d'étalonnage	71
B. les spectres infrarouge	73
REFERENCES	75

INTRODUCTION

Les nanotubes de carbone ont fait l'objet de nombreuses recherches que ce soit du point de vue de la physique, de la chimie ou encore de la biologie visant à caractériser les propriétés exceptionnelles qu'on leur attribue (propriétés mécaniques, électriques ou dimensionnelles). Ces efforts ont notamment conduit à envisager leur utilisation dans des applications importantes comme les matériaux à hautes performances mécaniques, les capteurs pour des applications biologiques ou encore les actionneurs électromécaniques pour des applications robotiques par exemple[1].

Afin d'exploiter leurs formidables propriétés, les chercheurs se sont vite aperçu qu'il était absolument nécessaire de séparer les nanotubes les uns des autres. En effet, ceux-ci s'associent spontanément par interactions de Van der Waals en paquets ou fagots dont la taille peut être de plusieurs microns, ce qui entraîne une diminution de leurs propriétés mécaniques et électriques. Afin de dissocier ces fagots, il faut modifier le plus souvent la surface des NTC[2].

Deux approches principales pour la modification des surfaces de NTC ont été développées en parallèle : La première consiste à greffer chimiquement (via des liaisons covalentes), à la surface des NTC, des groupements fonctionnels qui leurs confèrent une plus grande affinité avec le solvant[3]. Cette approche présente cependant l'inconvénient d'affecter la structure et donc les propriétés des nanotubes. La deuxième fait intervenir des liaisons non-covalentes entre les NTC et des molécules, qui consistent à adsorber des espèces amphiphiles à la surface des nanotubes.

En revanche, et malgré leur potentiel évident, les NTC n'ont pas encore été pleinement intégrées dans les systèmes biologiques, principalement en raison de la difficulté considérable de les disperser dans des solutions aqueuses[4].

Certains polymères et agents tensioactifs solubles dans l'eau peuvent disperser les NTC, mais ils peuvent ne pas être aussi biocompatibles comme cela serait souhaitable [4].

C'est dans cette optique que nous avons entrepris cette étude qui s'articule autour de la possibilité de disperser les NTC par les biopolymères à savoir ; l'amidon natif et modifié. En effet, nous avons réalisé des modifications chimiques sur l'amidon dans le but de lui conférer des propriétés amphiphiles et de réduire la taille des particules à l'échelle nanométrique.

L'amidon est l'organe de réserve d'énergie des végétaux supérieurs et se présente sous la forme d'une poudre blanche constituée de grains micrométriques. On trouve l'amidon dans de nombreuses origines botaniques telles que les céréales, les tubercules et les légumineuses. L'amidon est une matière première abondante, renouvelable et biodégradable[5].

L'introduction de substituants au granule d'amidon est couramment utilisée pour modifier les propriétés physiques de l'amidon. Ces variations dépendent du type et du degré de substitution (DS). Substituants hydrophiles (comme acétyle, hydroxypropyl, groupe phosphate, etc.) causent généralement une réduction de la température de gélification et une augmentation de la viscosité. Substituants hydrophobes (tels que les groupes benzyle, allyle, méthyle, etc.), conduisent souvent à des changements plus compliqués[6].

Le présent mémoire est réparti en trois parties :

1. Une étude bibliographique qui expose une description détaillée de l'amidon : origine, structure, propriétés et un ensemble d'informations scientifiques concernant les modifications chimiques de l'amidon, et les nanotubes de carbone (NTC) du point de vue structural et les méthodes de leur synthèse. Les propriétés spécifiques des CNTs et particulièrement leurs propriétés électriques et mécaniques sont décrites, ainsi que les différentes applications.
 2. Une partie expérimentale relative à regroupant l'ensemble des méthodes et techniques expérimentales utilisées, les différentes méthodes de caractérisation de l'amidon modifié ainsi que l'application des amidons natif et modifié dans la dispersion des nanotubes de carbone.
 3. Les résultats sont présentés et discutés dans un dernier chapitre
- Enfin, ce mémoire est achevé par une conclusion générale regroupant les principaux résultats et des recommandations à entreprendre pour la poursuite du travail.

CHAPITRE 1

AMIDON

1.1. Introduction :

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale. C'est la principale substance glucidique de réserve des végétaux supérieurs, il est considéré comme le polymère naturel le plus abondant après la cellulose[5, 7, 8]. L'amidon est la source d'énergie principale utilisée dans l'alimentation humaine et est également utilisé dans les nombreux secteurs industriels non-alimentaires : la production papetière, les industries pharmaceutique, cosmétique et textile, etc. il est extrait de plusieurs sources végétales, notamment des tubercules (pomme de terre, manioc) et des céréales (maïs, blé)[9].

L'amidon, après extraction des organes de réserve des végétaux supérieurs et purification, se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide[10, 11]. Cette poudre est constituée d'entités microscopiques semi-cristallines de 2 à 100 μm de diamètre selon l'origine botanique, nommées grains d'amidon. Ces grains sont une forme dense ($d = 1,5 \text{ g/cm}^3$) de stockage de l'amidon. Ils sont constitués d'anneaux de croissance concentriques. Le centre commun des anneaux, considéré comme le point de départ de la croissance des macromolécules, est appelé *hile* [12, 13].

La variation des structures et des propriétés de l'amidon est associée à la différence d'espèce, aux conditions de croissance, à l'environnement et aux mutations génétiques des plantes. Suivant son origine botanique, l'amidon natif se présente sous forme de grains de diverses formes (sphères, ellipsoïdes, plaquettes, polygones)[14].

1.2. Structure chimique 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.

L'amidon est un polysaccharide dont le monomère est le glucose, de formule $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, présent sous sa forme cyclisée appelée α -D-glucopyranose (ou β -D-glucose ou encore anhydroglucose). Ce cycle adopte la conformation chaise la plus stable : les hydroxyles C_2 ,

C₃, C₄ et C₆ sont en position équatoriale (Figure 1.1). La nature de la liaison chimique entre les unités monomériques a été révélée en plusieurs étapes. Les unités sont liées par des liaisons de type éther, appelées *glycosidiques*, en conformation β . L'enchaînement des mêmes motifs en conformation β correspond à la structure de la cellulose[15, 16].

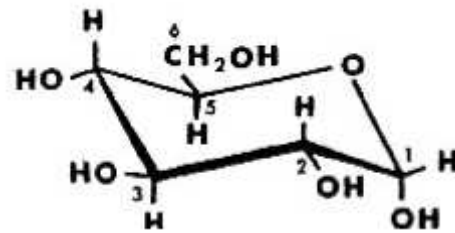


Figure 1.1 : Structure chimique du β -D-glucopyranose.

Par fractionnement moléculaire de l'amidon, Schoch (1945) [17] a montré que la fraction glucidique est un mélange de deux homopolymères : l'amylose, et l'amylopectine qui représentent approximativement 98 à 99% du poids sec. Les proportions respectives de ces deux constituants varient suivant l'origine botanique. 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[7].

Outre ces deux constituants majoritaires, l'amidon natif contient également divers autres composés résiduels tels que des lipides, protéines et matières minérales (Tableau 1.1). La proportion relative de chacun des composants est fonction de l'origine botanique ainsi que du procédé d'obtention. (Singh et al. 2003)[14].

Ces constituants, quoique présents en faible quantité, sont susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques de l'amidon.

Tableau 1.1 : Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche

Amidon	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

1.2.1. Amylose :

L'amylose est un polymère essentiellement linéaire constitué de monomères D-glucopyrannose liés par des liaisons (1 4) (Figure 1.2) et avec moins de 1 % de ramifications (1 6) (Ball et *al.* 1996)[18]. Le nombre de ramifications est d'autant plus élevé que la masse moléculaire est élevée. Les deux extrémités de la chaîne ont une fonctionnalité différente. En position C1, l'extrémité de la chaîne porte un groupement réducteur lié à une fonction hémiacétal de l'alcool secondaire terminal, et en position C4 se trouve un résidu sans groupement réducteur.

L'amylose native contient 500 à 6000 unités glucosyl selon l'origine botanique, réparties en plusieurs chaînes dont le degré de polymérisation (DP) moyen est de l'ordre de 500, correspondant à une masse molaire moyenne en poids comprise entre $10^5 - 10^6$ g/mol[12].

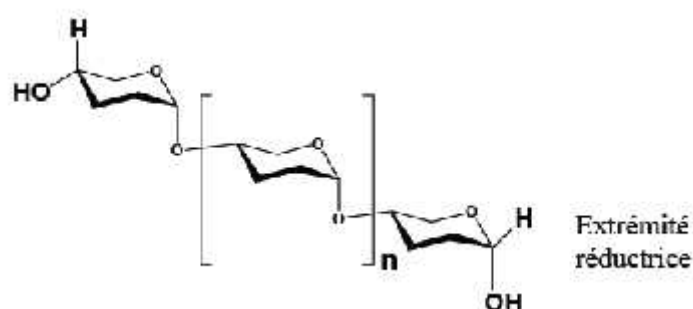


Figure 1.2 : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose.

Sa conformation et son mode de liaison permettent à l'amylose d'adopter des formes hélicoïdales par rotation autour de la liaison α -(1,4) comportant 6, 7 ou 8 unités glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène entre les unités glucosyl. Les hélices formées sont des doubles hélices dans le cas des amidons rétrogrades ou des simples hélices en présence de certains ligands[12].

Cette simple hélice forme une cavité hydrophobe d'un diamètre d'environ 4,5 Å dans laquelle peuvent se complexer des alcools, des matières grasses, l'iode, etc. Cette propriété est à la base d'une des caractérisations de l'amylose, car il peut fixer jusqu'à 20% massique d'iode. Le complexe ainsi formé absorbe dans le domaine 620-640 nm[12].

L'amylose cristallise essentiellement sous trois formes bien connues, les types A, B et V. Les types A et B sont sous forme d'hélices doubles alors que le type V est formé d'une hélice simple. Les empilements moléculaires de ces trois structures cristallines sont connus[19].

Les propriétés physico-chimiques de l'amidon sont grandement influencées par la proportion, la masse moléculaire, et la distribution de masses molaires de l'amylose. Pour la détermination de la proportion d'amylose dans l'amidon, la réaction de complexation de l'amylose par l'iode a été la plus utilisée puisqu'elle est spécifique, sensitive, et aisément analysable qualitativement et quantitativement[20].

1.2.2. Amylopectine :

L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons, puisqu'elle représente 70 à 80 % du poids sec du grain. Contrairement à la longue chaîne linéaire d'amylose, l'amylopectine est formée par l'association de résidus d' α -Dglucopyranosyl reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) en multiples courtes chaînes branchées les unes sur les autres par des liaisons α -(1-6) (Figure I.3). Pour former une molécule arborescente. Dont le degré de polymérisation est compris entre 10^5 et 10^6 résidus de glucose et dont la masse moléculaire (de 10^7 à 10^8 g/mol) est de loin supérieure à celle de l'amylose[9, 12].

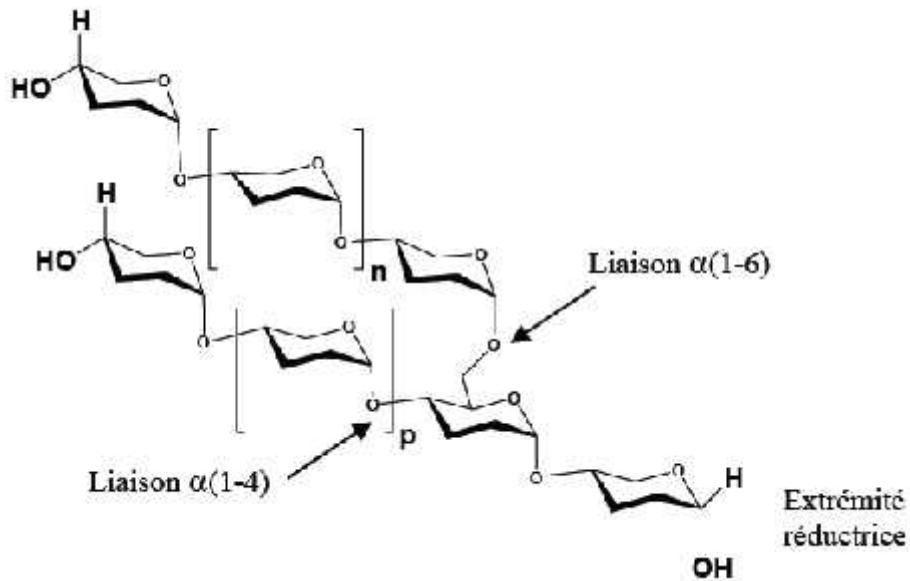


Figure 1.3 : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine.

L'amylopectine contient 5 à 6% de points de branchement répartis de façon asymétrique. Ainsi, au sein de l'amidon, les points de branchement sont concentrés dans certaines régions, appelées lamelles amorphes régulièrement espacées de 22 résidus de glucose en moyenne. Dans ces zones pauvres en point de branchement, les glucanes s'organisent en doubles hélices parallèles maintenues par des ponts hydrogènes (Hizikuri et al, 1986)[21]. C'est cette répartition asymétrique qui confère à l'amidon sa structure en grappe (Robin et al, 1974)[22] et qui va engendrer le caractère semi-cristallin du grain. Une grappe est donc constituée d'une lamelle cristalline et une lamelle amorphe.

L'amylopectine est constituée de trois types de chaînes (Figure 1.6). Les chaînes courtes A (externes) et B (internes), de DP 15 – 20, forment les arborescences terminales, sont liées au reste de la molécule par leur extrémité réductrice[9].

Les chaînes longues B, de DP 40 – 45, supportent les chaînes A, connectées par liaisons (1 – 6), et sont liées au reste de la molécule par une extrémité réductrice. Ces chaînes forment l'ossature de la macromolécule et soutiennent les grappes ou « clusters » formées par les chaînes A[9].

La chaîne centrale C porte l'extrémité réductrice de la macromolécule. Elle contient plus de 60 résidus glucose[9].

Contrairement à l'amylose, l'amylopectine est insoluble dans l'eau bouillante (Chandra et al, 1998)[23], l'amylopectine composée de chaînes ramifiées et courtes présente une faible capacité d'interaction avec l'iode. (Moins de 1 % en masse) ; le complexe formé de couleur brune est identifié à une longueur d'ondes de 540 nm[12].

L'amylopectine se complexe également avec l'iode pour donner une couleur variant du rouge au violet (et non pas bleue comme dans le cas de l'amylose) car la complexation de l'iode se fait seulement sur les chaînes externes de l'amylopectine[24]. Le haut degré de ramification de l'amylopectine ne lui permet pas de rétrograder rapidement comme dans le cas de l'amylose. Cependant, on attribue à l'amylopectine la propriété de pouvoir gélifier très lentement.

1.3. Architecture granulaire

Les granules d'amidon observés par microscopie sous lumière polarisée montrent une croix sombre biréfringente appelée croix de Malte. Cette croix est caractéristique des structures cristallines. En microscopie optique les granules apparaissent translucides[25].



Figure 1.4 : Observation en microscopie optique d'un granule d'amidon de pomme de terre.

Avec le développement des techniques d'analyse et l'utilisation de microscopies plus résolutive, l'ultrastructure du grain d'amidon a été révélée en étudiant les résidus de l'hydrolyse acide ou enzymatique ménagée de grains d'amidon.

L'observation en microscopie électronique en transmission (MET) de coupes ultrafines de grains ayant subi une hydrolyse acide ou enzymatique met en évidence une organisation de type "oignon" formée de couches concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines. Ces couches correspondraient aux anneaux de croissance, qui s'étendent de

façon concentrique du hile, vers la surface du grain d'épaisseur variant de 120 à 400 nm Yamagushi et al, 1979 [26](Figure 1.5).



Figure 1.5 : Image MET d'une coupe ultrafine d'un grain d'amidon de maïs cireux partiellement hydrolysé à l'acide chlorhydrique (inclusion dans une résine, colorée par une solution aqueuse d'acétate d'uranyle et de citrate de plomb).

Le nombre de cercles de croissance dépend de l'origine botanique de l'amidon et de la quantité de sucre disponible au moment de la biosynthèse.

La structure semi-cristalline des couches les plus résistantes aux hydrolyses a été mise en évidence par microscopie électronique à transmission (Yamaguchi et al, 1979; Oostergel et van Bruggen, 1993)[26, 27]. Ces couches s'alternent en lamelles amorphes et cristallines. De nombreux auteurs ont confirmé par diffraction des rayons X aux petits angles cette organisation lamellaire (Jenkins et Donald, 1995) [28].

La structure lamellaire est superposée à la structure moléculaire de l'amylopectine et les lamelles cristallines sont formées des chaînes courtes de l'amylopectine (DP 15 – 20) enchevêtrées en double hélices. Les lamelles amorphes contiennent les points de branchement des chaînes latérales d'amylopectine et d'amylose.

La façon dont les lamelles précédemment décrites sont organisées dans le grain est encore un sujet d'investigation. Gallant *et al*, 1997 [29] proposent un modèle où les lamelles seraient organisées au sein de blocs sphériques ("blocklets"). Des grains d'amidon observés en MEB à haute résolution, présentent à leur surface de petits agrégats plus ou moins sphérique appelés « blocklets » (Figure 1.6). Ces blocklets constituent les anneaux de croissance semi cristallins et amorphes et sont subdivisés en deux tailles. Les blocklets

présents dans les couches amorphes des grains d'amidons ont une taille inférieure (25 nm) à celle des blocklets présents dans les couches cristallines (80 – 120 nm).

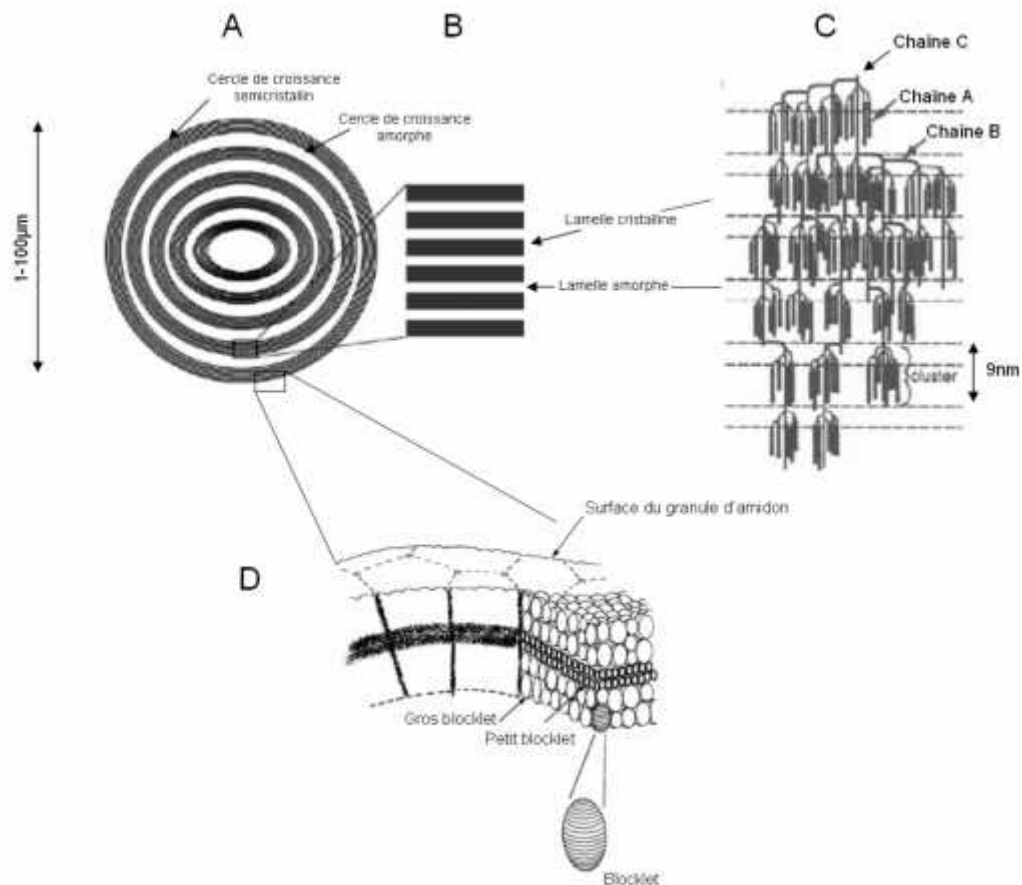


Figure 1.6 : Structure et organisation de l'amidon. (A) une granule d'amidon constitué de cercles de croissance concentriques alternativement semi cristallin et amorphe ; (B) structure lamellaire des couches semi cristallines ; (C) relation avec la structure moléculaire de l'amylopectine. (D) Modèle d'organisation en blocklets de l'amidon (Gallant et al., 1997)[29].

1.4. Modification chimique de l'amidon

L'amidon est largement modifié par des procédés chimiques. Le terme de modification chimique regroupe un ensemble de réactions engendrant un changement de la structure chimique de certaines unités glycosyles des macromolécules d'amidon et de ses dérivés d'hydrolyse.

Elles concernent les fonctions alcools primaires et secondaires des unités glycosyles (oxydation, estérification, éthérification), la liaison glycosidique et la fonction pseudo-aldéhydique (hydrogénation).

La modification est généralement obtenue grâce à une dérivation telle que : l'éthérification, l'estérification, la réticulation et le greffage de l'amidon ; et la décomposition (hydrolyse acide ou enzymatique et l'oxydation de l'amidon). Pour améliorer le caractère hydrophile, d'introduire le caractère hydrophobe, d'introduire des charges positives ou négatives, à réticuler les chaînes d'amidon[13].

1.4.1. Hydrolyse acide des grains d'amidon :

Un des premier a rapporté des modifications des granules d'amidon était le traitement avec de l'acide aqueux en lequel il y avait d'hydrolyse de certaines ou de toutes les liaisons glycosidiques. Évidemment la taille moléculaire des molécules de polysaccharide est diminuée par hydrolyse acide.

L'hydrolyse acide a été employée pour modifier la structure de granule d'amidon et pour produire l'amidon soluble pendant plusieurs années. Elle s'effectue avec HCl ou H₂SO₄, détruit préférentiellement les parties amorphes du grain et permet d'isoler les cristaux (Robin, 1976)[5, 30].

En 1874, Nägeli [30] signalé le traitement de granules d'amidon natif avec 15% (p / v) d'acide sulfurique pendant un mois à la température ambiante. Il a obtenu une fraction résistant à l'acide qui était aisément soluble en eau chaude. Ce matériau résistant a été appelé Nägeli amyloextrine.

Plus tard, lintner [30] a décrit une modification acide de fécula de pommes de terre indigène dans laquelle des granules ont été traités dans une suspension aqueuse avec 7.5% de HCl pendant 7 jours à la température ambiante. Le produit était un amidon de poids moléculaire beaucoup plus élevé que le Nägeli amyloextrine, qui a formé une solution claire en eau chaude. Ce matériau résistant a été appelé lintners.

Les cinétiques d'hydrolyse de l'amidon natif présente en deux phases distinctes, l'une rapide (les 8 – 10 premiers jours) et l'autre lente tendant vers un pallier, reflétant l'action de

l'acide sur deux types de fractions différemment susceptibles à l'hydrolyse acide. La première phase est associée à la fraction facilement hydrolysable, amorphe, et la seconde à la fraction cristalline. (Les régions amorphes du granule d'amidon sont plus susceptibles de l'hydrolyse acide que les régions cristallines)[30].

Mécanisme d'hydrolyse :

Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide d'un polysaccharide est le mécanisme de "l'ion cyclique", au cours duquel a lieu la scission d'une liaison glycosidique suite à la protonation de l'oxygène de la liaison glycosidique (Figure I-8). La liaison glycosidique est en effet plus accessible que celle du cycle (moins d'encombrement stérique). L'acide est un catalyseur. Dans un premier temps, un acétal protoné apparaît sur la liaison glycosidique. Sa rupture conduit à la formation d'un alcool secondaire en C₄ et d'un ion oxycarbonium en C₁ (cas de la rupture de la liaison (1-4)). Cet ion instable libère ensuite un proton par hydratation et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice. L'hydrolyse acide ne s'effectuerait pas de manière aléatoire, elle aurait lieu préférentiellement au niveau des liaisons terminales des chaînes, en particulier pour celles adjacentes aux unités des extrémités non réductrices. L'hydrolyse des liaisons (1-6) serait plus difficile que celle de la liaison (1-4) dans le cas d'oligosaccharides (Wolf from *et al.*, 1963) [31].

