

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : CHIMIE

Spécialité : Chimie des polymères

Présentée et soutenue publiquement par

ROMAIN MILOTSKYI

Le 22 décembre 2017

Polysaccharides et lignines modifiés par extrusion réactive (REX)

Thèse dirigée par **CHRISTOPHE BLIARD**

JURY

Mme Françoise BERZIN,	Professeur,	Université de Reims Champagne Ardenne,	Président
M. Christophe BLIARD,	Chargé de recherche,	Université de Reims Champagne Ardenne,	Directeur de thèse
M. Guy DELLA VALLE,	Ingénieur de recherche,	INRA Nantes,	Rapporteur
Mme Christelle DELAITE,	Professeur,	Université de Mulhouse,	Rapporteur
M. Dominique TUSSEAU,	Directeur de laboratoire,	CIVC Epernay,	Examineur
M. Bernard KUREK,	Directeur de recherche,	INRA UMR FARE Reims,	Examineur
M. Xavier COQUERET,	Professeur,	Université de Reims Champagne Ardenne,	Invité



"Dans les sciences, le chemin est plus important que le but.
Les sciences n'ont pas de fin."

Louis Scutenaire

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance tout d'abord à mon directeur de thèse et encadrant : Dr. Christophe Bliard avec qui j'ai travaillé pendant 3 ans et qui m'a appris énormément de choses (science et culture générale). Merci pour votre confiance et votre grande disponibilité, vous étiez toujours là prêt à me consacrer tout votre temps afin de m'aider et me guider à mener à bien ce projet. En même temps, vos qualités humaines, votre bonne humeur et votre enthousiasme font que le travail avec vous soit vraiment exceptionnel. Je suis vraiment fier d'avoir travaillé avec vous pendant 3 ans, votre rigueur scientifique et votre curiosité illimitée de découvrir de nouvelles choses resteront pour moi un exemple à suivre. Et merci pour les matchs de foot ensemble. Vous m'avez fait penser que lorsque pour certains joueurs, l'âge 40+ signifiait la fin de leur carrière, vous vous gravisiez encore les échelons pour devenir footballeur professionnel.

Je remercie énormément le Pr. Xavier Coqueret, directeur de l'ICMR pour m'avoir accordé sa confiance pour ce projet et de m'avoir suivi depuis le début de cette thèse. Vos conseils, vos remarques et votre aide m'ont permis de débloquer des moments où l'avancement de mon travail stagnait quelque peu. Merci également pour m'avoir permis de participer aux cours intensifs sur l'irradiation des polymères pendant lesquels j'ai pu étudier l'impact de l'irradiation sur les polymères et en même temps j'ai pu profiter d'une semaine en Sicile ensoleillée quand il pleuvait à Reims.

Je souhaiterais ensuite remercier mon jury de thèse, Mme. Christelle Delaite, professeur à l'université de Moulhouse, et M. Guy Della Valle, ingénieur de recherche à l'INRA de Nantes qui ont eu l'amabilité d'accepter d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie Mme. Françoise Berzin, professeur de l'université de Reims et M. Bernard Kurek, directeur de recherche à l'INRA de Reims et directeur de l'UMR FARE de Reims, d'avoir accepté d'être examinateurs de cette thèse et de m'avoir accueilli au sein de l'INRA et M. Dominique Tusseau, le directeur du laboratoire du CIVC, d'avoir accepté l'invitation.

Je remercie également l'équipe de l'INRA UMR FARE de Reims, plus précisément Dr Johnny Beaugrand, M. Alain Lemaître et M. Miguel Pernes pour m'avoir permis d'effectuer une partie d'essais d'extrusion sur leur machine et pour m'avoir donné l'accès aux analyses de TGA et DSC.

Un grand merci aux membres de CIVC, le Dr. Dominique Tusseau et Mme. Claude Benoît pour leur aide sur les analyses des échantillons par HPLC. Merci Dr. Dominique Tusseau pour vos conseils et l'intérêt que vous portez pour mon travail de thèse.

Je remercie tous les partenaires industriels, notamment, le Celostab, la Plastique d'Argone, le CIVC et la société CB pour les discussions scientifiques que l'ont a pu avoir lors des différents comités de pilotage.

Je remercie sincèrement l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur aide et leur soutien pendant ces trois années de thèse. Merci à Anthony Robert et Agathe Martinez pour les analyses RMN. Anthony, ton aide de traitement des spectres de la lignine a été vraiment précieux. Merci à Sylvie Lanthony pour les analyses élémentaires de la lignine et de l'amidon. Merci aux membres du groupe PFR, Christelle Kowandy, Céline Guillermain et Gabriela Tataru pour leur aide et leurs conseils pour les différentes étapes de ma thèse. Merci à Alexis Vallée pour les commandes et l'aide technique de ce projet de thèse. Je remercie également Patricia Pichot pour avoir géré à la perfection et largement facilité tous mes déplacements professionnels. Merci à Carrel Ndouassi, Chahinaz Amini et Christophe Ravaux les stagiaires que j'ai encadré, pour leur participation à ces études.

Je n'oublie pas toutes les personnes qui ont partagé ma vie quotidienne du labo : Hamza Karaky, merci pour ta joie de vivre et les rires et bien sûr pour les cours de la langue arabe. Merci à Siti Fatahiyah pour les bons plats malaysiens (ça pique mais c'est trop bon). Merci Safa Hayouni pour ta gentillesse et ton aide surtout les derniers jours de la rédaction. Merci également Nathalie Saraiva Rosa pour ta grande gentillesse et ta sympathie. Je veux dire un grand merci à tous les joueurs de notre "Dream team" de foot. C'était un plaisir de jouer avec vous les gars! Vous me manquerez.

Enfin, je remercie de tout mon cœur ma famille : ma mère Elena et mon père Vadim. Merci de m'avoir permis de devenir ce que je suis aujourd'hui. Cette thèse vous est dédiée...

Résumé

Le projet vise à développer de nouvelles méthodologies exploitant le caractère intensif et éco-compatible de l'extrusion réactive appliquée à des polymères issus de la biomasse. Deux familles des grands secteurs de bioraffineries ont été étudiées: l'amidon et la lignine. Des amidons carboxyméthylés (CMS) avec différents degrés de substitution (DS) ont été synthétisés en une ou plusieurs étapes et avec de bonnes efficacités réactionnelles (RE). Dans le même temps, deux types de dextrans ont été utilisés avec succès comme nouveaux plastifiants alternatifs au glycérol. L'influence des paramètres de réaction (quantité de réactifs, temps de réaction) ainsi que les paramètres du procédé (géométrie de la vis, énergie mécanique spécifique (EMS) et température) sur DS, RE et cristallinité ont été déterminés. Le temps de réaction et l'EMS ont une influence significative sur les RE. Les CMS préparés par extrusion réactive montrent une distribution non-statistique le long des chaînes polymères de l'amidon.

Trois lignines différentes ont été estérifiées en utilisant deux anhydrides cycliques. Différents plastifiants ont été testés pour rendre la lignine extrudable. Le DMSO a montré les meilleurs résultats. Les lignines estérifiées ont été comparées aux lignines non-modifiées selon plusieurs techniques analytiques : FT-IR, TGA, DSC, RMN. La lignine Kraft a montré la plus grande réactivité, tandis que la lignine Organosolve a montré un comportement de fusion inadéquat pour l'extrusion. Les changements dans la teneur en hydroxyle de la lignine ont été étudiés par RMN ³¹P. La réactivité des hydroxyles aliphatiques s'est révélée plus élevée que celle des aromatiques.

Mots-clés : extrusion réactive, carboxyméthyl amidon, lignine, modification chimique, énergie mécanique spécifique, efficacité réactionnelle

Summary

The project involves developing new chemical modification methodologies using the ecologically compatible and intensive characteristics of reactive extrusion applied to polymers from biomass. Two families of biopolymers of interest to large sectors of biorefineries were studied: starch and lignin. Carboxymethyl starches (CMS) with various degrees of substitution (DS) were synthesized in one or several steps and with high levels of reaction efficiency (RE) using reactive extrusion processes on glycerol plasticized starch. Two types of dextrans were successfully used as new plasticizers alternative to glycerol. The influence of reaction parameters (reagent quantity, reaction time) as well as process parameters (screw geometry, specific mechanical energy (SME) and temperature) on DS, RE and crystallinity was determined. The reaction time and SME were found to have a significant influence on the RE. CMS prepared by reactive extrusion show non-statistical distribution along the polymer chains of starch.

Three types of lignins were esterified using two cyclic anhydrides: maleic and succinic anhydride. Different plasticizers were tested to render lignin extrudable. DMSO showed the best results. The esterified lignins were compared to the unmodified lignins according to several analytical techniques: FT-IR, TGA, DSC, NMR. Kraft lignin showed the highest reactivity, while Organosolv lignin showed very poor melting behavior, unsuitable for the extrusion process. The changes in lignin hydroxyl content were studied by ^{31}P NMR. The reactivity of aliphatic hydroxyls was higher than the aromatic ones.

Keywords: reactive extrusion, carboxymethylated starch, lignin, chemical modification, specific mechanical energy, reaction efficiency

Table des matières

Liste des abréviations	1
Liste des figures	2
Liste des tableaux	7
Introduction	9
Chapitre I : Synthèse des connaissances	11
1. Structure et Propriétés de l'Amidon	12
1.1 Introduction générale sur l'amidon	12
1.2 Amylose	13
1.3 Amylopectine	15
1.4 Autres composants	17
1.5 Structure Cristalline	18
1.6 Propriétés des amidons	20
1.6.1 Capacité de gonflement et solubilité des granules d'amidon	20
1.6.2 Gélatinisation, transition vitreuse et rétrogradation de l'amidon	21
2. Amidons modifiés	23
2.1 Modification physique des amidons	24
2.1.1 Amidons pré-gélatinisés (PGS)	24
2.1.2 Modification hydrothermique	24
2.1.3 Extrusion	25
2.2 Plastification d'amidon	27
2.3 Modification chimique des amidons	28
2.3.1 Positions réactionnelles sur l'unité anhydroglucose et les chaînes moléculaires d'amidon	28
2.3.2 Estérification	29

2.3.3	Ethérisation	32
2.3.4	Amidons anioniques Carboxyméthylamidon (CMS)	34
2.4	Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive (REX).	37
	Conclusion	41
3.	Structure et Propriétés des lignines	43
3.1	Introduction générale	43
3.2	Structure de la lignine	44
3.3	Propriétés physiques de la lignine	46
3.4	Différentes lignines industrielles	47
3.4.1	Principe du procédé Kraft.....	47
3.4.2	Lignosulfonates	48
3.4.3	Lignines Soda	48
3.4.4	Lignines Organosolve.....	48
3.4.5	Lignine hydrolytique / acide.....	49
3.4.6	Lignine hydrolytique / enzyme.....	49
4.	Modification chimique des lignines	49
4.1	Phénolisation des lignines.....	50
4.2	Ethérisation des lignines	51
4.3	Estérisation de la lignine	53
4.4	Amidon et lignine	55
4.5	Plastification de la lignine.....	56
4.6	Extrusion réactive de la lignine	57
	Conclusion	60
	Chapitre II : Partie expérimentale	62
1.	Matériels et préparation des échantillons	63
1.1	Matières premières.....	63

1.2	Type de réacteur.....	63
1.3	Plastification de l'amidon	65
1.4	Carboxyméthylation de l'amidon par REX	66
1.5	Purification de l'amidon étherifié	68
1.5.1	Purification par précipitation à l'éthanol.....	68
1.5.2	Purification par diafiltration	68
1.6	Plastification de la lignine.....	69
1.7	Estérification de la lignine	70
1.8	Purification de la lignine	70
2.	Partie analytique	71
2.1	Détermination du DS	71
2.1.1	Analyse de DS par dosage conductimétrique non-aqueux	71
2.1.2	DS mesuré par ¹ H-RMN.....	72
2.1.3	DS mesuré par HPLC	73
2.1.4	DS par minéralisation (méthode Codex [147])	74
2.2	Analyse élémentaire (C, H, S, N)	74
2.3	Spectroscopie Infra Rouge (IRTF)	75
2.4	Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	75
2.5	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	77
2.6	Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).....	78
2.6.1	Synthèse de carboxyméthyl glucose.....	79
2.7	Mesures de la viscosité intrinsèque	80
2.8	Mesure de l'énergie mécanique spécifique (EMS).....	81
2.9	Rayons X.....	81
2.10	Etude rhéologique	81
2.11	Test de solubilité dans l'eau froide	82

2.12	ATG	82
2.13	DSC.....	82
Chapitre III : Etude des paramètres réactionnels et la cinétique de la carboxyméthylation d'amidon.....		
		84
Introduction		
		85
1.	Plastification de l'amidon.....	85
1.1	Choix du plastifiant.....	85
1.2	Influence du taux de plastifiant sur le rendement de la réaction.....	86
1.3	Influence du type de plastifiant sur la RE et le comportement de fusion	87
2.	Etude de l'UF et l'UC de la réaction	89
2.1	Etude de l'UC par FTIR.....	89
2.2	Etude de l'UC par RMN ¹³ C.....	90
2.3	Etude de l'UF par RMN ¹ H	91
3.	Comparaison des différentes méthodes de détermination de DS	92
4.	Etude de l'influence des paramètres réactionnels sur la modification physico-chimique de l'amidon de pomme de terre.....	94
4.1	Influence de la concentration du réactif SMCA	94
4.2	Influence de la concentration de la soude	95
4.3	Influence du temps de réaction sur l'efficacité réactionnelle	96
5.	Observations particulières au cours de la carboxyméthylation par REX.....	98
6.	Modèles de distribution d'échantillons CMS.....	99
7.	Influence de l'origine botanique de l'amidon.....	105
8.	Analyse de la carboxyméthyl cellulose (CMC).....	109
Conclusion.....		
		110
Chapitre IV : Influence des paramètres d'extrusion réactive sur la structure et les propriétés des CMS.....		
		112
Introduction		
		113

1.	Influence des paramètres d'extrusion.....	113
1.1	Influence de la géométrie des vis.....	113
1.2	Influence de l'EMS sur la RE.....	115
1.3	Influence de la température d'extrusion.....	117
2.	Estimation de la masse molaire et la dégradation des chaînes de l'amidon pomme de terre...	119
2.1	Mesures de viscosité intrinsèque.....	120
2.2	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	122
3.	Etude de la structure cristalline d'amidon.....	124
3.1	Diffraction des Rayons X.....	124
3.2	Microscopie optique.....	126
4.	Propriétés et stabilité thermiques des CMS.....	127
4.1	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	127
4.2	Analyse thermogravimétrique (TGA).....	129
5.	Essais en extrudeuse mono-vis à 90 g/h.....	131
6.	Solubilité et viscosité en solution des amidons.....	133
	Conclusion.....	135
	Chapitre V : Modification chimique de la lignine par extrusion réactive.....	137
	Introduction.....	138
1.	Caractérisation des lignines natives.....	139
1.1	Microanalyse des lignines natives.....	139
1.2	Analyse par FT-IR.....	140
1.3	Analyse par RMN ¹ H et ³¹ P.....	142
1.4	Propriétés thermiques des lignines.....	144
2.	Plastification des lignines.....	147
3.	Estérification des lignines par extrusion réactive.....	151
3.1	Etude de la KL estérifiée avec MA et SA.....	152

3.1.1	Analyse élémentaire de KL estérifiée.....	152
3.1.2	Analyse FT-IR	153
3.1.3	Analyse de KL modifiée par RMN HSQC et RMN ³¹ P.....	155
3.1.4	Analyses TGA et DSC de KL modifiée	161
3.2	Estérification de la KLS.....	164
3.2.1	Analyse élémentaire de KLS modifiée.....	165
3.2.2	Analyse de KLS modifiée par FT-IR	165
3.2.3	Analyse de KLS modifiée par RMN HSQC et RMN ³¹ P.....	166
	Conclusion.....	170
	Conclusion générale & Perspectives	171
	Références bibliographiques	174
	ANNEXES	187

Liste des abréviations

AGU	unité anhydroglucose	REX	extrusion éactive
ATG	analyse thermogravimétrique	RS	amidon résistant
CMC	carboxyméthyl cellulose	SA	anhydride succinique
CMS	carboxyméthyl amidon	SEC	chromatographie d'exclusion stérique
DE	dextrose équivalent	SMCA	monochloroacétate de sodium
DP _n	degré de polymérisation	TGA	analyse thermogravimétrique
DS	degré de substitution	UC	ultra-concentrat
DS _{exp}	DS mesuré après la réaction	UF	ultra-filtrat
DS _t	DS théorique	V _{el}	volume d'élution
DSC	analyse enthalpique différentielle	XRD	diffractions des rayons X
DTG	courbe thermogravimétrique dérivée	n	vitesse de rotation de vis
DMSO	diméthylsulfoxyde	[η]	viscosité intrinsèque
EMS	énergie mécanique spécifique		
EP2	égout pauvre de deuxième cristallisation		
FT-IR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier		
HPLC	chromatographie en phase liquide à haute performance		
HSQC	heteronuclear single-quantum correlation		
KL	lignine kraft		
KLS	lignine kraft faiblement sulfonée		
MA	anhydride maléique		
OL	lignine organosolve		
RE	efficacité réactionnelle		

Liste des figures

Figure 1 Structure chimique de l'amylose poly- α (1,4)-D-glucopyranose	14
Figure 2 Structure mono-hélicoïdale de la molécule d'amylose. D'après [10]	15
Figure 3 Structure chimique de l'amylopectine poly - α (1,4) et α (1,6)-D-glucopyranose	16
Figure 4 Types de chaînes présentes dans l'amylopectine. Les cercles désignent les résidus glucosyle, les liaisons horizontales (1-4) et les flèches pliées (1-6). Selon Perez et al. [1].....	16
Figure 5 Structures 3D des polymorphes cristallins de type A et de type B. (a) Les doubles hélices sont gauches et parallèles. (b) Structure de l'amidon A. (c) Structure de l'amidon B d'après Perez [1]	19
Figure 6 Diffractogrammes de différents types d'amidons [4]	20
Figure 7 Comportement général des amidons à la cuisson et au refroidissement d'après [31]	23
Figure 8 Schéma d'une extrudeuse. Adapté de [44].....	26
Figure 9 Structures moléculaires caractéristiques présentes dans l'amidon.....	29
Figure 10 Acétylation de l'amidon avec l'anhydride acétique en présence de NaOH.....	30
Figure 11 Structure de l'anhydride octénylsuccinique (OSA)	31
Figure 12 Réaction d'estérification de l'amidon avec l'anhydride maléique d'après [78]	32
Figure 13 Schéma de synthèse d'amidon méthylé	32
Figure 14 Hydroxypropylation de l'amidon d'après [81]	33
Figure 15 Amidon cationique	34
Figure 16 Carboxyméthylation de l'amidon avec du monochloroacétate de sodium.....	35
Figure 17 Comparaison des données expérimentales pour les fractions molaires des AGU non-substitués (C_0), mono-substitués (C_1), di-substitués (C_2) et tri-substitués (C_3) avec celles calculées selon le modèle de Spurlin. D'après Lazik et al. [88]	36
Figure 18 Efficacité de mélange par rapport à la vitesse des vis pour différentes géométries de vis : — Vis larges ($L / D = 6$); - - -: Vis étroites ($L / D = 8$) D'après [98]	38
Figure 19 Influence du temps de réaction sur le DS et la RE d'après Ayoub [103]	40
Figure 20 Structure de la lignine d'épinette d'après Adler [113].....	44
Figure 21 Trois principaux précurseurs de lignine (monolignols) et leurs structures correspondantes dans les polymères de lignine d'après [116]	45
Figure 22 Liaisons caractéristiques présentes dans la lignine. Adapté de [118]	46
Figure 23 Phénolisation de la lignine. Adapté de [128]	51

Figure 24 Représentation schématique: (a) lignine alcaline; (b) réaction de carboxyméthylation. D'après [131].....	51
Figure 25 Oxypropylation de la lignine.....	52
Figure 26 Spectres RMN ³¹ P d'échantillons de lignine kraft de résineux à différents niveaux d'oxypropylation. Adapté de [133].....	53
Figure 27 Réaction de la lignine avec 3 anhydrides cycliques. Adapté de [136].....	55
Figure 28 Evolution de la T _g en fonction de la teneur en eau. Adapté de [141]	57
Figure 29 Quantité d'hydroxyle aliphatique, aromatique et acide carboxylique par rapport au DS pour les succinates de KL. Adapté de [127]	59
Figure 30 Minilab Rheomex en configuration de vis contrarotatives:	64
Figure 31 Extrudeuse mono-vis SCAMEX.....	65
Figure 32 Formation d'un alcoolate par la réaction avec NaOH	66
Figure 33 Formation du groupe carboxyméthyle par substitution de SMCA	66
Figure 34 Purification des CMS par ultrafiltration (a) et le CMS purifié solide (b)	69
Figure 35 Estérification de la lignine avec (a) l'anhydride maléique et (b) l'anhydride succinique... ..	70
Figure 36 Courbe de dosage conductimétrique d'un échantillon CMS de DS 0.35 en milieu non-aqueux	72
Figure 37 RMN ¹ H d'un échantillon d'amidon carboxyméthylé après hydrolyse dans D ₂ SO ₄	73
Figure 38 Synthèse du 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane	76
Figure 39 Réaction du 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane avec les groupements hydroxyles de la lignine.....	76
Figure 40 Spectre RMN ³¹ P de lignine modifiée phosphorylée	77
Figure 41 Courbe de calibration de la colone SEC [149].....	78
Figure 42 Calcul de la viscosité intrinsèque pour l'amidon de pomme de terre natif	80
Figure 43 Deux cas extrêmes lors de la plastification de l'amidon avec du glycérol.....	87
Figure 44 Différences entre les spectres FT-IR de l'amidon natif (a) et du CMS DS 0.5 (b).....	90
Figure 45 Spectre RMN ¹³ C de l'échantillon CMS DS 0.41 dans D ₂ O.....	91
Figure 46 Spectre RMN de l'UF après la carboxyméthylation.....	92
Figure 47 Influence de la concentration du réactif sur le DS et la RE	95
Figure 48 Influence du rapport NaOH/SMCA sur l'efficacité de la réaction	96
Figure 49 RE de carboxyméthylation en fonction du temps de résidence dans l'extrudeuse	97
Figure 50 Spectre RMN ¹ H de deux échantillons de CMS après hydrolyse : DS 0.6 et DS 2.1.....	100

Figure 51 Analyse HPLC de CMS après hydrolyse acide complète : échantillon de DS 2.1	101
Figure 52 Comparaison des fractions molaires de (▲) glucose, (◆) de mono-O-carboxyméthyl glucose, de (●) di-O-carboxyméthyl glucose et de (■) 2,3,6- tri-O-carboxyméthyl glucose avec le modèle de Spurlin (lignes).....	104
Figure 53 Diagrammes logarithmiques des fractions molaires de groupes hydroxyles non substitués (1- X _i) par rapport à la fraction molaire de glucose non substitué (C ₀).....	105
Figure 54 Distribution des substitutions multiples sur AGU pour 3 amidons différents mesurée par HPLC	108
Figure 55 Configuration de vis contra-rotative (a) et co-rotative (b)	113
Figure 56 Influence de la géométrie des vis co-rotatives et contra-rotatives sur la DS	114
Figure 57 Mode d'écoulement pour la vis contra-rotative (a) et co-rotative (b) adapté de [153]....	115
Figure 58 Effet de la vitesse de rotation des vis (N) sur le temps de séjour (■) et l'efficacité de la réaction (RE) (●).....	116
Figure 59 Influence de la vitesse de rotation des vis sur la distribution des substituants en position 2, 3, 6	117
Figure 60 Influence de la température de réaction sur le DS	118
Figure 61 Extrudats de CMS en fonction de la température d'extrusion.....	119
Figure 62 Variation de la viscosité intrinsèque avec l'EMS pour les échantillons CMS extrudés avec différentes vitesses de vis	121
Figure 63 Chromatogrammes SEC d'amidons natifs et carboxyméthylés (CMS) avec des EMS différentes	122
Figure 64 Chromatogrammes SEC des CMS de DS différents synthétisés dans des conditions proches	123
Figure 65 Chromatogrammes SEC de l'amidon natif et d'un CMS synthétisé en batch	124
Figure 66 DRX d'amidon de pomme de terre natif (a) et modifié physiquement par extrusion (b)	125
Figure 67: DRX de l'amidon de pomme de terre natif (a), CMS 30 min ⁻¹ (b), CMS 60 min ⁻¹ (c), CMS 180 min ⁻¹ (d).....	126
Figure 68 Images de microscopie optique de granules d'amidon natif (a) et de granules plastifiés avec 15 (b) et 25 (c) % de glycérol.....	127

Figure 69 Microstructure de granules d'amidon carboxyméthylés pour une vitesse de vis de 30 min ⁻¹ (a) et 180 min ⁻¹ (b).....	127
Figure 70 Thermogrammes DSC de l'amidon natif (a), CMS DS 0.4 (b), DS 2.1 (c), DS 0.6 préparés en batch (d).....	128
Figure 71 TGA de l'amidon de pomme de terre natif et des dérivés CMS avec DS 0.41(rouge), 0.65 (bleu) et 2.1 (vert).....	130
Figure 72 Courbe thermogravimétrique dérivée (DTG) de l'amidon de pomme de terre natif et des dérivés CMS avec DS 0.41(rouge), 0.65 (bleu) et 2.1 (vert).....	130
Figure 73 Echantillons de CMS extrudés dans la (a) mini bi-vis (b) mono-vis	132
Figure 74 Viscosité apparente de l'amidon de pomme de terre natif et de deux CMS en fonction du taux de cisaillement	135
Figure 75 Spectre infrarouge de KL (a), KLS (b) et OL (c).....	140
Figure 76 Spectre IR de KL (rouge) et OL (bleu) dans la région d'absorption 1450-800 cm ⁻¹	141
Figure 77 Spectre RMN ¹ H de la KL native.....	142
Figure 78 Analyse RMN ³¹ P de la OL (a), KLS (b), KL (c)	143
Figure 79 Courbes TGA de KL (—) et KLS (- - -)	145
Figure 80 Courbes DTG de KL (—) et KLS (- - -)	146
Figure 81 Thermogrammes DSC de KL (—) et KLS (- - -).....	147
Figure 82 Extrusion de KL avec 20% DMSO, foureau (a) et jonc extrudé de KL (b).....	149
Figure 83 Extrusion de deux lignines plastifiées avec 20% DMSO + 20% eau: OL (a) et KLS (b)	150
Figure 84 Spectre infrarouge de KL native et modifiée avec MA	154
Figure 85 Spectre infrarouge de KL native et modifiée avec SA dans la région 700-2000cm ⁻¹	155
Figure 86 Spectre HSQC dans le DMSO de la KL et KL + 0,2MA	156
Figure 87 Spectre HSQC dans le DMSO de la KL et KL + 0,2MA, partie aromatique	157
Figure 88 Spectre HSQC dans le DMSO de la KL et KL + 0.2SA.....	158
Figure 89 Spectre HSQC dans le DMSO de la KL et KL + 0.2SA, partie aliphatique.....	158
Figure 90 Analyse RMN ³¹ P de la KL native et modifiée avec 0.3 MA.....	159
Figure 91 Analyse RMN ³¹ P de la KL native et modifiée avec 0.2 SA	159
Figure 92 Courbes TGA et DTG sous azote de KL non-modifiée et estérifiée avec MA.....	162
Figure 93 Courbes TGA et DTG sous azote de KL non-modifiée et estérifiée avec SA.....	162
Figure 94 Thermogrammes DSC de KL native et modifiée avec MA	163
Figure 95 Thermogrammes DSC de KL native et modifiée avec SA	164