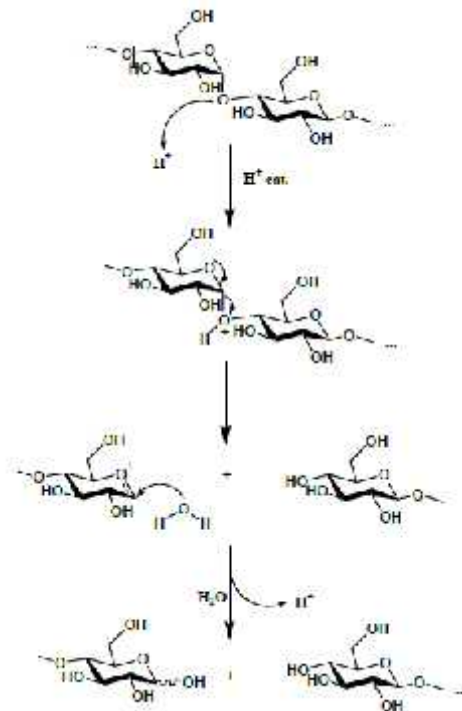


Figure I.8 : Mécanisme d'hydrolyse acide de l'amidon, cas de la liaison (1-4)[30].

1.4.2. Estérfication de l'amidon :

Ester d'amidon est un groupe d'amidons modifiés dans lesquels certains groupes hydroxyle ont été remplacés par des groupes ester [20].

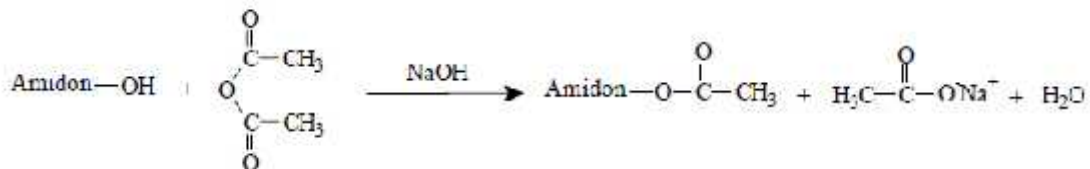
Les esters d'amidon sont synthétisés par réaction d'un acide carboxylique, d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide avec les groupements hydroxyle des chaînes d'amylose ou d'amylopectine[32].

- Acétates :

L'acétate d'amidon est l'ester d'amidon le plus important produit industriellement. L'agent d'acétylation est communément l'anhydride acétique en milieu aqueux en présence d'hydroxyde de sodium dilué. La dérivatisation facilite la formation et la stabilité des dispersions colloïdales d'amidon et l'ajustement des propriétés colloïdales selon le type d'application envisagée. [33].

L'intérêt de l'acétylation de l'amidon est d'obtenir un matériau hydrophobe dont le degré d'hydrophobie est modulé par le degré d'acétylation.

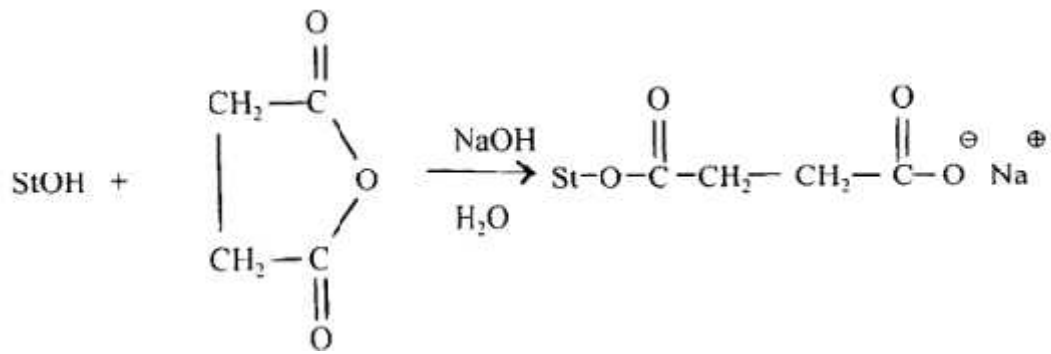
- Acétylation de l'amidon par l'anhydride acétique en milieu alcalin :



- Succinates :

L'anhydride succinique peut réagir directement avec l'amidon pour former le succinate. L'amidon peut réagir aussi avec les dérivés alkyles ou alkényle de l'anhydride succinique pour former des alkénylsuccinates. Parmi ce type de produits, l'un des plus utilisés est l'octénylsuccinate de sodium. A cause de la présence de groupes hydrophobes et hydrophiles, ce produit a une activité interfaciale et des propriétés émulsifiantes[33].

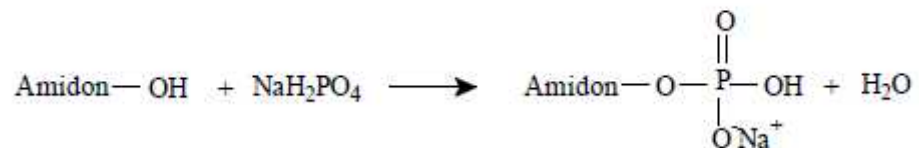
- Réaction de l'amidon avec l'anhydride succinique en milieu alcalin :



- Phosphate :

Les produits qu'on obtient sont des composés anioniques qui produisent une haute viscosité et des dispersions plus stables que l'amidon non modifié. Quand le degré de substitution augmente, la température de gélification diminue[33].

- Estérfication de l'amidon par le dihydrogénophosphate de sodium.



1.4.3. Ethérfication de l'amidon :

Parmi les modifications de l'amidon destinées à améliorer son affinité pour les substances organiques on peut citer également l'introduction d'un groupement non chargé hydrophile ou hydrophobe. Les groupements hydrophiles et hydrophobes que l'on peut citer sont : groupement époxy, hydroxyéthyle, olygoéthylène oxyde, alkyle, aryle, phényle, benzyle, acétyle, hydroxybutyle et hydroxypropyle.

Les éthers sont formés avec les groupes alcool de l'amidon lorsque des halogénures d'alkyle ou des époxydes sont ajoutés à une suspension alcaline de granules d'amidon[32].

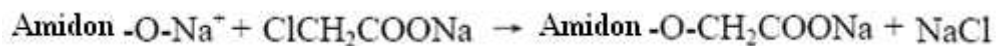
En fonction de la nature du substituant, il est possible obtenir des produits anioniques, hydroalkylés et cationiques[33].

La formation de L'amidon carboxyméthylé ce fait par la réaction de l'amidon natif avec le sodium monochloracétate ou acide chloroacétique dans un milieu basique. La préparation de l'amidon carboxyméthylé est résumée en 02 étapes :

1/ Etape de l'alcalisation de l'amidon



2/ Etape de l'éthérisation

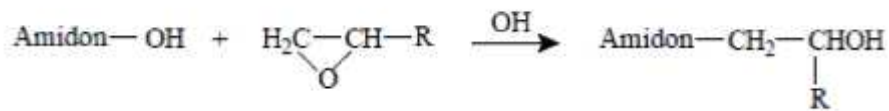


La carboxyméthylation de l'amidon est l'une des modifications les plus importantes car l'amidon carboxyméthylé est un produit non toxique et non irritant, soluble dans l'eau et utilisé comme émulsifiant et un agent épaississant et assure la stabilité contre les dommages de la chaleur et de la dégradation de l'amylase.

Hydroxy éthers d'amidon sont préparés par réaction de l'amidon alcaline avec des époxydes, tels que l'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène. Les amidons d'hydroxy-éthyle sont principalement utilisés en tant que liants pour des revêtements pigmentés et comme agents d'encollage de surface dans la fabrication du papier. Les amidons d'hydroxy-propyle sont d'une importance dans les applications alimentaires, où ils sont utilisés en tant que, un revêtement du film comestible soluble dans l'eau. La formation de dérivés hydroxy-alkylés augmente leur solubilité dans l'eau et diminue ou empêche la rétrogradation des chaînes d'amidon[32].

Les hydroxyalkylamidons avec une faible substitution molaire sont très similaires en apparence aux amidons non modifiés. Néanmoins, il y a deux différences principales dans leurs propriétés à cause de la présence de groupements hydroxyalkyle. D'un côté ces groupes affaiblissent les ponts hydrogène entre les molécules d'amidon et facilitent la réduction de la température de gélatinisation. D'un autre coté quand le produit est solubilisé, la rétrogradation des chaînes d'amidon est inhibée, donnant une pâte plus fluide avec une amélioration des propriétés comme la clarté, la stabilité de viscosité, la stabilité et la cohésion[33].

- Ethérisation de l'amidon par un oxyde d'alcène en milieu basique :

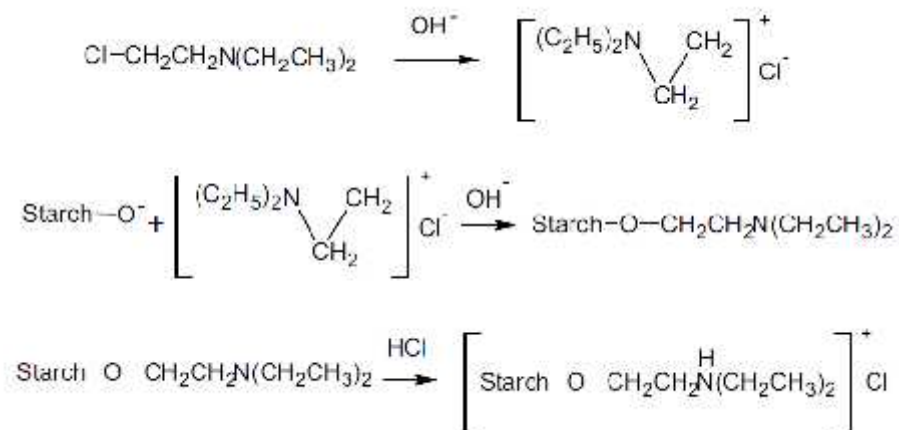


- Amidon cationique :

Les amidons cationiques s'obtiennent par réaction de l'amidon avec des réactifs qui contiennent des groupes amino, imino, ammonium et sulphonium. Les deux principaux types de produits commerciaux sont les éthers d'amines tertiaires et les éthers d'amines quaternaires.

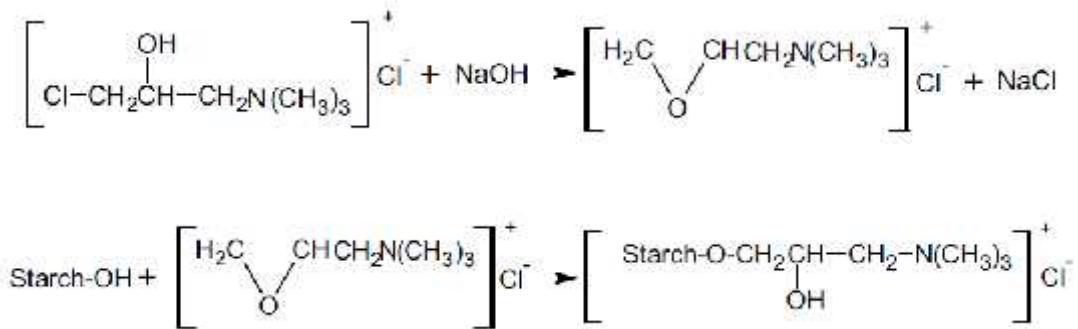
Ethers d'amidon avec des groupes aminoalkyle tertiaires. Il y a différents types de réactions pour obtenir ce type de produits. Les réactions les plus typiques se réalisent avec les chlorures de 2-diéthylaminoéthyle dans l'eau et en milieu alcalin ou avec le 2,3-époxypropyldiéthylamine ou l'acide N-(2-chloroéthyl) iminobis(méthylène) diphosphonique[33].

- Cationisation de l'amidon par le chlorure de 2-diéthylaminoéthyle en milieu alcalin [20]:



Ethers d'amidon avec des groupes ammonium quaternaires. Parmi les réactifs qui peuvent être utilisés pour synthétiser ce type de produits avec l'amidon, le plus utilisé est certainement le chlorure de 2,3-époxypropyl triméthyl ammonium [33].

- Cationisation de l'amidon par le chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyl-triméthylammonium en présence de NaOH [20]:



Les dispersions d'amidons cationiques montrent une clarté et une stabilité (résistance à la rétrogradation). Les amidons avec des modifications cationiques montrent une grande dispersibilité et une bonne solubilité et gonflent à partir d'un degré de substitution de 0.07 [33].

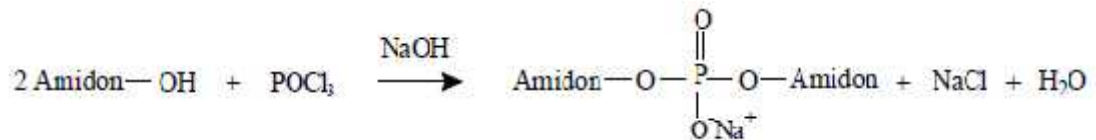
Quaternaire ou tertiaire, l'amidon cationique est très utilisé dans de nombreux secteurs comme le textile, la cosmétique ou celui des adhésifs, mais il est de plus en plus employé en papeterie comme liant de couchage, également pour augmenter la rigidité et les caractéristiques de surface de nombreux types de papier (papiers à imprimer, cartons...).

1.4.4. La réticulation chimique de l'amidon :

Le processus de réticulation se produit lors de la formation de liaisons entre deux molécules d'amidon et il conduit à une augmentation du degré de polymérisation des molécules. Les chaînes d'amidon peuvent être réticulées avec des réactifs bifonctionnels de façon à former des diéthers ou des diesters. Ces dérivés se distinguent des éthers ou esters d'amidon parce que les propriétés qu'on obtient avec la réticulation sont spécifiques.

En général la réticulation renforce l'intégrité du grain, modifie la capacité de rétention d'eau, procure une haute résistance mécanique et améliore les propriétés des films [33]. La structure du granule est renforcée pour qu'il soit plus résistant au gonflement et à la rupture, celle-ci étant provoquée par des températures et un cisaillement élevés. Selon la nature de l'agent réticulant, cela conduit à des dérivés chloro-époxydés (épichlorhydrine), phosphatés (phosphore oxytrichlorure, trimétaphosphate de sodium), à des dérivés aldéhydiques (formol) ou dianhydrides d'acide (anhydride acétique, adipique...).

- Réticulation de l'amidon en présence de phosphore oxytrichlorure, en milieu alcalin et pour une température comprise entre 30 / 50°C :

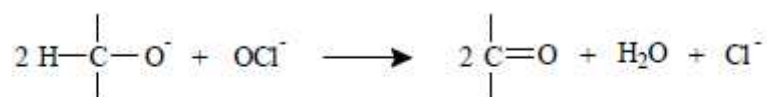


1.4.5. Oxydation :

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

Hypochlorite alcalin est la méthode la plus commune d'oxyder les granules d'amidon. La réaction est l'oxydation des alcools secondaires en cétones et l'alcool primaire en un groupe carboxyle [32].

- Oxydation des fonctions hydroxyles de l'amidon en présence d'hypochlorite de sodium en milieu alcalin.



1.5. Propriétés fonctionnelles des amidons

L'amidon natif ne trouverait que peu d'utilisations dans l'industrie, la majorité des utilisations de l'amidon passe par des traitements hydrothermiques, enzymatiques, ou chimiques. Dans le cas des traitements hydrothermiques (empesage, cuisson, extrusion...) qui conduisent à des modifications structurales plus ou moins importantes le mode de modification dépend fortement de la teneur en eau, de la température et du cisaillement. La maîtrise des utilisations de l'amidon nécessite la bonne connaissance des transitions de phase impliquées et des structures résultantes. Les températures de transition vitreuse et de fusion qui dépendent fortement de la teneur en eau ou autre plastifiant et de la structure primaire

des macromolécules impliquées (longueurs de chaînes, taux de branchement), la température de destruction de la structure cristalline de l'amidon dépend fortement de la teneur en eau. Pour des teneurs en eau inférieures à 70 % elle décroît lorsque la teneur en eau augmente, dans ce domaine de teneur en eau le terme "fusion" est plutôt utilisé. Au-dessus de 70 % (excès d'eau) la température de destruction des structures cristallines ne dépend plus de la teneur en eau et le terme gélatinisation de l'amidon est utilisé[34].

1. 5. 1. Gélatinisation en excès d'eau :

1.5.1.1. Le phénomène de gélatinisation/empesage :

En excès d'eau et à une température supérieure à 60°C, le grain d'amidon natif qui est insoluble dans l'eau, subit plusieurs transformations illustrées sur la (figure 1.9). Il passe successivement par trois états : le grain gonflé, le grain gélatinisé et le grain solubilisé (aussi appelé empois). Lors du refroidissement, le système se gélifie. Le système rétrograde par formation de liaisons hydrogène intermoléculaires qui aboutissent à une recristallisation partielle du réseau macromoléculaire[34].

La gélatinisation correspond à un gonflement irréversible et une solubilisation partielle du grain d'amidon en excès d'eau (> 60%) et à des températures supérieures à 60°C. Une perte de biréfringence se produit à une température caractéristique de chaque type d'amidon selon l'origine botanique. Cette perte de la biréfringence durant la gélatinisation reflète la disparition de l'organisation radiale des chaînes d'amyloses et d'amylopectine[34].

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. L'empesage est la conséquence de la gélatinisation ; au fur et à mesure de la rupture des liaisons hydrogène, une libération progressive de molécules de petites masses moléculaires (amylose, matériel intermédiaire) diffuse à l'extérieur du grain « leaching » (Leach et Schoch, 1961) [35] et conduit à la destruction de la structure granulaire, cette étape est l'empesage. Un empois d'amidon est une suspension de grains gonflés (fantômes) et de macromolécules solubilisées qui ont diffusé hors des grains. D'après Doublier (1987) [36] l'empois d'amidon peut être décrit comme un système biphasique contenant une phase dispersée et une continue. La phase dispersée est composée de particules gonflées, constituée principalement d'amylopectine et décrite par une fraction volumique, qui dépend de la taille,

de la forme et de la déformabilité des particules. Alors que la phase continue contient les macromolécules solubles.

Il est cependant clair que la déstructuration de l'amidon a principalement lieu après la perte totale de biréfringence.

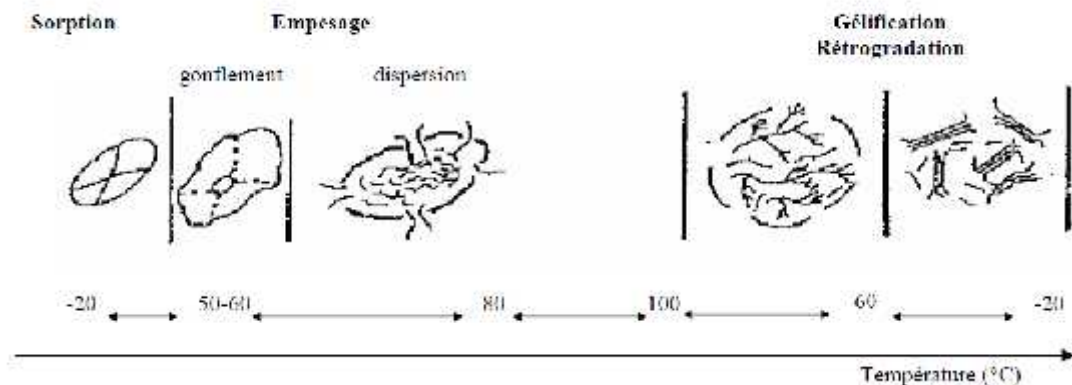


Figure 1.9 : Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon.

Rétrogradation-gélification

La rétrogradation est un phénomène qui se produit lors du refroidissement de l'empois d'amidon, et qui a pour conséquence une réorganisation des macromolécules d'amylose et d'amylopectine. La figure (1.10) illustre ce phénomène se déroulant après le phénomène de gélatinisation et entraînant une augmentation de la viscosité lors du refroidissement[34].

Les empois d'amidon obtenus à la suite d'un traitement thermique au-delà de 100 °C, en présence d'un excès d'eau, sont instables à température ambiante. Au cours du refroidissement de l'amidon gélatinisé, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine se réorganisent et tendent à adopter un nouvel équilibre conformationnel, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation qui conduit à la formation d'un gel composite. Les réarrangements de l'amylose semblent être à la base des modifications qui ont lieu au cours du refroidissement des empois juste après la gélatinisation. Ces réarrangements sont responsables du développement de la texture du gel (Malumba, et al., 2011)[37], qui sera d'autant plus rigide que la concentration en amylose sera importante. Il est à noter que la gélification de l'amylose est un processus cinétique dont la rapidité va dépendre de la concentration en amidon ainsi que de sa teneur en amylose.

La formation d'un gel d'amidon s'effectue en deux étapes (Miles *et al.*, 1984) [38]. 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 = 3%), et d'autre part d'une interaction défavorable du polymère avec l'eau (une exsudation de l'eau « synérèse »). 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.

Les gels sont donc formés de deux phases composées de plus de 70 % du même polymère. Ils peuvent être assimilés à des matériaux composites avec un gel d'amylose comme matrice et les grains gonflés comme charge de renfort. La composition de chacune des deux phases dépend principalement du degré de gélatinisation et du rapport amylose/amylopectine du grain d'amidon (Leloup *et al.*, 1991)[39]. La fusion de l'amylose recristallisée a lieu vers 120°C, tandis que les cristaux rétrogradés de l'amylopectine fondent à plus basse température (45°C) (Miles *et al.*, 1985)[40].

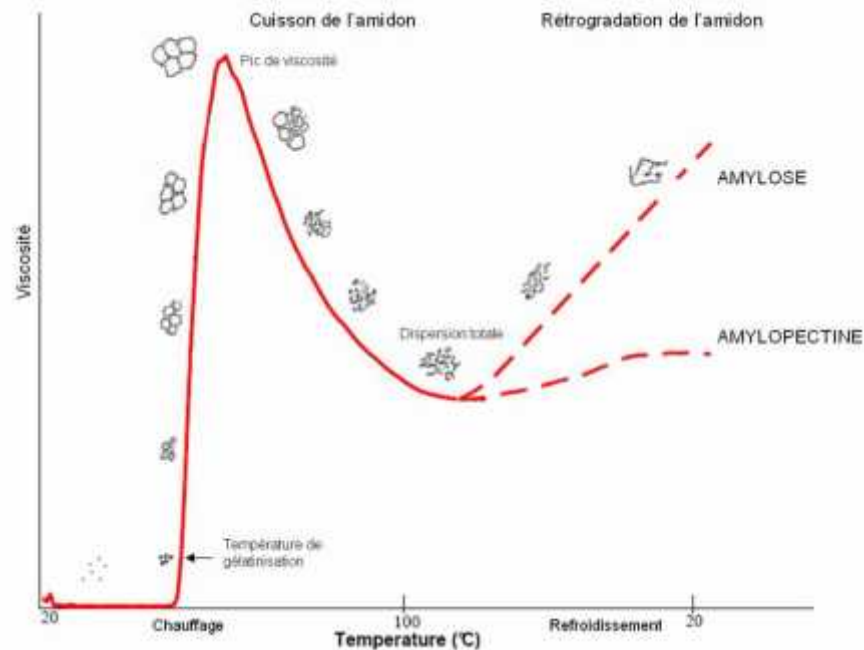


Figure 1.10 : Évolution de la viscosité en fonction de la température.

CHAPITRE 2

NANOTUBES DE CARBONES

2.1. Historique des nanotubes de carbone :

Les NTC ont probablement été synthétisés dès le milieu du XX^{ème} siècle. Néanmoins ils n'ont pas pu être clairement identifiés du fait de leur très petite taille et du manque de microscopes à haute résolution[41]. En 1952 des scientifiques russes publient dans un journal soviétique des images de filaments carbonés creux de diamètre estimé à 50 nm et ont été décrits dans le Journal of Physical Chemistry of Russia comme de longs filaments[41-43], aucune étude sérieuse sur les nanoparticules carbonées n'a été entreprise avant la fin des années 80.