Figure 96 Spectre FTIR de KLS native et modifiée: a) KLS native,b) KLS Et-Glycol+0.1 SA, c) KLS glycérol+0.1 SA ; d) KLS DMSO-Eau+0.1 SA	166
Figure 97 Spectre HSQC dans le DMSO de la KLS et KLS DMSO-Eau + 0.1 SA	167
Figure 98 Spectre HSQC agrandi dans le DMSO de la KLS et KLS DMSO-Eau + 0.1 SA	167
Figure 99 Spectre HSQC agrandi dans le DMSO de la KLS et KLS glycérol + 0.1 SA	168
Figure 100 Analyse RMN ³¹ P de la KLS native (a) et modifiée (DMSO-Eau + 0.1 SA)(b)	169
Figure S101 Spectre RMN ³¹ P du 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane.....	187
Figure S102 Spectre RMN ¹ H du dérivé diisopropylidène du 3-mono-O-carboxyméthyl-D-glucose	187
Figure S103 Spectre RMN ¹ H du dérivé benzylidène du 2,3-di-O-carboxyméthyl-D-glucose	188
Figure S104 Extrusion de la KL + 25% DMSO.....	188
Figure S105 Spectre HSQC de l'anhydride maléique.....	189
Figure S106 Spectre HSQC de l'anhydride succinique	189

Liste des tableaux

Tableau 1	Caractéristiques principales des amidons de différentes origines botaniques, d'après [1]	13
Tableau 2	Effet de MA sur $[\eta]$ et rendement de récupération d'amidon thermoplastique maléisé (MTPS) préparé à différentes concentrations de MA. D'après Raquez (97)	39
Tableau 3	Caractéristiques des polymères utilisés pour les formulations de mélanges avec la lignine. Adapté de [143]	58
Tableau 4	Influence du taux de plastifiant sur les DS, RE et EMS	86
Tableau 5	Influence du type de plastifiant sur les DS, RE et EMS pour un $DS_t=1$	88
Tableau 6	Comparaison de différentes techniques de mesure de DS pour le CMS	93
Tableau 7	Effet du nombre d'étapes de carboxyméthylation sur le DS et l'EMS	99
Tableau 8	DS par RMN et HPLC ainsi que le DS partiel aux positions 2, 3 et 6 de l'unité AGU de CMS	102
Tableau 9	DS, RE et distribution des substituants sur les trois positions d'AGU de 3 types d'amidon déterminés par spectroscopie RMN 1H .	106
Tableau 10	Résultats de l'analyse HPLC du carboxyméthylamidon de 3 amidons différents	107
Tableau 11	DS, EMS et distribution des substituants sur les trois positions d'AGU déterminés par spectroscopie RMN 1H	109
Tableau 12	Valeurs du DS par RMN et DS partiel aux positions 2, 3 et 6 de l'unité AGU de CMC	110
Tableau 13	EMS et DS de carboxyméthylation dans une extrudeuse mono-vis	131
Tableau 14	Résultats de solubilité et viscosité pour les différents CMS	134
Tableau 15	Résultats de l'analyse élémentaire pour 3 lignines	139
Tableau 16	Zones de déplacements chimiques des différents hydroxyles et acides carboxyliques	143
Tableau 17	Proportion, en mmol/g des différents groupements hydroxyle et acide carboxylique	144
Tableau 18	Résultats des différentes extrusions des lignines	148
Tableau 19	Couple, EMS et viscosité fondue des lignines avec des différents plastifiants	151
Tableau 20	Analyses élémentaires pour KL native et modifiée avec MA	153
Tableau 21	Analyses élémentaires pour KL native et modifiée avec SA	153
Tableau 22	Proportion en mmol/g de lignine, des différents groupements hydroxyle et acides carboxyliques de la KL native et estérifiée	160

Tableau 23 Analyses élémentaires de la teneur en protéine de KLpH10 et avec différents plastifiants 165

Introduction

Un intérêt croissant se porte actuellement sur la recherche de biopolymères comme une alternative prometteuse aux polymères synthétiques à base de pétrole. De nouveaux problèmes de pollution sont apparus avec l'utilisation des plastiques synthétiques non dégradables. En effet, la plupart des produits polymériques à base de pétrole ne sont pas biodégradables. Les actions chimiques, physicochimiques et biologiques de la nature sont capables de décomposer ces matériaux mais le temps de leur décomposition se mesure en décennies, voire peut être en siècles. De plus, avec la perspective d'un épuisement mondial du pétrole, la recherche se concentre actuellement sur les alternatives potentielles comme celles des biopolymères. C'est pourquoi dans le cadre de ce projet nous avons choisi deux biopolymères différents qui sont de plus en plus utilisés dans l'industrie des matériaux. L'amidon est l'une des ressources naturelles les moins coûteuses et les plus abondantes pour les matériaux polymères. Il est complètement biodégradable et peut être hydrolysé en glucose par des enzymes et digéré par des microorganismes, puis métabolisé et transformé en dioxyde de carbone et en eau. Ensuite, le dioxyde de carbone sera recyclé en amidon par photosynthèse dans les plantes avec l'énergie solaire. Le développement des applications industrielles de l'amidon est cependant quelque peu entravé car dans son état natif, l'amidon est insoluble à froid et la faible résistance mécanique des matériaux obtenus en limite l'utilisation. Cependant, même des modifications chimiques minimales de ses macromolécules constitutives peuvent changer radicalement les propriétés de ce complexe polysaccharidique naturel et conduire à des produits innovants potentiels. La lignine est un polymère naturel également, c'est l'un des constituants des parois végétales et un co-produit majeur des papeteries. Amorphe à l'état naturel, c'est le seul biopolymère aromatique présent dans les parois cellulaires de toutes les plantes. Jusqu'à récemment, la lignine était considérée comme un déchet de l'industrie des papiers uniquement utilisé pour son pouvoir calorifique et servait de combustible dans les chaudières des papeteries pour produire de l'électricité et de la vapeur. Cependant, avec l'augmentation de la production de pâte, un important excès de lignine a été produit (aujourd'hui sa disponibilité dépasse 300 milliards de tonnes). D'où l'intérêt de la recherche de nouvelles méthodes de modifications chimiques pour trouver des produits à haute valeur ajoutée à la lignine. Les modifications chimiques de l'amidon et la lignine couramment effectuées en solution ou en batch posent des problèmes de mise en œuvre, de contrôle réactionnel et de coût énergétique et environnemental (coproduits, solvants, utilisation de réactifs posant problèmes).

Le but de ce projet est d'utiliser la technologie de l'extrusion réactive comme un outil simple et respectueux de l'environnement pour la modification chimique de ces deux familles des biopolymères : polysaccharides et lignines, qui sont les constituants majeurs de la biomasse. Le projet vise à étudier et mettre au point d'une part les paramètres de composition et de réaction (polymères, plastifiants, réactifs) et d'autre part les conditions opératoires de la modification chimique réalisée en extrudeuse : température, la géométrie de vis, la vitesse de rotation des vis.

La première partie de ce manuscrit présente une étude bibliographique sur l'amidon et la lignine, leur structure et leur modification. Les techniques de préparation des formulations thermoplastiques d'amidon et de lignine et les techniques expérimentales utilisées seront abordées dans la deuxième partie de ce manuscrit. Le Chapitre III est consacré à la présentation des résultats expérimentaux, plus précisément à l'étude de la plastification de l'amidon et l'influence des paramètres réactionnels sur l'efficacité de la réaction de carboxyméthylation. Les résultats expérimentaux seront comparés aux modèles statistiques de carboxyméthylation de l'amidon. De plus, la comparaison sera effectuée avec les produits commerciaux de carboxyméthyl cellulose préparée en batch qui présente une structure polyglucose 1,4 formellement proche de celle de l'amidon. Le Chapitre IV a pour objectif de montrer l'influence des paramètres opératoires d'extrusion sur la modification chimique et physique des amidons. Les propriétés des amidons modifiés par extrusion réactive seront comparées à celles des produits modifiés en batch. Enfin, le Chapitre V présente les résultats sur la modification chimique de la lignine utilisant l'extrusion réactive.

Chapitre I : Synthèse des connaissances

Ce chapitre présente une synthèse globale de connaissances bibliographiques :

- Structure et propriétés de l'amidon et de la lignine,
- Modifications des amidons et des lignines et leurs applications,

1. Structure et Propriétés de l'Amidon

1.1 Introduction générale sur l'amidon

L'amidon est un complexe d'homopolymères hautement organisés de D-glucose. C'est un mélange de deux familles de polymères glucidiques : l'amylose, dont la structure est linéaire et l'amylopectine, dont la structure est ramifiée [1]. Tous deux sont synthétisés par des complexes d'enzymes végétales et simultanément accumulés sous forme de granules denses insolubles dans l'eau. La taille des granules d'amidon peut varier (1 à 100 μm de diamètre) en fonction de l'origine végétale spécifique. L'amidon est l'un des polysaccharides les plus abondants dans la nature. Ce complexe de biopolymères est la principale réserve d'énergie pour les plantes ; il se trouve principalement dans les graines, les racines ou les tubercules, la moelle de la tige et les fruits. En 2012, la production mondiale d'amidon était de 75 millions de tonnes [2]. Le marché mondial de l'amidon devrait atteindre 182 millions de tonnes d'ici 2022.

Le Tableau 1 donne les caractéristiques principales des amidons en fonction de leurs origines botaniques.

Dans notre étude nous nous sommes concentrés sur l'amidon de pomme de terre (féculé). Les amidons de maïs et de blé ont été modifiés dans les mêmes conditions pour comparer des résultats.

Tableau 1 Caractéristiques principales des amidons de différentes origines botaniques, d'après [1]

Origine botanique	Forme	Diamètre (μm)	Humidité à 66 % HR et 20 °C	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Céréales					
Blé	lenticulaire, rond	2 à 38	13	24 à 26	74 à 76
Maïs	angulaire, polyédrique	5 à 25	13	24 à 28	72 à 76
Riz	polyédrique	3 à 8	13	17	73
Légumineuses					
Pois	réniforme	5 à 10	13	35	65
Tubercules					
Pomme de terre	ellipsoïdale	15 à 100	18	23	77
Manioc	rond, tronqué	5 à 35	13	17	83

1.2 Amylose

La teneur en amylose représente 15 à 30 % de la plupart des amidons. C'est une famille de molécules essentiellement linéaire composée d'unités D-glucose liées par des liaisons de type α (1,4) (Figure 1). Par ailleurs, il est aujourd'hui bien établi que certaines de ces molécules d'amylose sont légèrement ramifiées par des liaisons de type α (1,6) avec le degré de ramification de 9-20 points de branchement par molécule dans l'amylose de diverses sources botaniques [3]. Par contre, aucune méthode efficace pour la séparation des amyloses linéaires et ramifiées n'est connue [4]. L'amylose se compose de plusieurs chaînes présentant des degrés de polymérisation (DP_n) variables compris entre 500 et 6 000 unités glucose. La masse molaire de l'amylose est de 10^5 à 10^6 g/mol. Dans une solution aqueuse fraîchement préparée, la chaîne d'amylose adopte une structure de chaîne aléatoire [5] qui n'est cependant pas stable. L'amylose a tendance à former, dans une réaction instantanée, des complexes d'inclusion hélicoïdale unique en présence de molécules de structure et de taille appropriées [6]. Les groupements hydroxyles qui sont responsables de ses propriétés hydrophiles participent à la création

des liaisons hydrogène. Les chaînes ont donc tendance à s'enrouler en hélice simple d'amylose gauche, en formant le réseau de type V. Les groupements hydrophiles sont tournés vers l'extérieur et les groupes hydrophobes vers l'intérieur de l'hélice. Il en résulte la formation d'une cavité hydrophobe de diamètre 4,5 Å pouvant être occupée par de nombreuses molécules hydrophobes linéaires telles que l'iode moléculaire, certains minéraux, des lipides ou des agents tensioactifs.

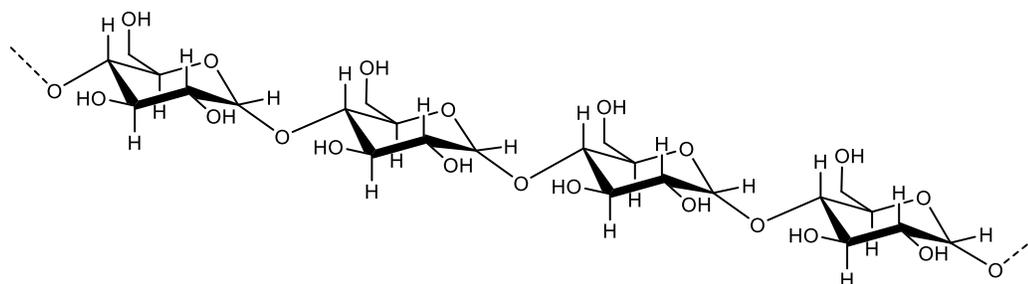


Figure 1 Structure chimique de l'amylose poly- $\alpha(1,4)$ -D-glucopyranose

En fonction de la taille de ces molécules, la chaîne d'amylose peut prendre une structure hélicoïdale ayant soit six, sept ou huit unités de glucose par tour (Figure 2); La structure hélicoïdale avec un nombre de glucose par tour différent comme sept unités de glucose par tour est en discussion dans la littérature [7,8]. La capacité de l'amylose à lier 20 % de sa masse en iode permet sa caractérisation analytique par dosage. Cette valeur donne un nombre de 4 glucoses par atome d'iode le complexe amylose iode présentant une coloration bleue très caractéristique (absorption maximale à 640 nm). John et al. [9] ont montré que la longueur d'onde d'absorption du complexe d'iodure de polyiode $[I_n]^-$ dépend de la longueur de la chaîne polymaltosidique. D'après cette étude, la longueur d'onde de 640 nm correspond à des DP de l'ordre de 500.

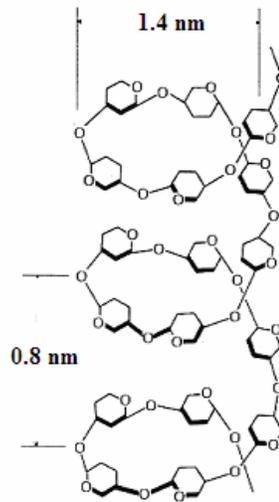


Figure 2 Structure mono-hélicoïdale de la molécule d'amylose. D'après [10]

En l'absence d'agents complexants, les molécules d'amylose s'associent progressivement avec un taux qui dépend de la taille moléculaire [11,12]. Un DP minimum de 10 est requis pour la formation de double hélice dans une solution pure d'oligosaccharides. Les structures d'amylose à double hélice comme celles présentes dans les parties cristallines des granules ou celles obtenues lors de la cristallisation ou la rétrogradation ont été étudiées par des méthodes de diffraction des rayons X. Ils affichent le diagramme de diffraction des rayons X de type A et B. Ces types de diagrammes vont être discutés plus tard.

1.3 Amylopectine

L'amylopectine est un composant hautement ramifié de l'amidon. Les résidus α -D-glucosyle sont principalement liés par des liaisons α (1,4), mais avec 5 à 6% de liaisons α (1,6) aux points de branchement (Figure 3). Sa masse molaire est beaucoup plus grande que celle d'amylose. Elle varie et peut atteindre 10^7 - 10^8 g/mol, ce qui en fait une des plus grandes biomolécules avec 60,000 à 600,000 unités glucidiques [4]. Les chaînes courtes de l'amylopectine sont disposées en grappes attachées aux longues chaînes. La plupart des chaînes dans l'amylopectine contiennent 6-75 unités de glucose [13,14].

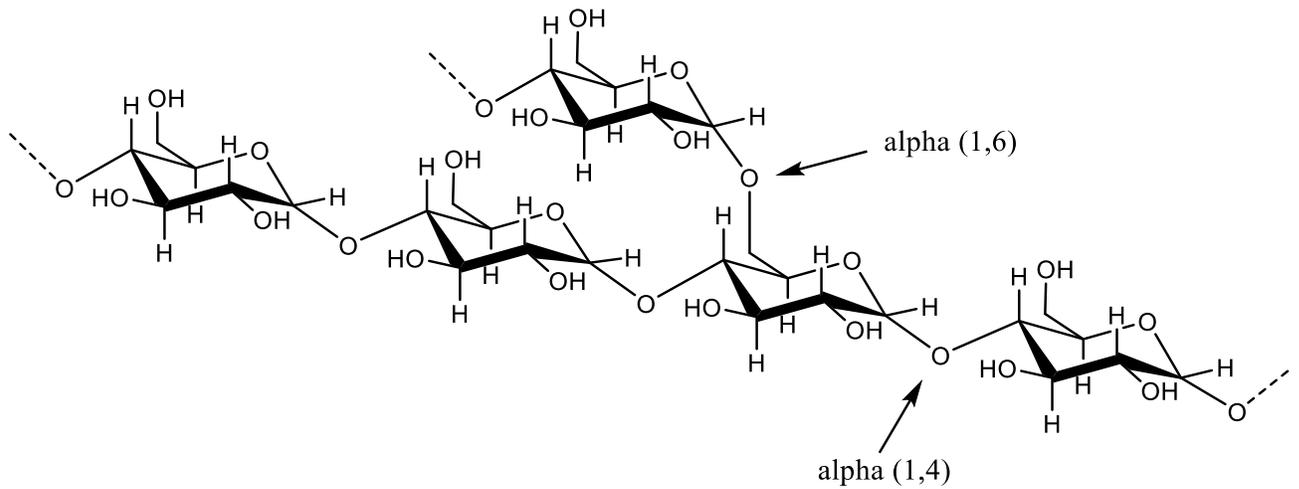


Figure 3 Structure chimique de l'amylopectine poly - α (1,4) et α (1,6)-D-glucopyranose

Le modèle de base de la division des chaînes de l'amylopectine a été réalisé par Peat et al [15] en étudiant l'amidon de maïs cireux. Selon ce modèle, les chaînes moléculaires d'amylopectine peuvent être classées en trois catégories par leur façon de se connecter entre elles : la chaîne C porte la seule extrémité réductrice de la molécule; Les chaînes A (non branchées) sont uniquement ramifiées au reste de la molécule par une liaison 1-6; et les chaînes B portent une ou plusieurs chaînes A et /ou B. La Figure 4 montre un schéma décrivant cette classification.

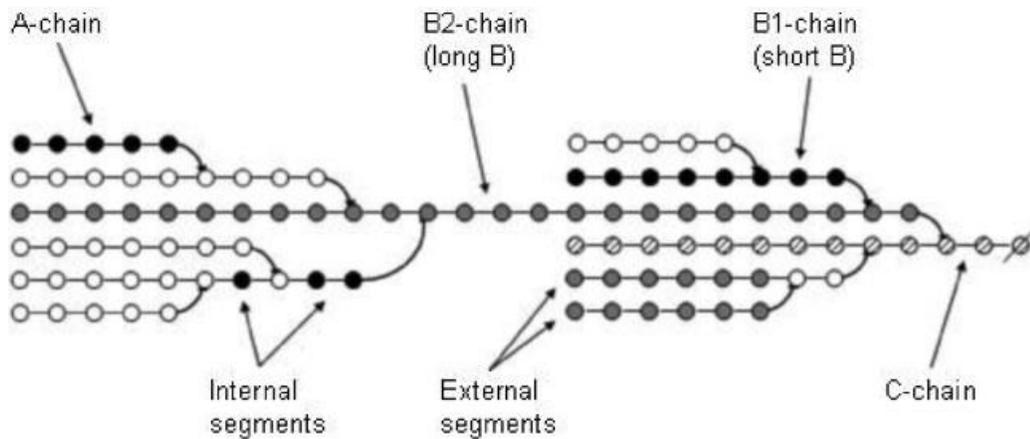


Figure 4 Types de chaînes présentes dans l'amylopectine. Les cercles désignent les résidus glucosyle, les liaisons horizontales (1-4) et les flèches pliées (1-6). Selon Perez et al. [1]

Hizukuri [16] a mis en évidence la tailles de ces chaînes :

1. Des chaînes externes ou chaîne A de DPn moyen égal à 15.
2. Des chaînes internes ou chaînes B de DPn moyen égal à 45.
3. Des chaînes C de DPn supérieur à 60.

L'amylopectine possède une faible capacité à lier l'iode (moins de 1 % en masse) dû à la présence de liaisons alpha - (1,6) et de chaînes courtes de DP moyen 15-20 ; le complexe formé de couleur brune est identifié à une longueur d'ondes de 540 nm. D'après les résultats de John et al. [9] cette valeur correspond à des longueurs de chaîne du complexe avec l'iode de DP entre 30 et 40. Ces résultats comparés à ceux de l'amylose indiquent que seules 5% des chaînes d'amylopectine seraient capables de complexer l'iode et ce sur des longueurs de chaîne n'excédant pas DP 40. Cependant, cette capacité d'absorption dépend également de l'origine botanique et de la variété. En même temps, l'amylose ramifié a encore des propriétés, telles que la capacité de liaison de l'iode, que l'amylopectine n'a pas [17]. En raison de leur caractère ramifié, les amylopectines ont une faible viscosité intrinsèque (80-180 ml/g) malgré une très forte masse molaire [18].

1.4 Autres composants

Dans l'amidon granulaire purifié, les composants mineurs (protéines, lipides, minéraux) sont présents tant à la surface qu'à l'intérieur des granules. Leur concentration varie en fonction de l'origine botanique et des procédés d'extraction. Les lipides représentent la fraction la plus importante associée aux granules d'amidon. On observe généralement des teneurs élevées pour les amidons de céréales: 0,8-1,2 et 0,6-0,8% pour le blé et le maïs normal, respectivement [19]. Certains amidons, comme l'amidon de pommes de terre et de nombreuses légumineuses, ont une très faible teneur en lipides ou sont pratiquement sans lipides [20,21]. La teneur en protéines dans les amidons est de l'ordre de 0,1-0,7% en poids [21]. Par contre, presque tous les amidons contiennent du phosphore sous plusieurs formes [42], comme les phospholipides et les mono-esters phosphoriques. L'amidon de pomme de terre a une teneur inhabituellement élevée en mono-ester de phosphate [22].

1.5 Structure Cristalline

L'amidon est unique parmi les polysaccharides puisqu'il est produit naturellement sous forme de granules solides microscopiques semi-cristallines très pures. Les fractions d'amylose et d'amylopectine sont orientées dans la granule d'amidon de manière radiale. Les liaisons hydrogène intermoléculaires entre des segments linéaires des molécules d'amylopectine ou d'amylose peuvent former des zones cristallines. Les granules présentent, en lumière polarisée, une croix noire dite « croix de Malte ». Ce phénomène de biréfringence positive est dû à l'organisation radiale semi-cristalline des cristallites.

L'amylose se trouve principalement dans la phase amorphe et l'amylopectine est responsable de la cristallinité granulaire [23]. D'après French [24] les coquilles cristallines sont constituées d'une succession régulière de lamelles amorphes et cristallines alternées. Trois types différents de structures cristallines ont été identifiés et classés en fonction des diagrammes de diffraction des rayons X (types A, B et C).

Comme nous l'avons précédemment évoqué les chaînes linéaires d'amylose ou des chaînes courtes amylopectine sous forme de doubles hélices peuvent former les structures cristallines différentes de type A et B. L'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline en une structure peu hydratée (4 molécules d'eau) constitue le type A (maille monoclinique), et constitue le type B (maille hexagonale) dans le cas d'une structure hydratée (36 molécules d'eau). Les doubles hélices sont orientées parallèlement (Figure 5). Les résultats de diffraction des rayons X ont également montré que l'amidon comporte des phases cristallines du type A B, ou C.

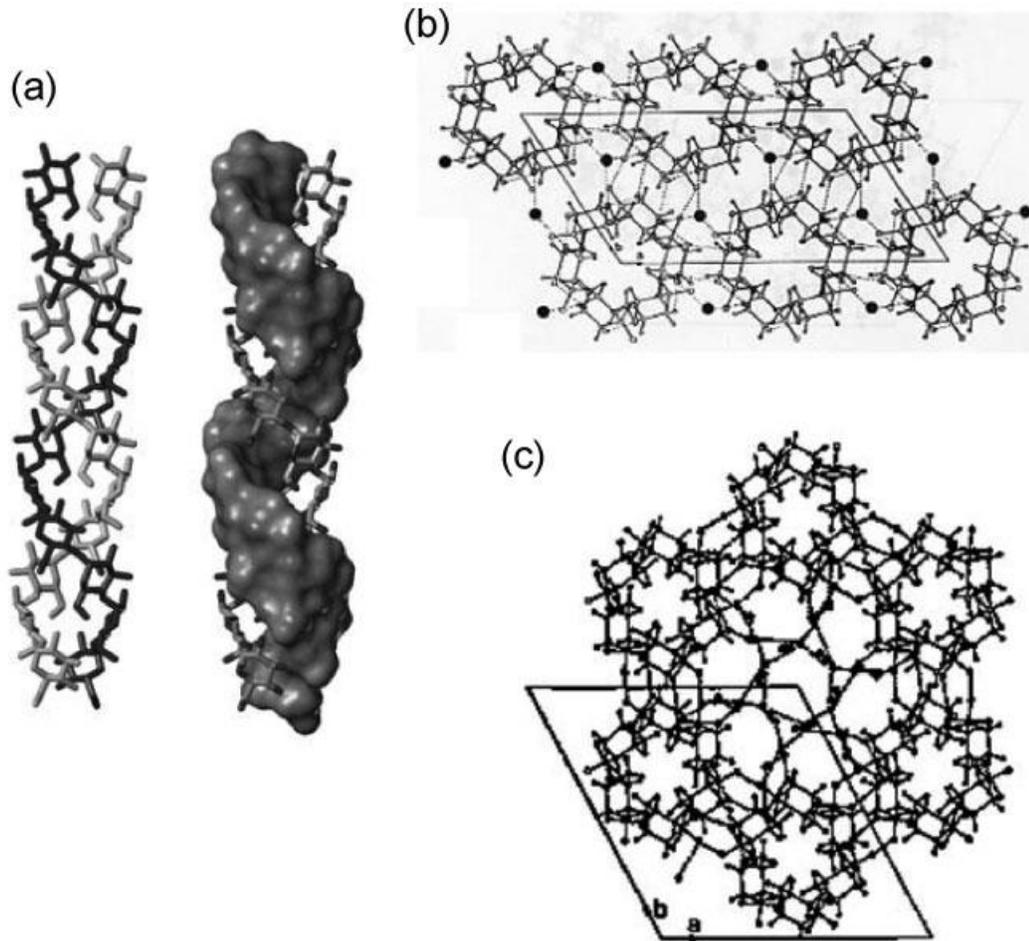


Figure 5 Structures 3D des polymorphes cristallins de type A et de type B. (a) Les doubles hélices sont gauches et parallèles. (b) Structure de l'amidon A. (c) Structure de l'amidon B d'après Perez [1]

Les trois catégories d'amidons A, B et C se trouvent dans les amidons de nature différente :

1. Type « A », caractéristique des amidons de céréales.
2. Type « B », caractéristique des amidons de tubercules, de céréales riches en amylose ainsi que pour les amidons rétrogradés.
3. Type « C », caractéristique des légumineuses, dont le diagramme correspond à une superposition des cristallinités A et B.