En (1991, Sumio Iijima) [44], travaille sur la synthèse des fullerènes. A l'issue d'une expérience par arc électrique dans laquelle il a changé l'alimentation en courant alternatif par du courant continu, Iijima observe au microscope électronique dans la suie carbone de longs filaments tubulaires. Il constate qu'ils sont constitués de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes, et imbriqués de façon coaxiale les uns dans les autres à l'image des poupées russes. Il les appelle nanotubes (multiparois MWNTs), en référence à leur diamètre de quelques nanomètres. En (1993, Iijima et Ichihashi) [45], et (Bethune et al) [46]. Rapportent simultanément la première fabrication de nanotubes ne possédant qu'une seule paroi de carbone : les nanotubes monoparois (SWNTs). Bien que certains travaux antérieurs, comme ceux de (Oberlin A. et Endo M. en 1976) [47, 48], montrent déjà la présence de ces particules tubulaires par microscopie électronique à transmission, ce n'est que depuis les observations d'Iijima en (1991) [44] et le développement des techniques de microscopie électroniques que la recherche sur les nanotubes de carbone n'a cessé de prendre de l'ampleur. Les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone sont désormais dans l'ensemble bien établies, et leur permettent d'être potentiellement utiles dans de nombreuses applications que ce soit en physique, en chimie ou encore en biologie.

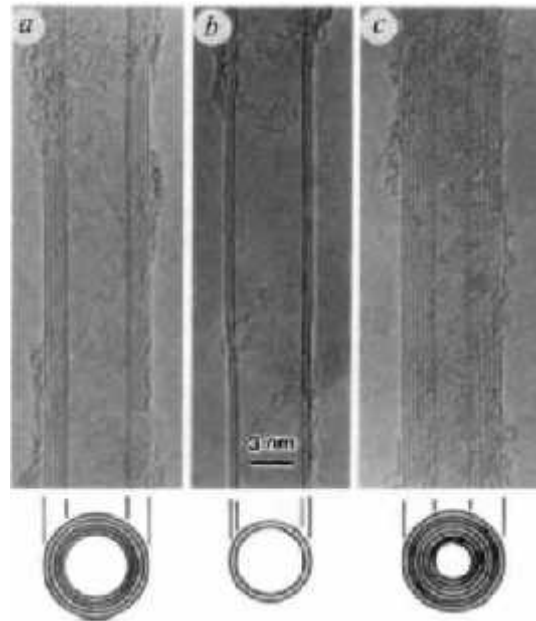


Figure.2.1 : Clichés TEM a : nanotube de carbone de diamètre 6,7 nm comportant 5 feuillets de graphène, b : nanotube double parois de diamètre 5,5 nm, c : nanotube de carbone de diamètre comportant 7 feuillets et dont le diamètre interne est le plus petit (2,2 nm)[44].

2.2. Structure :

Le graphite est constitué d'une multitude de feuillets de graphène superposés les uns aux autres. Les feuillets de graphène sont composés d'atomes de carbone en hybridation sp^2 et organisés sous forme hexagonale comme le montre la (figure.2.3.a).

Un nanotube de carbone peut être décrit comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, de telle sorte qu'il génère une forme cylindrique et tubulaire (figure.2.2.a). Chaque extrémité du tube peut être fermée par un couvercle contenant 6 pentagones, de sorte que les couvercles forment un fullerène s'ils sont regroupés (figure.2.2.b) [49].



Figure.2.2 : Représentations (a) d'un NTC monoparoi fermé par deux demi-fullerènes ; (b) du fullerène C60.

La structure finale du nanotube de carbone dépend de la direction selon laquelle on enroule les feuillets de graphène. L'hélicité des nanotubes va donc différer, conduisant ainsi à différentes structures atomiques des nanotubes de carbone : zig-zag, *armchair* ou chiral (figure.2.3.b)[50].

L'enroulement du feuillet de graphène peut être représenté par un vecteur auquel correspondent deux indices entiers notés n et m (indices de Hamada) (Hamada *et al*, 1992) [51]. Ce vecteur est appelé vecteur chiral C_h qui peut être décrit par les deux vecteurs unitaires du réseau hexagonal a_1 et a_2 (formant entre eux un angle de 60°) :

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2, [50] \text{ où } n \text{ et } m \text{ sont des entiers naturels tels que } 0 \leq |m| \leq n.$$

Le feuillet de graphène est transformé en nanotubes en l'enroulant de façon à ce que les points $(0,0)$ et (n,m) se superposent (figure.2.3). L'angle formé par les vecteurs C_h et a_1 est appelé angle chiral, qui détermine l'hélicité du NTC.

Ainsi plusieurs types de nanotubes de carbone peuvent être définis. On distingue tout de même deux cas limites [50, 52, 53]:

- si $m = 0$ alors $\theta = 0$: le nanotube a une structure de type « zig-zag » (Figure.2.3).
- si $m = n$ alors $\theta = 30$: le nanotube a une structure de type « armchair » (Figure.2.3).
- dans tous les autres cas, on dira que le nanotube est « chiral ».

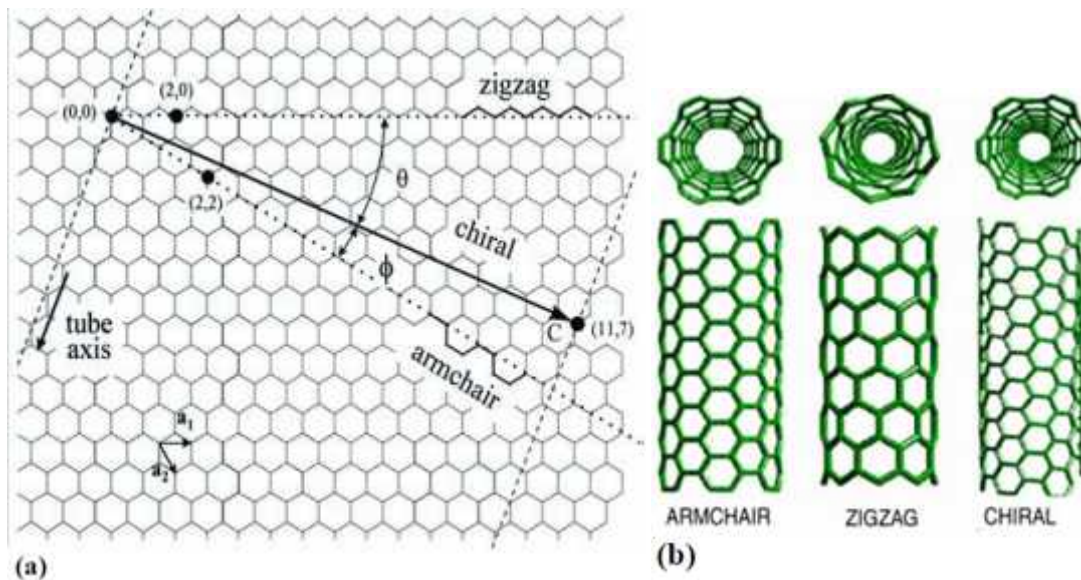


Figure.2.3 : (a) représentation d'un feuillet de graphène. Les vecteurs a_1 et a_2 sont des vecteurs unitaires du réseau bidimensionnel. Les coordonnées des points du réseau permettent de distinguer les différentes configurations. (b) représentation schématique des trois configurations possibles des nanotubes.

Un NTC peut être composé d'une paroi unique, on parle de NTC monoparoi (SWNT pour "single-walled")[54], ou de plusieurs parois concentriques et on parle alors de NTC multiparois (MWNT pour "multi-walled", Figure.2.4.b). Les NTC double parois ou biparois (DWNT pour "double-walled", Figure.2.4.a) sont un cas particulier à la frontière entre les SWNT et les MWNT en général [55].

Le diamètre moyen des NTC varie du nanomètre (NTC monoparoi) à quelques dizaines de nanomètres (NTC multiparois) et la distance entre deux feuillets est de 0,34 nm, soit un peu plus que la distance dans le graphite. ($d_{002} = 0.335$ nm). Et leur longueur de quelques microns à quelques centaines de microns (pouvant atteindre le centimètre dans certains cas), leur conférant ainsi un facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) extrêmement élevé. Ils sont ainsi considérés comme des objets monodimensionnels[55].

Les nanotubes de carbone s'auto-organisent en deux configurations différentes selon les conditions de synthèse. La première structure consiste en l'emboîtement de tubes les uns dans les autres. Il s'agit de nanotubes multi-parois ou *MWNTs* (Multi-walled carbon nanotubes) dont les caractéristiques tels que la répartition des diamètres, le nombre de parois ainsi que la longueur dépend des conditions de synthèse. Ces paramètres sont très hétérogènes au sein d'un même échantillon. En ce qui concerne les nanotubes monoparois ou *SWNTs* (Single-walled carbon nanotubes) constitués d'une seule paroi, les NTC s'assemblent en faisceaux de plusieurs dizaines de tubes, de façon compacte et forment un arrangement périodique de symétrie triangulaire. Contrairement aux *MWNTs*, la répartition des diamètres des tubes dans un faisceau de monoparois est relativement étroite. La distance séparant deux tubes adjacents dans un faisceau de *SWNTs* et celle séparant des parois d'un même tube multiparois sont voisines de la distance entre deux plans de graphène dans le graphite soit 0.34 nm. Cela signifie que malgré la structure tubulaire des NTC, la nature des interactions inter-planaires et intermoléculaire restent très voisines de celles dans le graphite. La fermeture des tubes est réalisée grâce à la présence de certains 'défauts' qui sont des pentagones permettant de transformer le plan en cône[44].

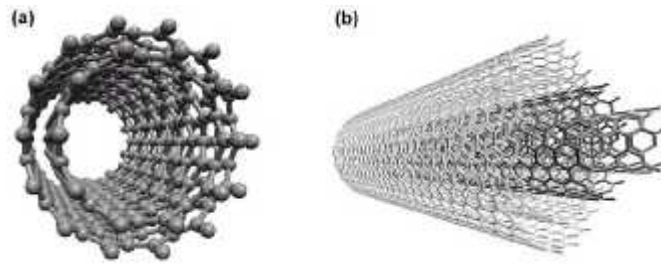


Figure.2.4 : Représentations schématiques d'un nanotube de carbone (a) biparois et (b) multiparois.

2.3. Propriétés :

De la structure des NTC vont dépendre la plupart de leurs propriétés[56]. Les NTC présentent généralement une grande surface spécifique, pouvant atteindre théoriquement 1310 m²/g pour des SWNT fermes et isolés. En pratique, les NTC sont souvent regroupés en faisceaux et contaminés par des sous-produits de synthèse, conduisant à des valeurs de surfaces spécifiques plus modestes. L'augmentation du nombre de parois et à un moindre degré celle du diamètre, conduit aussi à une diminution de la surface spécifique des NTC[57].

En règle générale, les propriétés exceptionnelles des NTC ont tendance à se dégrader lorsque le nombre de parois augmente, pour tendre progressivement vers celles du graphite.

2.3.1. Propriétés mécanique :

Les propriétés mécaniques des NTC sont exceptionnelles grâce à la stabilité élevée de la double liaison C=C au sein du système aromatique du graphène. Ils ont un module de Young de l'ordre du TPa (celui de l'acier est de l'ordre de 0,2 TPa) et leur limite élastique peut atteindre 20 fois celle de l'acier. De plus les NTC présentent une faible densité (6 fois inférieure à celle de l'acier), sont très flexibles et peuvent se déformer réversiblement sans détérioration jusqu'à un angle de 110° dans le cas des SWCNT[58, 59].

2.3.2. Propriétés électrique :

Selon le mode d'enroulement, les nanotubes présentent donc une variété de conformations différentes. Ces dernières ont une forte influence sur les propriétés électriques des nanotubes puisqu'ils peuvent avoir un comportement semi-conducteur ou métallique selon leur diamètre et leur hélicité. Des calculs théoriques montrent ainsi que les nanotubes

de type armchair sont exclusivement métalliques, alors que les nanotubes chiraux ou ceux de type zigzag peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon le mode d'enroulement du feuillet de graphène[60].

Du fait de la faible diffusion des électrons dans le cas des NTC métalliques et de leur grande stabilité à haute température (jusqu'à 250°C sous air et 1500°C sous vide), les NTC peuvent supporter des densités de courant extrêmement élevées (jusqu'à 3 ordres de grandeur plus importantes que celle du cuivre).

2.3.3. Propriétés thermiques :

La conductivité thermique des NTC suivant l'axe du tube semble être la plus élevée parmi tous les matériaux connus à ce jour, et notamment le diamant. Cette propriété intrinsèque remarquable des NTC s'explique du fait de leur rigidité créée par les liaisons sp², et par la structure unidimensionnelle du tube qui limite les phénomènes de diffusion. En raison de leur analogie avec le graphène, les NTC sont stables jusqu'à de très hautes températures (4000 K, point de fusion du graphite). Comme dans le cas des polymères et d'autres structures à faibles dimensions, l'entropie des NTC augmente considérablement avec de faibles apports d'énergie, ce qui entraîne des changements physiques au niveau du matériau jusqu'à des températures de plusieurs centaines de degrés Celsius. Les NTC possèdent une conductibilité thermique longitudinale très élevée et une grande stabilité à haute température[61].

2.4. Voies de synthèse :

La morphologie des NTC (SWNT, MWNT, diamètre,...) va dépendre de la méthode de synthèse employée. Suite à la découverte des NTC, les scientifiques ont rapidement cherché à obtenir des NTC avec des structures spécifiques. Ainsi, de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées. Parmi celles-ci, il existe principalement trois voies de synthèses de NTC : l'arc électrique, l'ablation laser et le dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD, pour "Catalytic Chemical Vapour Deposition").

2.4.1. L'arc électrique :

L'arc électrique est la méthode historique pour la synthèse des NTC. Cette méthode était initialement une voie de synthèse des fullerènes, elle a été modifiée par la suite pour produire

des NTC. La technique consiste en la décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite.

Dans le cas où les électrodes sont en graphite pur, des MWNT sont préparés. Il est possible d'utiliser une anode en graphite contenant un métal, jouant le rôle de catalyseur et d'obtenir ainsi des SWNT. Le catalyseur le plus employé est à base de Ni et Y. Les échantillons de NTC obtenus par cette voie sont contaminés par des nanoparticules métalliques, des fullerènes, des particules de graphite et du carbone amorphe. Ils contiennent généralement au mieux 30% de NTC. Pour éliminer ces contaminants, des purifications poussées sont nécessaires mais elles endommagent les NTC et les rendements obtenus sont finalement relativement faibles[62].

2.4.2. L'ablation laser :

L'ablation laser constitue une autre voie de synthèse de NTC par vaporisation d'une cible de graphite par un faisceau laser. Des MWNT sont synthétisés à partir d'une cible en graphite pur. Des SWNT peuvent être obtenus à partir d'une cible en graphite contenant également des métaux (par exemple : Co/Ni, Co, Ni, Co/Pt, Ni/Pt, Co/Cu). Le rendement et la qualité des échantillons sont meilleurs que dans le cas de l'arc électrique. Cette méthode présente cependant deux inconvénients majeurs : son coût et la difficulté de contrôle des paramètres expérimentaux[63, 64].

2.4.3. Synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD) :

La troisième méthode est la CCVD. Cette technique vise à décomposer un flux gazeux contenant une source de carbone (hydrocarbure ou monoxyde de carbone par exemple) sur des nanoparticules catalytiques, à des températures variant entre 800 et 1200°C. Ces dernières peuvent être obtenues par décomposition d'un précurseur organométallique[6], par réduction d'un précurseur imprègne sur un support ou par réduction sélective d'une solution solide. De nombreux paramètres (température, durée de traitement, composition du flux gazeux, débit des gaz, nature et composition du catalyseur...) peuvent avoir une influence sur la nature des espèces carbonées produites.

La formation de fibres de carbone est connue depuis longtemps. Les NTC ont d'abord été synthétisés par décomposition de l'acétylène. D'autres sources de carbone sont depuis utilisées pour synthétiser des NTC comme le méthane (CH₄), le monoxyde de carbone (CO),

le benzène (C₆H₆) ou l'éthanol (C₂H₅OH). La CCVD se distingue des deux autres techniques (dites à "haute température") par ses nombreux avantages, notamment un meilleur contrôle des conditions opératoires, sa facilité de mise en œuvre, son faible coût et la possibilité de travailler facilement à grande échelle. C'est la technique principale pour la synthèse industrielle de NTC [65, 66].

2.5. Applications [67-69]:

Il est bien clair qu'en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, électriques, thermiques, d'émission de champ, les NTC pourraient être utilisés pour de nombreuses applications.

Les applications des NTC sont de plus en plus nombreuses et diverses. Ils peuvent être utilisés :

- comme vecteurs médicamenteux et thérapeutiques.
- pour le stockage et le transport de l'énergie.
- dans la conception de matériaux composites.
- en nanoélectronique dans la conception de FET (Field Effect Transistor) par exemple, dans le cas de NTC semi-conducteurs, ou encore comme interconnexions pour les NTC métalliques.

2.5.1. Renforcement mécanique :

Les nanotubes de carbone peuvent être introduits dans des matrices d'époxy ; des fibres textiles revêtues d'une matrice époxy renforcée avec 0,3 wt.% NTC présentent une amélioration visible de la résistance comparée à un revêtement d'époxy pur.

2.5.2. Dissipation électrostatique pour les matériaux :

Les nanotubes sont utilisés en faible quantité dans des matrices polymères de nature thermoplastiques, thermodurcissables ou élastomériques. L'incorporation des NTC rend la matrice plus performante et moins sensible à l'électricité statique.

2.5.3. Additifs pour l'énergie :

Les nanotubes de carbone peuvent être incorporés dans les électrodes et les dispositifs photovoltaïques. Les NTC permettent de créer, par exemple, du papier conducteur pour les

dispositifs de stockage d'énergie. La grande élasticité et la forme allongée des NTC permettent leur utilisation en tant que pointe de microscopie AFM.

2.5.4. En médecine :

Les NTC peuvent être utilisés pour la vectorisation des médicaments et pour la reconstitution tissulaire et ceci grâce à des fonctionnalisations qui peuvent rendre les NTC biocompatibles.

2.6. La dispersion des nanotubes de carbone :

Il est nécessaire, pour de nombreuses applications, de disperser les NTC afin d'exploiter leurs propriétés. En effet, ceux-ci s'associent spontanément par interactions de Van der Waals en paquets ou fagots (figure.2.5) dont la taille peut être de plusieurs microns. Afin de dissocier ces fagots il faut modifier le plus souvent la surface des NTC.

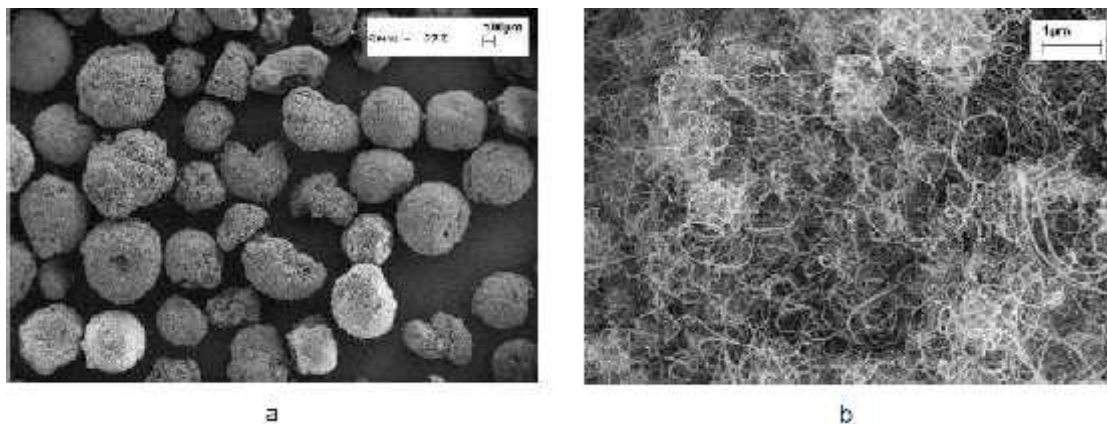


Figure .2.5 : Images MEB de fagots de NTC : (a) image a faible grossissement (b) zoom sur un des fagots.

Il existe deux approches principales pour la modification des surfaces de NTC. La première consiste à greffer chimiquement (via des liaisons covalentes), à la surface des NTC, des groupements fonctionnels qui leur confèrent une plus grande affinité avec le solvant. La deuxième fait intervenir des liaisons non-covalentes entre les NTC et des molécules.

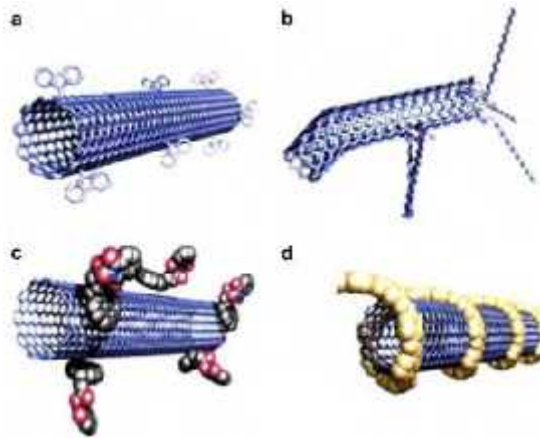


Figure.2.6 : Représentation schématiques des nanotubes de carbone fonctionnalisés en utilisant des méthodes différentes : (a et b) méthodes chimiques de fonctionnalisation, (c et d) méthode physicochimique d'enrobage avec (c) adsorption de tension actif et (d) wrapping du polymère.

2.6.1. Les méthodes physico-chimiques :

La méthode de fonctionnalisation physico-chimique se base sur les interactions non covalentes qui peuvent s'établir entre les NTC et les molécules de fonctionnalisation. Principalement, ces liaisons sont de type Van der Waals et π - π . Cette approche présente l'avantage de ne pas détériorer la structure des NTC et de préserver les propriétés de ces derniers. L'inconvénient de cette méthode est que les liaisons entre les NTC et les molécules peuvent être faibles[2].

Certains auteurs [2, 70, 71] font la différence entre le phénomène du « wrapping » des molécules autour des NTC et le phénomène d'adsorption. Tous les deux font appel aux mêmes formes de liaison. Le « wrapping » peut être utilisé dans le cas des polymères autour des NTC alors que l'adsorption fait référence à des tensio-actifs ou à des molécules de petites tailles qui enrobent les NTC.

Différents types de molécules peuvent venir s'adsorber sur la surface des NTC pour faciliter leur dispersion en solvant ou en solution aqueuse. Ces molécules peuvent être divisées en plusieurs catégories : les tensio-actifs, les homopolymères, les peptides (et les molécules d'ADN) et finalement les copolymères à blocs.

2.6.1.1. Les tensio-actifs :

NTC sont dispersés dans des solutions micellaires aqueuses par les tensioactifs ioniques et non ioniques, tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS), le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS), le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), le Brij, le Tween, Triton X et d'un copolymère de polyéther siloxane (PSPEO). Parmi ces agents tensioactifs, l'agent tensioactif anionique SDS est l'une des premières molécules dont les interactions avec les CNT sont bien étudiées. Smalley et ses collaborateurs[72] ont rapporté la préparation de nanotubes carbone mono parois (SWNT) dispersés individuellement par sonication dans une micelle de SDS. Gao et al [73] ont réalisé des dispersion homogène de nanotubes de carbone multi-parois (MWNTs) en vertu de la composition optimale de 0,5% en poids de MWNTs et 2,0% SDS.

Le tensio-actif majoritairement utilisé pour la dispersion des NTC en solution aqueuse est le SDS. L'état de la dispersion varie avec la concentration en tensioactif. A faible concentration en SDS le système est agrégé, la quantité de SDS n'est pas assez importante pour recouvrir la surface des NTC et empêcher les interactions des NTC entre eux. En augmentant légèrement la quantité de SDS, les NTC sont dispersés d'une façon homogène. Cependant, à plus forte concentration en SDS, apparaissent des interactions de déplétion : les micelles de SDS de plus en plus nombreuses n'ont plus de place pour s'intercaler entre les NTC déjà recouverts de tensio-actif, ce qui favorise les interactions attractives entre les NTC.