Nous avons déjà mentionné que l'amylose peut former les complexes avec des agents complexants (iode, lipides etc.) en formant le réseau de type V. Les diffractogrammes de différents types d'amidon sont présentés dans la Figure 6.

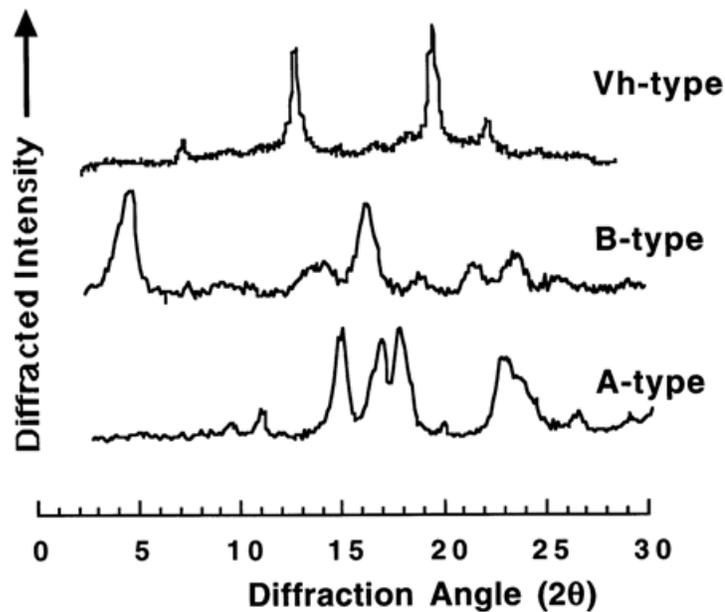


Figure 6 Diffractogrammes de différents types d'amidons [4]

1.6 Propriétés des amidons

1.6.1 Capacité de gonflement et solubilité des granules d'amidon

L'une des caractéristiques structurales les plus importantes de l'amidon est sa capacité à passer par plusieurs étapes d'absorption d'eau jusqu'à la désintégration des granules. L'absorption d'eau et le gonflement conséquent du granule d'amidon contribuent à la séparation de phase d'amylopectine-amylose et à la perte de cristallinité [25]. La structure semi-cristalline peut être rompue lorsque les molécules d'amidon sont chauffées dans un excès d'eau. Dans ce cas les molécules d'eau s'associent par liaison hydrogène aux groupes hydroxyles d'amylose et d'amylopectine. Cette association provoque un gonflement et augmente la taille et la solubilité des granules. L'importance de cette interaction dépend de la proportion d'amylose et d'amylopectine et des caractéristiques des amidons (le degré de polymérisation, la longueur et la ramification des chaînes, la masse molaire etc.) [26]. Certains auteurs estiment que la capacité de gonflement de l'amidon est directement associée à la teneur en amylopectine car l'amylose agit comme diluant et inhibiteur du gonflement [27].

Initialement, le gonflement des granules est réversible, les granules peuvent augmenter leur volume jusqu'à 30% [28]. Dans le cas où l'absorption d'eau et la température augmentent, les liaisons hydrogène se rompent en laissant l'eau pénétrer à l'intérieur du granule d'amidon en solubilisant partiellement l'amidon [26]. Ce processus conduit à un gonflement irréversible, augmentant très fortement la taille des granules [28].

1.6.2 Gélatinisation, transition vitreuse et rétrogradation de l'amidon

Les molécules d'amidon possèdent une température caractéristique connue sous le nom de température de gélatinisation. Au-dessous de cette température, la région cristalline, principalement composée de molécules d'amylopectine à haute masse molaire et ramifiées, maintient encore son intégrité. Au-dessus de la température de gélatinisation, la région cristalline commence à perdre son ordre (disparition de la croix de polarisation) et à gonfler irréversiblement [29]. Le comportement lors de la gélatinisation dépend de la nature botanique de l'amidon et du ratio amylose-amylopectine [30]. Lorsque l'amylose est associé à des lipides, l'amidon présente un retard au gonflement lié à la non-solubilisation des complexes amylose/lipide du granule d'où une pénétration de l'eau difficile. Par exemple, l'amylomaïs, qui contient 70% d'amylose et d'une teneur élevée en lipides, possède une température de gélatinisation d'environ 80 °C, mais ne gonfle réellement qu'à des températures à 110 °C [31].

Un autre paramètre important qui affecte les propriétés physiques des polymères est la température de transition vitreuse (T_g). La T_g décrit la température de la transition progressive d'un état amorphe à un état caoutchouteux lorsque le matériau est chauffé [32]. Le comportement thermique des amidons est beaucoup plus complexe que celui des thermoplastiques classiques, car les changements physicochimiques qui se produisent lors du chauffage de l'amidon peuvent impliquer la transition vitreuse, la gélatinisation, la fusion, les changements de structure cristalline, l'expansion du volume, la dégradation moléculaire et le mouvement de l'eau. D'après Yu et Christie [33], la très faible conductivité thermique de l'amidon, en particulier pour les granules de faible densité apparente peut être responsable de l'instabilité des résultats obtenus [33]. Du fait que l'amidon se compose d'une région amorphe et cristalline, la T_g exacte est détectée avec difficulté [34]. L'eau a un très fort effet plastifiant, entraînant une dépression remarquable de T_g [35]. De nombreuses études ont été réalisées

sur l'influence des composés plastifiants de faible masse molaire, tels que le glycol, glycérol et le sorbitol [36,37].

La rétrogradation est un autre comportement caractéristique des granules naturels d'amidon tout en interagissant avec l'eau. Si le mélange d'amidon gélatinisé/eau est refroidi à température ambiante, les chaînes d'amylose s'associent avec d'autres chaînes pour former les doubles hélices, tandis que les molécules d'amylopectine recristallisent à travers l'association de leurs petites chaînes latérales, il se produit un phénomène de cristallisation [27]. Ce processus, qui se produit lors du refroidissement, est connu sous le nom de rétrogradation. Après la rétrogradation, l'amidon présente une gélification avec une enthalpie inférieure par rapport à l'amidon natif car sa structure cristalline a été affaiblie [34]. De toute évidence, la force thermodynamique pour la cristallisation sera différente entre l'amylose et l'amylopectine en raison des différences de longueur des chaînes. Boursier [31] a défini deux groupes de comportement des amidons à la cuisson et au refroidissement selon leurs teneur en amylose (Figure 7) :

- **amidons présentant un comportement de type amylose** (amidon contenant plus de 20 % d'amylose, exemple : amidons de blé, de maïs, de légumineuses, amylomaïs) :
 - à chaud : empois opaque de texture courte,
 - à froid : gel ferme après 4 à 12 h, opaque, brillant à coupe franche ; apparition rapide de la synérèse (séparation d'un liquide de son gel).
- **amidons présentant le comportement de l'amylopectine** (amidon contenant moins de 20 % d'amylose, exemple : amidon de manioc, amidons cireux de riz ou de maïs) :
 - à chaud : empois translucide présentant une texture longue « élastique »,
 - à froid : pas de gel immédiatement, apparition très lente d'un gel ferme (10 à 30 jours) puis synérèse.

L'amidon de pomme de terre est un produit intermédiaire qui présente à chaud le comportement de l'amylopectine et à froid le comportement de l'amylose.

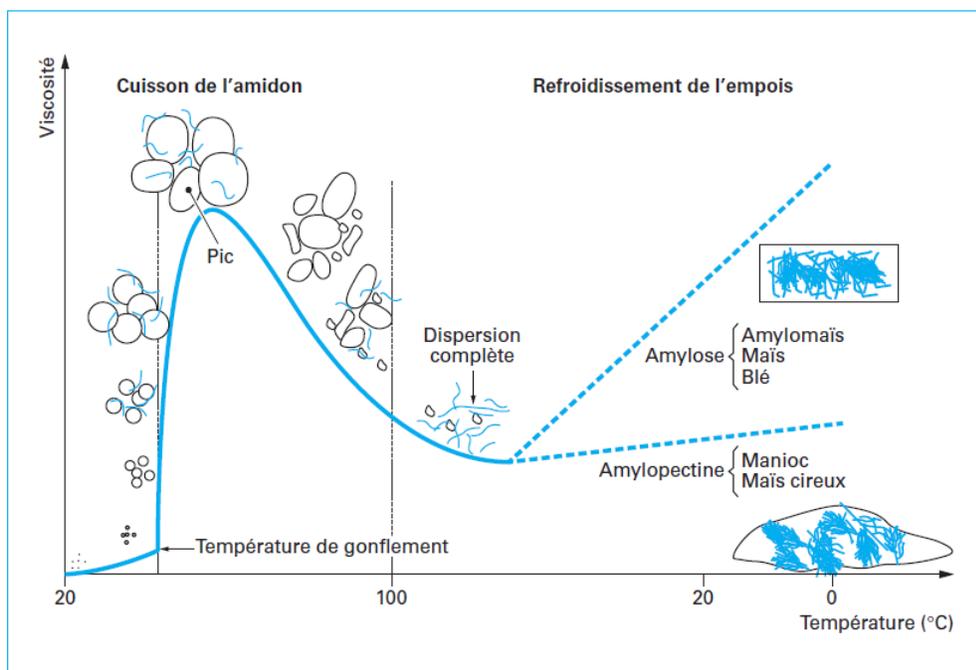


Figure 7 Comportement général des amidons à la cuisson et au refroidissement d'après [31]

La présence d'autres composants, comme des protéines et des lipides, d'autres glucides, sels et polyphénols, affecte de manière significative la rétrogradation. Aujourd'hui, l'amidon rétrogradé est classé comme une forme d'amidon résistant (RS) [38].

2. Amidons modifiés

D'après Berski et al. [39] les amidons naturels sont parfaitement adaptés à une grande variété d'applications, alimentaires ou non alimentaires, où leurs propriétés restent irremplaçables. Par contre, dans certains cas, des amidons natifs sont limités dans leur application en tant que matériaux en raison de leur instabilité dimensionnelle, leur comportement hydrothermique et de leur cristallisation. Les amidons naturels montrent une forte tendance à la décomposition et à la rétrogradation. En outre, certains granules d'amidon sont inertes, insolubles dans l'eau à température ambiante, hautement résistants à l'hydrolyse enzymatique et, par conséquent, n'ont pas de propriétés fonctionnelles. Les amidons naturels sont modifiés pour développer des propriétés spécifiques telles que la solubilité, la texture, l'adhérence et la tolérance aux températures de chauffage utilisées dans les procédés industriels.

Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes pour produire des amidons modifiés avec une variété de caractéristiques pour différentes applications. Trois principaux groupes de méthodes de modification de l'amidon peuvent être distingués : la modification physique des amidons, la modification chimique et par les enzymatique. Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques qui nous permettent de modifier l'amidon.

2.1 Modification physique des amidons

La modification physique de l'amidon s'effectue par l'humidité, la chaleur, le cisaillement ou le rayonnement et cette modification possède un avantage en raison de l'absence de réactifs chimiques dans l'amidon modifié.

2.1.1 Amidons pré-gélatinisés (PGS)

Les amidons pré-gélatinisés appelés également « amidons instantanés » sont précuits et séchés qui permet aux produits de former un type de suspension stable et modérée qui se disperse dans l'eau froide. Les méthodes de séchage comprennent le séchage de tambours, le séchage par pulvérisation et la cuisson extrusion. La principale conséquence de ce traitement est la destruction de la structure granulaire, entraînant une fragmentation granulaire complète et l'absence de propriétés de biréfringence. Les propriétés principales des amidons pré-gels PGS sont un accroissement de la capacité de gonflement, la solubilité et la facilité de dispersion dans l'eau froide [40].

2.1.2 Modification hydrothermique

Ce type de modification physique implique des changements dans les propriétés physiques et chimiques de l'amidon sans détruire la structure des granules. Les modifications physiques, dans ce cas, se produisent à des températures supérieures à la T_g [41]. Essentiellement, la modification hydrothermique ne peut avoir lieu que lorsque les amidons sont dans l'état caoutchoutique mobile de la région semi-cristalline. Quelques minutes suffisent pour provoquer des changements détectables dans les propriétés physico-chimiques de l'amidon. Il existe deux types de modification hydrothermique: le traitement de recuit (ANN, Annealing) et le traitement hydrothermique (HMT

Hydrothermal treatment). Les deux méthodes HMT et ANN impliquent le stockage de l'amidon à une température spécifique et à un certain niveau d'humidité pendant une certaine période de temps. Le terme HMT est utilisé lorsque de faibles niveaux d'humidité (moins 35% rapport massique) sont appliqués. En revanche, ANN se réfère au traitement de l'amidon dans un excès d'eau (d'au moins 65% de rapport massique d'eau) ou à une proportion d'eau intermédiaire (40-55% de rapport massique d'eau) [40].

2.1.3 Extrusion

L'extrusion est une technique classique de transformation et de mise en œuvre des polymères synthétiques à haute température et pendant une courte durée. Le schéma de principe d'une extrudeuse est présenté (Figure 8). Dans ce procédé, la matière plastique sous forme de granulés est alimentée par gravité à partir d'une trémie d'alimentation dans le fourreau. La matière plastique pénètre dans la gorge d'alimentation et entre en contact avec la vis rotative. La vis rotative pousse le plastique vers l'avant dans le fourreau. Le fourreau est chauffé à l'aide des éléments chauffants jusqu'à la température de fusion du plastique. Les éléments chauffants sont utilisés de manière à augmenter graduellement la température du fourreau de l'arrière vers l'avant. La principale fonction de l'extrudeuse est de convoyer le polymère, de le fondre et de le mettre en pression, pour qu'il puisse franchir la filière placée à son extrémité. D'après Vergnes & Puissant [42], d'un point de vue industriel, on cherche à obtenir à la sortie de la machine un débit régulier, avec un matériau homogène, à la température contrôlée, et des conditions de production satisfaisantes (débit maximal, consommation énergétique limitée). Il existe deux types d'extrudeuses : mono-vis et bi-vis. Le choix du type d'extrudeuse est une question importante. Les extrudeuses mono-vis et bi-vis co-rotatives diffèrent principalement en termes de mécanisme de transport et de mode d'écoulement. Les extrudeuses mono-vis sont beaucoup utilisées par l'industrie de transformation des matières plastiques en raison de leur simplicité d'utilisation, de leur faible coût et des débits importants qu'elles peuvent traiter. Par contre, les extrudeuses bi-vis, relativement plus onéreuses à capacité identique, se sont particulièrement développées dans la mise au point de polymères spécifiques, dans les opérations de mélangeage et de compoundage fin et pour la modification chimique (extrusion réactive) [43].

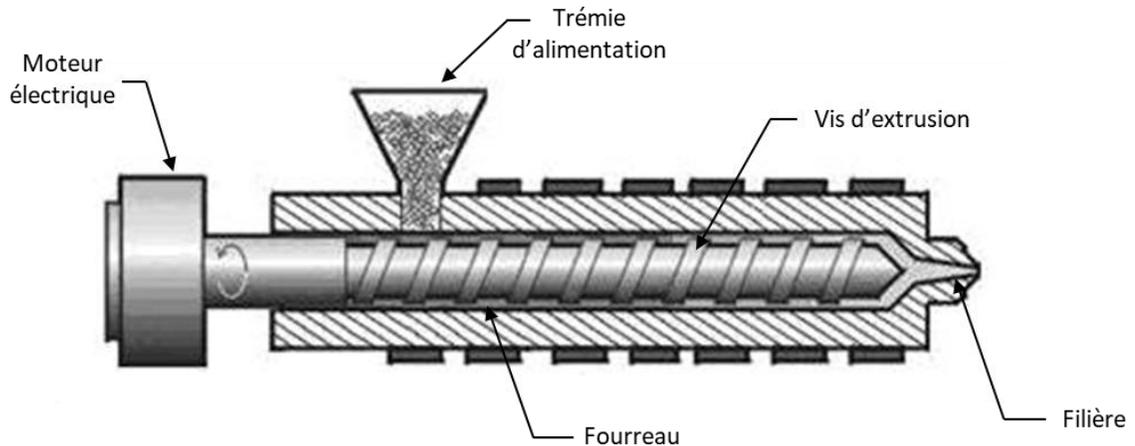


Figure 8 Schéma d'une extrudeuse. Adapté de [44]

Parallèlement aux polymères synthétiques, cette technologie peut être utilisée pour la modification des biopolymères. La modification physique de l'amidon de nature différente par extrusion a été décrite par de nombreux auteurs [45–48]. Les conditions de cuisson pendant l'extrusion peuvent transformer le mélange amidon granulaire semi-cristallin - eau en un compound homogène très visqueux [49]. Cette conversion peut s'accompagner d'une perturbation de la structure cristalline des polymères d'amidon et de la réduction de la taille moléculaire. Vergnes & al. [50] ont montré que l'énergie thermo-mécanique influence la structure cristalline et moléculaire de l'amidon de maïs par changement du type de cristallinité mesuré par DRX et par diminution de la masse molaire de l'amidon mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et par viscosité intrinsèque après le traitement dans un rhéomètre à cisaillement. Gilbert & al. [51] ont étudié l'influence de l'énergie mécanique et thermique sur la modification physique de l'amidon de maïs. D'après eux, le cisaillement joue le rôle crucial dans la modification de l'amidon. Par contre, l'énergie thermique n'a pas d'influence significative. Ils ont montré que la masse molaire de l'amidon diminue au cours de l'extrusion et que les cristallites rigides de l'amylopectine sont plus sensibles à la dégradation du cisaillement, tandis que les molécules d'amylose ayant une structure amorphe flexible et une taille moléculaire totale beaucoup plus petite sont moins dégradées. Della Valle et al. [52] ont observé une chute de viscosité intrinsèque après l'extrusion de l'amidon de pomme de terre avec une étendue de la dégradation qui était beaucoup plus importante que dans le cas de l'amidon de maïs extrudé dans les mêmes conditions [53]. Par rapport à d'autres amidons, l'extrusion d'amidon de pomme de terre

présente deux différences principales: viscosité en milieu fondu élevée et fusion précoce dans l'extrudeuse due à la T_g plus basse que pour les amidons des céréales.

2.2 Plastification d'amidon

L'amidon dans son état naturel n'est pas un thermoplastique, mais en présence de molécules de plastifiant, de haute température et de cisaillement, il prend un comportement de polymère thermoplastique [54]. La possibilité de transformer l'amidon en matériau thermoplastique (TPS) a suscité un intérêt considérable au cours des dernières années [55,56]. Les plastifiants pénètrent les granules d'amidon, déstabilisent les liaisons hydrogène internes de l'amidon et affaiblissent les interactions amidon-amidon, concurrencées par des interactions amidon-plastifiant. Le plastifiant principal utilisé dans les compositions TPS est le glycérol [57,58]. Cela s'explique par son assez faible coût, sa non-toxicité et le point d'ébullition élevé (290 °C). En même temps, plusieurs autres composés, comme l'éthylène glycol [59], l'urée [60], le sorbitol [61] ont été étudiés. Zhang & Han [62] ont testé une série de monosaccharides (glucose, mannose, galactose et fructose) pour fabriquer les films d'amidon de pois. Les films plastifiés par des monosaccharides étaient comparables aux films plastifiés par les polyols d'après le test de traction mais plus résistants à la perméabilité de l'humidité que les films plastifiés aux polyols. Il est important de noter que l'eau est un bon plastifiant de l'amidon. Par exemple, pour l'amidon sec, la T_g a été estimée à 227 °C, par contre, une présence de 13% d'eau diminue la T_g jusqu'à 56 °C [63]. Cependant, l'utilisation de l'eau seule comme plastifiant n'est pas préférable parce que les propriétés d'amidon peuvent être changées de manière incontrôlée en raison de sa volatilité. Les propriétés de l'amidon plastifié peuvent être réglées en modifiant la température de traitement, la teneur en eau, les propriétés et la quantité de plastifiants [64]. L'effet du glycérol et d'autres plastifiants sur la T_g d'amidon de pomme de terre a été analysé par Lourdin & al. [59] qui ont observé que le glycérol plastifiait l'amidon en suivant relativement bien un modèle de prédiction de Couchman pour un système polymère-solvant monophasique. Ils ont également montré que l'amylopectine était plus sensible que l'amylose à la plastification avec du glycérol [65]. Un autre phénomène qui peut influencer les propriétés des polymères est l'anti-plastification. En effet, l'addition de petites quantités d'un plastifiant à certains polymères diminue la T_g mais entraîne une augmentation de la résistance à la traction (σ) et une diminution d'allongement (ϵ). Lourdin & al. [66] ont montré que lorsqu'il y a moins de 12% de glycérol utilisé pour la

plastification d'amidon, la diminution de l'allongement est observée qui donne un comportement de plastification inhabituel. Par contre, d'après les mêmes auteurs, le terme «anti-plastification» devrait être utilisé avec prudence pour les matériaux amylicés. Par exemple, les variations simultanées des deux propriétés mécaniques (augmentation de σ et diminution de ϵ) n'ont pas été trouvées pour les films d'amidon, ce qui est généralement le cas pour les polymères synthétiques.

2.3 Modification chimique des amidons

La modification chimique peut également être une méthode efficace pour améliorer la capacité de traitement et la performance du produit d'amidon. Aujourd'hui nous utilisons de l'amidon, non seulement en tant que nourriture, mais aussi comme matériaux avec des applications variées, la modification chimique est devenue une façon importante d'obtenir des propriétés souhaitables et élargir la gamme d'applications de ce matériau. Plusieurs études ont été réalisées afin de trouver les nouvelles méthodes de modifications chimiques des amidons et comme résultats les nouvelles propriétés. Dans cette partie, nous n'avons pas l'intention de couvrir tous les types de modifications chimiques signalées. Au lieu de cela, nous allons nous concentrer principalement sur les réactions qui ont lieu essentiellement sur les fonctions hydroxyles du motif anhydroglucose.

2.3.1 Positions réactionnelles sur l'unité anhydroglucose et les chaînes moléculaires d'amidon

La structure moléculaire d'amidon est présentée sur la Figure 9. Chaque unité d'anhydroglucose est constituée de 6 atomes de carbones. Généralement, il existe deux groupes hydroxyles terminaux aux extrémités des chaînes moléculaires à C₁ et C₄. En effet, dans chaque résidu de glucose d'amylose, il existe deux groupes hydroxyles secondaires en C₂ et C₃, ainsi qu'un groupe hydroxylé primaire en C₆. Par contre, comme l'amylopectine est une molécule ramifiée, chaque point de ramification diminue le nombre d'hydroxyles primaires de une unité et augmente simultanément le nombre d'hydroxyles secondaires en C₄ de une unité. Les hydroxyles présentent une réactivité différente qui dépend de plusieurs facteurs électroniques et conformationnels et de leur accessibilité pour les réactifs en général [67]. En plus, les liaisons d'hydrogène inter- et intra-moléculaires diminuent la solubilité du matériau et limitent l'accessibilité des sites de réaction potentiels aux réactifs utilisés [34]. Le caractère granulaire de l'amidon natif influence également la réactivité de l'amidon. En fonction de

la capacité de pénétration du réactif, la réaction de l'amidon se poursuit soit sur la surface des granules, soit à l'intérieur [68].

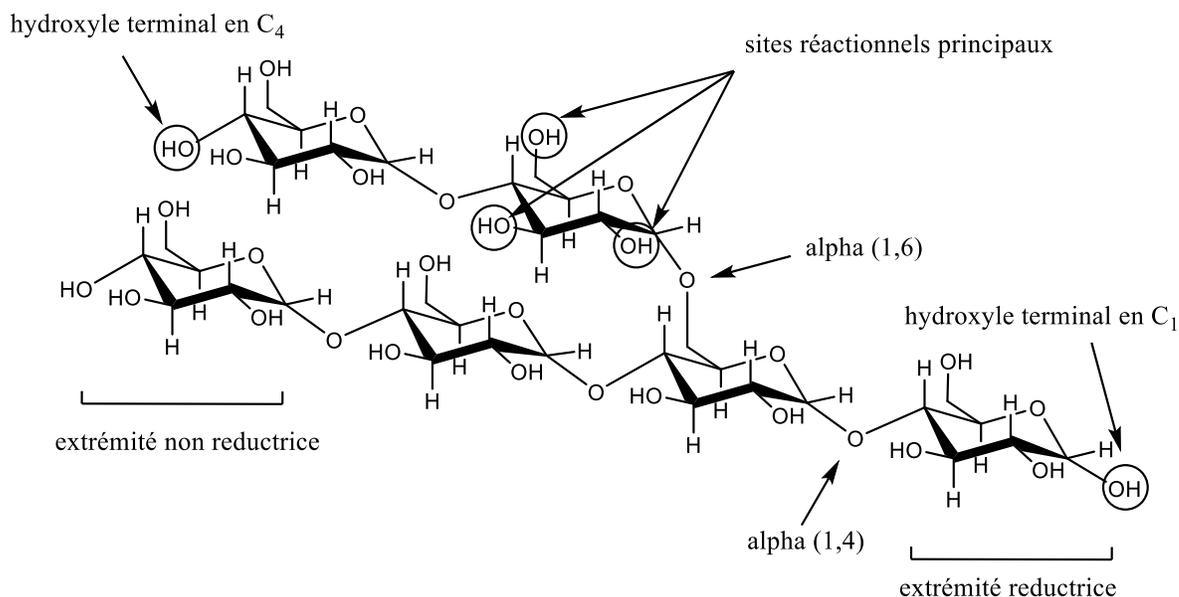


Figure 9 Structures moléculaires caractéristiques présentes dans l'amidon

2.3.2 Estérification

Les groupes hydroxyles sur chaque résidu de glucose de l'amidon peuvent former facilement des esters avec des réactifs d'acides organiques. Les réactifs peuvent réagir généralement avec n'importe quel groupement hydroxylé disponible de monomères de glucose accessibles pour donner des qualités souhaitables au substrat d'amidon [69]. Plusieurs réactifs peuvent être utilisés pour ce type de modification : l'anhydride acétique, l'acétate de vinyle ou l'anhydride octénylsuccinique (OSA) en présence d'un catalyseur alcalin (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3) [71]. La sélectivité de ces groupes dans l'estérification est affectée par le réactif, les conditions de réaction et le degré de ramification de la chaîne dans le composant amylopectine [70]. Les réactions se déroulent habituellement en suspension.