2.6.1.2. Les homopolymères :

Des polymères amphiphiles ou polymère soluble sont souvent utilisés pour solubiliser NTC. Le principal avantage de l'utilisation de polymères à la place des petits tensioactifs moléculaires est que les polymères réduire la pénalité entropique de formation des micelles. En outre, certains polymères conjugués ont une énergie d'interaction avec des nanotubes nettement plus élevé que les petites molécules de tensioactifs avec des nanotubes[2].

Une grande variété de polymères a été utilisée pour la dispersion des NTC, en solution aqueuse ou en présence de solvant organique.

Smalley et al [70]. Ont réalisé des dispersions réversibles de NTC dans l'eau en utilisant des polymères linéaires de polyvinyl pyrrolidone (PVP) ou de polystyrène sulfat (PSS). Ils ont démontré que la liaison entre le polymère et les NTC est robuste, qu'elle ne dépend pas

de la présence du polymère en excès dans la solution et que l'enrobage est uniforme tout le long des tubes.

D'autres polymères en solution aqueuse ont également permis une dispersion homogène des NTC, notamment le polyméthacrylate de vinyle (PMMA) et les polysaccharides naturels, plus précisément la gomme arabique[2].

2.6.1.3. Les peptides et les molécules d'ADN :

Les nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des molécules biologiques présentent un grand potentiel d'applications en biotechnologie.

2.6.1.4. Les copolymères à blocs :

Les copolymères à blocs sont parmi les stabilisants stériques les plus efficaces. Ils sont composés de deux entités chimiquement distinctes et souvent incompatibles entre elles (désigné par A-B et A-B-A pour les di-blocs et tri-blocs, respectivement) qui sont liés de manière covalente[74].

Les copolymères à blocs sont de plus en plus utilisés afin d'enrober les NTC et de les stabiliser en solution. Un scénario typique pour la stabilisation stérique via des copolymères à blocs repose sur la double action du polymère : alors que l'un des blocs (B) de la chaîne s'adsorbe à la surface des NTC, l'autre bloc (A) s'étend et repousse les autres NTC décorés de polymère. Il est bien connu dans le domaine de la science des colloïdes que le paramètre déterminant de la capacité de dispersion de copolymères à blocs repose sur la sélectivité des solvants : un solvant sélectif qui agit comme un "bon solvant" pour l'un des blocs (par exemple le bloc A) dissout le polymère facilement et augmente les dimensions spatiales de la chaîne polymère, tout en agissant comme un "mauvais solvant" pour l'autre bloc (B) qui s'adsorbe sur la surface des NTC.

Sachant que les NTC sont hydrophobes, les copolymères à blocs amphiphiles, en solution aqueuse, constituent un des systèmes les plus intéressants.

CHAPITRE 3

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

3.1. L'objectif de l'étude :

L'objectif de ce travail est la fonctionnalisation chimique de l'amidon de maïs dans le but d'introduire des groupements hydrophobes à la surface du biopolymère et lui conférer des propriétés amphiphiles. Le nouveau matériau ainsi modifié sera utilisé après caractérisation pour la dispersion des nanotubes de carbone à double paroi dans l'eau et la mise en évidence de leur maintien en suspension pour des applications spécifiques.

3.2. Matières premières :

3.2.1. L'amidon :

3.2.1.1. Amidon natif :

L'amidon utilisé au cours de cette étude est issu du maïs. La figure 3.1 illustre la morphologie des grains de cet amidon observés par microscopie optique.

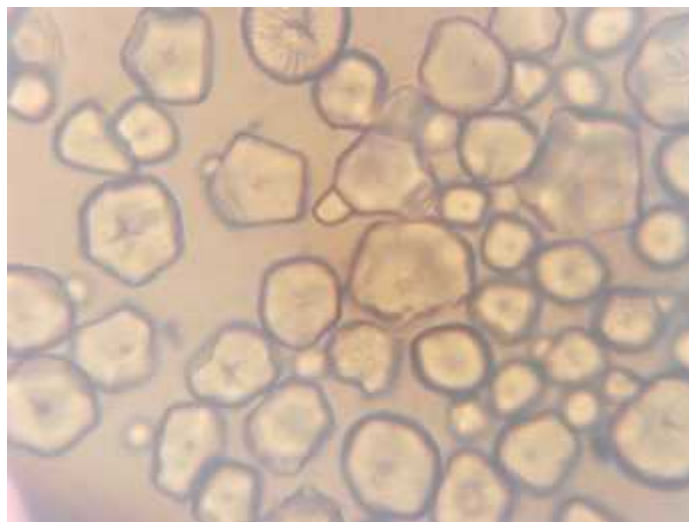


Figure .3.1 : Observation au microscope optique de grains d'amidon de maïs.

3.2.1.2. Amidon soluble

L'amidon soluble utilisé pour cette étude est de marque panreac. Et de poids moléculaire $P.m = (162,14)_n$.

3.2.2. Nanotubes de carbones doubles parois du CIRIMAT :

Des nanotubes de carbone biparois fournis par le CIRIMAT, Université Paul Sabatier de Toulouse ont par utilisés. Is ont été produits par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (Catalytical Chemical Vapour Depostion) CCVD. Les propriétés des nanotubes de carbones sont représentée dans le tableau suivant :

Tableau 3.1 : Propriétés des nanotubes de carbones.

Teneur de carbone dans la poudre	12% à 14% massique en carbone
Pureté	98% atomique en carbone
Surface spécifique	700 m ² /g
Type de NTC	80% des DWCNTs

L'observation au MET des NTC bruts illustrée par les images de la figure 3.2 montre la structure des NTC sous forme de filaments extrêmement fins et de longueurs indéterminées, les zones noires met en évidence la présence des impuretés (le reste du catalyseur) et la présence du carbone amorphe.

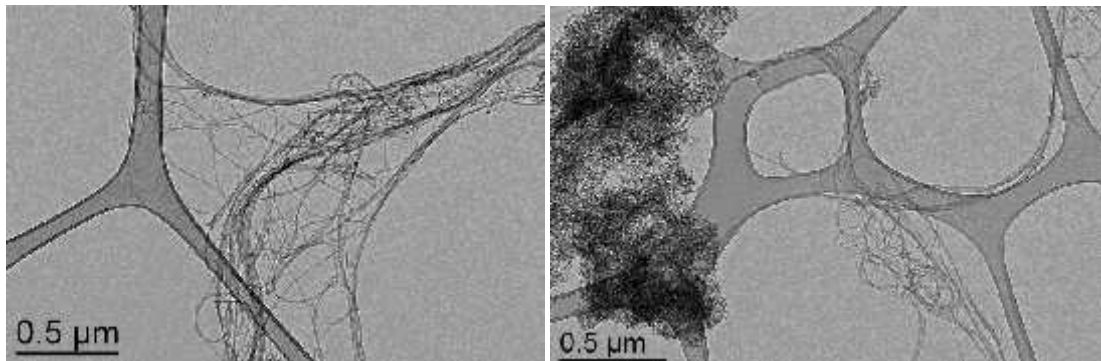


Figure 3.2 : NTC bi parois bruts.

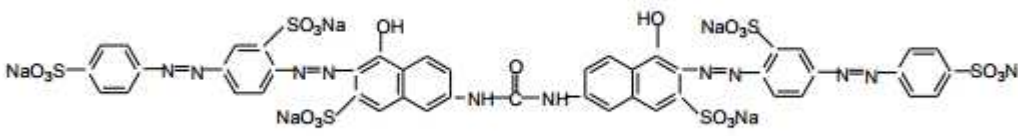
3.2.3. Les produits chimiques :

Les produits chimiques ainsi que les solvants utilisés sont de qualité pour l'analyse et de marque SIGMA-ALDRICH, MERCK ou PROLABO, ils ont été utilisés sans purification préalable.

3.2.4. Effluent synthétique :

Le colorant synthétique employé au cours de cette étude est le Rouge Solophényle. Le colorant a été fourni par l'entreprise des textiles SOTRDAL de BOUFARIK. Le spectre d'absorption UV/ Visible d'une solution aqueuse de Rouge Solophényle à (50 mg/l), présente une bande principale avec un maximum d'absorption situé à 544 nm. Les caractéristiques de Rouge Solophényle sont regroupées dans le tableau (3.2).

Tableau 3.2 : propriétés du colorant rouge de solophényle.

Type de colorant	Rouge solophényle 7 BC
Structure	 $C_{45}H_{26}O_{21}N_{10}S_6Na_6$
Classe chimique	Azoïque (acide)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1373,05
max	544

3.3 Modification de l'amidon :

3.3.1. Éthérisation de l'amidon :

20 g d'amidon (amidon de maïs natif, et amidon soluble) ont été mis en suspension dans solution saturée de Na₂SO₄ aqueux (59 g d'eau + 11,5 g de Na₂SO₄), pour empêcher le gonflement des granules d'amidon au cours de la réaction, et activé par l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium (3,88 ml d'eau + 1,45 g de NaOH) (1 mol, 0,385 mol / mol unité d'anhydroglucose, AGU) pendant 1 h à 60°C. Puis ajoutant 4,7 ml (0,869 mole, 0,33 mole / mole AGU) de chlorure de benzyle (BzCl), le mélange a été agité pendant 6 h et refroidi à température ambiante. La réaction a été interrompue par neutralisation du mélange par addition de HCl 1 N à pH 6. L'amidon a été filtré et lavé avec de l'eau distillée. Et enfin avec 95% d'éthanol. Le résidu d'amidon a ensuite été séché à 60°C [6, 75].

3.3.2. Degré de substitution (DS) et le rendement de la réaction :

La détermination du groupe benzyle substitué a été réalisée suivant la procédure de Weaver et Otey avec de légères modifications. Amidon modifié (0,05 g) a été hydrolysé en faisant bouillir dans 10 ml de HCl (1 N) sous agitation pendant 2 h. La solution est diluée avec de l'eau à 25 ml et l'absorbance UV à 257nm (max de l'alcool benzylique) a été mesurée avec un spectrophotomètre. L'alcool benzylique a été utilisé comme composé de référence et le pourcentage massique du groupe benzyle substitué a été calculé à partir de la quantité d'alcool benzylique formé par hydrolyse. Le rendement de la réaction a été calculé comme le rapport molaire de pourcentage des groupes benzyle substitués sur le chlorure de benzyle initialement ajouté[6].

Les DS pour un pourcentage en poids donné d'un substituant peuvent être facilement calculés[76]:

$$DS = \frac{162 \times W}{100 \times M - ((M - 1) \times W)}$$

Où

W = % pourcentage massique du substituant calculé à partir du courbe d'étalonnage de l'alcool benzylique.

M = poids moléculaire du substituant.

3.4. Caractérisations :

Afin de s'assurer que la réaction de modification a bien eu lieu, différentes méthodes d'analyse spectroscopiques ont été utilisées.

3.4.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier :

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformé de Fourier de marque (IRTF-8900) SHIMADZU, piloté par un microordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats. La plage balayée est de 400 à 4000 cm⁻¹.

La préparation des échantillons consiste à mélanger de 1mg de la substance à analyser (amidon natif, amidon modifié) sec et finement broyé avec 250 mg de KBr pur séché à 105°C. Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

3.4.2. La spectroscopie RMN :

La caractérisation de la structure du dérivé amphiphile de l'amidon a été réalisée par spectroscopie ^1H NMR. Les échantillons ont été dissous dans l'eau deutérée (D_2O). Les spectres RMN de ces échantillons ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker.

3.4.3. Spectrophotométrie UV-Visible :

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

Une dispersion aqueuse d'amidon (1%) a été introduite dans un tube à essai scellé et a été chauffée dans un bain d'eau bouillante pendant 30 min. Après refroidissement à la température ambiante pendant 30 min, la transmittance de lumière a été mesurée à 650 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible [6].

3.4.4. Détermination de la température de gélatinisation :

Cette température est déterminée pour les amidons de maïs (natif, et modifié).

Un mélange d'eau et d'amidon à (10 % m/v) est chauffé modérément avec un contrôle de la température. Le chauffage est arrêté lorsque la solution devient opalescente, la température est prise à l'aide d'un thermomètre.

3.4.5. Viscosité :

Les dispersions d'amidon de maïs (4%) (Natif et modifiée) dans de l'eau ont été chauffées dans un bain d'eau bouillante pendant 30 min. Après refroidissement à la température ambiante pendant 24 h, la viscosité de l'amidon a été déterminée par (AND VibroViscosimeter SV10)[6].

3.4.6. Rétrogradation :

La rétrogradation de l'empois d'amidon a été déterminée par la méthode de Song et al. 25 ml de 1,0% de l'empois d'amidon (natif et modifiée) a été mis dans une fiole graduée. La rétrogradation a été calculée comme étant le volume d'eau libre après stockage à 25 °C pendant 6 h, 1, 2, 3 et 7 jours, respectivement [77, 78].

3.4.7. Affinité d'iode :

Cette procédure consiste à colorer une suspension diluée de l'amidon avec une solution d'iodure de potassium / iode (KI : I₂) et d'analyser la capacité d'absorption de la suspension.

La teneur en amylose a été déterminée par la méthode de WILLIAM et KUZINA (1970)[79] ; qui consiste à ajouter à 20 mg d'amidon 10 ml du KOH (0.5N). Le mélange est agité et transféré dans une fiole de 100 ml et complété jusqu'au trait de jauge. De ce volume sont prélevés 10 ml dans une fiole de 50 ml aux quels sont ajoutés 5 ml de HCl (0.1N) suivie de l'addition de 0.5 ml du réactif d'iode et complété à 50 ml par de l'eau distillée, l'absorbance de la solution a été balayée de 400 à 800 nm pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ max).

3.4.8. Propriétés amphiphiles de l'amidon modifié :

Afin de mettre en évidence les propriétés amphiphiles de l'amidon modifié, quelques méthodes physico-chimiques ont été utilisées ; il s'agit principalement de la CMC.

3.4.8.1. Détermination de la concentration micellaire critique :

Le principe de la méthode :

En milieu aqueux et à faible concentration, les tensioactifs s'adsorbent à l'interface air-eau d'un liquide pour former un film monomoléculaire compact et diminuent l'énergie libre interfaciale. Les molécules s'organisent à la surface de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et que la chaîne hydrophobe soit orientée vers l'extérieur dans l'air. Ce phénomène provoque une diminution de la tension superficielle du liquide proportionnellement à la concentration en tensioactifs selon la loi de Gibbs.

Au-delà d'une concentration précise appelée concentration micellaire critique (CMC), la surface du liquide devient saturée en molécules de tensioactif et la tension superficielle du liquide reste constante. L'addition supplémentaire de tensioactifs provoque un autoassemblage spontané des monomères en agrégats.

La micellisation correspond à une variation plus ou moins brutale des propriétés physicochimiques de la solution de tensioactif (pression osmotique, turbidité, self diffusion, conductivité pour les tensioactifs chargés, ect...). Cette variation se traduit par une cassure sur les courbes expérimentales de l'évolution d'une propriété physicochimique en fonction de la concentration en tensioactif.

Tensiométrie :

Le calcul de la CMC d'une solution amphiphile par tensiomètre se réalise en se basant sur la propriété de la molécule tensioactive à pouvoir abaisser la tension de surface de l'eau depuis des concentrations inférieures à la CMC jusqu'à la CMC. Au-delà, la tension de surface n'est presque plus affectée par l'augmentation de concentration en tensioactif. Ce phénomène se traduit sur la courbe $\sigma = f(\text{Log } C)$ par une cassure à la CMC.

Procédé expérimental :

Une dispersion aqueuse d'amidon modifié de concentration connue a été chauffée dans un bain d'eau bouillante pendant 30 min. Après refroidissement à la température ambiante, de cette solution mère, on prépare plusieurs solutions filles de concentrations différentes. Ces solutions sont analysées par un tensiomètre afin de quantifier la tension de surface des solutions tensioactives (eau/surfactant) de différentes concentrations.

3.4.9. Observation microscopique par microscope optique :

La microscopie optique a été utilisée pour caractériser les amidons natifs et modifié à l'égard de l'apparence, la forme et la taille des granules (Schoch et Maywald, 1956)[80].

Par examen au microscope optique, 0.5% d'amidon en suspension dans de l'eau distillée a été préparée juste avant la mesure [81].

Les amidons de maïs (natif et modifiée) ont été colorés 15 min à 25 ° C par mise en suspension 10,0 mg d'amidon dans 1,0 ml de solution d'iode et d'iodure de potassium (0,313 g d'iode et 7,5 g d'iodure de potassium dans 500 ml de glycerol à 50%)[82, 83].

Un microscope optique (LABOVAL) a été utilisé pour examiner la morphologie et la distribution de taille des granules d'amidon de maïs. Le grossissement est de (400 ×) et de (1000 ×).

3.4.10. Préparation des nanoparticules d'amidons natifs et modifié :

- Méthode 1 :

(8 g) d'amidon de maïs (normale, modifiée) ont été ajoutés dans 150 ml d'eau distillée. Le mélange a été chauffé à 90°C pendant 1 h pour la gélatinisation complète de l'amidon avec une agitation constante, puis 150 ml d'éthanol ont été ajoutés goutte à goutte à la solution d'amidon gélatinisée sous vigoureuse agitation. Quand les suspensions de nanoparticules obtenues ont été refroidies à la température ambiante, encore 150 ml d'éthanol ont été ajoutés goutte à goutte pendant environ 50 min sous vigoureuse agitation. Les suspensions ont été centrifugées à 4500 rpm pendant 20 min, et les nanoparticules d'amidons (NA) ont été lavées avec de l'éthanol pour éliminer l'eau. Après un lavage complet, les NA ont été lyophilisés pour éliminer l'éthanol [84].

- Méthode 2 :

5g d'amidon de maïs (normal et modifié) ont été ajoutés à 100 ml d'H₂O contenant de l'hydroxyde de sodium 1,5 g que l'on utilise comme système solvant. Le mélange a été maintenu pendant 120 minutes à 25°C sous agitation mécanique continue jusqu'à ce que la formation de l'amidon de maïs gélatinisé soit homogène. Ensuite, on a ajouté goutte à goutte à la solution d'amidon gélatinisée sous vigoureuse agitation mécanique 100 ml d'éthanol absolu. La suspension résultant a été centrifugé à 4500 rpm pendant 30 min. Le surnageant a été éliminé et les nanoparticules d'amidon obtenue à partir du procédé de centrifugation ont été en outre purifié par deux fois en utilisant 80/20 d'éthanol / eau et finalement on le lave avec de l'éthanol absolu pour enlever l'eau [85].

La distribution de taille des nanoparticules a été déterminée en utilisant l'analyse granulométrique par DLS (Horiba Nanoparticle Analyser (SZ- 100)).

3.5. Mise en suspensions des nanotubes de carbone bi parois :

L'objectif principal de la modification de l'amidon et de lui conférer des propriétés amphiphiles qui lui permettent de maintenir en suspension les nanotubes de carbone insolubles dans l'eau et sédimentent très rapidement. Le maintien en suspension des NTC est une condition primordiale pour certaines applications et en particulier les études d'écotoxicité.

3.5.1. Par amidon soluble :

Afin de préparer des suspensions stables de nanotubes de carbone bi parois dans l'eau déionisée. Une sonde à ultrasons (modèle vibra cell 75042, 20 kHz, 500 W) a été employée. L'appareil a été utilisé à 30% d'amplitude, pendant 30 min (5 secondes ON et 5 secondes OFF).

Cette étude préalable à différentes concentrations du bio polymère a pour but de définir un mode de préparation des suspensions et d'évaluer les concentrations en bio polymère nécessaires au maintien en suspension des NTC.

Des suspensions contenant 50 mg/L de NTC ont été préparées. Plusieurs concentrations de bio polymères ont été étudiées 25,50, 500 et 1000 mg/L.

On mélange un volume connu de solution NTC à une concentration de 50 mg/l avec plusieurs concentrations de bio polymère 25, 50, 500 et 1000 mg/L. Pour cette première étude, seule une observation visuelle de la stabilité des suspensions a été effectuée. On obtient des suspensions stables à une concentration de 500 mg/l.

3.5.1.1. Caractérisations :

Afin de mettre en évidence la stabilité des suspensions de NTC, nous avons utilisé des méthodes physico-chimiques ; il s'agit des mesures du potentiel Zêta et des viscosités.

1. Mesure de potentiel Zêta :

Le potentiel zêta mesure l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules. Il donne une description détaillée du mécanisme de la dispersion et constitue un élément essentiel dans le contrôle de la dispersion électrostatique.

Les mesures de potentiel zêta sont réalisées sur des volumes de l'ordre de 10ml de suspension. Les suspensions ne doivent pas être trop concentrées (focalisation impossible du faisceau Laser) ni trop diluées (absence de signal) et la durée de mesure est de l'ordre de 5 minutes.

En général, les suspensions avec un potentiel de zêta au-dessus de 30 mv (valeur absolue) sont physiquement stables. Les suspensions avec un potentiel au-dessus de 60mV

montrent une excellente stabilité. Les suspensions au-dessous de 20 mV sont de stabilité limitée, au-dessous de 5mV les suspensions subissent une agrégation prononcée.

L'influence du pH sur la stabilité de la suspension (50 mg/l NTC + 50mg /l d'amidon modifié) a été étudiée.

2. Mesure de viscosité

La viscosité de la suspension a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre anton paar physica mcr301. Les mesures ont été effectuées à température ambiante.

3.5.2. Par amidon soluble modifié :

Pour cette partie on utilise l'amidon soluble modifié (AM) ($DS_{BZ}=0.042$). Pour la mise en suspension des nanotubes de carbone. On utilise différentes concentrations (50mg /l NTC/ 70 mg/l AM) ; (100mg /l NTC/ 100 mg/l AM) ; (50mg /l NTC/ 50 mg/l AM). Afin de préparer ces suspensions une sonde à ultrasons a été employée. Cette sonde permet de mieux disperser les NTC. L'appareil a été utilisé à 30% d'amplitude, pendant 30min (5 secondes ON et 5secondes OFF).

3.6. Autre application de l'amidon modifié :

Dans le cadre des travaux de recherches en cours au niveau de notre laboratoire, un axe s'intéresse à l'utilisation des biopolymères dans l'élimination des polluants. A cet effet et dans le but d'enrichir cette présente étude, l'amidon de maïs modifié a été testé pour l'élimination des colorants par le procédé de coagulation-floculation.

Les essais de coagulation floculation sont réalisés selon le protocole Jar-Test pour le traitement d'une solution aqueuse de Rouge Solophényle (50 mg/l). Le Flocculateur permet de travailler simultanément avec 5 béchers cylindriques de forme haute et équipé des pales en acier inoxydable.

Les conditions de coagulation floculation choisies sont réalisées suivant les étapes suivantes :

- introduction de quantités égales (20 ml) de coagulant $FeCl_3$ de 1g /l dans une série de 5 béchers contenant 500 ml de effluent à traiter,
- une agitation rapide à (150 rpm) pendant 2 minutes pour permettre l'étape de Coagulation (déstabilisation des colloïdes) et d'assurer une dispersion de coagulant.

- introduction de quantités croissantes de flocculant (Amidon modifié) après 2min de coagulation avec une agitation rapide à (150 rpm) pendant 1min,
- une agitation lente à (40 rpm) pendant 20 minutes pour permettre l'étape de Flocculation et favoriser le grossissement des floccs,
- une décantation sans agitation pendant 30 minutes pour séparer la phase flocculée de la phase liquide.

On mesure l'absorbance de la solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible :

$$\text{Le taux de décoloration (R\%)} = \frac{\text{Abs}_i - \text{Abs}_f}{\text{Abs}_i}$$

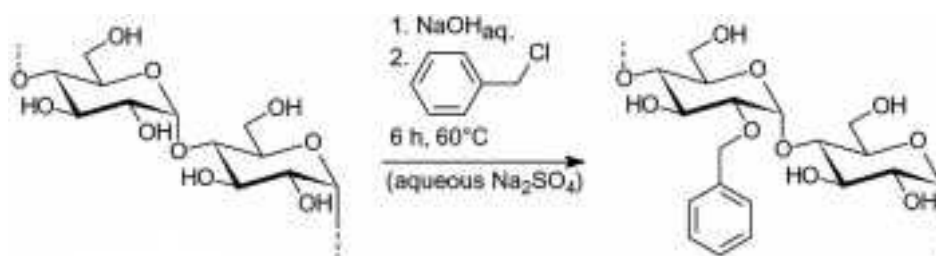
CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre seront présentés les différents résultats auxquels cette présente étude a abouti avec leurs interprétations.

4.1. Réaction de modification de l'amidon :

La figure ci-après illustre Le schéma réactionnel de la conversion de l'amidon avec le chlorure de benzyle ; il s'agit d'une réaction d'éthérfication.



La caractérisation structurale de l'amidon nous permettra de mettre en évidence les nouvelles fonctions qui apparaissent.

4.2. Caractérisation de l'amidon :

4.2.1. Détermination de degré de substitution (DS) de l'amidon modifié et le rendement de la réaction :

a) Le pourcentage de la teneur en groupement benzyle (W) est déterminé à l'aide de la méthode de Weaver et Otey comme indiqué dans le chapitre 3, à partir de la courbe d'étalonnage de l'alcool benzylique[6]. Ce pourcentage permet de déterminer le degré de substitution en groupement benzyle de l'amidon en utilisant la formule présentée dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus sont :

Tableau 4.1 : degré de substitution des amidons modifiés.

	W = $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ %	DS _{BZ}
l'amidon soluble modifié	8.28	0.16
l'amidon de maïs modifié	7.1	0.136

Les résultats obtenus pour les degrés de substitution ($DS_{BZ} = 0.16, 0.136$) sont inférieurs par rapport aux résultats de Thomas Heinze (2007) qui ont trouvé un degré de substitution en groupement benzyle de l'amidon (0.3) [75].

Par contre, ils sont comparables au résultat de Ki-Yul Cho (1998) qui ont montré un degré de substitution en groupement benzyle de l'amidon égale (0.11) [6].

- a) Le rendement de la réaction (y) a été calculé comme le rapport molaire de pourcentage des groupes benzyle substitués sur le chlorure de benzyle initialement ajouté.

Les résultats obtenus sont :

Tableau 4.2 : rendement de la réaction d'éthérisation des amidons modifiés.

	Y %
Amidon soluble modifié	$y = \frac{0.16}{0.33} \% = 48.48\%$
Amidon de maïs modifié	$y = \frac{0.136}{0.33} \% = 41.21\%$

ces résultats sont comparables au résultat de Ki-Yul Cho (1998) qui ont trouvé un rendement de l'ordre de 40% [6].

4.2.2. Analyse par Infra Rouge à Transformée de Fourier :

Les figures ci-après illustrent les spectres infrarouge de l'amidon soluble avant et après modification.

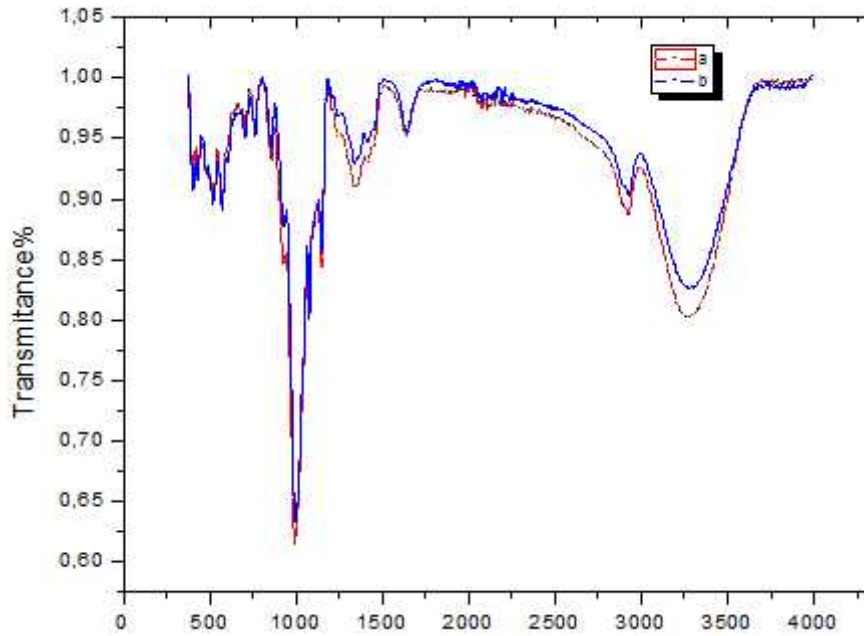


Figure 4.1 : Spectre infrarouge : (a) de l'amidon soluble, (b) de l'amidon soluble modifié ($DS_{BZ}=0.16$).

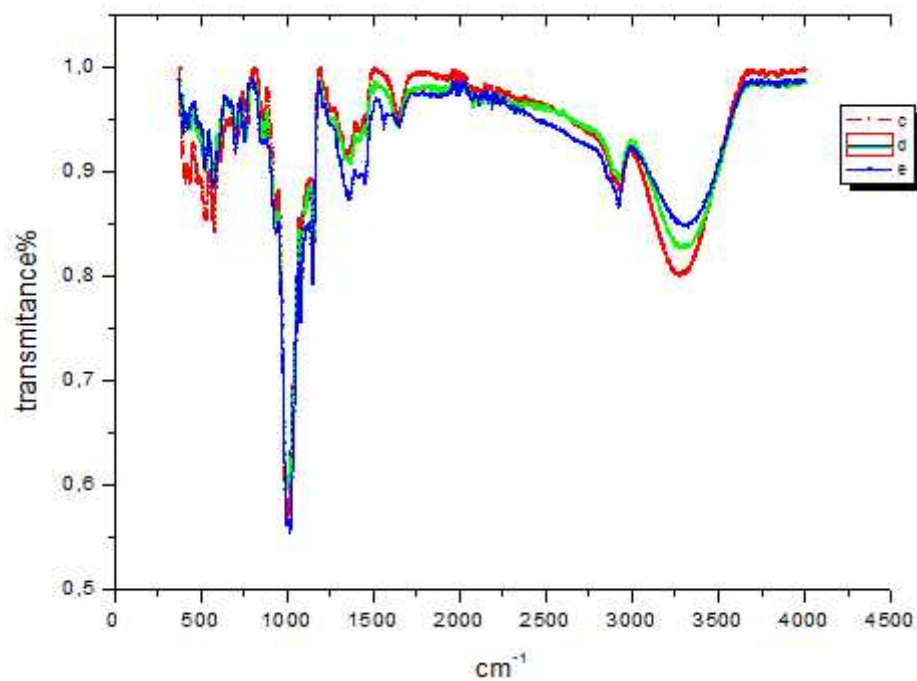


Figure 4.2 : Spectre infrarouge : (c) de l'amidon de maïs, (d) de l'amidon de maïs modifié ($DS_{BZ}=0.136$), (e) des nanoparticules d'amidon modifié.

L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'amidon de maïs et de l'amidon soluble permet de localiser les groupements fonctionnels constituant ce biopolymère.

Les figures (4.1.a, 4.2.c) illustrent les spectres I-R qui montre les différentes bandes caractéristiques correspondantes à ces groupements fonctionnels :

➤ Groupements OH :

Le spectre montre deux bandes d'absorption situées entre 3000-3700 cm^{-1} et entre 1600-1700 cm^{-1} .

- La bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} et centrée vers 1639.57 cm^{-1} pour l'amidon soluble et 1643.84 pour l'amidon de maïs est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau présente dans l'amidon [86, 87].

- La bande située dans l'intervalle 3000-3700 cm^{-1} , avec un pic intense à 3253.26 cm^{-1} pour l'amidon soluble et 3267.37 cm^{-1} pour l'amidon de maïs, correspondant aux vibrations d'élongation des groupements OH des unités de glucose des chaînes d'amylose et d'amylopectine [87-90].

➤ Les liaisons C-O :

- un pic intense vers 992.58 cm^{-1} et 995.51 cm^{-1} pour l'amidon soluble et l'amidon de maïs respectivement correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du C-O-C, et des épaulements à 1076.22 et 1148.18 cm^{-1} (l'amidon soluble) et à 1076.57 et 1149.14 cm^{-1} (l'amidon de maïs) caractérisant les vibrations d'élongation de la liaison C - O du C-O-H[90, 91].

➤ Les liaisons C-H :

-Un pic à 1416.25 cm^{-1} (amidon soluble) et 1416.43 cm^{-1} (amidon de maïs) correspond aux vibrations de déformation du CH_2 [90, 92].

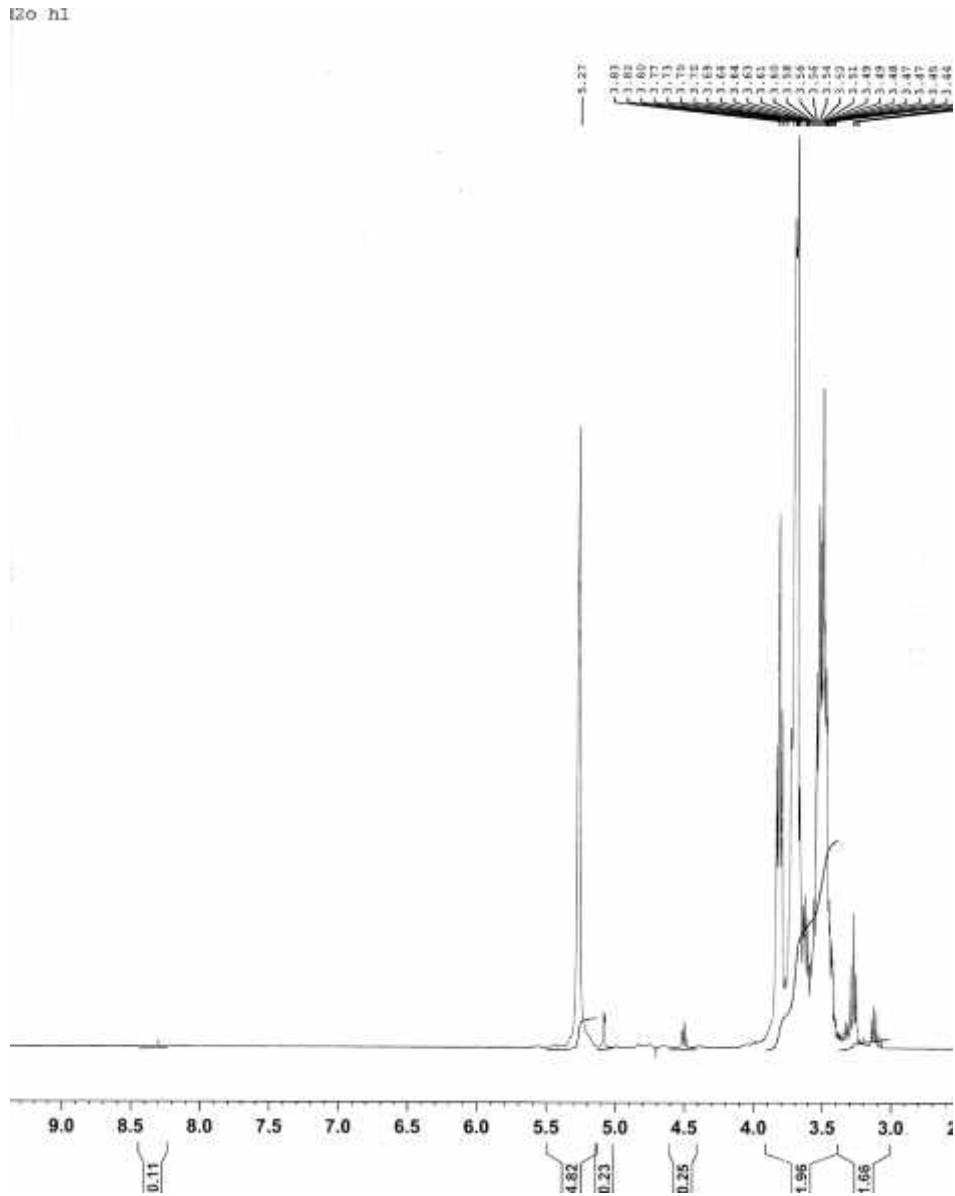
-Un pic à 2927.24 cm^{-1} (amidon soluble) et à 2928.24 cm^{-1} (amidon de maïs) correspond aux vibrations d'élongation du CH_2 [87, 88, 93, 94].

Par comparaison des spectres IR des amidons modifié et non modifié Nous remarquons que le spectre IR de l'amidon modifié ne contient pas de bande caractéristique du groupe benzyle substitué.

4.2.3. Spectroscopie RMN :

Les figures ci-après illustrent les spectres RMN de l'amidon modifié, cette technique pourra renseigner avec précision l'analyse structurale de l'amidon modifié et ainsi mettre en évidence les changements des groupements avant et après modification.

(a)



(b)

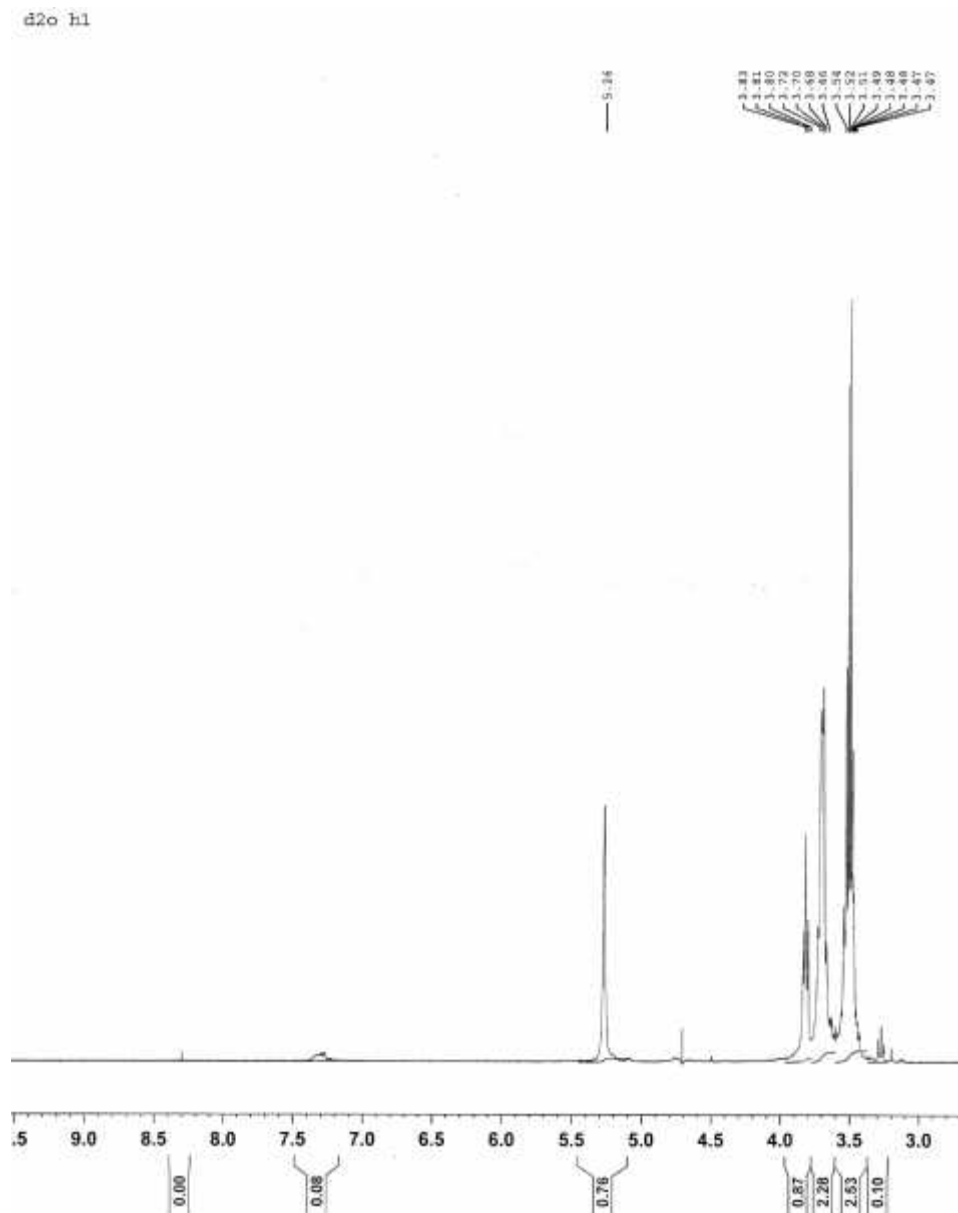


Figure 4.3 : Spectre NMR H1, (a) de l'amidon soluble,
(b) de l'amidon soluble modifié.

D'après ces spectres, il apparaît clairement la substitution de groupement OH par un groupement benzylique sur l'amidon (figure (4.3)) [95].

La figure 4.3. (b) montre que le pic d'absorption à 7,0_7,4 ppm correspondant aux protons H du noyau phényle (5H, -CH-) (noyau aromatique) [84, 95]. Les pics à 3.45, 4.5, 5.0, et 5.4 ppm correspondant aux protons non hydroxyles (-CH-, -CH₂-) des unités glucose sont conformes à ceux que dans l'amidon de maïs natif. Après greffage de groupe benzyle,

les pics de protons non-hydroxyle ont été légèrement déplacés. Et le pic d'absorption du groupe hydroxyle est d'environ (3,3 ppm) [84, 95-97].

Ainsi, le degré de substitution (DS) de l'amidon modifié peut être calculé à partir de l'intensité de la ^1H -RMN. Le rapport molaire entre les groupes benzyle substitués et les unités de glucose de l'amidon modifié a été calculée par l'équation $\text{DS} = (\text{Ia} / 5) / (\text{Ib} / 2)$, où (Ia) était l'intensité des pics correspondant aux protons des noyaux aromatiques à (7-7,4) ppm, et (Ib) est l'intensité des pics correspondant aux protons (-CH-) d'unités de glucose à (5,4-5,5) ppm (2H, -CH-)[95]. Par conséquent, le degré de substitution (DS) est d'environ 0,042.

Par comparaison des deux méthodes de détermination de DS_{BZ} , c'est à dire, la spectroscopie RMN ^1H qui donne ($\text{DS}_{\text{BZ}} = 0,042$) et la spectroscopie UV / Vis après dépolymérisation à l'acide chlorhydrique qui donne ($\text{DS}_{\text{BZ}} = 0,043$), on remarque que les deux méthodes donnent des valeurs de DS_{Bz} comparables.

Et d'après Thomas.H et al[75]. Ils sont comparables à des valeurs inférieures à (0.3). Au de la de 0.3, la spectroscopie UV / Vis donne un DS_{Bz} remarquablement inférieur à celui du RMN $\text{H}1$.

4.2.4. Spectrophotométrie UV-Visible :

La méthode par spectroscopie UV-VIS a été utilisée pour la caractérisation de l'amidon modifié.

Tableau 4.3 : transmittance de l'amidon natif et modifié.

	DS_{BZ}	Transmittance à 650 nm
Amidon soluble	0	10.51
Amidon soluble modifié	0.16	4.56
Amidon de maïs	0	0.193
Amidon de maïs modifié	0.136	0.185

La transmittance de la lumière d'une solution d'amidon après modification a diminué comme mentionné sur le tableau (4. 3). Ce résultat indique que l'introduction du substituant benzyle réduit la solubilité de l'amidon. L'amidon de maïs modifié n'est pas complètement

soluble à l'ébullition pendant 30 minutes, et forme une précipitation partielle. Dans des solutions très diluées, l'amidon modifié à faible DS gélatinise rapidement, mais à une valeur plus élevée DS, il s'est présenté comme granulé ou dégradé en particules submicroniques. Ces particules pourraient former une suspension laiteux [6].

4.2.5. Détermination de la température de gélatinisation :

Le tableau représente la température de gélatinisation pour les différents types d'amidon.

Tableau 4.4 : la température de gélatinisation.

	Amidon de maïs Natif	Amidon de maïs modifié
Température (°C)	70	60

La diminution de la température de gélatinisation de 70 à 60°C indique que les chaînes moléculaires deviennent plus fragiles pour d'amidon modifié qui se dissocient sous l'effet de l'effet stérique des grands substituants benzyliques. En outre les groupes benzyliques hydrophobes ont affaibli les liaisons Hydrogène internes et ont aidé le gonflement de l'amidon à la température relativement basse. Par contre l'amidon naturel présente des chaînes plus rigides [6].

4.2.6. viscosité de la pâte :

Les viscosités de l'amidon avant et après modification ont été déterminées et sont représentées sur le tableau ci-après :

Tableau 4.5 : viscosité de l'amidon de maïs concentration (4%).

	Amidon de maïs Natif	Amidon de maïs modifiée (DS _{BZ} = 0.136)
Viscosité (mPa.s)	107	5.33

La viscosité a subi une très forte diminution pour l'amidon benzylique. Les interactions et l'enchevêtrement intermoléculaires des molécules d'amylose et des granules gonflés

jouent des rôles importants dans la variation de la viscosité pendant la gélatinisation. Les molécules d'amidon ayant des groupes benzyliques ont moins de tendance de s'associer, et le degré d'interactions intermoléculaires serait ainsi moindre. Par conséquent, la viscosité résultante de la pâte d'amidon a diminué par benzylation bien que la température de gélatinisation est basse [6].

4.2.7. Rétrogradation :

La rétrogradation a été utilisée pour décrire les modifications qui se produisent après la gélatinisation de l'amidon : recristallisation de l'amidon gélatinisé lors du refroidissement et le stockage à partir d'un état initialement amorphe à un état plus ordonné ou cristallin, qui est accompagné par le durcissement du gel et la fuite d'eau à partir du gel d'amidon. (Ishiguro et al, 2000)[77, 78].

La rétrogradation de l'empois d'amidon de maïs modifiés diminue de façon significative. En effet, pour l'amidon natif, la quantité d'eau séparée est de 3,5. 8,2. 8,4 (ml) au bout de 6, 24 et 48heures respectivement et reste inchangée à la valeur de 8.4 ml après.

Pour l'amidon modifié, on remarque qu'il y a formation d'un précipité de volume 0.4 ml après 24h, le reste de la dispersion reste opaque (suspension laiteuse) au cours du temps et ne se rétrograde pas, ceci a été mis en évidence par des observations visuelles.

La rétrogradation retardée était probablement due aux groupes benzyliques dans l'amidon modifié, ce qui pourrait empêcher la formation d'une structure ordonnée de la pâte d'amidon [78].

4.2.8. Affinité d'iode :

Les résultats sont notés dans le tableau :

Tableau 4.6 : absorbance du complexe iode amylose.

	Amidon Natif	Amidon modifié (DS _{BZ} =0.16)
max (nm)	591	518
Absorbance	0.135	0.027

L'iode forme un complexe hélicoïdal simple avec l'amylose montrant la couleur bleue. Introduction d'un substituant sur l'amylose peut interférer avec cette formation de complexe. Quand l'amidon benzylé a été préparé avec de l'iode, la longueur d'onde maximale (λ_{max}) et l'absorbance ont été diminuées. Ce résultat implique que la benzylation qui interfère la formation du complexe a eu lieu sur les molécules d'amylose. Ceci suppose que les molécules d'amylose ont existé principalement dans les régions amorphes et ont réagi plus aisément que l'amylopectine [6].

4.2.9. Caractérisation de l'amphiphilie de l'amidon modifié :

L'amidon soluble étant fortement hydrophile, l'introduction des groupements benzyles hydrophobes contribuera au changement du HLB de l'amidon et donc de l'amphiphilie. Notons aussi qu'on a remarqué la formation de mousse dans la solution.

4.2.9.1. Détermination de la concentration micellaire critique :

Pour déterminer la CMC on trace les graphes, la tension superficielle en fonction de la concentration $\chi = f(c)$. La figure ci-après illustre les variations des tensions superficielles en fonction des concentrations des solutions d'amidon modifié.