2.3.2.1 Acétylation

L'acétylation de l'amidon est une méthode de modification chimique commune au cours de laquelle une partie des groupes hydroxyles de la molécule de glucose est remplacée par un groupe acétyle qui donne lieu à une structure moléculaire modifiée de l'amidon. La réaction d'amidon avec l'anhydride acétique est représentée sur la Figure 10.

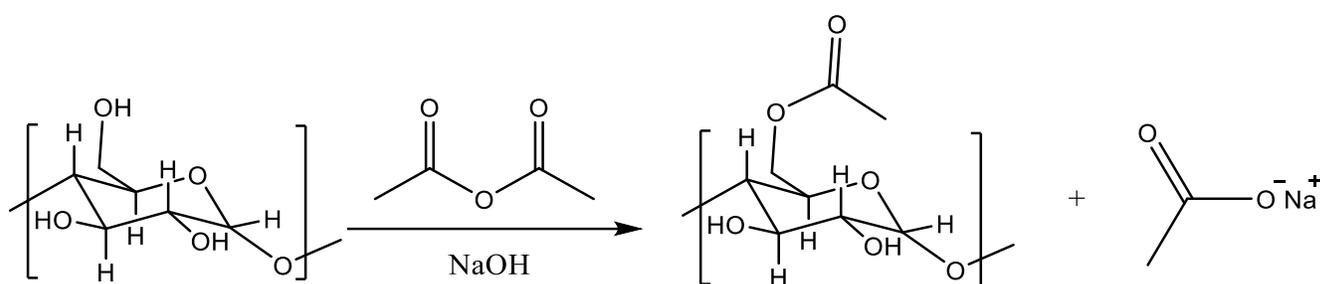


Figure 10 Acétylation de l'amidon avec l'anhydride acétique en présence de NaOH

L'efficacité réactionnelle (RE) et le degré de substitution (DS), c'est-à-dire un nombre moyen de groupes acétyle par unité d'anhydro-glucose (AGU), dépendent du temps de réaction, de la présence de catalyseur, de l'origine botanique d'amidon, de la concentration de réactif et des caractéristiques structurales des granules d'amidon [72,73]. Bello-Pérez et al. [74] ont étudié la réaction d'acétylation d'amidon de banane. L'acétylation modifie les granules d'amidon, diminuant la tendance à la rétrogradation et augmentant considérablement la capacité de solubilité et gonflement de l'amidon de banane par rapport à l'amidon natif. L'amidon de banane acétylé a également augmenté la viscosité de la pâte. Copinet et al. [75] ont montré que la dégradation enzymatique d'un amidon acétylé dépend de son degré d'acétylation, la nature et la répartition des motifs glycosidiques et que l'ordre de réactivité des groupes acétyle de l'unité pyranose de l'amidon est de $2 > 6 > 3$.

2.3.2.2 Estérification avec des anhydrides

Une autre réaction intéressante, qui change les propriétés d'amidon natif est l'estérification avec de l'anhydride octénylsuccinique [76]. La structure de ce réactif est montrée sur la Figure 11.

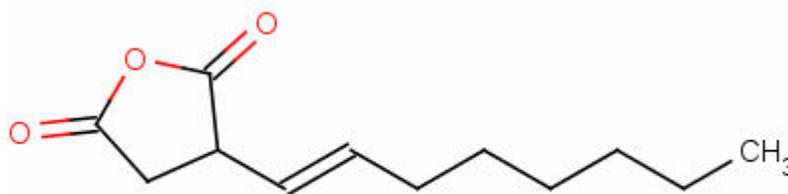


Figure 11 Structure de l'anhydride octénylsuccinique (OSA)

En effet, l'OSA ajoute des chaînes hydrophobes à la structure hydrophile de l'amidon, conduisant à un polymère amphiphile. Ces dérivés d'amidon présentent des propriétés stabilisantes, encapsulantes, interfaciales, thermiques, nutritionnelles et rhéologiques utiles. Une autre approche intéressante pour estérifier l'amidon est la réaction avec de l'anhydride maléique. Cette réaction conduit à un greffage d'une fonction hautement réactive (double liaison) sur le squelette d'amidon, permettant la compatibilisation avec le polyéthylène. Huang & al. [77] ont effectué cette réaction dans le mélange des solvants N,N-diméthylformamide et pyridine. Le produit a été utilisé comme un absorbant. En raison de l'incorporation de nombreux groupes carboxyliques, cet adsorbant permet d'éliminer efficacement les ions de plomb et de mercure. Zuo & al. [78] ont réalisé la même réaction en utilisant le procédé à sec (Figure 12). À 80 °C de température et 3 h de temps de réaction, la réaction d'estérification a eu tendance à l'équilibre et l'efficacité de réaction a atteint 85,1%.

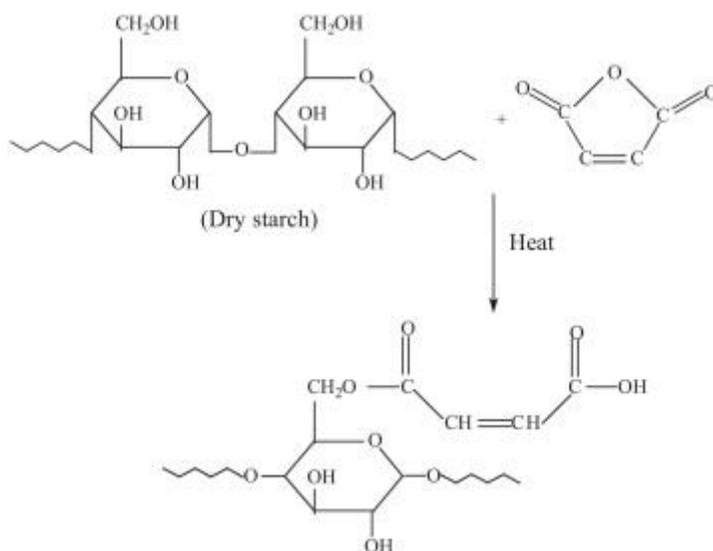


Figure 12 Réaction d'estérification de l'amidon avec l'anhydride maléique d'après [78]

2.3.3 Éthérification

Les éthers d'amidon sont un autre groupe important des composés utilisés dans l'industrie alimentaire et l'industrie des matériaux. La plupart des amidons éthérifiés sont utilisés dans l'industrie alimentaire comme agents épaississants, en papier comme additifs et en textile comme agents d'encollage. L'éthérification permet de produire des dérivés à caractère non ionique, cationique et anionique. La réaction d'éthérification procède par une substitution nucléophile qui nécessite une activation chimique de l'amidon en milieu basique.

Les éthers de méthyle et d'éthyle ont été d'abord étudiés en utilisant des agents typiques de méthylation et d'éthylation tels que les sulfates d'alkyles [79]. L'amidon peut également être méthylié avec de l'iodure de méthyle en présence de BaO pendant 24 h à 30 °C dans le DMSO (Figure 12), la méthylation de l'amidon peut conserver la structure granulaire du produit [80].

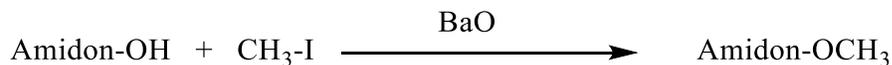


Figure 13 Schéma de synthèse d'amidon méthylié

Une autre forme d'éthérisation de l'amidon est la réaction d'hydroxypropylation. Les dérivés d'hydroxypropyl-amidon (HPS) sont préparés en faisant réagir de l'amidon avec de l'oxyde de propylène comme réactif éthérifiant, conduisant à l'introduction de groupes hydroxypropyle sur la chaîne polymère d'amidon (Figure 14). Lawal [81] a étudié cette réaction avec l'amidon de millet (*Eleusine coracana*), une plante céréalière annuelle largement distribuée dans les régions arides d'Afrique et d'Asie. Il a trouvé que l'éthérisation réduit les propriétés de synérèse et de rétrogradation de l'amidon. En outre, l'augmentation de l'hydrophilicité de l'amidon après l'hydroxypropylation facilite la percolation de l'eau dans les granules d'amidon et la solubilité augmente.

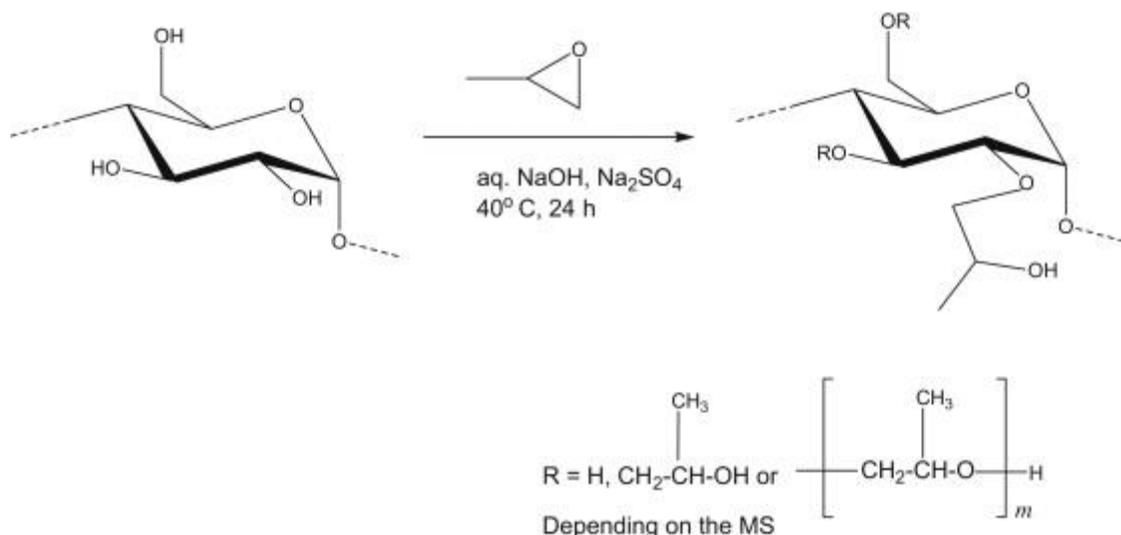


Figure 14 Hydroxypropylation de l'amidon d'après [81]

Les amidons cationiques sont des dérivés industriels importants dans lesquels l'amidon reçoit le greffage d'une charge positive en introduisant des groupes ammonium, amino et imino. Plusieurs réactifs peuvent être utilisés pour cette modification : le chlorure de 2-diméthylaminoéthyle, le chlorure ou le bromure de 2-diéthylaminoéthyle, le chlorure de 2-diisopropylaminoéthyle, le chlorure de 2-diméthylaminoisopropyle. Pour éviter la gélatinisation de l'amidon lors de la réaction, du sulfate de sodium ou d'autres sels sont utilisés lorsque la soude est employée comme base [82]. Un exemple de l'amidon cationique avec une fonction (hydroxypropyltriméthylammonium) est présenté sur la Figure 15.

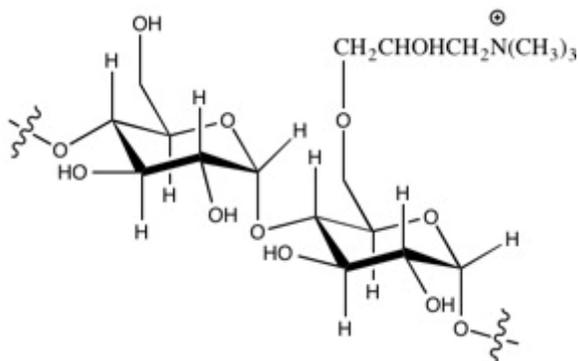


Figure 15 Amidon cationique

Il existe plusieurs façons de cationiser de l'amidon: en milieu sec, semi-sec et humide. Dans une modification cationique sèche, en l'absence de phase liquide, on pulvérise le réactif sur l'amidon sec pendant l'extrusion. La méthode semi-sèche pour la cationisation implique un mélange d'amidon et de réactif de pulvérisation avant le traitement thermique. La cationisation humide comprend une réaction homogène avec le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou une réaction hétérogène dans une solution alcaline [34]. Les amidons cationiques sont principalement utilisés dans la fabrication du papier. Ils sont utilisés comme additifs ajoutés lors de la formation de papier pour améliorer le taux de retenue et de drainage de la pulpe et la résistance des feuilles finies.

2.3.4 Amidons anioniques Carboxyméthylamidon (CMS)

Les amidons anioniques constituent un autre groupe de composés que l'on trouve dans des domaines d'application différents. Ils sont utilisés comme agents épaississants dans l'industrie alimentaire, excipients dans l'industrie pharmaceutique, comme additifs dans le processus de l'impression textile [83]. En plus, les flocculants anioniques à base d'amidon sont très utiles pour la sédimentation des particules d'argile fine, des eaux usées de la fabrication de porcelaine, des déchets d'argile phosphatique [84]. Un des amidons anioniques le plus connu est le carboxyméthylamidon (CMS). En 1924 Chowhury [85] a effectué la première synthèse de CMS, en faisant réagir de l'amidon dans une solution alcaline (40% NaOH) avec du monochloroacétate sodique. L'éthérisation de l'amidon

(Figure 16) peut se faire sur les oxygènes en position 2, 3 ou 6 par une réaction de substitution nucléophile d'ordre deux (SN2).

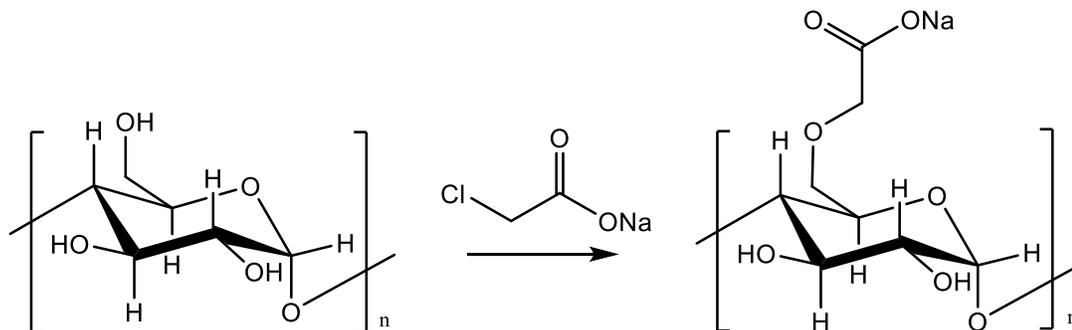


Figure 16 Carboxyméthylation de l'amidon avec du monochloroacétate de sodium

Le CMS est classiquement préparé par une réaction discontinue. Cependant, de grandes quantités de solvants et de longs temps de réaction sont nécessaires pour cette méthode [86].

Ce processus a été optimisé par Tijssen et al. [87] où un mélange d'isopropanol avec 10% en poids d'eau a été utilisé en tant que milieu réactionnel résultant en CMS granulaire. Ce produit a été obtenu avec un DS de 1,3 et une RE de 60% dans une seule étape de réaction. Cette réaction est caractérisée par un long temps de réaction (environ 500 minutes) après un prétraitement de NaOH d'au moins 10 h. Lazik et al. [88] ont synthétisé le CMS avec DS jusqu'à 2,1 en utilisant une carboxyméthylation multi-étapes (10 étapes) dans un système de solvant méthanol / eau. Dans le même travail, la distribution de groupements carboxyméthyl dans la position 2, 3 et 6 a été étudiée par ^1H RMN sur un échantillon hydrolysé. Ces auteurs ont montré que la fonctionnalisation du CMS a une forte préférence pour la substitution en position 2 par rapport aux 3 et 6 dans ces conditions. L'analyse des échantillons hydrolysés par HPLC permet de connaître une répartition de mono-, di-, tri- glucose substitués. Suite à cette répartition, les données expérimentales ont été comparées aux celles de modèle théorique de Spurlin [89]. Comme on peut le voir sur la Figure 17 les données expérimentales correspondent très bien aux calculs théoriques. Cela veut dire, que la carboxyméthylation est homogène sur la chaîne polysaccharidique. Une petite déviation positive de la substitution en C_3 est observée pour les forts DS (DS 1.6-2) avec une diminution concomitante de la substitution en C_2 par rapport aux courbes calculées. Xie et al. [90] ont utilisé un liquide ionique (1-butyl-3-méthylimidazolium) comme solvant pour la synthèse du carboxyméthyl amidon de maïs. Un DS de 0,76 a été obtenu après 180 minutes de réaction à $T = 90^\circ\text{C}$.

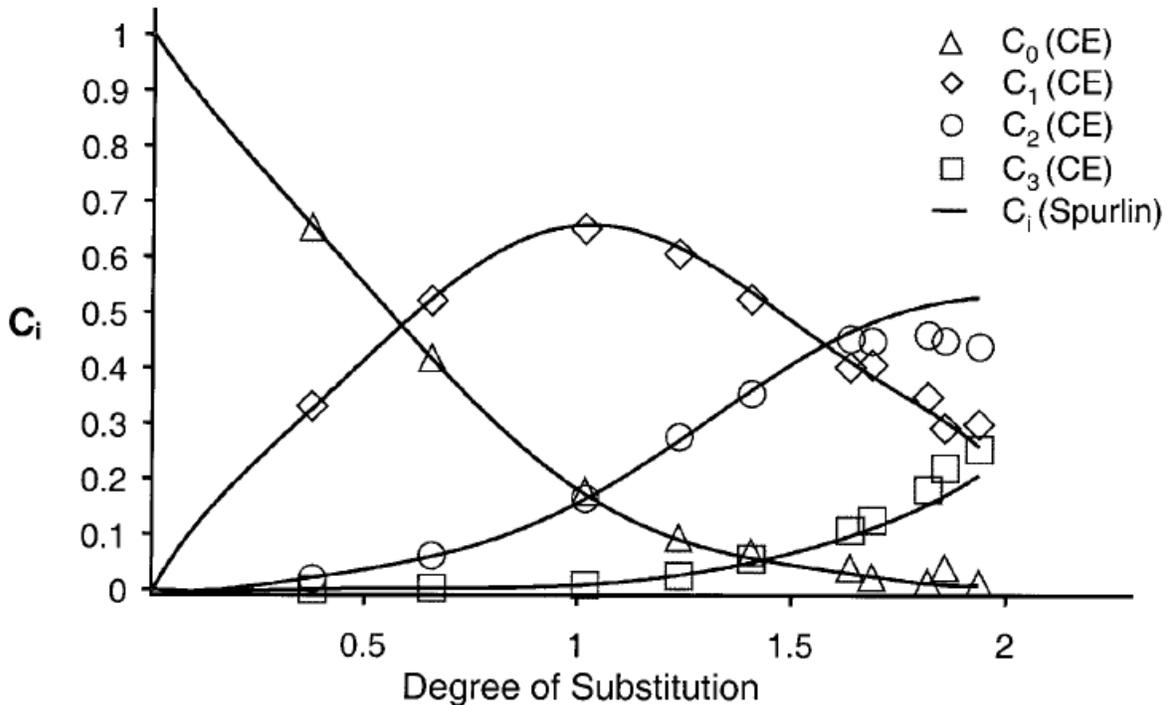


Figure 17 Comparaison des données expérimentales pour les fractions molaires des AGU non substitués (C_0), mono-substitués (C_1), di-substitués (C_2) et tri-substitués (C_3) avec celles calculées (courbes) selon le modèle de Spurlin. D'après Lazik et al. [88]

Le caractère non-toxique et l'origine naturelle du CMS permettent de l'appliquer dans les domaines de la pharmacie, de la médecine, de la cosmétique et de l'alimentation. Dans l'industrie pharmaceutique, le CMS est généralement utilisé comme agent désintégrant des comprimés, dans ce cas le polymère principalement faiblement substitué (DS environ 0,3) et partiellement réticulé est utilisé sous la dénomination glycolate d'amidon sodique [91]. La gamme élevée de viscosité de CMS permet son utilisation dans l'industrie alimentaire. Généralement, le DS du CMS utilisé dans l'industrie alimentaire pourrait, par analogie avec la carboxyméthylcellulose (CMC), être dans une gamme de 0,4-1,4. Le CMS joue un rôle d'agent émulsifiant, stabilisant et stabilisant des suspensions. Le CMS hautement substitué ($DS > 1,2$) pourrait trouver une application comme agent colloïdal dans l'industrie cosmétique ou pour remplacer des polyacrylates non biodégradables dans des détergents [92]. En plus, le CMS avec un fort DS (DS 1,3) a été appliqué comme épaississant dans l'impression de colorants réactifs sur le textile [93].

2.4 Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive (REX).

Dans le paragraphe précédent nous avons montré que l'amidon peut réagir avec les composés différents en fabriquant les produits avec les nouvelles propriétés intéressantes. Par contre, les synthèses présentées ont été principalement réalisées en utilisant un procédé classique (utilisation des solvants) qui possède plusieurs inconvénients tel que le contrôle de la réaction qui n'est pas toujours efficace, surtout avec l'augmentation de la taille de réacteur, une grande quantité de solvants utilisés augmente à la fois le coût du produit final et un effet néfaste sur l'environnement. En plus, dans le cas du batch le milieu réactionnel est hétérogène à cause de la faible capacité de mélange.

L'extrusion réactive (REX) est un processus continu simple pour la modification chimique des polymères nécessitant seulement d'ajouter de très petites quantités de plastifiant et permet de faire réagir les constituants dans des temps de réaction beaucoup plus courts (1-10 min.). Au cours de la REX, des réactions chimiques sont réalisées sur des polymères plastifiés ou des composés à l'état fondu. Un des plus grands avantages de REX par rapport aux réacteurs classiques est sa capacité très importante d'homogénéisation et de mélange très visqueux, en effet, une extrudeuse fonctionne d'autant mieux que la viscosité est élevée. De plus, il est possible de mélanger et faire réagir dans une extrudeuse à la fois des réactifs visqueux (polymère) et des réactifs de faible viscosité (molécules de faible masse molaire) [94]. En même temps, l'utilisation d'une extrudeuse comme milieu réactionnel doit être effectuée avec précautions. Par exemple, certains réactifs corrosifs peuvent endommager certains composants de l'extrudeuse comme les éléments de vis, le fourreau, la buse. Par ailleurs, le temps de séjour dans une extrudeuse est limité, ce qui implique la mise en oeuvre de réactions chimiques à cinétique suffisamment rapide [94,95]. La REX est de plus en plus utilisée dans tous les domaines de matériaux ou le mélange d'additifs. L'amidon comme d'autres polymères a été transformé chimiquement en utilisant la REX [96]. Graaf et al. [97] ont étudié l'hydroxypropylation de l'amidon de pomme de terre à l'aide d'une extrudeuse bi-vis en utilisant l'oxyde de propylène qui est un gaz à 40 °C. Néanmoins, les expériences montrent des sélectivités supérieures à 50%, ce qui correspond à une bonne amélioration par rapport aux sélectivités de la même réaction effectuée en batch. En plus, ces auteurs ont mis en place un modèle capable de prévoir le degré de substitution (DS), les conversions et les sélectivités. Dans un autre travail, les mêmes auteurs [98] ont effectué l'acétylation de l'amidon de pomme de terre avec l'acétate de vinyle dans une extrudeuse bi-vis contrarotative en utilisant deux paires de vis différentes ($L/D = 6$ et 8). La capacité de mélange augmente avec la vitesse

de rotation (Figure 18). Ils ont également montré que l'augmentation de la vitesse de vis a une influence positive sur la gélatinisation de l'amidon et un DS plus élevé est obtenu.

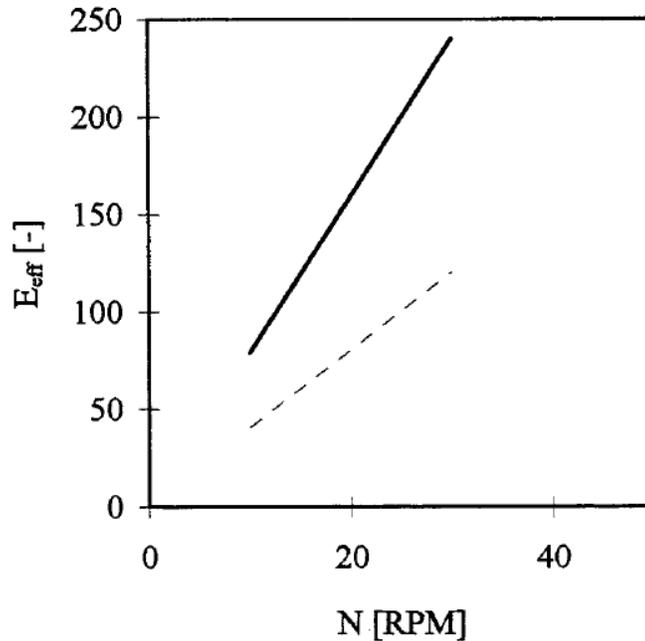


Figure 18 Efficacité de mélange par rapport à la vitesse des vis pour différentes géométries de vis : — Vis larges ($L/D = 6$); - - -: Vis étroites ($L/D = 8$) [98]

Miladinov et al. [99] ont réalisé l'estérification de l'amidon de maïs avec 70% d'amylose en faisant la réaction avec des anhydrides acétiques, propioniques, heptanoïques et palmitiques via la REX. Ils ont montré que la masse molaire d'amidon diminue au cours de la réaction dans l'extrudeuse et que l'utilisation d'une quantité supérieure d'anhydride permet de faire baisser l'énergie mécanique spécifique. Raquez et al. [100] ont étudié la réaction de maléation d'amidon de maïs plastifié avec glycérol par REX. Ils ont trouvé que l'estérification s'effectue de préférence dans la position C_6 . Par ailleurs, une influence significative des paramètres réactionnels sur la masse molaire (M_w) et la viscosité intrinsèque ($[\eta]$) est observée (Tableau 2).

Tableau 2 Effet de MA sur $[\eta]$ et rendement de récupération d'amidon thermoplastique maléisé (MTPS) préparé à différentes concentrations de MA. D'après Raquez (97)

Entry	Nature	Recovery yield (%) ^a	$[\eta]^b$ (dL/g)
1	Corn Starch	–	1.51
2	TPS	85	1.19
3	MTPS (2.5 wt% MA)	96	0.27
4	MTPS (5 wt% MA)	92	0.24
5	MTPS (8 wt% MA)	85	0.18

L'amidon cationique a été préparé en utilisant la technique de REX par plusieurs équipes [101–105]. Della Valle et al. [104] ont étudié la cationisation de l'amidon de blé dans une extrudeuse bi-vis. Ils ont trouvé que l'efficacité réactionnelle dépend principalement de la température de la réaction et de l'ordre dans lequel le réactif et les catalyseurs ont été injectés. Selon leur travail l'EMS n'a pas d'influence significative sur le DS. Ces auteurs ont montré que la faible viscosité des amidons cationiques, due à la dégradation de l'amidon lors de l'extrusion, était un avantage pour la fabrication du papier. Ayoub et al. [103] ont utilisé une mini-extrudeuse bi-vis qui permet d'étudier la cinétique des réactions à l'aide d'un mode de re-circulation en boucle pour étudier la cationisation de l'amidon de blé. Une efficacité réactionnelle de 94% pour le DS 0,05 a été obtenue après 5 minutes de réaction. L'augmentation subséquente du temps de réaction n'avait pas d'influence sur la RE et le DS (Figure 19). Par la suite, Tara et al. [102] ont observé une augmentation de DS jusqu'à la vitesse de vis 400 tr/min, suivie d'une diminution à des vitesses plus élevées dans le cas de la synthèse de l'amidon de blé cationique. La RE élevée (90%) peut être atteinte pour un faible degré de substitution.

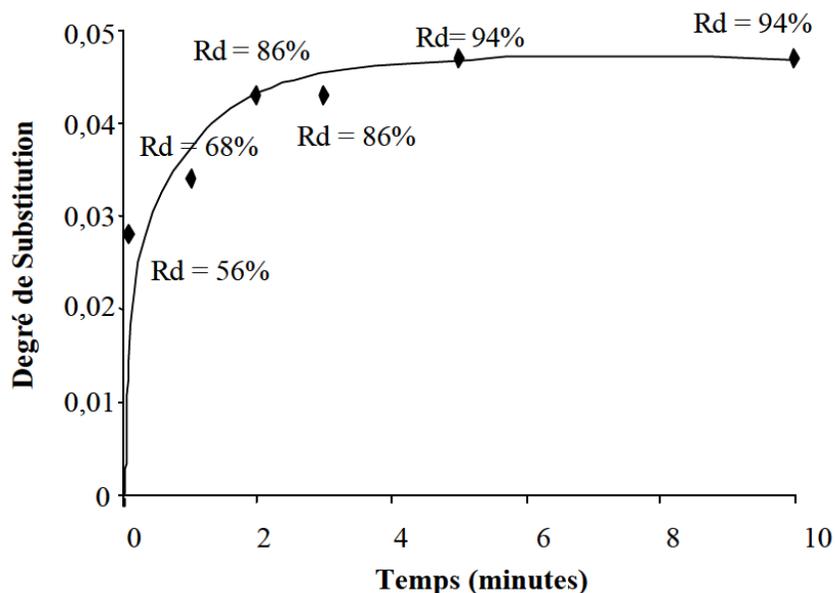


Figure 19 Influence du temps de réaction sur le DS et la RE d'après Ayoub [103]

Dans un autre travail ces auteurs [105] ont montré que la cationisation de l'amidon sous le cisaillement réduit la masse molaire de l'amidon, par contre la réaction de cationisation n'influence pas la distribution de M_w (les chromatogrammes enregistrés de deux échantillons DS 0,02 et DS 0,13 sont similaires).

L'amidon anionique est beaucoup moins étudié par extrusion réactive que l'amidon cationique. Par contre, il existe plusieurs travaux sur la synthèse du carboxyméthyl amidon en utilisant REX. La synthèse de carboxyméthyl amidon de faible DS (0,05 à 0,3) en utilisant un processus REX a été rapportée par Gimmler et al. [106]. Dans cette étude, ils décrivent les relations entre les paramètres systèmes et des résultats. Ces auteurs proposent un modèle analytique pour déterminer les conditions d'extrusion optimales pour la carboxyméthylation de l'amidon de pomme de terre afin de déterminer l'effet des conditions d'extrusion sur les propriétés rhéologiques, la RE et le DS. Malheureusement, aucune information sur les plastifiants d'amidon utilisés dans cette étude n'est décrite. La synthèse de CMS avec des DS plus élevées dans une extrudeuse bi-vis a été décrite par Bhandari et al. [107] en utilisant de l'éthanol aqueux (50% en poids) en tant que système plastifiant/solvant et en faisant varier la géométrie de la vis. Un DS_{max} de 1,54 avec une RE de 42% ont été obtenus en augmentant le nombre d'élément de malaxage (0-2). Cependant, aucune information claire sur l'influence de l'énergie mécanique spécifique (EMS) et la relation entre le nombre d'élément

de malaxage et la DS et RE obtenus n'a été reportée dans cette étude. De plus l'éthanol étant volatile dans les conditions et n'étant pas un plastifiant de l'amidon seule la présence de l'eau et de la base jusqu'à sa consommation dans la réaction peut jouer le rôle de plastifiant. Ceci implique qu'une partie du milieu réactionnel doit être en état bi-phasique au cours de l'extrusion.

Conclusion

L'amidon est un biopolymère qui possède de nombreux avantages dans l'industrie alimentaire et non-alimentaire : il est renouvelable, biodégradable, abondamment disponible et peu coûteux. Par contre, la structure des amidons est beaucoup plus complexe que celle des polymères classiques, car les amidons sont synthétisés pour répondre aux besoins naturels des plantes. L'amidon est constitué de deux familles de polymères de glucose de structures très différentes : l'amylose et l'amylopectine. La proportion de chaînes d'amylose dans l'amidon natif est génétiquement établie et généralement cohérente pour une espèce de plante particulière avec des proportions allant typiquement d'environ 20 à 30% à environ 70 à 80% de chaînes d'amylose. Les différentes formes d'amidon diffèrent sensiblement par leur comportement rhéologique, leurs caractéristiques de traitement, et les propriétés mécaniques des produits formés. Les amidons naturels ont généralement une solubilité faible dans l'eau ce qui restreint leurs applications industrielles. Par contre, des modifications physiques ou chimiques même limitées permettent de modifier radicalement les propriétés de ces objets macromoléculaires. L'extrudeuse peut être avantageusement utilisée pour effectuer la modification physique. Dans ce cas l'amidon est d'abord plastifié à l'aide de composés de faible masse molaire pouvant accroître la mobilité des macromolécules puis déstructuré par l'action de la température et du cisaillement. La déstructuration est capable de rompre les liaisons hydrogène de l'amidon qui maintiennent la cohésion des cristallites dans le granule pour empêcher la recristallisation de l'amidon avec le temps. La modification chimique implique l'introduction de groupes fonctionnels sur la molécule d'amidon sans ou avec influence sur la morphologie. La plupart des réactions s'effectuent sur les hydroxyles de l'unité d'anhydroglucose. Classiquement, les amidons sont chimiquement modifiés en utilisant les réactions en solution (systèmes de batch). Ce type de réacteurs possède un grand avantage : la possibilité de produire une grande quantité de matière. Par contre, le faible transfert de chaleur et les grandes quantités des solvants utilisées rendent ce processus coûteux et dangereux pour l'environnement.

Cependant, l'extrusion réactive est une technique particulièrement bien adaptée pour mettre en mélange et faire réagir l'amidon. Dans ce cas, la modification physico-chimique de l'amidon a lieu. Les principales applications des amidons modifiés concernent l'industrie textile, la papeterie, les additifs alimentaires et l'industrie pharmaceutique.

3. Structure et Propriétés des lignines

3.1 Introduction générale

L'histoire de la lignine remonte aux années 40 du XIX^e siècle. Sa découverte est liée à Anselme Payen, un riche fabricant de produits chimiques en France, qui a identifié "la cellulose" et "le matériel incrustant" ou lignine en 1838 comme composants distincts du bois par action de l'acide nitrique sur le bois, dans son travail il a marqué que le bois "se compose de deux parties chimiquement très distinctes" [108]. Un peu plus tard, en 1856 le terme lignine apparaît pour la première fois en littérature scientifique dans une publication du chimiste Franz Schulze [109]. Ce mot provient du latin « lignum » qui signifie bois. En 1897 le scientifique suédois P. Klasen décrira la lignine comme non-cellulosique et confirmera sa nature aromatique [108]. Un peu plus tard en 1908, il a proposé une méthode de détermination quantitative de la lignine à l'aide de l'acide sulfurique à 72%. Beaucoup de ses procédés ont été valorisés dans la recherche sur la lignine, et sa méthode est encore largement utilisée aujourd'hui [110]. A partir de là, plusieurs études ont été faites pour l'extraction et caractérisation de la lignine. L'équipe de Freudenberg en 1928 a hydrolysé et dissout les polysaccharides du bois avec un mélange 3 : 1 (vol/vol) d'une solution à 36% d'acide chlorhydrique et d'une solution à 80% d'acide phosphorique [111]. Le même auteur plus tard a souligné que la lignine est un matériau amorphe et apparemment non ordonné, avec une sorte d'ordre structurel basé sur des blocs connectés constitués d'unités de phényl-propane et il propose une structure basée sur 18 unités [112]. Par la suite, Adler en 1977 [113] a proposé une structure complexe pour la lignine de l'épinette (Figure 20).

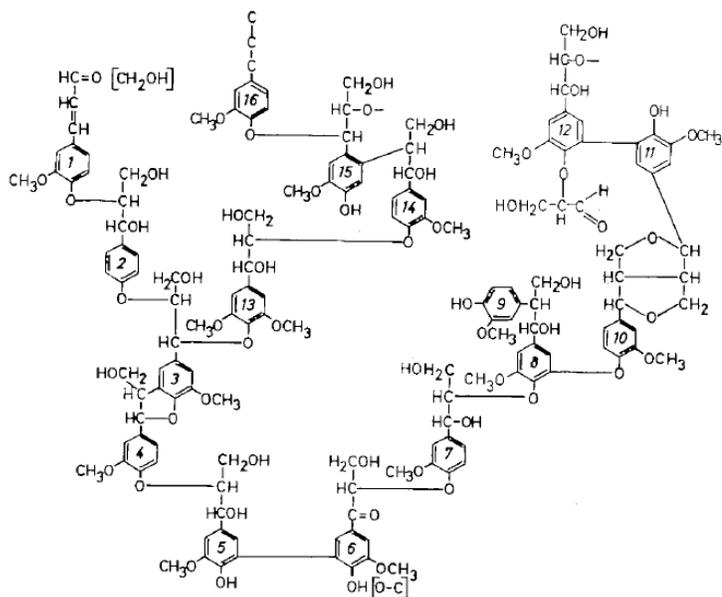


Figure 20 Structure de la lignine d'épinette d'après Adler [113]

3.2 Structure de la lignine

La biomasse lignocellulosique est composée de 3 différents biopolymères: cellulose (30 à 50% en poids), l'hémicellulose (20 à 40% en poids) et la lignine (15-30% en poids) et d'autres composés de petite masse molaire (xylose, arabinose, tanins) [114]. La lignine joue un rôle majeur dans les plantes vasculaires terrestres, elle aide la paroi cellulaire et les fibres à transporter de l'eau et des nutriments, les protège d'une attaque microbienne et fournit un soutien mécanique [115]. La lignine est une macromolécule tridimensionnelle qui possède une masse molaire variable qui dépend de l'origine botanique et la méthode d'extraction. Sa structure chimique se compose d'unités de phénylpropane, provenant de trois précurseurs d'alcools aromatiques (monolignols), d'alcools p-coumaryl, coniferyl et sinapyls. Les structures phénoliques qui proviennent de ces monolignols sont appelées: p-hydroxyphényle (**H**, d'alcool coumarylique), guaiacyle (**G**, d'alcool conifélique) et syringyl (**S**, de l'alcool sinapyls) [116]. La Figure 21 représente les principaux précurseurs de lignine et leurs structures.

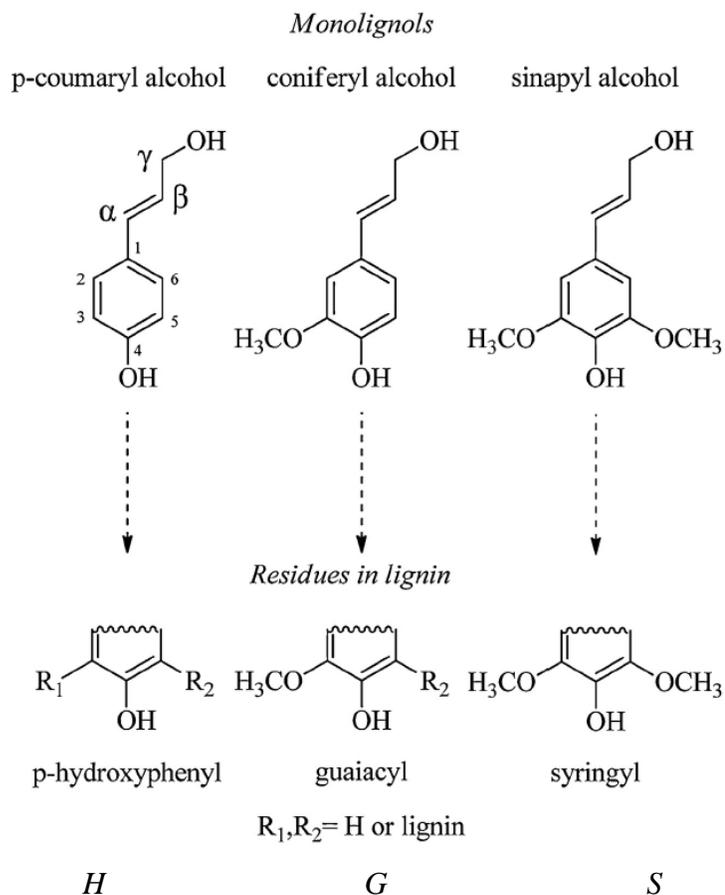


Figure 21 Trois principaux précurseurs de lignine (monolignols) et leurs structures correspondantes dans les polymères de lignine d'après [116]

La différence entre ces 3 structures est liée à la position du groupement méthoxyle : la position 3 du noyau aromatique de l'unité coniférylique porte un groupement méthoxyle; pour l'unité sinapylique, ce sont les positions 3 et 5 qui sont occupées par ces groupements, alors que l'unité p-coumarylique n'est pas substituée par des groupements méthoxyle. La distribution entre les unités H, G et S varie en fonction de la lignée végétale, de l'espèce ou des conditions de culture [117]. Les lignines de feuillus (hardwood lignin en anglais) se composent principalement des unités G et S et des traces d'unités H, alors que les lignines de résineux (softwood lignin) comprennent principalement des unités G, avec de faibles niveaux d'unités H. Les autres groupes fonctionnels présents dans la lignine sont des hydroxyles aliphatiques, des carbonyles et des carboxyles en des quantités variables selon leur origine. Les diverses unités de lignine de phénylpropane sont reliées par des liaisons β -O-4, qui est la

plus importante dans les lignines et d'autres liaisons possibles comme α -O-4, 5-5, β -5, 4-O-5, β -1, β - β (Figure 22).

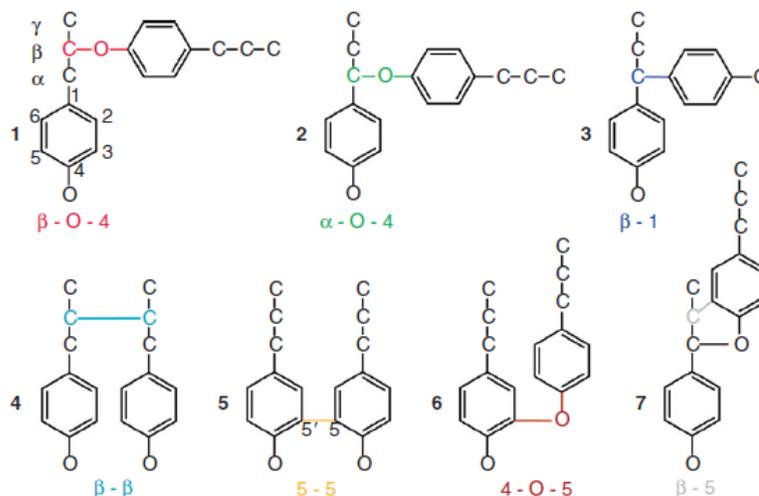


Figure 22 Liaisons caractéristiques présentes dans la lignine. Adapté de [118]

3.3 Propriétés physiques de la lignine

La lignine est un polymère amorphe et partiellement hydrophobe qui possède une température de transition vitreuse (T_g). La T_g peut varier largement en fonction du type de lignine, de la méthode d'isolement, de la quantité d'eau présente et de la masse molaire. Par exemple, les lignines de résineux montrent des températures de transition vitreuse comparativement plus élevées (T_g entre 138 et 160 °C) probablement en raison de fortes quantités de liaisons hydrogène intermoléculaires, tandis que les lignines de feuillus présentent une gamme de T_g comparativement inférieure (T_g entre 110 et 130 °C). La deuxième température importante dans les lignines est la température de décomposition (T_d). La lignine se décompose plus lentement, sur une gamme de température plus large (200-500 °C) que la cellulose et les composants de l'hémicellulose de la biomasse [119]. La dégradation de la lignine est un processus complexe comprenant des étapes de réaction compétitives en raison de sa structure encombrée.

La décomposition de la structure polymère dans la lignine commence à des températures relativement basses, de 150-275 °C, le processus principal se situant autour de 400 °C, avec la formation d'hydrocarbures aromatiques, de composés phénoliques, hydroxyphénoliques et de type guaiacyl- / syringyle, la plupart des produits ayant des groupes phénoliques -OH. Enfin, le réarrangement complet du squelette de la molécule a lieu à des températures plus élevées (500-700 °C) et conduit à un charbon de 30 à 50% en poids et à la libération de produits volatils (CO, CO₂, CH₄, H₂) [120].

3.4 Différentes lignines industrielles

Dans cette partie nous allons brièvement décrire les principes des méthodes d'extraction de la lignine les plus connues jusqu'à présent car nous n'avons pas utilisé l'extraction dans ce travail de thèse. Nous allons aborder les quatre procédés chimiques les plus connus : le procédé Kraft, le procédé sulfite, le procédé Soda et le procédé Organosolve.

3.4.1 Principe du procédé Kraft

Les lignines issues du procédé Kraft (KL) représentent 85% de la production mondiale de lignine [121]. Pendant la cuisson, environ 90 à 95% de la lignine contenue dans le bois est dissoute dans la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium à température élevée (entre 150 et 180°C). En raison du processus de fabrication, la structure chimique de KL change de façon spectaculaire par rapport à la lignine native. Il se forme des quantités plus élevées de OH- phénoliques en raison de la rupture des liaisons β-aryle tandis que les liaisons C-C condensées augmentent avec le temps de cuisson [122]. La masse molaire moyenne en nombre (Mn) de la lignine Kraft est généralement faible, entre 1000 et 3000 g/mol. La KL a une faible teneur en soufre, de l'ordre de 1 à 3%. La majeure partie de la KL est utilisée uniquement dans des applications à faible valeur ajoutée telles que la production de vapeur de procédé et d'énergie. Seulement environ 100 000 tonnes (annuellement, 63×10⁴ tonnes de lignine kraft sont produites) sont utilisées dans d'autres produits et applications dans les matériaux [123].

La KL a été utilisée dans ce travail sous deux formes d'acidité différente : la KL (pH 6) (Aldrich 370959 ; non soluble dans l'eau) et la KLS (pH 10.5) (Aldrich 471003 ; soluble dans l'eau).

3.4.2 Lignosulfonates

Les lignosulfonates (LS) ont des polyélectrolytes anioniques qui contiennent un grand nombre de groupes chargés. Les lignosulfonates sont obtenus lorsque les copeaux de bois sont traités par l'acide sulfureux (SO_2 , H_2O) ou du bisulfite (HSO_3^-), la lignine finale contient une grande quantité d'ions HSO_3^- et SO_3^{2-} . La solubilisation des lignosulfonates dans l'eau est favorisée par la présence de deux groupements importants, les acides sulfoniques et les hydroxyles phénoliques [123]. Les propriétés physico-chimiques caractéristiques des lignosulfonates sont: la solubilité dans l'eau, la masse molaire relativement élevée, une polydispersité importante de 6 à 8 et une teneur assez élevée en cendres. Par ailleurs, elles représentent les lignines techniques les plus exploitées pour plusieurs applications industrielles telles que, des liants, des agents dispersants, des tensioactifs, des adhésifs et des additifs de ciment [116].

3.4.3 Lignines Soda

Les lignines alcalines, appelées « soda lignin » (SL) sont principalement obtenues par un procédé qui utilise la soude (une technique sans soufre) ou de la pâte à base de l'antraquinone (AQ) à partir de plantes annuelles telles que le lin, la paille et certains bois feuillus. L'extraction de la lignine est basée sur le clivage hydrolytique de la lignine native, mais elle se traduit par une lignine relativement peu chimiquement modifiée par rapport aux autres types de lignine [124]. La SL a trouvé une application dans des domaines tels que la production de résines phénoliques, elle convient aussi à la synthèse des polymères [121,125].

3.4.4 Lignines Organosolve

Ce procédé utilise peu de produits inorganiques ou aucun contrairement aux procédés Kraft, sulfites ou Soda. Il utilise un mélange de solvants organiques et d'eau pour extraire la lignine et les hémicelluloses de la biomasse à de hautes températures et pressions. Les solvants les plus utilisés sont: l'acide acétique, l'acide formique, l'éthanol et les acides peroxyorganiques [126]. Les lignines Organosolve (OL) sont généralement les plus pures, et une plus haute qualité. Elles présentent une

solubilité élevée dans les solvants organiques et sont pratiquement insolubles dans l'eau, car elles sont très hydrophobes. Les lignines organosolve sont utilisées comme agent de remplissage dans les formulations d'encre, de vernis et de peintures et elles peuvent être utilisées dans les mêmes applications que les KL et SL. Cependant, en raison de sa faible masse molaire (500 – 5000 g/mol), son utilisation dans les adhésifs et les liants est plutôt limitée.

Nous avons effectué quelques essais sur la lignine Organosolve (CIMV).

3.4.5 Lignine hydrolytique / acide

La lignine hydrolytique (HL) qui est un produit hétérogène issu de la transformation du bois avec de l'acide. Le pH de cette lignine est 2,0-4,0 et elle contient des substances aromatiques de faible et de haute masse molaire.

3.4.6 Lignine hydrolytique / enzyme

Cette lignine est obtenue après hydrolyse enzymatique des polysaccharides et est obtenue sous forme purifiée ou non purifiée, (PESL et ESL) [127].

4. Modification chimique des lignines

Dans le domaine des matériaux l'utilisation de la lignine peut être classée en deux groupes différents, (1) sans modification chimique, la lignine est directement incorporée dans la matrice pour donner des nouvelles propriétés aux matériaux, et (2) avec une modification chimique pour préparer une large gamme de nouveaux produits chimiques et des polymères. Nous allons nous concentrer sur la modification chimique des lignines. Averous et al. [116] séparent la modification chimique des lignines en 3 groupes :

- (1) Fragmentation ou dépolymérisation de lignine pour utiliser la lignine comme source de carbone ou pour cliver la structure de la lignine dans les macromères aromatiques.
- (2) Modification en créant de nouveaux sites chimiques actifs.
- (3) Modification chimique des groupes hydroxyles.

Dans ce chapitre nous allons aborder la modification chimique des groupes hydroxyles en nous concentrant sur la réaction d'estérification.

Les lignines possèdent deux types de groupes hydroxyle : les hydroxyles phénoliques et les hydroxyles aliphatiques. Les groupes hydroxyles phénoliques sont les groupes fonctionnels les plus réactifs et peuvent affecter significativement la réactivité chimique du matériau [116]. Plusieurs réactions peuvent être réalisées dans ce cas : phénolisation, oxydation, estérification, étherification etc.

4.1 Phénolisation des lignines

La phénolisation (ou la phénolyse) consiste à traiter la lignine avec du phénol dans un milieu acide, ce qui conduit à la condensation du phénol avec les cycles aromatiques de la lignine et les chaînes latérales [110]. Les groupes phénoliques -OH assurent une bonne réactivité de la lignine, tandis que les groupes OH aliphatiques peuvent avoir une influence négative sur la réactivité, car ils favorisent la liaison des glucides. Podschun et al. [128] ont effectué la réaction de la lignine avec du phénol (Figure 23). Une phénolisation optimale a été réalisée en utilisant un rapport P / L de 2 avec 6,7% de catalyseur (H_2SO_4) à 110 °C pendant 20 minutes sans addition de co-solvants ou d'eau. Ils ont montré que la quantité de sites ortho / para réactifs libres était supérieure à 9,0 mmol/g (lignine brute: 0,7 mmol/g). Une amélioration des sites de réticulation potentiels d'un facteur de 12,9 pour les résines de phénol-formaldéhyde, de 6,7 pour les résines de polybenzoxazine et de 3,1 pour les résines époxydes a été calculée. Yuan et al. [129] ont combiné la dépolymérisation de la lignine avec une réaction de phénolation. Dans ce cas, le phénol a été utilisé comme agent de fonctionnalisation. La lignine dégradée obtenue avait une masse molaire moyenne en nombre (M_n) et une masse molaire moyenne en poids (M_w) de 450 et 1000 g / mol respectivement, ce qui est nettement inférieur au M_n et M_w de 10 000 et 60 000 g / mole de lignine native. Le traitement a produit une lignine dépolymérisée avec une bonne réactivité.

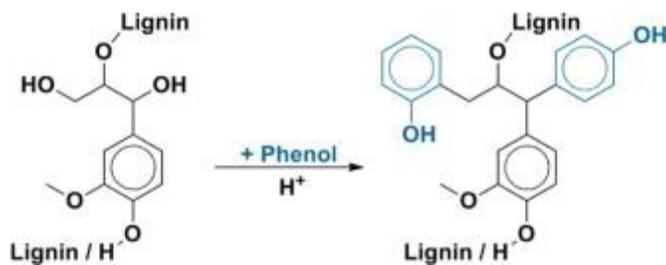


Figure 23 Phénolisation de la lignine. Adapté de [128]

4.2 Éthérification des lignines

La carboxyméthylation, qui est l'une des techniques d'éthérification les plus connues a été appliquée dans la préparation de lignine carboxyméthylée soluble dans l'eau à partir d'espèces non-bois [130]. Cerrutti et al. [131] ont carboxyméthylé la lignine de bagasse de canne à sucre par traitement avec de l'acide monochloroacétique afin de produire de la lignine carboxyméthylée (CML) qui peut être utilisée comme agent stabilisant dans des suspensions céramiques aqueuses. Le schéma réactionnel est présenté sur la Figure 24.