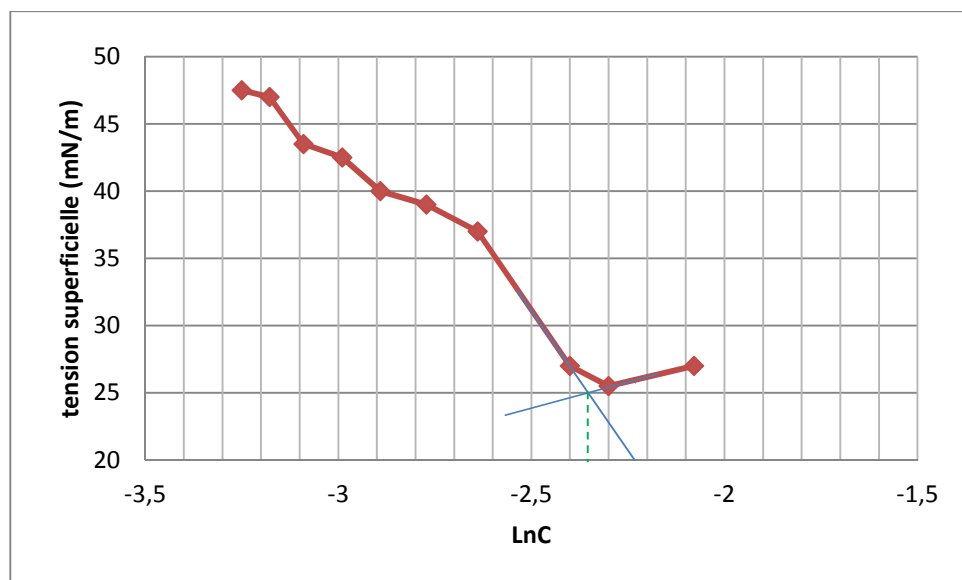


Figure 4.4 : L'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon soluble modifiée (DS_{BZ} = 0.16).

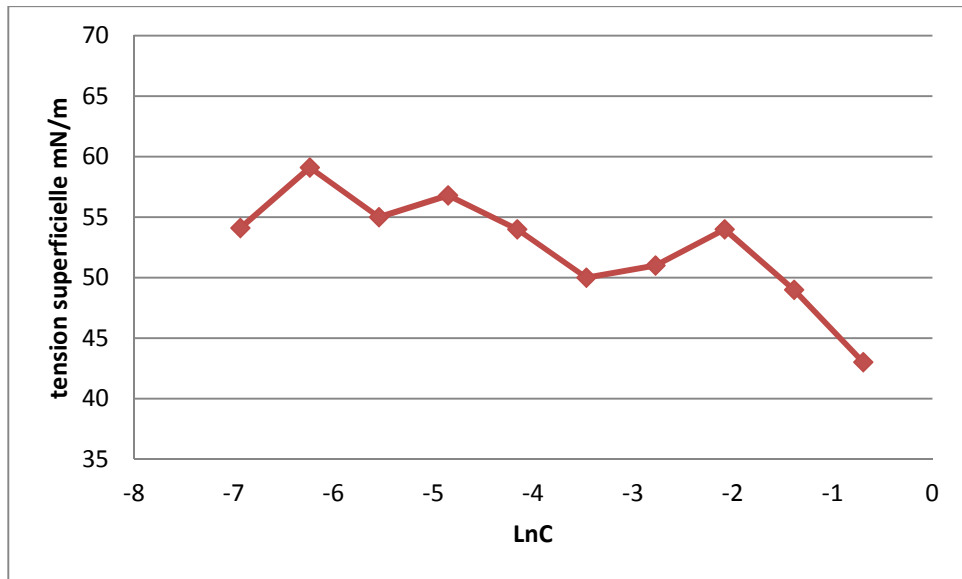


Figure 4.5 : L'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'amidon de maïs modifié ($DS_{BZ}=0.136$).

Les dérivés benzylique de l'amidon provoque une diminution de la tension superficielle de l'eau de 59mN/m jusqu'à 25.5 mN/m pour l'amidon soluble modifié ($DS_{BZ}= 0.16$), et à 43mN/m pour l'amidon de maïs modifié ($DS_{BZ} = 0.136$).

En traçant les courbe de la tension superficielle de l'amidon modifié ; nous avons déduit leur concentration micellaire critique (CMC), elle représente le point de cassure de la courbe.

La valeur de la CMC sera déterminée en considérant l'abscisse du point d'intersection des deux tangentes, Le résultat obtenu est compris entre : 0,095 % donc une CMC = 0,95 g /l pour l'amidon soluble modifié.

La courbe de la tension superficielle de l'amidon de maïs modifié ne donne aucune cassure.

4.2.10. Observation microscopique par microscope optique :

Des observations au microscope optique a permis de visualiser les morphologies des grains, ces dernières sont illustrées sur les figure ci-après :

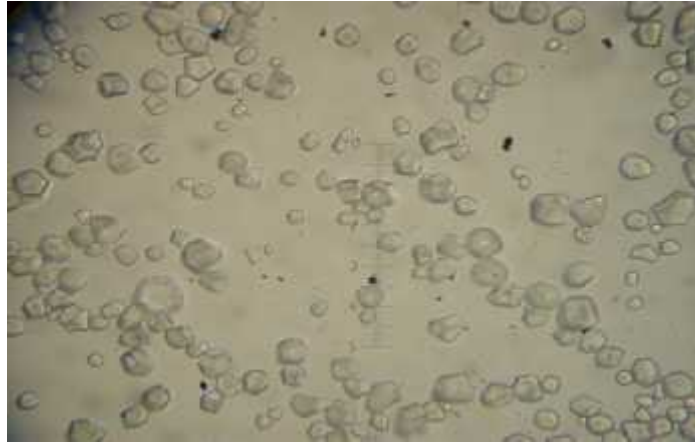


Figure 4.6 : Observation au microscope optique de grains d'amidon de maïs ($\times 400$).

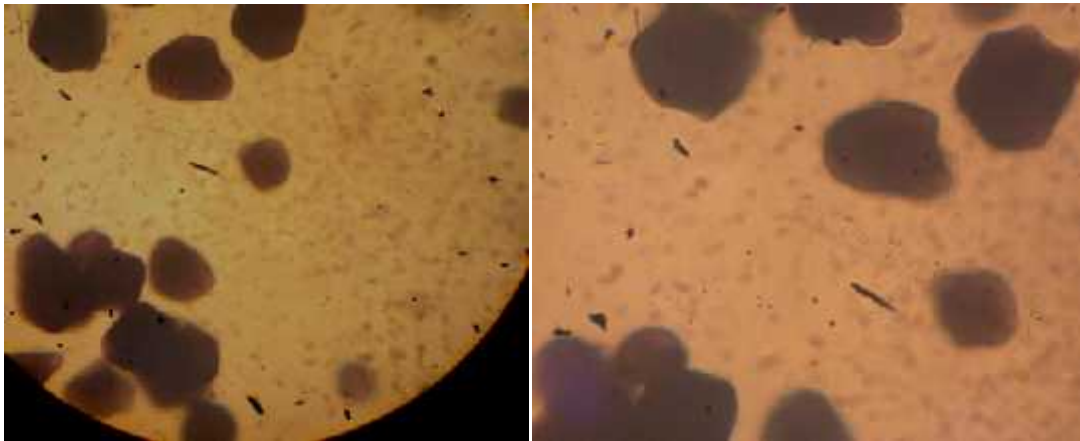


Figure 4.7 : observation au microscope optique de l'amidon de maïs (Coloré par une solution d'iode) ($\times 1000$).

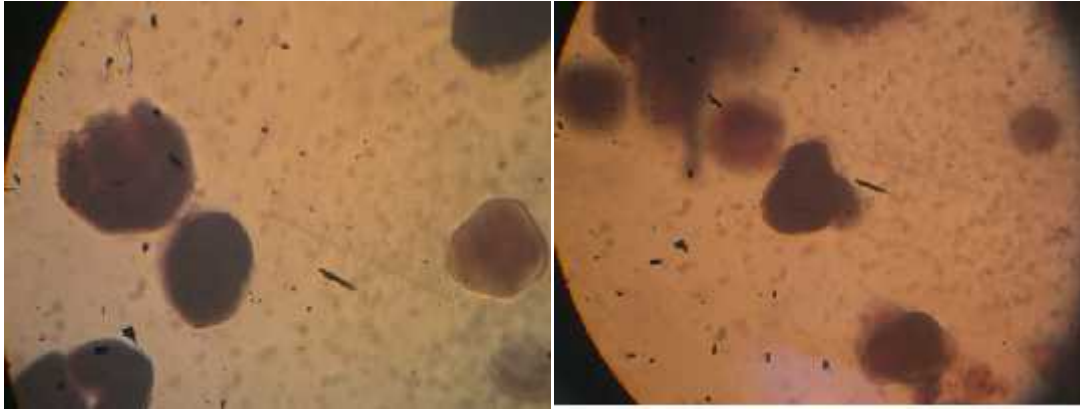


Figure 4.8 : observation au microscope optique de l'amidon de maïs modifié (Coloré par une solution d'iode) ($\times 1000$).

La diversité dans la forme et la taille des grains d'amidon observées par microscopie optique pourrait être un outil utile dans l'identification des différentes espèces d'amidon [80]. Dans la présente étude, L'amidon de maïs présente des granules polyédriques avec une taille de 3,6 à 25 μm [83]. Après greffage des groupes benzyle substitué Il y'a une certaine déstructuration dans la forme des particules.

La couleur de l'amidon de maïs (natif et modifié) coloré par l'iode était de couleur brun clair [82].

En dehors de la forme et de la taille des granules, une autre caractéristique a été considérée dans l'identification des espèces d'amidon et réside dans la position du hile qui est souvent décrit comme étant le noyau autour duquel le granule a augmenté. La série de stries concentriques autour du hile ont également été observées. Le hile a été situé au centre de granulés sous la forme de deux points ou courtes lignes dans l'amidon de maïs figure (4.6) [80].

4.2.11. Préparation des nanoparticules d'amidon natif et modifié :

La modification de l'amidon a semblé aussi réduire les tailles des particules voire même jusqu'à l'atteinte de la taille nanométrique, cette remarque a été justifiée par les mesures de tailles granulométriques par la distribution des tailles moyennant le Zêtasizer qui fonctionne par le principe de la diffusion statique de la lumière. Les différents résultats sont illustrés sur les figures ci-après :

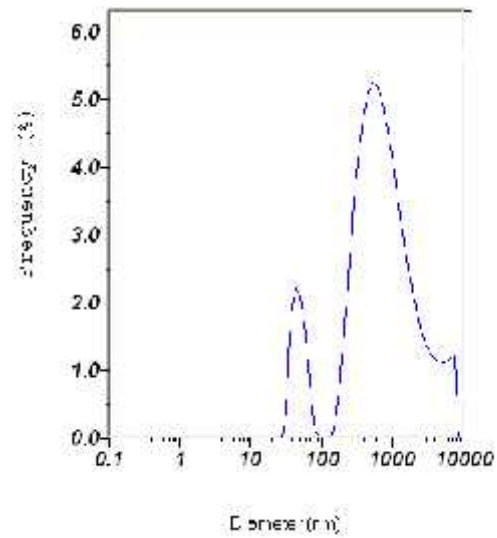


Figure 4.9 : Distribution granulométrique de granulomètre DLS. Condition appliquées : 5 g amidon natif, volume total 150 ml H₂O ; 150 ml éthanol absolue, Température 90 °C.

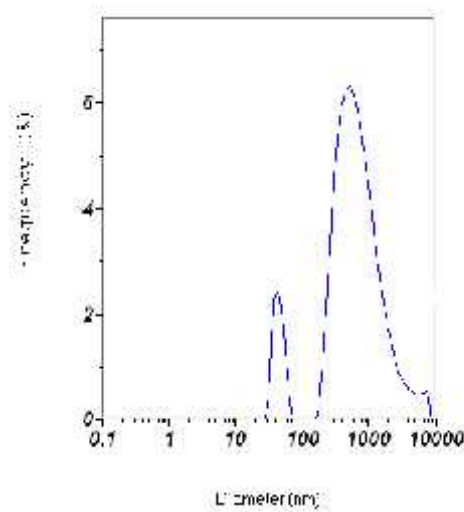


Figure 4.10 : Distribution granulométrique de granulomètre DLS. Condition appliquées : 5 g amidon modifiée, volume total 150 ml H₂O; 150 ml éthanol absolue, Température 90 °C.

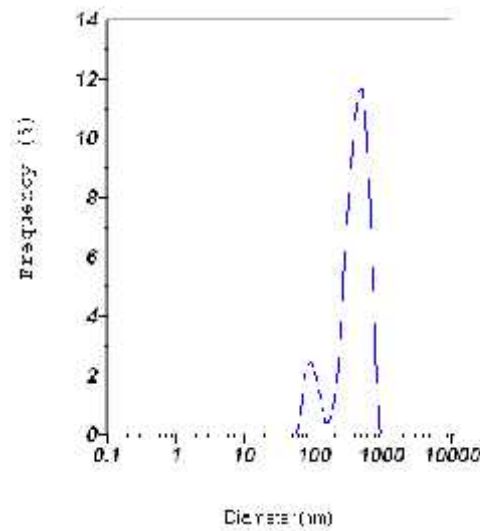


Figure 4.11 : Distribution granulométrique de granulomètre DLS. Condition appliquées : 5 g amidon natif, 1.5 g NaOH, volume total 100 ml H₂O; 100 ml éthanol absolue, Température 25 °C.

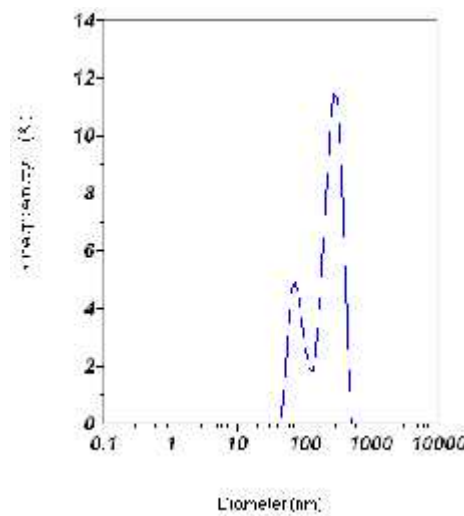


Figure 4.12 : Distribution granulométrique de granulomètre DLS. Condition appliquées : 5 g amidon modifiée, 1.5 g NaOH, volume total 100 ml H₂O; 100 ml éthanol absolue, Température 25 °C.

Les granules d'amidon natif (NS) sont polygonale, environ 3,6 à 25 μm quand évaluée à l'aide de microscope optique.

Dans la procédure de préparation des nanoparticules d'amidon (méthode 1), l'amidon de maïs granulaire est gélatinisé dans l'eau et forme une pâte d'amidon. La préparation par addition goutte à goutte de l'éthanol a donné lieu à des nanoparticules (Figure (4.9_4.10))[84].

Après avoir ajouté à l'amidon la solution d'hydroxyde de sodium, les interactions entre les molécules d'amidon, y compris la liaison hydrogène à l'état gonflé a été rompue par une forte agitation mécanique (La présence de NaOH permet de rompre la liaison hydrogène intramoléculaire et intermoléculaire des molécules d'amidon). De cette façon, les petites particules ont été divisées à la température ambiante sans élever la température. La structure granulaire de l'amidon de maïs est complètement perturbée lors de la dissolution dans le NaOH pour former une solution d'amidon [85, 98].

Nanoparticules d'amidon (figure (4.11_4.12)).ont ensuite été précipitées par addition contrôlée de l'éthanol absolu. La plupart des particules obtenues par les deux procédures possédaient une taille dans la gamme de 50 à 550 nm.

4.3. Mise on suspensions de nanotubes de carbone bis parois :

4.3.1. Par amidon soluble :

Pour cette première étude, seule une observation visuelle de la stabilité des suspensions a été effectuée. L'image montre clairement que pour la concentration d'amidon 1g/l, les NTC sédimentent très vite. La solution surnageant est transparente et claire. On obtient des suspensions stables à une concentration de 500 mg/l.



Figure 4.13 : dispersion des nanotubes de carbones par amidon soluble.

Pour la suite de l'étude on fixe la concentration du nanotube de carbone à 50 mg/l et la concentration du bio polymère à 500 mg/l. Les figures suivantes montrent la stabilité des suspensions au cours du temps.

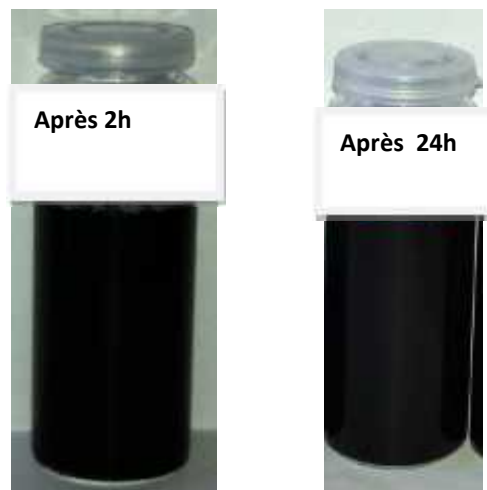


Figure 4.14 : dispersion des nanotubes de carbones par amidon soluble après 2 et 24 heures.

Les figures ci-dessus illustrent bien les suspensions stables pour une durée de 24H, durée suffisante pour les études d'écotoxicité visées dans le projet de recherches.

1. Mesure du potentiel Zêta :

La distribution du potentiel zêta du système 500 mg/l de l'amidon soluble /50g/l de NTC est représentée sur les figures (4.15, 4.16), les valeurs du potentiel zêta après 24 h (-29.4mv) et après 72 h (-28.5mv) nous indique la bonne stabilité des suspensions.

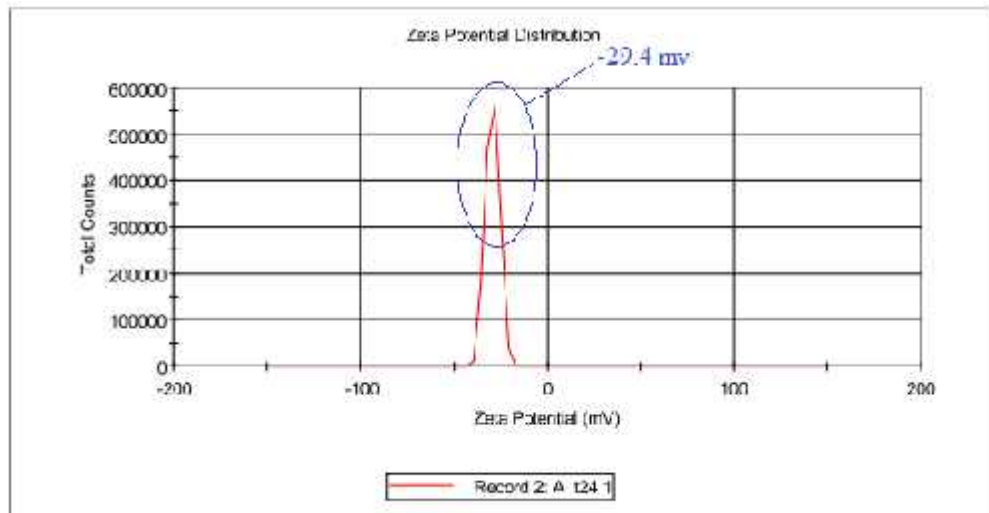


Figure 4.15 : Valeur du potentiel zêta après 24 Heures.

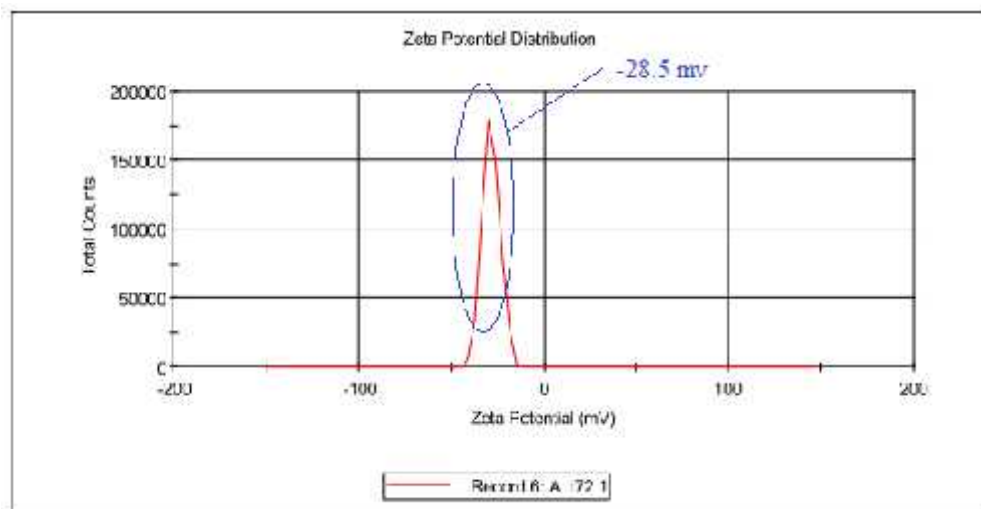


Figure 4.16 : Valeur du potentiel zêta après 72 Heures.

2. Mesure du potentiel Zêta des suspensions au cours du temps :

Les graphes suivant représentent le potentiel zêta (valeur absolu) en fonction du temps (figure 4.17). La suspension reste stable au cours du temps.

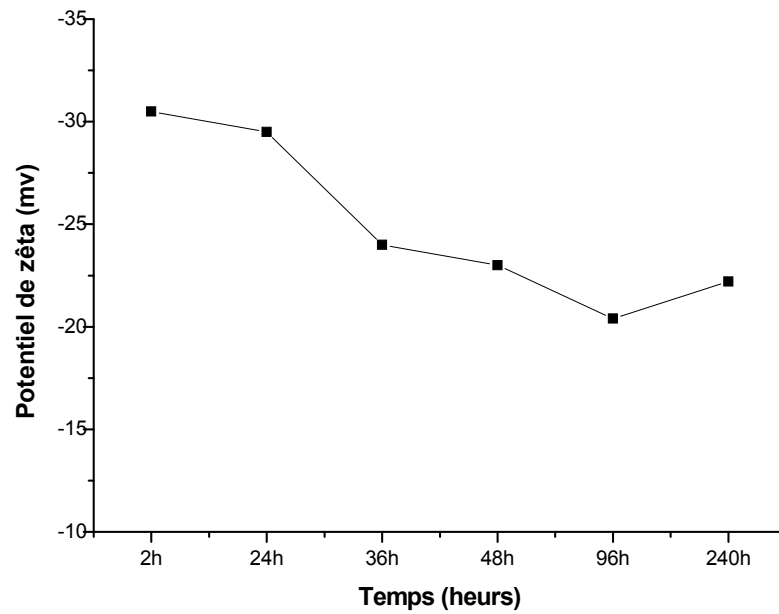


Figure 4.17 : Mesure du potentiel zêta de suspension NTC amidon en fonction du temps.

3. Mesure du potentiel zêta des suspensions en fonction du pH :

Les graphes suivants représentent le potentiel zêta (valeurs absolues) en fonction du pH (figure 4.18).

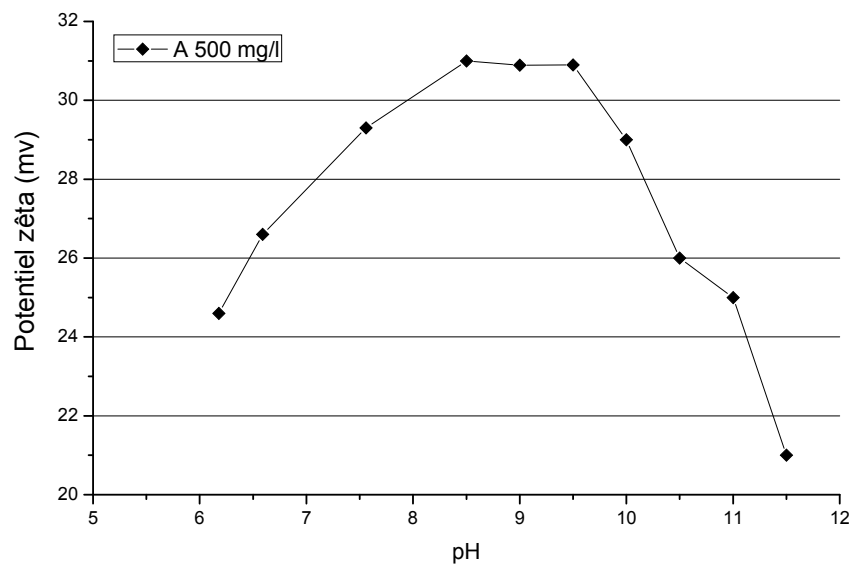


Figure 4.18 : Mesure du potentiel zêta de la suspension de NTC amidon en fonction du pH.