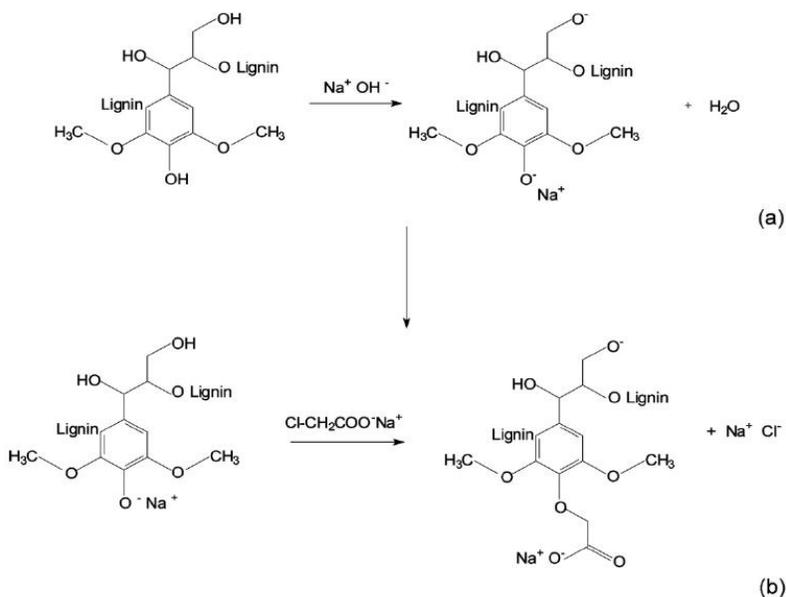


Figure 24 Représentation schématique: (a) lignine alcaline; (b) réaction de carboxyméthylation. D'après [131]

Une autre réaction d'éthérisation de la lignine connue est une réaction avec l'oxyde de propylène (Figure 25).

L'oxypropylation a été reconnue comme une approche prometteuse pour surmonter les limitations et contraintes techniques imposées par la nature polymérique de la lignine lorsqu'elle est directement utilisée comme macromonomère pour les synthèses. Par oxypropylation, les groupes hydroxyles, en particulier phénoliques qui sont piégés à l'intérieur de la molécule et difficiles d'accès, sont libérés des contraintes stériques et / ou électroniques, et en même temps la lignine solide devient un polyol liquide à la suite de l'introduction de multiples fractions éther [132].

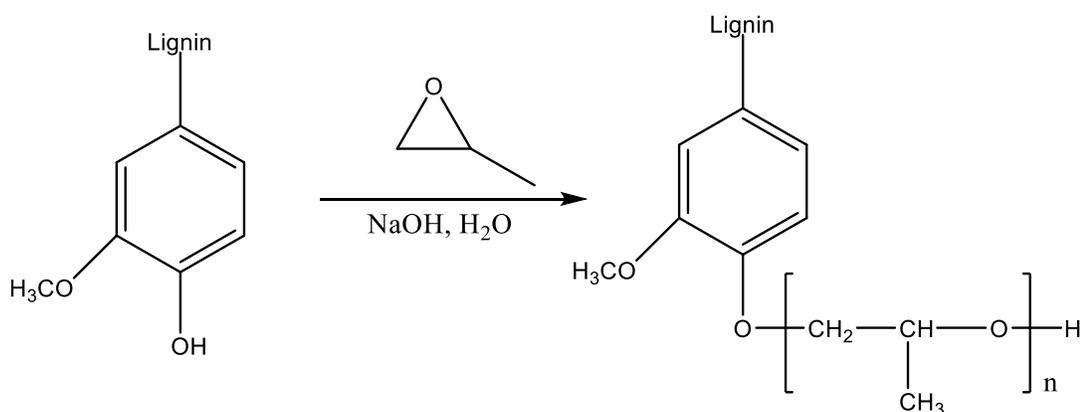


Figure 25 Oxypropylation de la lignine

Sadeghifar et al. [133] ont montré que la lignine de feuillus a été moins réactive que celle de résineux dans la réaction d'oxypropylation. Par contre, dans les deux cas la réaction a été sélective, aucun effet de substitution sur les groupes hydroxyle aliphatiques de la lignine n'a été observé. Une dérivatisation complète de tous les groupes hydroxyles phénoliques de la lignine peut être réalisée en utilisant environ 2,5 équivalents de réactif. La spectroscopie RMN ³¹P a été utilisée pour mettre en évidence cette sélectivité vis-à-vis des groupes hydroxyles. Comme on le voit sur la Figure 26 les groupements phénoliques (143 ppm) diminuent avec l'augmentation de quantité de réactif et ils disparaissent entièrement à la fin de la réaction. Par contre, un nouveau pic qui correspond aux OH aliphatiques (145.5 ppm) formés par la fixation d'ouverture de cycle de l'oxyde de propylène apparaît. Cependant, la réaction d'oxypropylation s'accompagne toujours de réactions secondaires, l'homopolymérisation et l'isomérisation de l'oxyde de propylène (PO). La réaction est fréquemment effectuée en masse et le

polyol résultant est un mélange de lignine oxypropylée et d'oligomères d'oxyde de polypropylène [116].

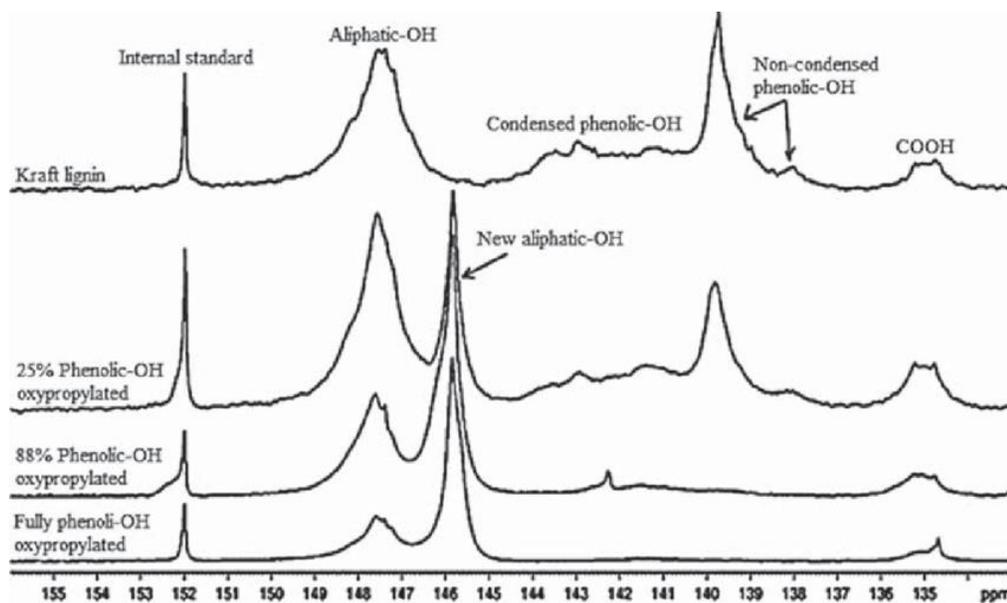


Figure 26 Spectres RMN ^{31}P d'échantillons de lignine kraft de résineux à différents niveaux d'oxypropylation. Adapté de [133]

4.3 Estérification de la lignine

Parmi toutes les réactions impliquant des groupes hydroxyles de la lignine, l'estérification est probablement la plus facile à réaliser compte tenu des paramètres de réaction et des réactifs utilisés. Les polyesters sont des polymères commerciaux importants, qui comprennent des groupes fonctionnels esters dans les chaînes principales du polymère. Aujourd'hui, il existe de nombreux types de polyesters, le polytéréphtalate de butylène, le PET ; le polycarbonate, le poly (acide lactique) etc. Trois réactifs principaux peuvent être utilisés dans la réaction avec un polyol pour conduire à un polyester: les acides, les anhydrides d'acides et les chlorures d'acides. Comme la lignine contient des groupes hydroxyles, elle peut se comporter comme le polyol dans la synthèse du polyester. Différents brevets ont été déposés sur l'estérification de la lignine. Un des premiers brevets a été déposé par Dorland et al. en 1945. Dans ce travail, les auteurs ont fait réagir la lignine avec les différents chlorures

d'acyle, tels que le chlorure de benzoyle, le chlorure d'acétyle, le chlorure de furoyle ou dans un milieu aqueux contenant de l'eau distillée et du NaOH. La pyridine a été utilisée comme catalyseur. En 2005 Wool et al. [134] ont montré que l'estérification des différentes lignines avec l'anhydride acétique, propionique, butyrique, maléique et méthacrylique peuvent être beaucoup plus rapides (50 min) en utilisant du 1-méthylimidazole comme solvant. Nevárez et al. [135] ont acétylé 3 types de lignines, tel que la lignine kraft (KL), lignine organosolve (OL) et la lignine hydrolytique (HL). Les analyses des lignines acétylées par UV / Vis, RMN, FTIR et GPC suggèrent que l'acétylation était beaucoup plus efficace pour la HL et l'OL que pour la KL. Les lignines estérifiées ont été utilisées pour la fabrication d'un nano composite avec le triacétate de cellulose comme la matrice pour des applications membranaires potentielles. Les résultats de MEB ont montré une faible dispersion et une agglomération significative des particules à la surface de la membrane lorsque la lignine n'a pas été acétylée. Les plus hautes valeurs de modules de Young ont été obtenus avec de la lignine hydrolytique. En même temps, Chen et al. [136] souligné que l'utilisation des anhydrides linéaires comme l'anhydride acétique dans une réaction avec des hydroxyles, conduit à l'acide acétique en tant que sous-produit, ce qui crée une odeur désagréable et des problèmes de corrosion. En revanche, l'estérification avec un anhydride cyclique provoque une ouverture de cycle, laissant un fragment d'acide carboxylique lié de manière covalente à la lignine. Comme la réactivité des groupes carboxyliques diminue après l'ouverture du cycle, la réticulation se produit rarement [137]. Chen et al. [136] ont modifié KL en utilisant 3 anhydrides cycliques différents, tels que l'anhydride maléique (MA), l'anhydride succinique (SA) et l'anhydride phtalique (PA) dans l'acétone à 60 °C pendant 7h (Figure 27). La vérification de la modification de la lignine est effectuée par FT-IR pour voir les changements des bandes carbonyles et méthyles et par CPMAS-RMN ¹³C pour identifier des carbonyles et les groupements carboxyles. En utilisant l'ATG ces auteurs ont trouvé que la KL modifiée par MA et SA a montré une stabilité thermique accrue par rapport à la KL non modifiée. La lignine modifiée par PA présentait des stades de décomposition thermique distincts, avec une dégradation rapide à basse température.

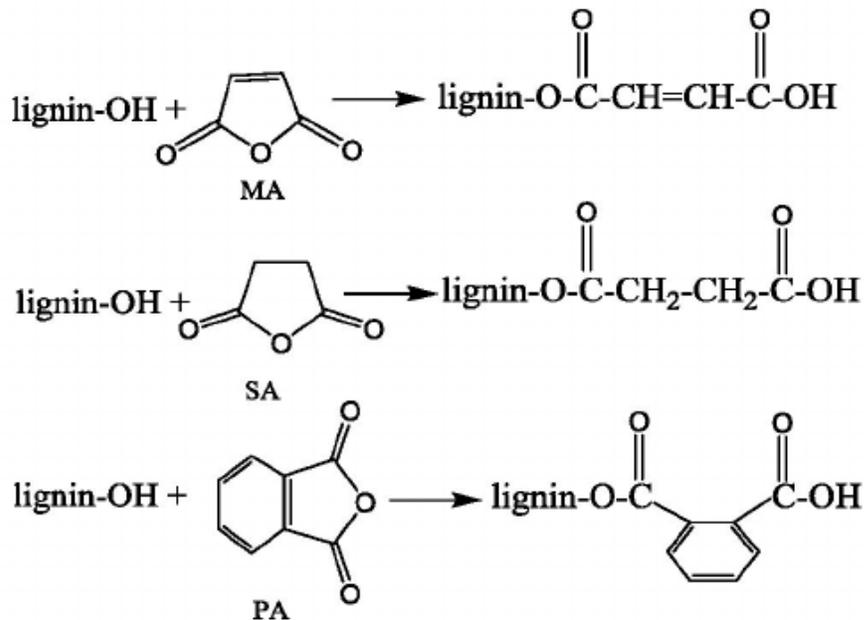


Figure 27 Réaction de la lignine avec 3 anhydrides cycliques. Adapté de [136]

4.4 Amidon et lignine

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'amidon est un polymère biodégradable, mais l'utilisation de l'amidon est limitée en raison de son fort caractère hydrophile dans diverses conditions environnementales. Par conséquent, la combinaison de la lignine hydrophobe et d'un amidon biodégradable a une grande importance potentielle. D'après Doherty et al. [138], en raison de la forte liaison hydrogène entre l'amidon et la lignine, les mélanges de lignine et d'amidon présentent une faible teneur en eau et des propriétés mécaniques améliorées. Typiquement, les mélanges de lignine-amidon peuvent être préparés par mélange à chaud en présence d'eau et parfois avec une petite quantité de solvants organiques si nécessaire. Les mélanges de lignine-amidon nécessitent souvent des plastifiants pour réduire la fragilité. Stevens et al. [139] ont préparé des mélanges de KL-glycérol-amidon par extrusion bi-vis. La SEM a montré que la lignine était dispersée en particules de 0,1 à 1 μm dans la matrice amidon-glycérol. Lorsque la proportion de glycérol a été augmentée de 25% à 35% en poids, le module a diminué de 350 à 30 MPa et la résistance à la traction a diminué de 6,2 à 4 MPa, mais l'allongement à rupture a augmenté de 18 à 75%. Dans une autre étude [140], le mélange d'amidon de maïs et de lignine a été préparé dans un four à 170 °C pour produire une mousse. La

mousse de lignine-amidon présente une bonne stabilité thermique et une moindre absorption d'eau due à la présence de lignine dans le mélange. De plus, la résistance à la flexion de la mousse était similaire à celle de la mousse de polystyrène, ce qui rend ces mélanges potentiellement compétitifs avec les matériaux dérivés du pétrole.

4.5 Plastification de la lignine

Nous avons déjà mentionné que la lignine est un polymère amorphe avec la T_g qui varie en fonction du type de la lignine, de la méthode d'isolement et de la masse molaire. La plupart des matériaux polymères à base de lignine possèdent des réseaux hautement réticulés. Récemment, les matériaux thermoplastiques à base de dérivés de lignine ont attiré un intérêt croissant pour leur transformabilité et leur recyclabilité améliorées par rapport à celles des réseaux de polymères thermodurcissables. La transformation de la lignine en matériaux thermoplastiques peut à la fois fournir des alternatives rentables pour les plastiques synthétiques à base de pétrole et résoudre le problème de l'élimination des déchets. Cependant, la nature rigide, la masse molaire relativement faible et la polydispersité élevée de la lignine technique entravent le développement de matériaux thermoplastiques à haute performance. C'est pourquoi la recherche des plastifiants pour la lignine reste un problème actuel. Comme dans le cas de l'amidon, l'eau reste un des plastifiants les plus simples et les moins chers. Bouajila et al. [141] ont étudié l'effet de l'eau et d'autres plastifiants sur la T_g de la lignine. Ils ont constaté que la T_g d'un système KL/eau a diminué de 160 à 60 °C en deux étapes lorsque la teneur en eau a augmenté de 0 à 30% en poids (Figure 28). La diminution de la T_g par rapport à la teneur en eau était importante si la teneur en eau était inférieure à 5%, tandis qu'une plus faible diminution pseudo-linéaire était observée avec une augmentation de la teneur en eau si la teneur en eau était supérieure à 5%

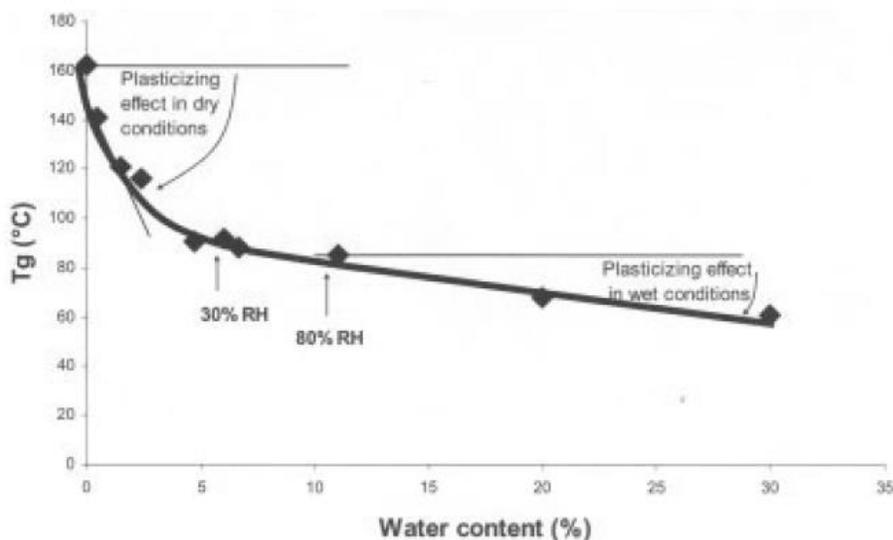


Figure 28 Evolution de la T_g en fonction de la teneur en eau. Adapté de [141]

Les mêmes auteurs ont testé d'autres plastifiants sur la lignine sèche et hydratée. Ils ont trouvé que la lignine sèche est mieux plastifiée par les molécules qui peuvent être impliquées dans les liaisons hydrogènes. Les molécules de poly (éthylène glycol) présentent une efficacité plastifiante proportionnelle à la concentration en atomes d'oxygène. Par contre, la lignine hydratée est mieux plastifiée par des molécules aromatiques ayant une structure similaire à celle des monolignols (par exemple la vanilline).

4.6 Extrusion réactive de la lignine

L'extrusion réactive de la lignine est beaucoup moins étudiée que celle de l'amidon. Cela peut être expliqué par la structure complexe de la lignine, les propriétés physiques très variables en fonction de la nature de lignine et un mauvais comportement au cours de la transformation par extrusion. Il existe plusieurs travaux où la lignine a été mélangée avec d'autres polymères en utilisant le procédé d'extrusion. En général, la miscibilité des mélanges contenant de la lignine a été expliquée sur la base d'interactions de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle dans la lignine et les sites accepteurs de liaisons hydrogène dans le polymère de mélange d'après Kadla et al. [142]. Dans ce travail, une extrudeuse mono-vis de mélange de laboratoire Atlas (Atlas Corp.) avec une vitesse de rotation de 200-250 tr/min a été utilisée pour préparer des mélanges de divers rapports polymère / lignine. Ils ont

analysé la miscibilité de plusieurs polymères synthétiques à la lignine par analyse thermique et spectroscopie FTIR. Des mélanges miscibles ont été observés dans pour les systèmes lignine / PEO et lignine / PET, tandis que le mélange non miscible dans les mélanges de lignine / PP et de lignine / PVA. Les analyses FTIR ont révélé l'existence d'une liaison hydrogène forte entre l'hydrogène hydroxyle de la lignine et l'oxygène de l'éther dans le PEO. En revanche, aucune liaison hydrogène n'a été observée dans les mélanges PET / lignine. Pouteau et al. [143] ont étudié une série de polymères dans un mélange avec de la lignine kraft (Tableau 3). Les mélanges ont été extrudés à l'aide des micro-extrudeuses à trois zones chauffées respectivement à 180-190-200 °C et équipées d'une filière chauffée à 200 °C (Scamia, France) à une vitesse de rotation de 80 tr/min. Les études sur la compatibilité de la lignine avec des polymères semi-polaires et fortement polaires ont été évaluées par caractérisation morphologique en utilisant la microscopie visible et l'analyse d'image et il a été suggéré que la lignine de faible masse molaire puisse former des mélanges compatibles avec les polymères polaires et semi-polaires.

Tableau 3 Caractéristiques des polymères utilisés pour les formulations de mélanges avec la lignine. Adapté de [143]

	Polymer	δ (cal cm ⁻³) ^{1/2}	Provided by
PEBD	Low density polyethylene	7.7–8.3	Cryovac (Italy)
PP	Polypropylene	9.2–9.4	Cryovac (Italy)
POM	Polymethylene oxyde	11.8	Aldrich
POE	Polyethylene oxyde	9.9	Aldrich
PS	Polystyrene	9.1	Cryovac (Italy)
PAN	Polyacrylonitrile	12.3–12.7	Cryovac (Italy)
PVC plast	Plasticised PVC	9.4–10.8	Dorlyl (France)
PVC	Polyvinyl chloride	9.4–10.8	Cryovac (Italy)
PVAc	Polyvinyl acetate	9.4	Aldrich
PHBV	Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)	8.9	Monsanto
PEA	Poly(ester amide) (PEA)	9.8	Bayer (France)
PBSA	Poly(butylene succinate-adipate) (bionolle)	10.1	Showa high polymer Co. (Japan)
	Starch	18.8	Amylum (France)

Par contre, nous n'avons pas pu trouver beaucoup de travaux sur l'extrusion réactive où la lignine aurait été modifiée de la manière covalente et pas par faibles liaisons entre le réactif et la lignine. Un seul travail a été publié par Bridson et al. [127] où ils ont effectué l'estérification de trois différentes lignines (KL, PESL et ESL) avec de l'anhydride succinique. Une extrudeuse bi-vis co-rotative (vis de 19 mm avec un rapport longueur / diamètre de 30:1) à 175 °C pendant 90 secondes avec une vitesse de rotation de rotors de 300 rpm a été utilisée comme réacteur. Pour la purification, les produits ont

été solubilisés dans de l'acétone/eau (9/1) puis précipités par de l'eau et lavés plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée. Aucun plastifiant n'a été utilisé pour cette réaction, KL et PESL ont montré un faible niveau de comportement à l'écoulement en fusion lorsqu'ils sont extrudés sans anhydride succinique. Par contre, l'addition de l'anhydride succinique, à l'état fondu aux températures de traitement (175 °C), a amélioré le comportement de l'écoulement à l'état fondu. Les différentes méthodes analytiques utilisées telles que FTIR, RMN du ^{13}C solide et du ^{31}P ont mis en évidence la formation d'une liaison covalente entre la lignine et l'anhydride après l'ouverture du cycle. Le degré de substitution, calculé à l'aide de la RMN du carbone, variait entre 0,06 et 0,25 avec la RE_{max} de 69%. Par RMN du ^{31}P il était montré l'augmentation des groupes hydroxyle acides qui proviennent de la substitution de l'anhydride succinique. Des changements dans la concentration des groupes hydroxyle aliphatiques et aromatiques ont été utilisés pour identifier le site de succinylation. Une diminution des hydroxyles aliphatiques à faible DS indique une substitution préférentielle des groupes aliphatiques. En revanche, la substitution phénolique n'était évidente qu'à un DS supérieur à environ 0,15 (Figure 29).

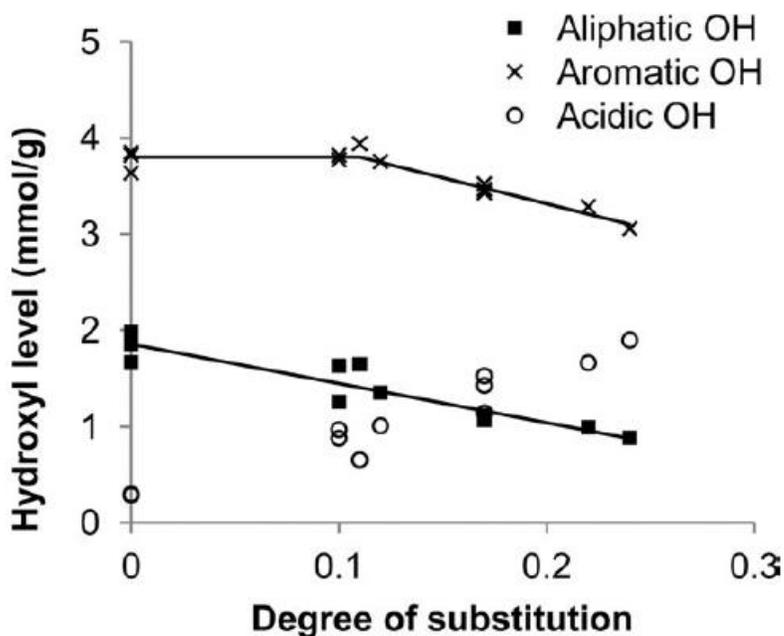


Figure 29 Quantité d'hydroxyle aliphatique, aromatique et acide carboxylique par rapport au DS pour les succinates de KL. Adapté de [127]

Cependant, ils ont observé que l'extrusion réactive provoquait aussi une condensation importante de la lignine Kraft (augmentation de la masse moléculaire après la réaction de 4420 à 10230 Da). Le

contrôle des paramètres doit être étudié plus précisément pour minimiser ces réactions de condensation dans la lignine. Ils ont également montré que dans le cas de la KL, la diminution de T_g était linéaire avec le DS. Cela peut être attribué à la perturbation de la liaison hydrogène après l'extrusion et à une augmentation du volume libre. Par contre, pour l'ESL les changements de T_g ont été minimaux. En ce qui concerne la stabilité mesurée par l'ATG, la température de la dégradation diminue avec l'augmentation des niveaux de substitution dans le cas de KL, ce qui a été contrairement à l'augmentation de la stabilité thermique lors de la succinylation aqueuse de KL étudiée par Chen et al. [136].

Conclusion

La lignine est un polymère naturel multifonctionnel qui a le potentiel de devenir une matière première industrielle majeure pour une multitude d'applications grâce à son origine renouvelable la possibilité d'un approvisionnement suffisant et son faible coût. La lignine se trouve dans les parois des cellules végétales et constitue un élément structurel important des plantes ligneuses. Les principales fonctions de la lignine dans les plantes sont de renforcer la paroi cellulaire des plantes, aidant ainsi les réseaux vasculaires à conduire l'eau en utilisant des interactions hydrophobes. La lignine a également pour fonction de protéger les plantes contre les microorganismes. Chimiquement, la lignine est composée d'un réseau de groupes phénylpropane. Trois unités monomères structuraux de base des lignines sont l'alcool coumarylique, l'alcool conférylique et l'alcool sinapylique. Les groupes fonctionnels communs dans la lignine comprennent le méthoxyle, l'hydroxyle phénolique, l'hydroxyle aliphatique et d'autres groupes carbonyle. La caractérisation chimique de la lignine et de ses dérivés n'est pas une tâche simple en raison de la structure tridimensionnelle, de différents groupes fonctionnels, d'un isolement difficile et d'une faible solubilité dans les solvants organiques. L'incorporation des différentes formulations de lignine dans d'autres polymères a été étudiée depuis des décennies afin d'améliorer les propriétés mécaniques des copolymères ou le comportement environnemental des formulations, mais les résultats pratiques de cette recherche sont encore modestes. Dans ce domaine, deux approches ont été développées. Premièrement, les formulations de lignine sont utilisées sans modification chimique à l'intérieur du polymère. La deuxième approche implique la transformation chimique de la lignine. Ces réactions peuvent modifier de manière significative les propriétés de la lignine native, la rendant plus soluble dans différents solvants, incorporant de nouveaux sites de

réactions ou améliorant les propriétés mécaniques et thermiques de cette macromolécule naturelle. La modification chimique est habituellement effectuée dans des solutions qui présentent de nombreux inconvénients qui ont été discutés dans la section de la modification chimique de l'amidon. De plus, peu d'études portent sur une modification chimique de la lignine en utilisant l'extrusion réactive comme un outil efficace pour intensifier ces processus.

Chapitre II : Partie expérimentale

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. Dans une première partie, la plastification de l'amidon et la lignine ainsi que la description du réacteur utilisé sont présentés ainsi que la modification chimique de ces biopolymères par extrusion réactive.

Dans la deuxième partie, nous avons détaillé les différentes techniques analytiques mises en place pour la caractérisation des différents produits.

1. Matériels et préparation des échantillons

1.1 Matières premières

L'amidon de pomme de terre natif provient de la société Roquette (Lestrem, France). L'humidité résiduelle mesurée était de 12,5%. L'amidon de blé natif (11,2% d'humidité) a été fourni par Chamtor (Pomacle, France), l'amidon de maïs natif (10,7% d'humidité) a été acheté chez Carlo Erba (Val de Reuil, France). Les deux lignines procédé Kraft : la lignine alcaline "KL pH6" (Aldrich 370959 ; non soluble dans l'eau) qui sera notée KL dans ce travail et la lignine alcaline faiblement sulfonée "KL pH10.5" (Aldrich 471003 ; soluble dans l'eau) qui sera notée KLS ont été fournies par Sigma – Aldrich (Saint-Louis, États-Unis). La lignine organosolve OL a été fournie par CIMV (Neuilly sur Seine - France). Les réactifs monochloroacétate de sodium (SMCA), l'anhydride succinique (SA) et l'anhydride maléique (MA) ont été fournis par Alfa Aesar (Karlsruhe, Allemagne). Le glycérol (Alfa Aesar), les dextrans H-Maltor® 70-80 avec 32.8% d'humidité, Glucor® 30-72 avec 30% d'humidité et EP2 (Chamtor, Pomacle, France) ont été utilisés pour plastifier l'amidon et la lignine. Les autres produits chimiques ont été achetés chez VWR International, (Fontenay-sous-Bois, France). Tous les composés ont été utilisés tels quels sans autre purification.

1.2 Type de réacteur

L'extrudeuse « Minilab Rheomex CTW5 » (RHEO S.A., Champlan, France) avec une capacité de production d'environ 100 g/h a été utilisée pour effectuer les réactions chimiques dans les conditions

REX. Ce réacteur est un dispositif conçu pour composer et développer de nouveaux polymères, mais aussi pour analyser le comportement rhéologique de polymères fondus sur une échelle de 10 g. Le système (Figure 30) est basé sur un mélangeur cône à double vis avec un canal intégré de recirculation en boucle (1) dans un bloc de bronze thermostaté. Deux types de géométrie de vis (co-rotative et contra-rotative) ont été utilisés afin d'étudier les différences de réaction selon le mode de mélange. En utilisant un canal intégré de recirculation en boucle, le temps de séjour des mélanges fondus dans des conditions spécifiques a pu être adapté permettant à moduler le temps de réaction. La cinétique de la réaction en REX a ainsi peut être étudiée. Les deux transducteurs de pression (2) ont permis de surveiller le comportement rhéologique (viscosité) de l'échantillon pendant le processus d'extrusion. Une dérivation commandée pneumatiquement (3) permet d'extruder l'échantillon à travers une filière (4) à la fin du cycle, après un temps de réaction choisi. L'extrudeuse a fonctionné à des vitesses de vis dans la plage de 30 à 180 tr/min. Le temps de séjour minimum observé pour une extrusion directe (sans boucle) à 60 tr/min, à 90 °C a été de 55 secondes.

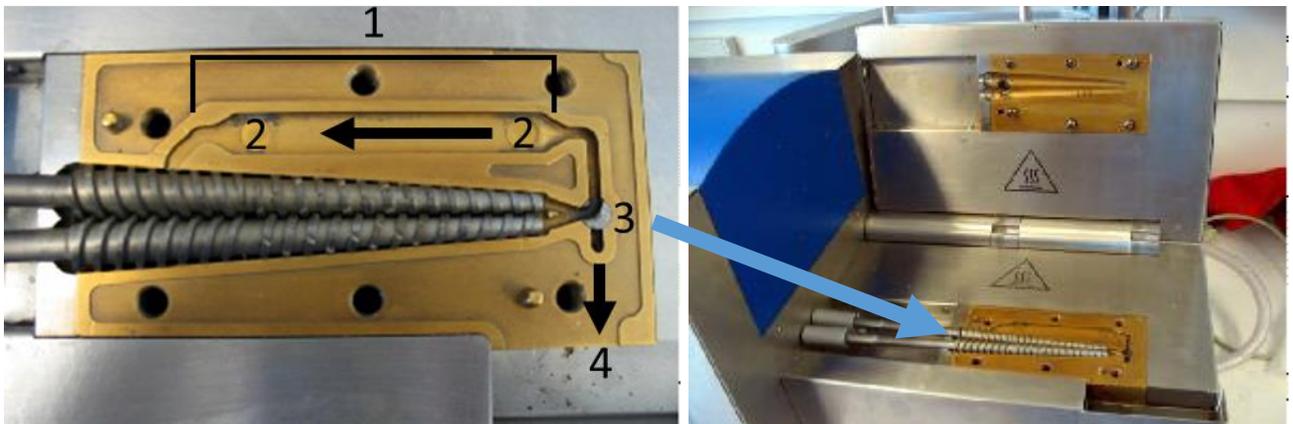


Figure 30 Minilab Rheomex en configuration de vis contrarotatives: (1) canal intégré de recirculation, (2) transducteurs de pression, (3) dérivation commandée pneumatique, (4) filière

Une partie des essais a été transférée sur une extrudeuse mono-vis SCAMEX (Rheoscam type 20.11d, Crosne, France). La longueur totale du fourreau 200 mm avec L/D de vis = 10. Les températures des 3 zones sont $T_1 = 90\text{ °C}$; $T_2 = 95\text{ °C}$; $T_3 = 100\text{ °C}$. La filière a un diamètre de 3 mm (Figure 31).

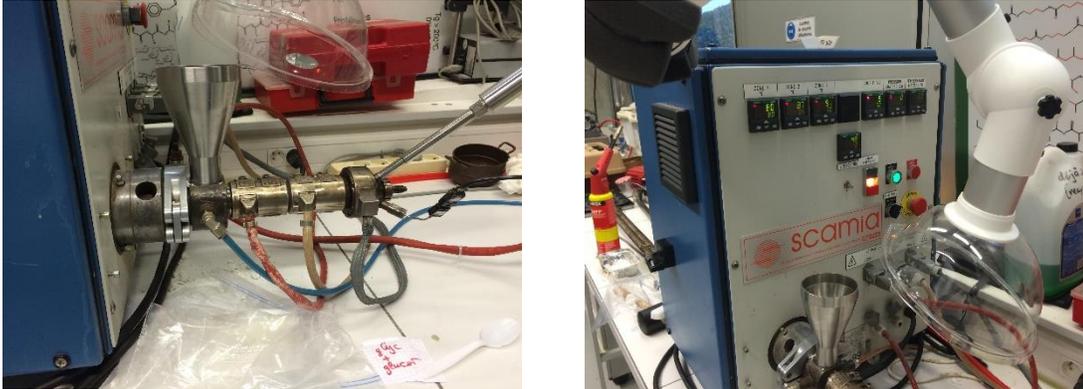


Figure 31 Extrudeuse mono-vis SCAMEX

1.3 Plastification de l'amidon

Dans cette étude, nous avons utilisé des plastifiants pour donner un comportement thermoplastique aux macromolécules et former un mélange d'amidon thermoplastique (TPS) qui peut être facilement fondu et extrudé. Dans ce cas nous avons testé 5 plastifiants différents : l'eau, le glycérol, deux dextrans de glucoserie - le H-Maltor® 70-80 riche en maltose, le Glucor® 30-72 riche en glucose, et aussi l'EP2 (égout pauvre de deuxième cristallisation de sucrerie betterave. Tous les plastifiants (sauf l'eau) ont été mélangés avec l'amidon dans les proportions choisies. Les mélanges amidon-plastifiant (environ 100 g) ont été chauffés dans un four à 110 °C pendant 2 heures afin de déshydrater l'amidon et de permettre au plastifiant d'être absorbé par des macromolécules d'amidon. Les mélanges ont été placés dans un hygrostat sous une humidité relative de 76% (solution saturée de NaCl) pour rééquilibrer l'humidité des formulations. Dans le cas où l'eau a été utilisée comme plastifiant, la quantité nécessaire de H_2O a été rajoutée directement avant la réaction.

1.4 Carboxyméthylation de l'amidon par REX

Les amidons natifs de sources différentes ont été étherifiés pour améliorer leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, viscosité).

Les amidons ont été modifiés par le monochloroacétate de sodium (SMCA). Le mécanisme de cette réaction (synthèse de Williamson [144]) se déroule en deux étapes. La première étape est une réaction d'équilibre entre le NaOH et les groupes hydroxyle de l'amidon (Figure 32):

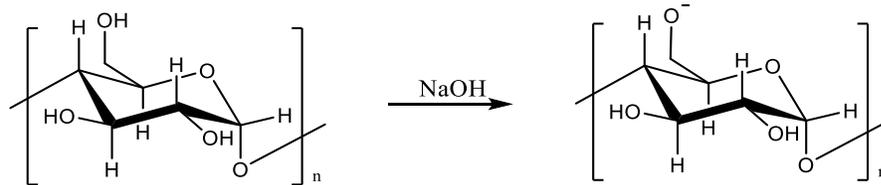


Figure 32 Formation d'un alcoolate par la réaction avec NaOH

La deuxième étape (Figure 33) est la formation du groupe carboxyméthyle par substitution de SMCA (S_N2):

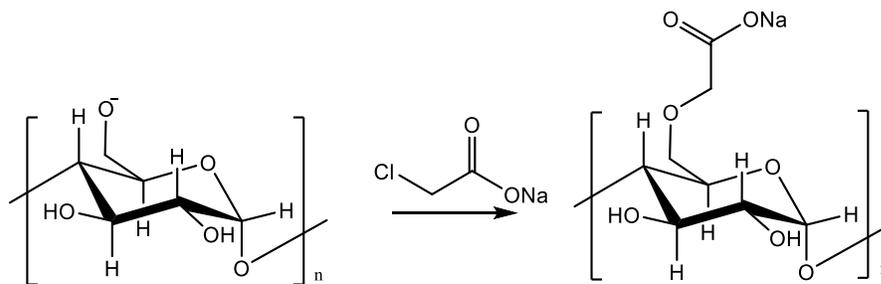


Figure 33 Formation du groupe carboxyméthyle par substitution de SMCA

Le SMCA peut également réagir avec NaOH pour former le sous-produit le glycolate de sodium (1):



Le nombre de groupes carboxyméthyle formés par chaque unité anhydro-glucose (AGU) de l'amidon est défini comme le degré de substitution (DS). Il est compris entre 0 et 3. En supposant qu'aucune réaction secondaire ne se produit, le degré théorique de substitution (DS_t) est le degré maximal de

substitution (DS) potentiellement obtenu pour la conversion complète du réactif limitant (SMCA ou NaOH). Le DS_t est exprimé comme suit:

$$DS_t = (n_{SMCA}, n_{NaOH}) / n_{AGU}, \quad (2)$$

Où n_{SMCA} , n_{NaOH} et n_{AGU} sont les quantités molaires initiales de SMCA, l'hydroxyde de sodium et d'AGU dans l'amidon, respectivement.

Un paramètre important pour l'évaluation de la réaction est l'efficacité de réaction (RE), qui est définie comme :

$$RE (\%) = (DS_{exp} / DS_t) \times 100\%, \quad (3)$$

où DS_t est un DS théorique, et DS_{exp} est le DS mesuré, obtenu après la réaction.

Dans une expérience typique, les perles d'hydroxyde de sodium ont été réduites en poudre en les écrasant avec précaution en à l'aide d'un mortier muni d'un pilon avec un équipement de protection individuelle adéquat. La quantité de réactif (SMCA) correspondant à un DS théorique sélectionné (DS_t) et de l'hydroxyde de sodium en poudre ont été ajoutés dans le mélange de l'amidon / plastifiant et la poudre résultante a été introduite dans le réacteur préchauffé à la température sélectionnée. Chaque expérience a été répétée deux ou trois fois afin d'évaluer la répétabilité.

En même temps, la synthèse alternative conventionnelle de CMS a été réalisée en utilisant la méthode décrite par Jeremic et al. [145]. La synthèse de CMS a été réalisée en deux étapes. Dans la première étape, l'alcalinisation a été effectuée en mélangeant 40 g d'amidon, 120 cm³ d'éthanol et 28 cm³ de solution aqueuse de 11,5 M NaOH à 25 °C. Le mélange a été agité pendant 20 min, le monochloracétate de sodium (SMCA) a été ajouté et le mélange réactionnel a été chauffé à 58 °C et agité à cette température pendant 100 minutes. Les valeurs souhaitées de la DS ont été obtenues en ajustant la quantité de SMCA nécessaire.

1.5 Purification de l'amidon étherifié

L'étape suivante est la purification de l'amidon étherifié. Deux méthodes différentes de purification des extrudats obtenus après la réaction ont été testées. Les deux méthodes sont efficaces et donnent un produit de même pureté.

1.5.1 Purification par précipitation à l'éthanol

Les échantillons ont été dissous dans de l'eau (1:10 w/w). La solution a été refroidie dans un bain de glace et un volume d'éthanol à 90° égal au volume d'eau a été ajouté lentement. Les mélanges ont été maintenus à 4 °C pendant plusieurs heures pour assurer une précipitation complète de CMS dans la solution. Le solide résultant a été centrifugé à 1500 g et recueilli. Cette opération a été répétée deux fois. La suspension de CMS pâteuse obtenue a été lavée dans de l'éthanol à 90° et maintenue pendant 1,5 heure pour finaliser la purification. Les échantillons de CMS purifiés ont ensuite été séchés pendant une nuit dans un four à vide à 50 °C. Les solutions résiduelles d'éthanol ont été évaporées et l'analyse RMN des résidus a été effectuée pour confirmer l'absence de sucres dans les solutions surnageantes.

1.5.2 Purification par diafiltration

Les échantillons ont été dissous dans de l'eau et les solutions ont été placées dans une cellule d'ultrafiltration en acier inoxydable avec un corps en verre borosilicaté de 100 ml (Millipore, Molsheim, France) équipée d'une membrane d'ultrafiltration de cellulose régénérée ayant un seuil de coupure (MWCO) de masse molaire de 1000 (1 KDa, Millipore, Molsheim, France) (Figure 34). Une pression de 0,8 bar a été appliquée sur la solution agitée magnétiquement, forçant l'ultra-filtrat (UF) à travers la membrane. Une quantité d'eau permutée correspondant au volume initial de solution a été ajoutée périodiquement, lorsque le volume d'ultra-concentrat (UC) restant au-dessus de la membrane a atteint 1/10 du volume initial introduit dans la cellule UF. Cette opération a été répétée 5 fois. Dans ces conditions, les composés de faible masse molaire: la soude en excès, le NaCl formé au cours de la réaction, l'acide glycolique, le SMCA n'ayant pas réagi, ainsi que d'autres petites molécules de

sous-produits telles que le glycérol modifié chimiquement ont été évacués au travers de la membrane dans l'UF. L'UC a été ensuite congelé et lyophilisé. L'UF et l'UC ont été analysés par RMN pour confirmer la purification.

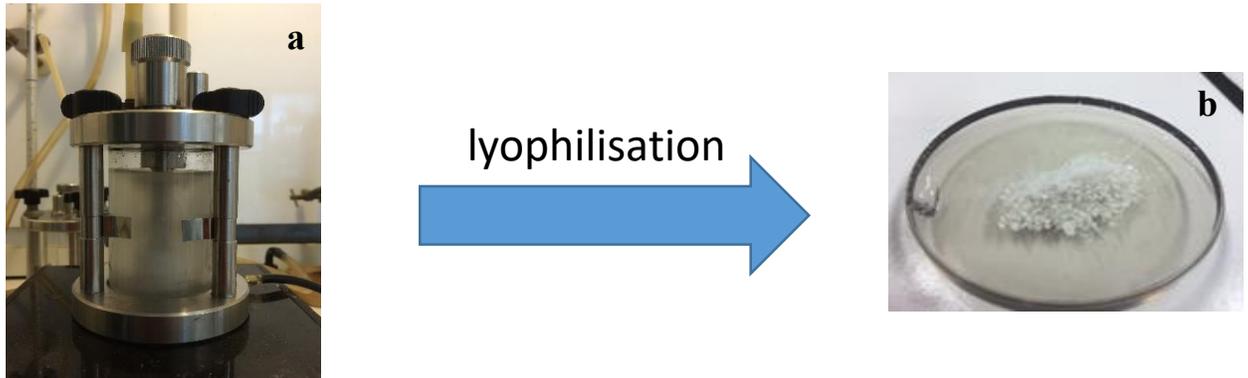


Figure 34 Purification des CMS par ultrafiltration (a) et le CMS purifié solide (b)

1.6 Plastification de la lignine

Comme nous l'avons dit dans le paragraphe précédent (I.3.3) la lignine est un polymère amorphe peu fusible, son extrusion à l'état natif peut poser des difficultés. Nous avons essayé d'extruder la lignine sans aucun plastifiant ajouté. Dans ce cas, l'extrudeuse finit par se bloquer. Pour résoudre ce problème nous avons décidé d'étudier la plastification de la lignine en utilisant les différents plastifiants : DMSO, glycérol, éthylène glycol et H₂O.

Pour la plastification la lignine broyée à l'aide d'un mortier et un pilon avec le plastifiant sont mélangés à température ambiante. Le mélange est ensuite introduit dans l'extrudeuse par la trémie d'alimentation et extrudé en mode de circulation pour avoir des informations sur la viscosité à l'état fondu. Les conditions et résultats de plastifications sont discutés dans la partie des résultats de cette thèse.

1.7 Estérification de la lignine

Les lignines Kraft (KL et KLS) et la lignine Organosolve (OL) ont été modifiées par estérification avec l'anhydride maléique (MA) et l'anhydride succinique (SA) (Figure 35).

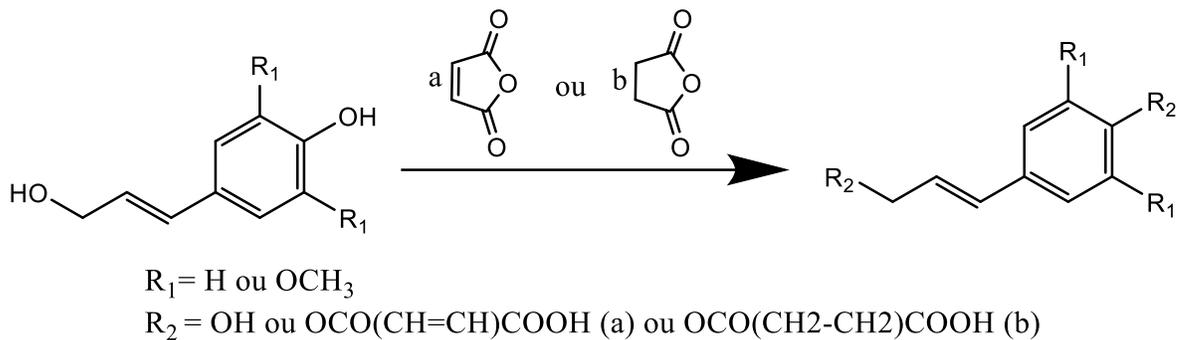


Figure 35 Estérification de la lignine avec (a) l'anhydride maléique et (b) l'anhydride succinique

Pour effectuer la réaction d'estérification on pèse 7 g de la lignine plastifiée et on ajoute une masse de l'anhydride maléique ou succinique calculée par rapport à la masse sèche de la lignine (sans DMSO ni eau), La quantité de SA et MA choisie était de 0.1, 0.2 et 0.3 équivalents par unité moyenne phénylpropane. Différentes températures ont été testées pour trouver le meilleur comportement de fusion et pour effectuer la réaction. Cette partie est décrite dans la partie résultats. Le 1-méthylimidazole a été testé comme un catalyseur pendant l'extrusion vu que ce catalyseur est efficace pour les réactions d'estérification dans les réactions effectuées en solution.

1.8 Purification de la lignine

Les deux lignines ont été purifiées de deux manières différentes pour éliminer des restes d'acide et d'anhydride maléique ou succinique libre éventuellement présents dans le mélange final :

- Le mélange réactionnel KL a été lavé avec de l'eau distillée et du bicarbonate de sodium en raison de l'insolubilité de ce type de lignine dans l'eau. La poudre obtenue a ensuite été filtrée avec du papier filtre et séchée 24 heures à l'air ambiant, puis une nuit au four sous vide à 60 °C.

- Le mélange réactionnel KLS (lignine soluble dans l'eau) a été purifié par dialyse en solutions avec une membrane tubulaire de cellulose régénérée ayant un seuil de coupure de 12 KDa. On dissout le mélange réactionnel (env. 10g) dans 60 ml d'eau distillée et on prépare une membrane pour un volume intérieur moyen de 70 mL. La membrane contenant le mélange est plongée dans 1L d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 24h. On observe alors que la membrane se gonfle très bien par pression osmotique. L'eau de lavage est renouvelée plusieurs fois sur une période de 24-48h. Le contenu de la membrane est ensuite congelé dans un récipient de plastique. Après congélation, le mélange est lyophilisé et puis séché une nuit sous vide à 60 °C pour obtenir une poudre de la lignine estérifiée.

2. Partie analytique

2.1 Détermination du DS

2.1.1 Analyse de DS par dosage conductimétrique non-aqueux

Le DS a été déterminé selon la méthode décrite par Bhandari et al. [107]. Dans cette méthode, le CMS (0.7 g) a été chauffé au reflux dans 70 ml d'acide acétique glacial pendant 2 h puis on l'a laissé refroidir à température ambiante. L'échantillon a ensuite été titré en utilisant une solution 0.1 M d'acide perchlorique dans de l'acide acétique glacial et le point d'équivalence a été déterminé par conductimétrie. Un millilitre d'acide perchlorique 0,1 M est équivalent à 2.299 mg de Na (Figure 36).

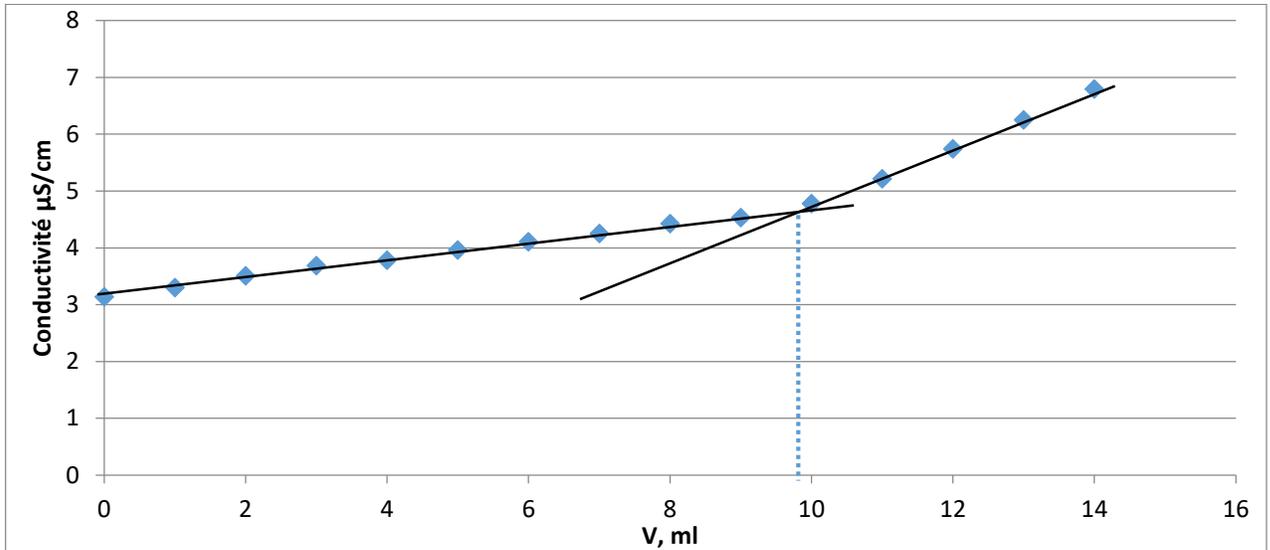


Figure 36 Courbe de dosage conductimétrique d'un échantillon de 0.7g de CMS de DS 0,35 par l'acide perchlorique 0,1 M en milieu non-aqueux

2.1.2 DS mesuré par ^1H -RMN

L'autre méthode de détermination de DS utilisée au cours de cette étude était la spectroscopie RMN ^1H de l'échantillon hydrolysé complètement dans $\text{D}_2\text{O} / \text{D}_2\text{SO}_4$. Les échantillons ont été préparés avec un procédé adapté de Klosiewict [146]. Dans une expérience typique, 1 mL de D_2O a été ajouté soigneusement à 100 mg de l'échantillon de CMS. Ensuite, 1 ml d'un mélange 40/60 (v/v) de $\text{SO}_3 + \text{D}_2\text{O}$ a été ajouté au mélange de polysaccharide gonflé. Le mélange a ensuite été chauffé à 90°C pendant 2,5 h. Pour les échantillons de faible DS, le temps peut être réduit jusqu'à 0.5 h. À la fin de l'hydrolyse, une partie de la solution jaune homogène a été filtrée et le spectre RMN du proton a été enregistré (Figure 37). L'ensemble des doublets à champ faible est attribué au proton en C_1 de l'anomère α , alors que l'ensemble des doublets du champ plus fort est attribué au proton en C_1 de l'anomère β . Les identifications O-2S et O-2U des doublets se rapportent à un groupe hydroxyle substitué et non substitué en position 2. Les protons du groupe carboxyméthyle ($-\text{OCH}_2\text{COO}-$) ont été observés seuls dans une région spectrale comprise entre 4,0 et 4,5 ppm. Le pic O-3 (7) correspond au groupement carboxyméthyl greffé à la position 3, les signaux O-2 α (7) et O-2 β (7) à la position 2 et O-6 (7) à la position 6 de l'AGU. Pour calculer le DS il faut mesurer le rapport de deux intégrales

spectrales, A/B, où A est la moitié de l'intégrale des signaux carboxyméthyliques dans la région comprise entre 4,0 et 4,5 ppm, et B est l'intégrale représentant une zone d'un proton dans une unité d'anhydroglucose. En plus, cette méthode nous permet de calculer les DS partiels dans les positions 2, 3 et 6 (sur la base de la valeur intégrale des signaux respectifs).