4. Mesure de viscosité :

La viscosité des suspensions a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre Anton Paar Physica mcr301. Les mesures ont été effectuées à température ambiante. Les résultats sont représentés sur la figure (4.19).

On remarque que les suspensions ont un comportement rhéofluidifiant. La viscosité des suspensions est supérieure à la viscosité d'eau (10^{-3} Pa .s à température ambiante), ce qui peut altérer les propriétés rhéologiques des suspensions et donc les applications visées à travers les études d'écotoxicité.

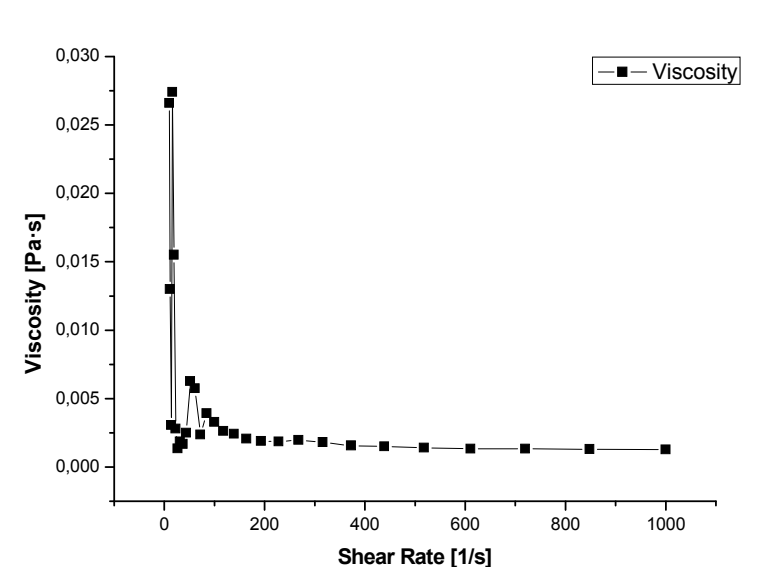


Figure 4.19 : viscosité en fonction du taux de cisaillement.

4.3.2. Par amidon soluble modifié :

L'image ci-après montre clairement que les suspensions ne sont pas stables et sédimentent assez rapidement figure (4.20).



(50mg(NTC)/
70mg (A.M)) (100mg(NTC)/
100mg (A.M)) (50mg(NTC) /
50mg (A.M))

Figure 4.20 : dispersion des nanotubes de carbone bi parois par l'amidon modifié pour différentes concentration.

1. Mesure du potentiel zêta :

La figure ci-après représente la variation du potentiel Zêta en fonction du pH du système (50 mg/l NTC + 50mg /l amidon modifié). On remarque que la valeur du potentiel zêta est entre -20 et -30 mV pour les pH entre 3 et 7, ce qui justifie bien nos constatations.

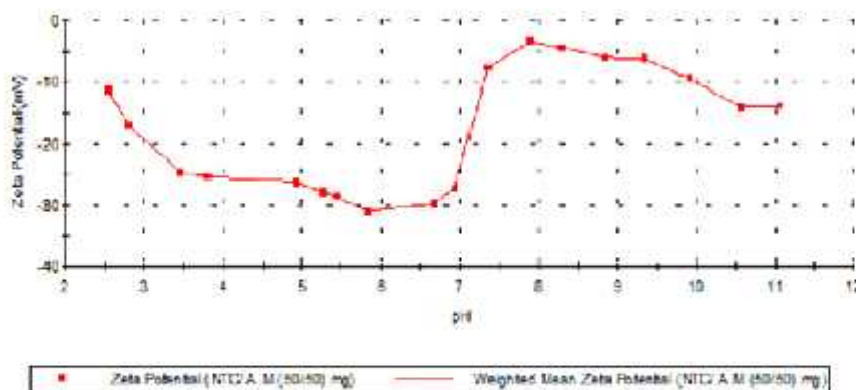


Figure 4.21 : variation du potentiel zêta de la suspension (50mg/l NTC/ 50mg/l AM) en fonction du pH.

4.4. Autre application de l'amidon modifié ; dans le traitement des eaux pour l'élimination d'un colorant :

Dans le cadre des travaux en cours au niveau de notre laboratoire sur l'utilisation des biopolymères en traitement des eaux, on a juste tenté d'essayer nos polymères modifiés dans ce contexte, et présentant le même principe des suspensions colloïdales.

En effet, la turbidité et la couleur d'une eau sont causées principalement par des particules colloïdales. Ces particules peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes, peuvent même traverser un filtre très fin. Pour éliminer ces particules, on a eu recours aux procédés de coagulation et de floculation. La coagulation a pour but de déstabiliser les particules en suspension et faciliter leur agglomération[99].

Les résultats obtenus montrent que la dose optimale de coagulation correspond à 60 mg/l de FeCl_3 et le taux de décoloration atteint 94,43% au bout 30 min. La dissolution et ionisation du chlorure ferrique dont les charges électropositives assurent la neutralisation des charges électronégatives des colloïdes qui sont alors déstabilisés [100] . comme l'illustre la figure ci-après :

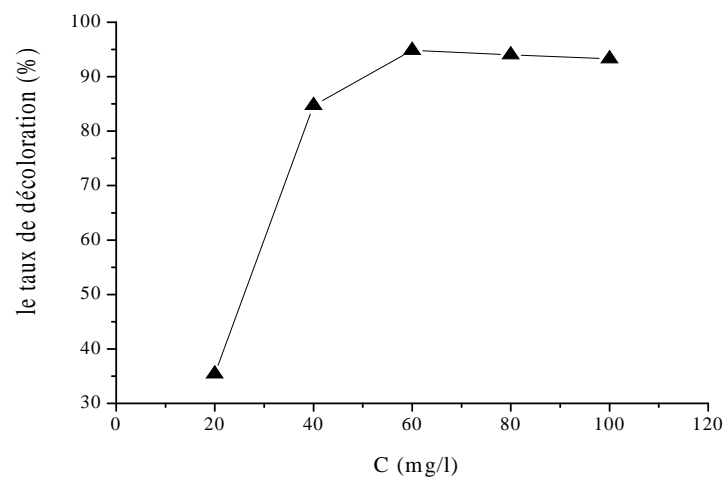


Figure 4.22 : le taux de décoloration en fonction de la dose de coagulant (FeCl_3).

Les résultats montrent que la dose optimale de floculant correspond à 20 mg/l de l'amidon modifié ainsi que le taux de décoloration atteint 97,75% au bout de 30 min. La dose 40 mg /l de chlorure ferrique forme par l'effet de coagulation des micro-flocs, qui sont renforcés par l'ajout d'un floculant. L'addition de floculant provoque le grossissement du

floc hydroxyde sur lequel s'adsorbent les colloïdes déstabilisés et donc provoque leur sédimentation comme illustré sur la figure du Jar test ci-après :

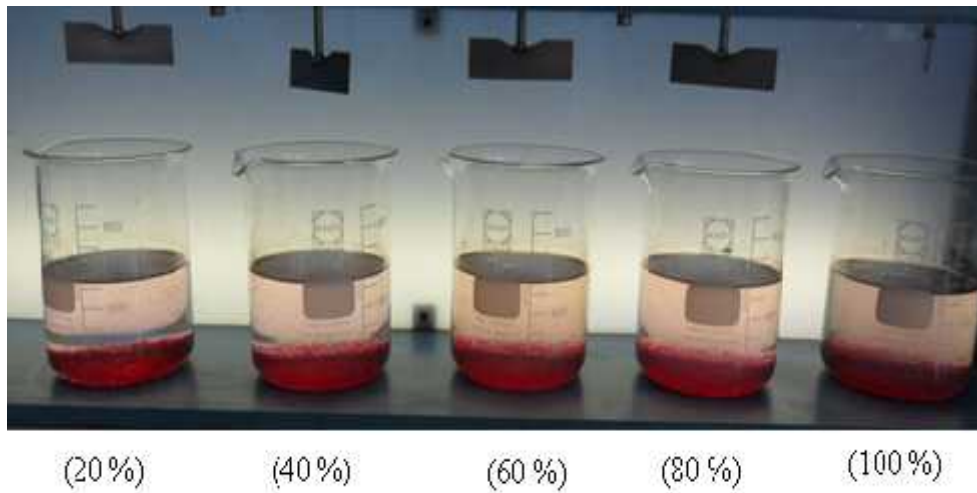


Figure 4.23 : grossissement et sédimentation des floccs après l'ajout de l'amidon modifié.

La figure ci-après illustre par ailleurs les taux de décoloration en fonction des doses de coagulant.

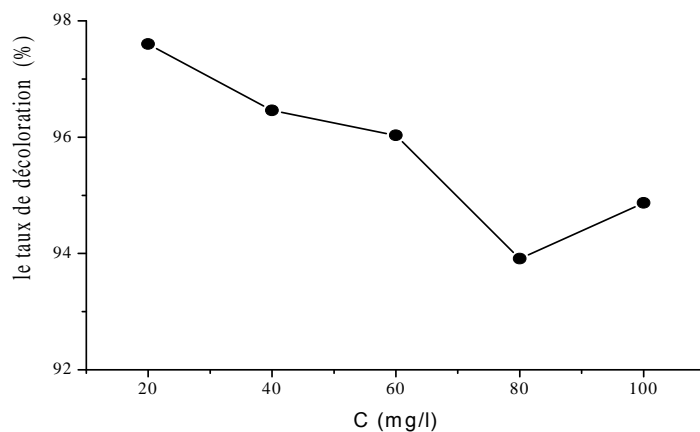


Figure 4.24 : le taux de décoloration en fonction de la dose de flocculant (Amidon modifié).

La floculation a pour but de favoriser, à l'aide d'un flocculant, le contact entre les particules déstabiliser. Ces particules s'agglutinent pour former un flocc qu'on peut facilement éliminer par le procédé de décantation ou filtration. la production d'un flocc très petit ou trop léger entraîne une décantation insuffisante [99, 100].

Il est à souligner que dans ce volet, l'étude reste à compléter du moment que l'amidon modifié à montrer une bonne efficacité dans le domaine de la floculation. Une étude très pointeuse sur les conditions opératoires dans le but de les optimiser reste à réaliser.

Le recours aux biopolymères moins coûteux reste la seule alternative pour remplacer les coagulants chimiques soupçonnés pour être très toxiques pour la santé Humaine.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette présente étude qui s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche consiste en l'élaboration d'une molécule amphiphile permettant la mise en dispersion des nanotubes de carbone biparois à partir de produits naturels non toxiques ; il s'agit d'un biopolymère très disponible dans notre pays.

Pour ce faire, il a été procédé en premier lieu à des modifications chimiques de l'amidon, par étherification avec une monofonction éther, l'agent étherifiant a permis l'introduction des groupes hydrophobes éther-liés. Les unités hydroxyles de glucose ont été substituées avec les groupes benzyle, et ainsi la benzylation fourni à l'amidon des propriétés hydrophobes, ce qui diminue la solubilité de l'amidon dans l'eau, et la viscosité des empois d'amidon et la clarté, Les températures de collage et gélatinisation étaient inférieurs à celui de l'amidon natif.

La caractérisation des produits de réaction réalisée par H1 RMN, a permis de mettre en évidence le pic d'absorption de proton des groupes phényle ce qui signifie l'introduction de groupement benzyle.

L'analyse par UV visible montre une diminution de l'affinité d'iode pour l'amidon modifié, On a supposé que les molécules d'amylose existent principalement dans les zones amorphes et mis à réagir plus facilement que l'amylopectine.

Par microscope optique on observe une légère déstructuration et que les particules d'amidon gardent leur forme et leur taille.

La benzylation de l'amidon diminue la rétrogradation des empois d'amidon et augmente leur stabilité en solution et montre des propriétés amphiphiles intéressantes (diminution de la tension superficielle de l'eau, propriétés moussantes, CMC).

L'application de deux biopolymères dans la dispersion des nanotubes de carbone biparois a pu soulever les points suivants :

- La dispersion des nanotubes de carbones par l'amidon soluble permet d'obtenir de bons résultats à des concentrations très élevées, ce qui peut altérer les propriétés

rhéologiques des suspensions et donc les applications visées à travers cette étude ne seront pas possibles.

- L'utilisation du biopolymère modifié ne donne pas une dispersion stable surtout pour les grandes concentrations.

Dans un autre volet, deux méthodes simples ont été utilisées pour la préparation des nanoparticules d'amidon natif (SN) et modifié (BSN).

- synthèse des nanoparticules d'amidon en utilisant une solution aqueuse alcaline comme solvant sous forte agitation mécanique a rompu les liaisons entre les macromolécules d'amidon y compris des interactions hydrogène à l'état gonflé. De cette façon, les petites particules ont été séparées les unes des autres par une solution d'hydroxyde de sodium.
- Les nanoparticules d'amidon ont été aussi synthétisés en précipitant une solution d'amidon pâte par ajout de l'éthanol absolu goutte à goutte dans des conditions contrôlées

Enfin, il est à noter que la modification des biopolymères très hydrophiles par introduction de groupes benzyles moyennant une réaction d'éthérisation permet la mise au point d'un agent à caractère amphiphile lui ouvre la voie pour plusieurs applications.

Dans l'application visée par cette étude, des études dans le domaine écotoxicologique mérite d'être mieux étudié pour réduire au maximum la concentration des agents dispersants.

Ainsi, des essais d'application comme agent de floculation à montrer une excellente efficacité dans le domaine de traitement des eaux, cette étude mérite d'être mieux mise en œuvre.

Ce travail est loin d'être achevé, il serait intéressant de tester ces réactions sur d'autres types de biopolymères et d'envisager d'autres applications dans des domaines cruciaux à savoir le domaine pharmaceutique comme agent dispersant.

La réduction des tailles à l'échelle nanométrique est aussi un axe important qui mérite d'être mieux approfondi.

APPENDICE A

COURBES D'ETALONNAGE

Tableau B.1: Résultats expérimentaux pour la réalisation de la courbe d'étalonnage de l'alcool benzylique.

C%	ABS
0,0160391	0,4841
0,0137477	0,4164
0,0117837	0,3605
0,0101003	0,3057
0,0086574	0,263
0,0074206	0,2249
0,0063606	0,1962
0,005452	0,1673
0,0046731	0,1423

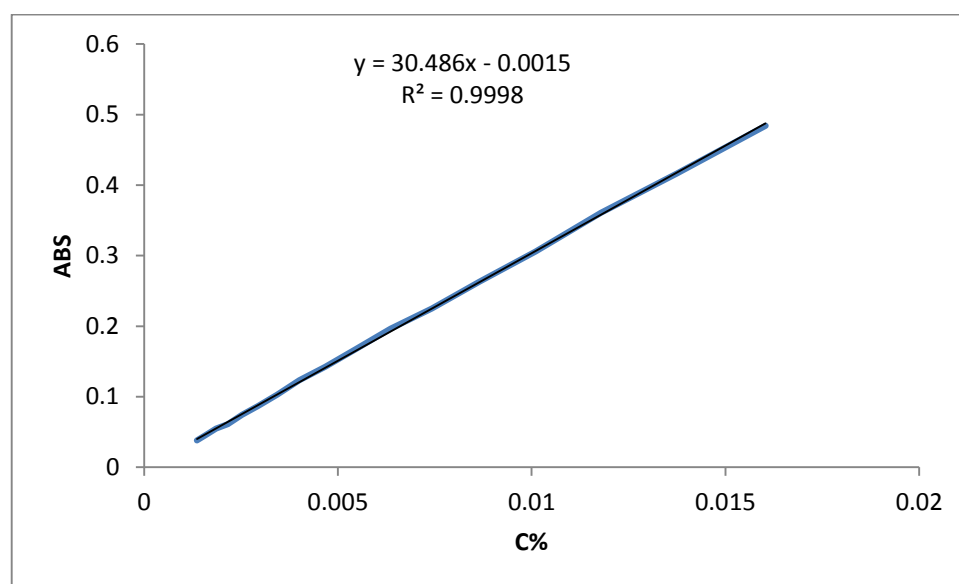


Figure B.1 : La courbe d'étalonnage de l'alcool benzylique.

Tableau B.2: Résultats expérimentaux pour la réalisation de la courbe d'étalonnage de Rouge Solophényle.

Concentration mg/l	5	10	15	25	30	50
ABS	0.065	0.137	0.157	0.271	0.353	0.58

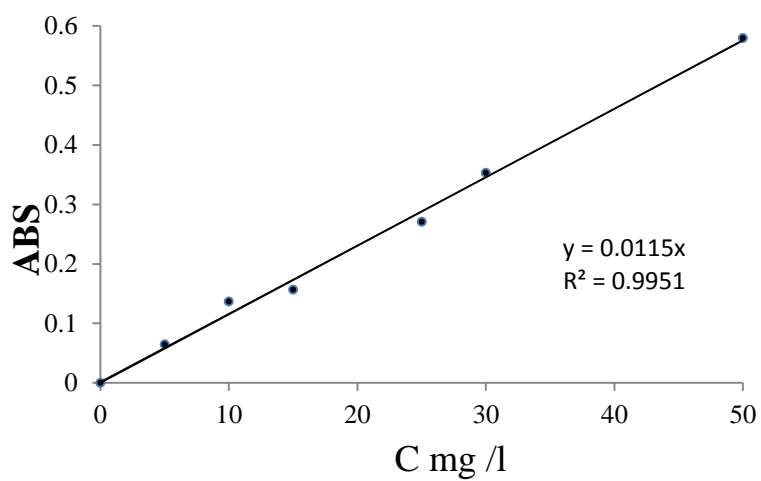


Figure B.2 : la courbe d'étalonnage de Rouge Solophényle.

APPENDICE B

SPECTRES INFRAROUGE

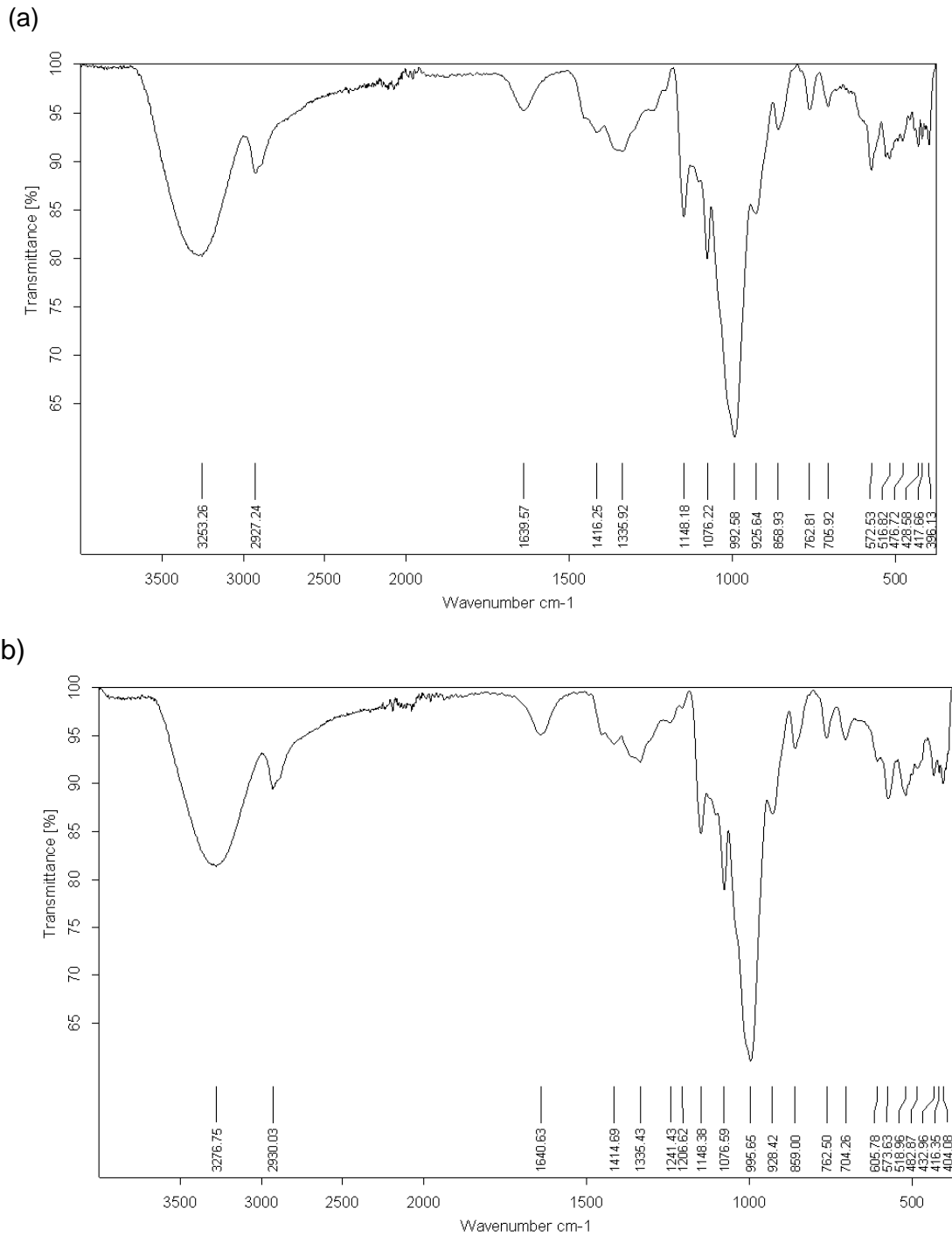
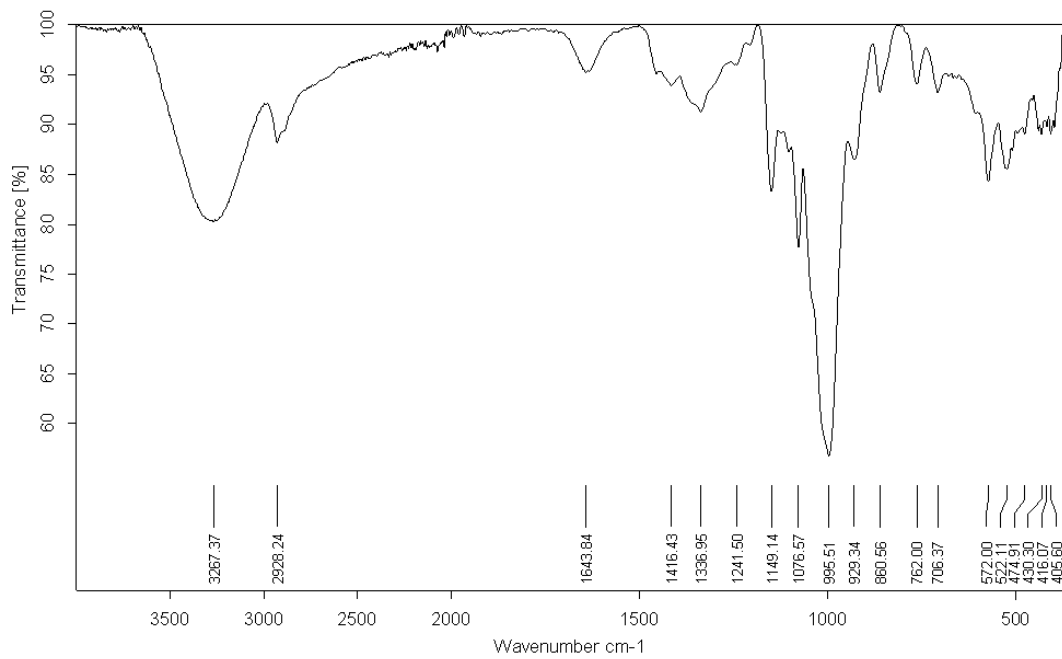
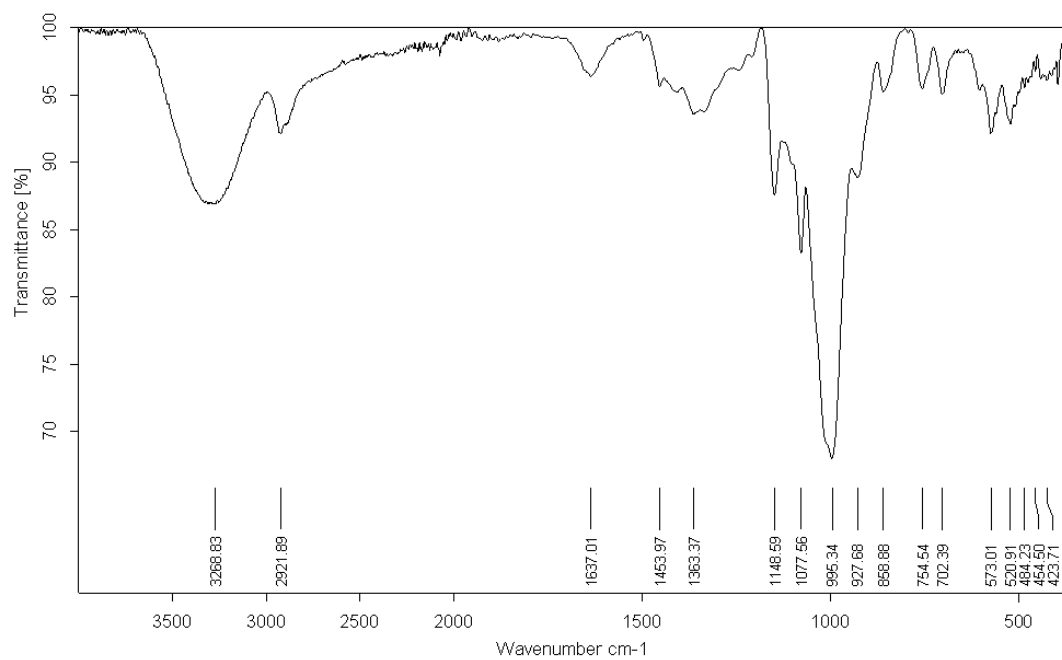


Figure 4.1 : Spectre infrarouge : (a) de l'amidon soluble, (b) de l'amidon soluble modifié ($DS_{BZ}=0.16$).

(a)



(b)



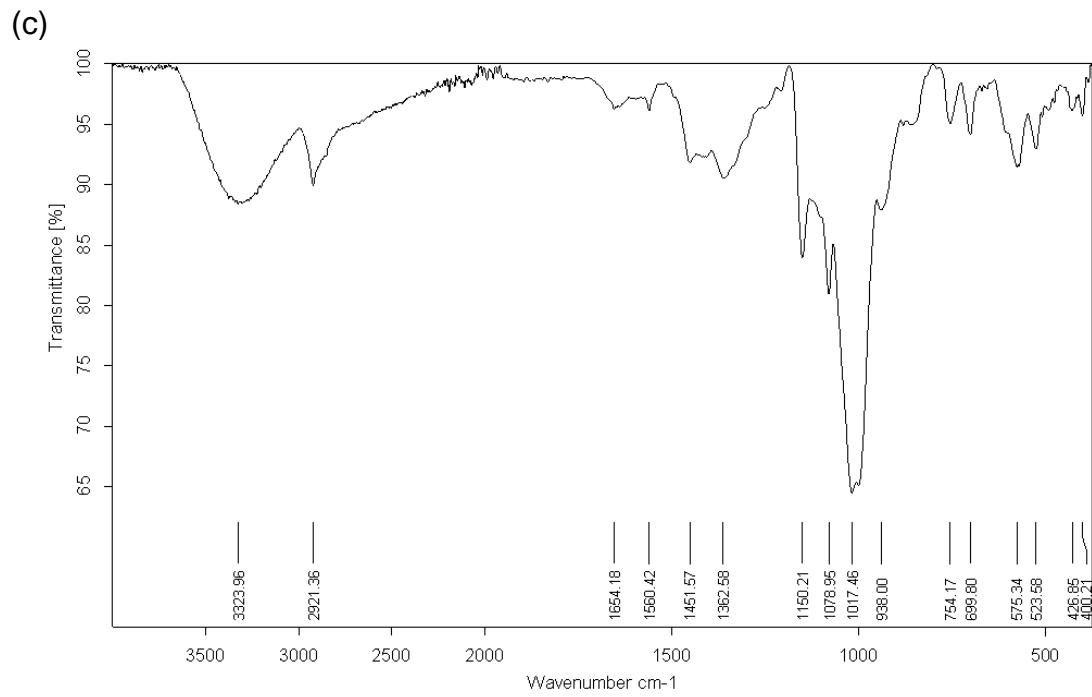


Figure 4.2 : Spectre infrarouge : (a) de l'amidon de maïs, (b) de l'amidon de maïs modifié ($DS_{BZ}= 0.136$), (c) des nanoparticules d'amidon de maïs modifié.

REFERENCES

1. Xiao, J., "Study of Factors Affecting the Synthesis of Carbon Nanotubes by Spray Pyrolysis", Departement Of Metalurgical And Materials Engineering, (2007), 67 p.
2. Chang-Yuan, H., Ya-Juan, X., Shu-Wang, D., Rong- Fa, Z and Ming-Sheng, L., "Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes With Surfactants and Polymers", Chinese Chemical Society, V. 56, n° 2, (2009), 234-239.
3. Chiyong, P., Sanghwa, L., Jung, H. L., Jino, L., Sang, Ch. L., Min, P., Sang-Soo, L., Junkyong, K., Chong, R. P., Chulhee, K., "Controlled Assembly Of Carbon Nanotubes Encapsulated With Amphiphilic Block Copolymer", Carbon, V. 45, (2007), 2072-2078.
4. Star, A., Steuerman, D. W., Heath, J. R. and Stodart, J. F., "Starched Carbon Nanotubes", *Angewandte Chemie International Edition*, V. 41, n° 14, (July 2002), 2508–2512.
5. Le Corre, D., Bras, J. and Dufresne, A., "Starch Nanoparticles: A review", *NBiomacromolecules*, V. 11, (2010), 1139- 1153.
6. Ki-Yul, Ch. and Seung-Taik, L., "Preparation and Properties of Benzyl Corn Starches", *Starch/Stärke*, V. 50, n° 6, (1998), 250–257.
7. Jay-lin, J., "Starch: Structure and Properties", in *Chemical and Functional Properties of Food Saccharides*, P. Tomasik Editor, CRC Press LLC, Boca Raton Fla., (2004), 81-101.
8. Wesslén, K.B., Wesslén, B ., "synthesis of amphiphilic amylose and starch derivatives". *Carbohydrate polymers*, V. 47, n° 4, (march 2002), 303-311.
9. Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S., "Starch granules: structure and biosynthesis", *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 23, (1998), 85-112.
10. Vallons, K. J. R., Ryan, L.A.M. and Arendt, E., "Pressure-Induced Gelatinization of Starch in Excess Water", *Food Science and Nutrition*, V. 54, n° 3, (2014), 399-409.
11. Kolawole, S. A., Igwemmar, N.C., Bello, H. A., "Comparison of the Physicochemical Properties of Starch from Ginger (*Zingiber officinale*) and

- Maize (*Zea mays*)”. *International Journal of Science and Research*, V. 2 n° 11, (2013).
12. Boursier, B., “Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires”, *Technique de l’ingénieur*, (2005), 22 p.
 13. BeMiller, J., Whistler, R., “Starch: Chemistry and Technology”, *Food Science and Technology*, Third edition, (2009).
 14. Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., Gill, B. S., “Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources”, *Food Chemistry*, V. 81, n° 2, (may 2003), 219-231.
 15. Brown, W. H. and Brown, L. S., “Introduction to Organic and Biochemistry”, 8th Edition, (2012).
 16. Eliasson, A.Ch., “Starch in food, Structure, function and applications”, Woodhead Publishing Limited, (2004).
 17. Hopkins, R. H. AND Jelinek, B., “The Fractionation of Potato Starch”, *biochemical*, V. 43 n° 1, (1948), 28–32.
 18. Ball, S., Guan, H. P., James, M., Myers, A., Keeling, P., Mouille, G., Buléon, A., Colonna, P., Preiss, J., “From Glycogen to Amylopectin: A Model for the Biogenesis of the Plant Starch Granule” ., *Cell*, V. 86, n° 3, (August 1996), 349–352.
 19. Hsien-Chih, H. W., Sarko, A., “The double-helical molecular structure of crystalline α -amylose ”, *Carbohydrate Research*, V. 61, n° 1, (March 1978), 27–40.
 20. Wolfrom, M. L., Thompson, A., and Timberlake, C. E., “ Comparative Hydrolysis Rates of the Reducing Disaccharides of D-Glucopyranose ”, *Cereal Chem*, V. 40, (1963), 82 - 86.
 21. Hizukuri, S., “Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance ”, *Carbohydrate Research*, V.147, n° 2, (March 1986), 342–347.
 22. ROBIN, J.P., MERCIER, C.R., CHARBONNIERE, R. and GUILBOT, A., “Lintnerized Starches. Gel Filtration and Enzymatic Studies of Insoluble Residues from prolonged Acid Treatment of potato Starch”, *American Association of cereal chemists*, 1974.
 23. Chandra, R., Rustgi, R., “ Biodegradable polymers”, *Progress in Polymer Science*, V. 23, n° 7, (November 1998), 1273–1335.

24. AEHLERT, U., Pigman, W. W., “ Chemistry of The Carbohydrates”, Elsevier, (2012), 766 p.
25. Bertolini, A. C., “starches: charasteriation, properties, and applications ”, CRC Press, (december 2009), 288.
26. Yamaguchi, M., Kainuma, K., French, D., “Electron microscopic observations of waxy maize starch”, *Journal of Ultrastructure Research*, V. 69, n° 2, (November 1979), 249–261.
27. Oostergetel, G. T., van Bruggen, E. F.J., “The crystalline domains in potato starch granules are arranged in a helical fashion” , *Carbohydrate Polymers*, V. 21, n° 1, (1993), 7–12.
28. Jenkins, P.J., Donald, A.M., “ The influence of amylose on starch granule structure ”, *International Journal of Biological Macromolecules*, V. 17 ,n° 6, (1995), 315–321.
29. Gallant, D. J., Bouchet, B., Baldwin, P. M., “ Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization ”, *Carbohydrate Polymers*, V. 32, n° 3–4, (March–April 1997), 177–191.
30. HOOVER, R., “ACID-TREATED STARCHES”, *Food Reviews International*, V. 16, n° 3, (2000), 369-392.
31. Cui, S. W., “FOOD CARBOHYDRATES Chemistry, Physical Properties, and Applications”, Taylor & Francis Group, (2005).
32. Robyt, J. F., “ Starch : Structure, Properties, Chemistry, and Enzymology ”, Glycoscience, Chemistry and Chemical Biology, Editors : Bertram O. Fraser-Reid Prof. Dr., Kuniaki Tatsuta Prof. Dr., Joachim Thiem Prof. Dr., (2008), 1437-1472.
33. Reguant, J., Rinaudo, M., “ Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale”. CENTRE DE RECHERCHES SUR LES MACROMOLÉCULES VÉGÉTALES, (1999).
34. Wani, A. A., Singh, P., Shah, M. A., Schweiggert-Weisz, U., Gul, Kh. and Wani, I. A., “Rice Starch Diversity: Effects on Structural, Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties—A Review”. *ComprehensiveReviews in FoodScience andFoodSafety*, V. 11, (2012).
35. Leach, H. W., and Schoch, T. J., “ Structure of the Starch granule. II. Action of various amylases on granular starches”. *Cereal Chemitry*,V. 38, (1961), 34–41.

36. Doublier, J.L., Llamas, G., Le Meur, M., “A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures ”, *Carbohydrate Polymers*, V. 7, n° 4, (1987), 251–275.
37. Malumba, P., Janas, S., Deroanne, C., Masimango, T. and Béra, F., “Structure de l’amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique”, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* , V. 15, n° 2, (2011), 315–326.
38. Miles, M.J., Morris, V.J., Ring, S.G., “ Some recent observations on the retrogradation of amylose ”, *Carbohydrate Polymers*, V. 4, n° 1, (1984), 73–77.
39. Leloup, V.M., Colonna, P., Buleon, A., “ Influence of amylose-amylopectin ratio on gel properties ”, *Journal of Cereal Science*, V. 13, n° 1, (January 1991), 1–13.
40. Miles, M. J., Morris, V. J., Ring, S. G., “ Gelation of amylose ”, *Carbohydrate Research*, V.135, n° 2, (January 1985), 257–269
41. Monthieux, M. and Kuznetsov, V. L., “ Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes ? ”, *Carbon*, V. 44, n° 9, (August 2006), 1621-1623.
42. Marx, W. and Barth, A., “ Carbon Nanotubes – A scientometric study ”, *Carbon Nanotubes*, Editor Jose Mauricio Marulanda, (March 2010), 782 p.
43. Buyanov, R. A., Mishakov, I. V., Vedyagin, A. A., “ Carbon erosion of hardware made of iron subgroup metals and their alloys ”, *Doklady Physical Chemistry*, V. 448, n° 1, (January 2013), 11-13.
44. Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, V. 354, (November 1991), 56 – 58.
45. Iijima, S. AND Ichihashi, T., “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”. *nature*, V. 363, (17 June 1993), 603 – 605.
46. Bethune, D. S., Kiang, C. H., De Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J. And Beyers, R., “ cobalt- catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”. *Nature*, V. 363, (June 1993), 605 – 607.
47. Yoong A. Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Mildred S. Dresselhaus., “ carbon nanofibers”. in *Springer Handbook of Nanomaterials*, (2013), 233-262.
48. Morinobu Endo, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Mauricio Terrones, Milred S. Dresselhaus., “ Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century”, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* , V. 362, n° 1823, (2004), 2223–2238

49. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P C., “ Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes”, Academic Press, (February 1996).
50. Thostenson, E.T., Ren, Z., Chou, T.W., “Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review”, Composites Science and Technology, V. 61, n°13, (2001), 1899–1912.
51. Hamada, N., Sawada, Sh. and Oshiyama, A., “ New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules”. physical review letters, V.68, n° 10, (1992).
52. Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., “Physical properties of carbon nanotubes”, Imperial College Press, (1998), 259 p.
53. Charlier, J. Ch., Blase, X. and Roche, S., “ Electronic and transport properties of nanotubes”, REVIEWS OF MODERN PHYSICS, V. 79, n°2, (2007).
54. Odom, T. W., Huang, J-L., Kim, Ph., Ouyang, M. and Lieber, Ch, M., “ Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of single wall carbon nanotubes”, MATERIALS RESEARCH, V. 13, n° 9, (1998), 2380-2388.
55. Endo, M.; Takeuchi, K.; Hiraoka, T.; Furuta, T.; Kasai, T.; Sun, X.; Kiang, C.-H.; Dresselhaus, M. S., “ Stacking nature of graphene layers in carbon nanotubes and nanofibres”, Physics and Chemistry of Solids, V. 58, n° 11, (1997), 1707–1712.
56. Mintmire, J.W., White, C.T., “ ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES”. Carbon, V. 33, n° 7, (1995), 893-902.
57. Peigney, A., Laurent, Ch., Flahaut, E., Bacsa, R.R., Rousset, A., “ Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes”. Carbon, V. 39, n° 4, (2001), 507-514.
58. Salvetat, J. P., Briggs, G. A. D., Bonard, J. M., Bacsa, R. R., Kulik, A. J., Stöckli, Th., Burnham, N. A., and Forró, L., “Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes”. PHYSICAL REVIEW LETTERS, V.82 , n° 5, (1999), 944-947.
59. Iijima, S., Brabec, Ch., Maiti, A. and Bernholc, J., “Structural flexibility of carbon nanotubes”. Chemical Physics V. 104 , (1996), 2089-2092.

60. Yao, Z., Kane, Ch. L. and Dekker, C., “ High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes”. *physical review*, V. 84, n° 13, (2000), 2941-2944.
61. Berber, S., Kwon, Y.K. and Tománek, D., “Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev*, V. 84,n° 20, (2000), 4613-4616.
62. Ebbesen, T.W., Hiura, H., Fujita J., Ochiai, Y., Matsui, S., Tanigaki, K., “Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes”. *Chem. Phys. Lett*, V.209, n° 2, (1993), 83-90.
63. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley., “Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization”, *Chemical Physics Letters*, V. 243, (1995), 49-54.
64. Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, Ch., Lee, Y. H., Kim, S. G., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Scuseria, G. E., Tomanek, D., Fischer, J. E., Smalley, R. E., “ Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes”. *Smalley, Science*, V. 273, (1996), 483-487.
65. Hafner, J. H., Bronikowski, M. J., Azamian, B. R., Nikolaev, P., Rinzler, A. G., Colbert, D. T., Smith, K. A., Smalley, R. E., “ Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles” . *Chem. Phyc. Lett*, V. 296, (1998), 195-202.
66. Cassell, A. M., Raymarkers, J.A., Kong, J. and Hongjie, D., “Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes”,*J. Phys. Chem*, V. 103, (1999), 6484-6492.
67. Popov, V.N., “Carbon nanotubes: properties and application”, *Materials Science and Engineering*, V. 43, (2004), 61–102.
68. Endo, M., Hayashi, T., Kim, Y. A. and Muramatsu, H., “Development and Application of Carbon Nanotubes”. *AAPPS Bulletin*, V. 18, n° 1, (2008).
69. Hirlekar, R., Yamagar, M., Garse, H., Vij, M., Kadam, V., “CARBON NANOTUBES AND ITS APPLICATIONS: A REVIEW”, *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, V. 2, n° 4, (2009).
70. O'Connell, M. J., Boul, P., Ericson, L. M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., Kuper, C., Tour, Jim., Ausman, K. D., Richard, E. S., “ Reversible water

- solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping”, *Chemical Physics Letters*, V. 342, (2001), 265-271.
71. Pan, B. and Xing, B., “Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes”. *Environmental Science & Technology*, V. 42, n° 24, (2008), 9005–9013
 72. O'Connell, M. J., Bachilo, S. M., Huffman, Ch. B., Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E. H., Rialon, K. L., Boul, P. J., Noon, W. H., Kittrell, C., Ma, J., Hauge, R. H., Weisman, R. B., Smalley, R. E., “Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes”. *Science*, V. 267, n° (2002), 593, 596.
 73. Jiang, L., Gao, L., Sun, J., “ Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes”. *Colloid and Interface Science*, V. 260, n° 1, (2003), 89-94.
 74. Lodge, T. P., “ Block Copolymers: Past Successes and Future Challenges” *Macromolecular Chemistry and Physics*”, V. 204, n° 2, (2003).: p. 265-273.
 75. Heinze, Thomas., Rensing, S. and Koschella, A., “ Starch Derivatives of High Degree of Functionalization. 13. Novel Amphiphilic Starch Products”. *Starch/Stärke*, V. 59, n° 5, (2007), 199–207.
 76. Tessler, M. M., Billmers, R. L., “ Preparation of Starch Esters”, *Environmental Polymer Degradation*, V. 4, n° 2, (1996), 85-89.
 77. Song, X., Zhao, Q., Li, Z., Fu, D. and Dong, Zh., “ Effects of amylose content on the paste properties and emulsification of octenyl succinic starch esters”. *Starch/Stärke*, V.65, n° 1-2, (January 2013), 112–122.
 78. Song, X. y., Chen, Q. h., Ruan, H., He G.q. and Xu, Q., “ Synthesis and paste properties of octenyl succinic anhydride modified early Indica rice starch”. *Zhejiang University SCIENCE B*, V. 7, n° 10, (2006), 800-805.
 79. Williams, P. C., Kuzina, F. D., and Hlynka, I., “ A Rapid colorimetric procedure for estimating the amylose content of starches and flours”. *American Association of Cereal Chemists, Inc*, V. 47, (1970), 411 - 421.
 80. Mishra, S., Rai, T., “ Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches”. *Food Hydrocolloids*, V. 20, n° 5, (2006), 557–566.
 81. Rayon, M. S. S. ., Surojanamatakul, V., “ A Study preparation and properties of starch from deep-purple corn”. *Natural Science*, V. 27, n° 4, (1993), 525-531.

82. Guan, L., Seib, P. A., Graybosch, R. A., Bean, S., and Shi, Y-Ch., “ Dough Rheology and Wet Milling of Hard Waxy Wheat Flours”. *Agric. Food Chem*, V. 57, n°15, (2009), 7030–7038.
83. SANG, Y., BEAN, SC., SEIB, P. A., PEDERSEN, JEFF. AND SHI, Y-CH., “Structure and Functional Properties of Sorghum Starches Differing in Amylose Content”. *Agric. Food Chem*, V. 56, (2008), 6680–6685.
84. Song, Sh., Wang, C., Pan, Z. and Wang, X., “Preparation and Characterization of Amphiphilic Starch Nanocrystals”. *Applied Polymer Science*, V. 107, (1), (2008), 418–422.
85. Hebeish, A., El-Rafie, M. H., EL-Sheikh, M. A., El-Naggar, M. E., “ Ultra-Fine Characteristics of Starch Nanoparticles Prepared Using Native Starch With and Without Surfactant. *Inorg Organomet Polym*, V. 24, n° 3, (may 2014), 515-524.
86. Santha, N., Sudha, K. G., Vijayakumari, K. P., Nayar, V. U., Moorthy, S. N., “ Raman and infrared spectra of starch samples of sweet potato and cassava. *Chemical Science*, V. 102, n° 5, (1990), 705-712.
87. Xu, Y.X., Kim, K.M., Hanna, M.A., Nag, D., “ Chitosan-starch composite film: preparation and characterization”. *Industrial Crops and Products*, V. 21, n° 2, (march 2005), 185-192.
88. Kumar, C. G., Joo, H-S., Choi, J-W., Koo, Y-M., Chang, C-S., “ Purification and characterization of an extracellular polysaccharide from haloalkalophilic *Bacillus* sp. I-450”. *Enzyme and Microbial Technology*, V. 34, n° 7, (2004), 673-68.
89. Sales, J. A. A., Prado, A. G.S., Airoldi, C., “Interaction of divalent copper with two diaminealkyl hexagonal mesoporous silicas evaluated by adsorption and thermochemical data”. *Surface Science*, V. 590, n° 1, (2005), 51–62.
90. Fang, J. M., Fowler, P. A., Tomkinson, J., Hill, C. A. S., “ the preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches”, *carbohydrate polymers*, V. 47, n° 3, (2002), 245-252.
91. Shujun, W., Wenyuan, G., Wei, J., Peigen, X., “Crystallography, morphology and thermal properties of starches from four different medicinal plants of *Fritillaria* species”. *Food Chemistry*, V. 96, n° 4, (2006), 591–596.
92. Coşkun, Ramazan., Soykan, C., Saçak, M., “ Adsorption of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) ions from aqueous solution by methacrylic

- acid/acrylamide monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber”, Separation and Purification Technology, V. 49, n°2, (2006), 107–114.
93. Ozcan A., Ozcan, AS., Tunali, S., Akar, T., Kiran, I., “ Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum*” . Journal of Hazardous Materials, V. 124, (2005), 200–208.
94. JAYAKODY, L. , HOOVER, R. , LIU, Q., WEBER, E. “ Studies on tuber and root starches. I. Structure and physicochemical properties of innala (*Solenostemon rotundifolius*) starches grown in Sri Lanka. Food Research International, V. 38, n° 6, (2005), 615–629.
95. Wang, C., Pan, Z., Zeng, J., “Structure, Morphology and Properties of Benzyl Starch Nanocrystals”. Arab J Sci Eng, V. 39, n° 9, (2014), 6703-6710.
96. Auze'ly-Velty, R., Rinaudo, M., “Synthesis of starch derivatives with labile cationic groups”, International Journal of Biological Macromolecules, V. 31, (2003), 123-129.
97. de Graaf, R.A., Lammers, G., Janssen, L.P.B.M. and Beenackers, A.A.C.M., “Quantitative Analysis of Chemically Modified Starches by ¹H-NMR Spectroscopy”, starch/stärke, V. 47, (1995), 469-475.
98. Chin, S. F., Pang, S. C., Tay, S. H., “Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation method”, Carbohydrate Polymers, V. 86, (2011), 1817– 1819.
99. Desjardins.R, “Le traitement des eaux, deuxième édition revue et enrichie”. presses internationales polytechnique, (1997).
100. Badot.PM, C.G.e., “Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bio adsorption et oxydation chimique”. presse Univ. Franche –comté ,(2007).