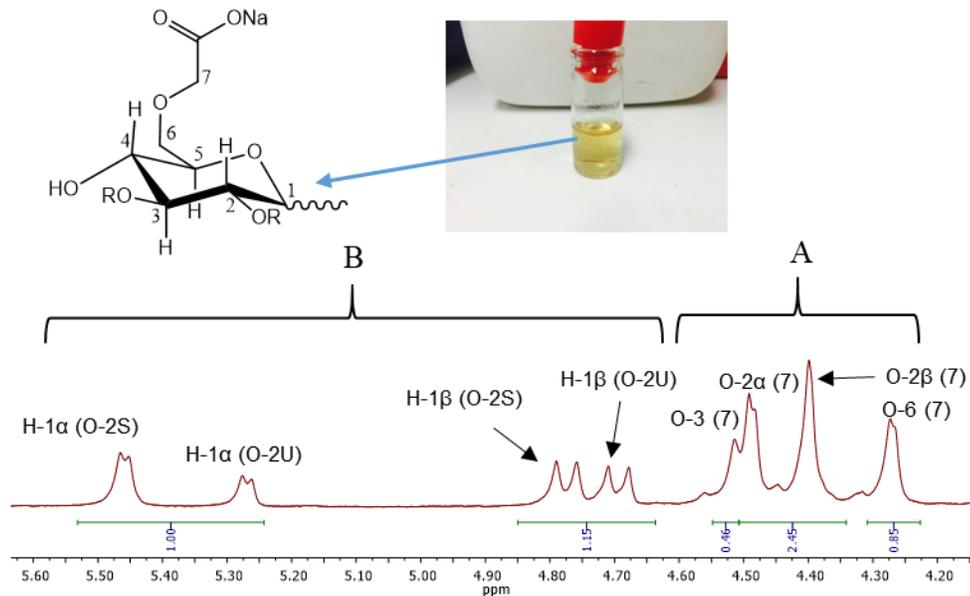


Figure 37 RMN ^1H d'un échantillon d'amidon carboxyméthylé après hydrolyse dans D_2SO_4

2.1.3 DS mesuré par HPLC

Les échantillons ont été hydrolysés avec H_2SO_4 avant de passage dans une colonne d'HPLC (voir 'Chromatographie HPLC' en 2.6 Chapitre II) et l'analyse quantitative des échantillons de CMS hydrolysés donne les fractions molaires C_0 (glucose), C_1 (glucoses monosubstituées), C_2 (glucoses di-substituées) et C_3 (glucose tri-substitué). La DS moyenne a été calculée à partir de l'équation de définition suivante :

$$\text{DS}_{\text{HPLC}} = \text{C}_1 + 2\text{C}_2 + 3\text{C}_3$$

2.1.4 DS par minéralisation (méthode Codex [147])

La troisième méthode de détermination de DS consiste en une mesure gravimétrique du sulfate de sodium obtenu après une minéralisation du CMS sous forme sel de sodium préalablement purifié, dans un four à moufle en présence d'acide sulfurique en excès. Le poids de sulfate de sodium résiduel permet de connaître la teneur en sodium et de là le DS. Pour cela, dans un creuset de porcelaine préalablement taré on pese $1\text{g} \pm 0,1$ mg de substance séchée. Le creuset est mis dans un four (sous la sorbonne) à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin d'éliminer toute l'eau absorbée, les éléments volatils et commencer la carbonisation. Au bout de 30 minutes, les creusets sont sortis et mis à refroidir, puis on ajoute 1-2 mL d'acide sulfurique concentré sur le résidu. Ensuite, les creusets sont replacés dans le four et chauffés jusqu'au $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 40 minutes (avec aspiration et neutralisation de la fumée de SO_3 qui se dégage par une solution saturée de NaHCO_3). A la fin les creusets, sont laissés à refroidir dans un dessiccateur avant d'être pesés.

Pour calculer la teneur en sodium de l'échantillon on utilise la formule suivante:

$$\% \text{ de sodium} = \frac{a \times 32.38}{b}$$

où a est le poids du sulfate de sodium résiduel et b est le poids de l'échantillon sec

On calcule le degré de substitution par la formule:

$$DS = \frac{162 \times \% \text{ de sodium}}{2300 - (80 \times \% \text{ de sodium})}$$

2.2 Analyse élémentaire (C, H, S, N)

Un appareil Perkin Elmer 2400 série II-CHNS/O Elemental Analyzer a été utilisé pour déterminer les teneurs en carbone, hydrogène, azote et soufre par combustion catalytique. La teneur en oxygène a été estimée sur la base de l'hypothèse que les échantillons ne contiennent que le C, H, N, S et O.

2.3 Spectroscopie Infra Rouge (IRTF)

L'analyse IR est réalisée en transmission sur des pastilles de KBr mélangé aux poudres des produits à analyser. Le spectre IR est obtenu sur un spectrophotomètre 470 Nicolet FT-IR (Nicolet Instrument Corporation, USA) entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ à une résolution de 4 cm^{-1} . Le nombre de spectres accumulés est de 32.

2.4 Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique qui permet de déterminer la structure des molécules. Les spectres de RMN du proton obtenus sur des spectromètres Bruker 250 et 500 MHz. Les spectres sont enregistrés entre 0 et 10 ppm et calibrés sur le pic du solvant deutéré utilisé ou sur le tétraméthylsilane (TMS). Les spectres de carbone sont enregistrés entre 0 et 200 ppm.

En ce qui concerne la lignine, il y a la possibilité de quantifier les différents hydroxyyles présents (aliphatiques et aromatiques) et ainsi de mieux comprendre le mécanisme réactionnel d'estérification. Pour cela il est nécessaire de phosphoryler les lignines et d'effectuer l'analyse des spectres RMN du phosphore ^{31}P . L'agent phosphorylant utilisé est le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane. Bien que ce composé soit disponible commercialement, il a tendance à se dégrader et il est nécessaire de le purifier pour l'utiliser. Nous l'avons synthétisé et purifié par distillation au sein de notre laboratoire à partir du pinacol et du trichlorure de phosphore selon la méthode décrite par Zwierzak [148] (Figure 38). Pour cela à une solution de trichlorure de phosphore (0,2 mole) dans du cyclohexane (200 mL) à $5-10 \text{ }^\circ\text{C}$ on ajoute goutte à goutte une solution de pinacol (0,2 mole) et de triéthylamine distillée (0,4 mole) dans du cyclohexane (150 mL) avec une agitation et un refroidissement efficaces. Le mélange a été maintenu pendant 1 h à température ambiante puis filtré. Les cristaux de chlorhydrate de triéthylamine obtenus ont été lavés avec du cyclohexane (200 mL). L'évaporation du filtrat et la distillation du résidu sous vide ont donné du 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane pur. Le rendement après distillation était de 36%: RMN ^{31}P (CDCl_3) 176,0 ppm (voir Figure S101, placée en annexe).

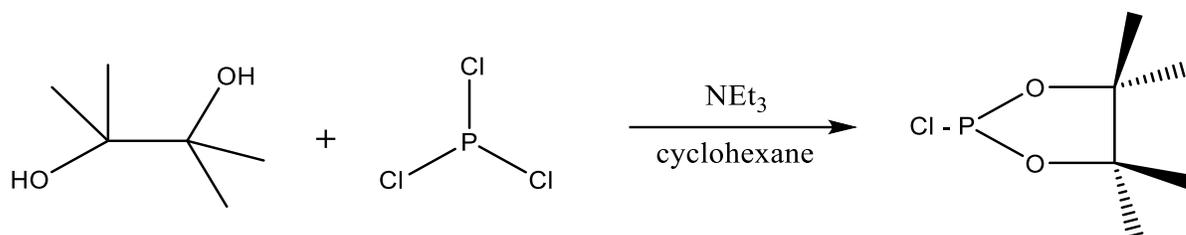


Figure 38 Synthèse du 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane

La réaction du 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane avec les groupements hydroxyles de la lignine est la suivante :

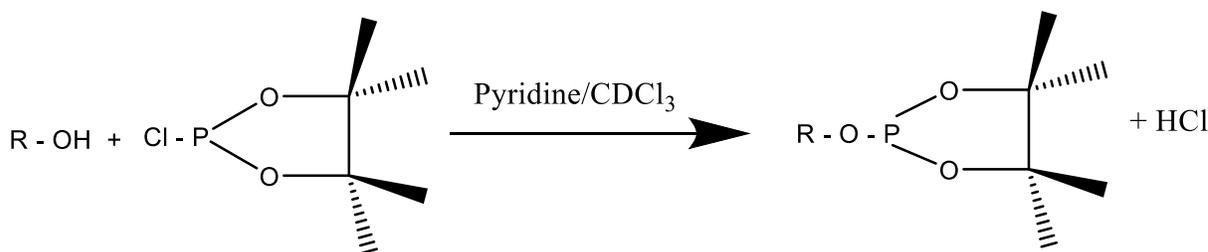


Figure 39 Réaction du 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane avec les groupements hydroxyles de la lignine

Le solvant utilisé était un mélange de pyridine et de chloroforme deutéré (1,6:1 en v:v) protégé de l'humidité en utilisant un tamis moléculaire 4 Å sec. La pyridine est présente pour éliminer le HCl formé lors de la réaction afin de limiter une possible dégradation acide du produit et également pour aider à dissoudre la lignine.

Une solution d'agent de relaxation a été préparée en mélangeant 5 mg de réactif de relaxation (acétylacétonate de chrome III), dans un millilitre du solvant préparé. Ce produit est utilisé pour diminuer le temps de relaxation des atomes.

La solution de standard interne a été préparée avec 10,85 mg/ml de cyclohexanol dans solvant préparé. Pour cette expérience, 30 mg de lignine ont été pesés avec précision dans un flacon volumétrique de 1 mL. L'échantillon a ensuite été dissous dans 0,5 mL du mélange de solvants ci-dessus. On a ensuite ajouté le 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane (50 µL), suivi de l'étalon interne et de la solution d'agent de relaxation (100 µL chacun). Enfin, la solution a été remplie jusqu'à 1 mL avec plus de mélange de solvants. Le flacon volumétrique a été fermé et agité pour assurer un mélange complet (Figure 39).

Un spectre de spectre RMN ^{31}P de lignine modifiée phosphorylée est représenté sur la Figure 40.

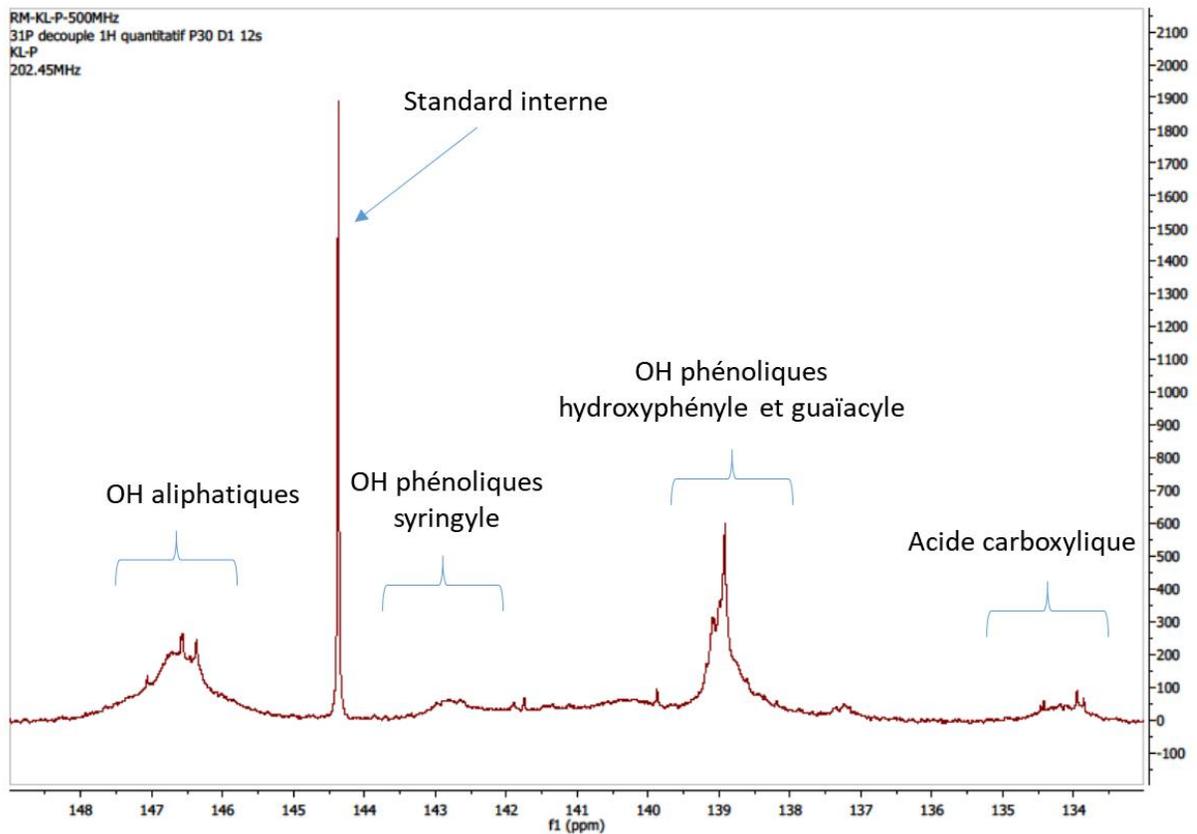


Figure 40 Spectre RMN ^{31}P de lignine modifiée phosphorylée

2.5 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur taille (volume hydrodynamique).

Pour étudier les fractions d'amidons non modifiés et modifiés nous avons utilisé la colonne remplie avec un gel de Sepharose® CL- 2B (Pharmacia, Uppsala, Suède). La détection a été effectuée à l'aide de deux détecteur : d'un détecteur différentiel d'indice de réfraction (Iota-2 Precision Instrument, Marseille, France) et d'une détection CHIRAL (Knauer Berlin, Allemagne). La colonne a été étalonnée avec une série de dextrans (Figure 41) de masse molaire connu ($M_w = 15,000 - 500,000$ g/mol). Le volume d'exclusion (V_0) et total de la colonne ont été déterminés en utilisant le dextrans

bleu ($M_w = 2\,000\,000$ g/mol) et du glucose, respectivement. Dans le cas des amidons natifs, on a d'abord dissous 0,4 g de l'échantillon dans 2,5 ml de NaOH 4 M, puis on a ajouté 7,5 ml d'eau pour préparer 10 ml d'une solution d'amidon NaOH 1 M. Le mélange obtenu a été agité pendant 10 h. Les amidons modifiés (0,4 g) ont été dissous directement dans 10 ml de NaOH 10 mM avec une agitation supplémentaire pendant 10 h. Les solutions ont été filtrées à travers d'un disque de papier filtre de 5 mm (Altech, Deefield, IL). L'échantillon filtré (1 ml) a été injecté dans la colonne de Sepharose (25x680 mm) et élué avec 10 mM de NaOH, à un débit de 0,8 ml/min.

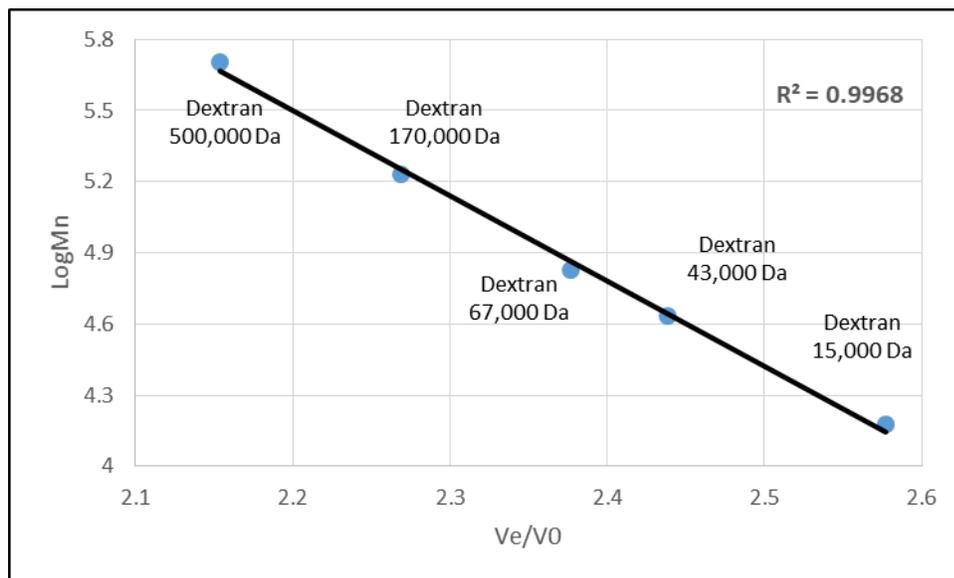


Figure 41 Courbe de calibration de la colonne SEC [149]

La méthode utilisée pour la droite de calibration est celle de Hong et al. [149] reportant le Log de la masse molaire en fonction de V_e/V_0 .

2.6 Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

Ces analyses, tout comme les analyses des CMC plus loin ont été réalisées dans le laboratoire du Comité Interprofessionnel du vin de Champagne (CIVC). Avant de passer les échantillons par colonne HPLC, ils ont été hydrolysés. Pour cela, 40 mg de CMS ont été pesés. Ensuite, 1 mL d' H_2SO_4 à 70% a été ajouté à l'aide d'une pipette automatique et le mélange a été laissé agiter pendant 1 heure. Après cela, 3 mL d'eau déminéralisée ont été ajoutés dans la solution contenant le CMS et l'acide sulfurique.

La solution a été placée dans le bain sec à 90 °C pendant 5 heures. Après le refroidissement de l'échantillon, 0.3 mL d'hydrolysate a été prélevé à l'aide d'une pipette automatique de 1 mL, qui a été mis dans un flacon de 2 mL où 1.2 mL d'eau déminéralisée a été ensuite ajoutée. 50 µL de la solution finale a été injecté dans la colonne IOA 1000 300 x 7,8 mm (Grace, Etats-Unis), précédée de la pré-colonne OA 25 x 4,6 mm (Grace, Etats-Unis) qui ont été placées dans le four à 50 °C avec la phase mobile H₂O /H₂SO₄ (0.05M) (90/10 v/v) et le débit de 0.4 mL/min. Le détecteur différentiel d'indice de réfraction SHIMADZU RID-10A (Shimadzu, Japon).

2.6.1 Synthèse de carboxyméthyl glucose

Nous avons synthétisé deux molécules de référence pour la calibration de l'HPLC. Le dérivé diisopropylidène du 3-O-carboxyméthyl-D-glucose a été synthétisé selon le protocole suivant : 0.5 g du 1,2:5,6-di-O-isopropylidène- α -D-glucofuranose dans un ballon de 50 mL ont été dissous dans 8 ml du THF et 0.05 g du NaH (2 eq) a été ajouté dans le système réactionnel. Le ballon a été refermé et gardé sur l'argon pour éviter l'humidité. Au bout de 30 minutes, le SMCA de m=0.225 g (1 eq) a été ajouté et la réaction a été laissée sous agitation pendant 24 heures. Après la réaction, l'excès de NaH a été détruit par du méthanol. Le mélange réactionnel a ensuite été neutralisé jusque pH5 avec de l'acide acétique, puis le produit de réaction sous forme carboxylique a été extrait par l'acétate d'éthyle (3 x50 mL). Après le séchage avec du sulfate de sodium la solution organique a été évaporée à sec à 50°C à l'aide d'un évaporateur rotatif pour conduire sans autre purification au produit final sous la forme d'une laque avec un rendement de 70%. Spectre RMN (voir Figure S102, placée en annexe).

Le dérivé benzylidène du 2,3-di-O-carboxyméthyl-D-glucose a été synthétisé de la manière suivante: 1 g 4,6-O-benzylidène- α -D-glucofuranoside de méthyle a été dissous dans 15 ml du THF suivi par 0.34 g de NaH (4 eq). Le ballon a été refermé et gardé sous l'argon pour éviter l'humidité. Au bout de 30 minutes, le SMCA de m = 0.83 g (2 eq) a été ajouté et la réaction a été agitée pendant 24 heures. Après la réaction, le reste du NaH a été détruit par du méthanol jusque pH5 avec de l'acide acétique, puis le produit de réaction sous forme carboxylique a été extrait par l'acétate d'éthyle (3x50 mL). Après le séchage avec du sulfate de sodium la solution organique a été évaporée à sec à 50°C à l'aide d'un évaporateur rotatif pour conduire sans autre purification au produit final sous la forme d'une laque avec un rendement de 65 %. Spectre RMN (voir Figure S103, placée en annexe)

Analyse élémentaire C 51.46%, H 6.71%, Calc : C 52.87%, H 6.90%. SM : 317.12 (M-H)⁺.

2.7 Mesures de la viscosité intrinsèque

Pour comprendre l'influence des paramètres d'extrusion réactive sur la dégradation des chaînes d'amidon nous avons mesuré la viscosité intrinsèque. Cette technique est largement utilisée pour déterminer les masses molaires, les taille et structures topologiques des polymères dans les domaines de matériaux, ingénierie et biologie. Les viscosités intrinsèques ont été mesurées à 25 °C sur un viscosimètre (SI Analytics GmbH, Allemagne) équipé d'un tube capillaire Ubbelohde 100 mm et 1 mm de diamètre. Les solutions d'amidon ont été préparées en solubilisant d'abord les échantillons dans une solution aqueuse de KOH 1 M pendant 24 h, suivie d'une agitation magnétique pendant encore 24 h. La concentration des solutions était dans la gamme de 1 à 4 g/L (Figure 42). L'extrapolation de la viscosité réduite à une concentration nulle conduit à la viscosité intrinsèque $[\eta]$ (ml / g).

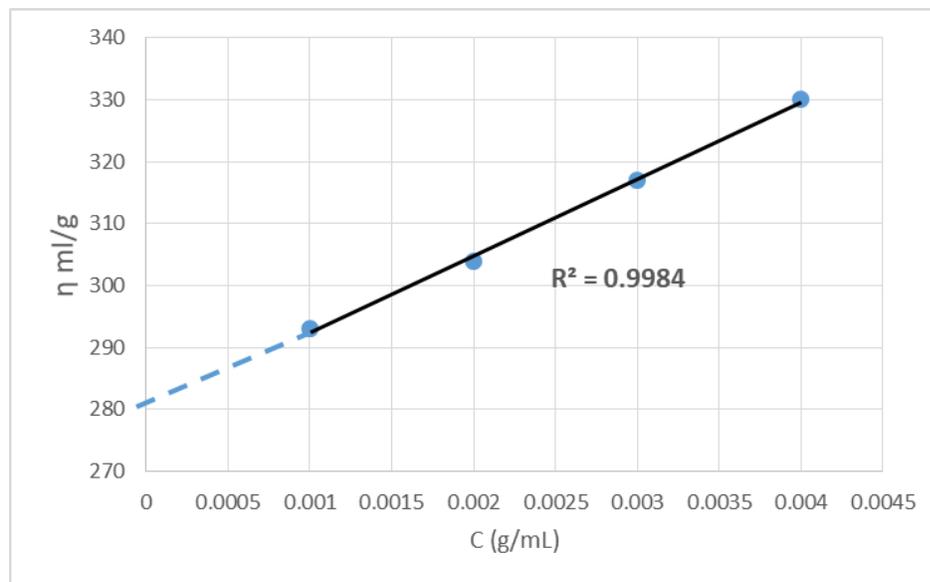


Figure 42 Calcul de la viscosité intrinsèque pour l'amidon de pomme de terre natif

2.8 Mesure de l'énergie mécanique spécifique (EMS)

L'EMS est la quantité d'énergie mécanique (travail) dissipée sous forme de chaleur à l'intérieur du matériau, exprimée par unité de masse du matériau. L'EMS peut être calculée selon (Gropper, Carmen Moraru et Kokini, 2002) et (Li, Hasjim, Xie, Halley & Gilbert, 2014) comme suit:

$$\text{EMS (kJ/kg)} = \frac{\text{Vitesse de vis (rpm)} \times \text{couple (N x m)} \times 60}{\text{débit} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)}$$

2.9 Rayons X

La diffractométrie des rayons X permet d'étudier les structures cristallines. Dans notre étude nous avons utilisé cette technique pour examiner les changements dans la structure cristalline de l'amidon avant et après la modification. Pour cela, nous avons utilisé le diffractomètre à rayons X (Bruker D8 Advance). Les données du motif XRD ont été recueillies de $2\theta = 5^\circ$ à 40° en utilisant un rayonnement monochromatique de Cu K α à une vitesse de balayage de $2^\circ/\text{min}$ et une taille de pas de $0,06^\circ$.

2.10 Etude rhéologique

La viscosité a été déterminée en utilisant un viscosimètre rotatif (Rheomat RM300, Lamy Rheologie, France) à des taux de cisaillement compris entre 0 et 1000 s^{-1} à 25°C . Chaque mesure a été refaite 3 fois. Les échantillons ont été préparés avec une suspension d'amidon natif ou CMS (1% en poids) dans de l'eau distillée et placés sous agitation magnétique à 80°C pendant 20 minutes. Ensuite, la solution a été maintenue sous agitation jusqu'à ce qu'elle atteigne la température ambiante. Les échantillons préparés ont été laissés au repos pendant 24 heures avant l'analyse de la viscosité.

2.11 Test de solubilité dans l'eau froide

La solubilité dans l'eau froide de l'amidon natif et modifié a été déterminée selon la méthode suivante : l'eau distillée (100 ml) a été mesurée avec précision et transférée dans un bécher contenant 1g d'amidon sec et le mélange a été placé sous agitation magnétique pendant 24h. La suspension d'amidon a ensuite été transférée dans un flacon de centrifugation de 250 ml et centrifugée à 3000 tr/min pendant 15 minutes. Une fraction aliquote de 25 ml du surnageant a été transférée dans une boîte de Petri tarée et séchée dans un four à 110 °C pendant 4 heures. La solubilité dans l'eau froide a été calculée par l'équation suivante:

$$CWS (\%) = \frac{\text{grammes de surnageant solide} \times 4}{\text{grammes d'échantillon}} \times 100\%$$

2.12 ATG

L'analyseur thermogravimétrique (ATG) 2950 de TA Instruments a été utilisé pour déterminer la température de dégradation des échantillons natifs et modifiés d'amidon et lignine sous flux d'azote. Les échantillons ont été analysés jusqu'à une température de 650 °C à une vitesse de 10 °C/min.

2.13 DSC

Les expériences de calorimétrie par balayage différentiel (DSC) ont été effectuées à l'aide d'un DSC 2920 (TA Instruments, USA). Dans le cas de l'amidon natif et des CMS, 15 mg d'échantillons séchés sous vide ont été pesés dans une nacelle en aluminium et environ 50 mg d'eau a été rajouté. Les nacelles scellées ont été chauffées jusqu'à 120 °C. Dans le cas de la lignine, 15 mg d'échantillons séchés ont été transférés dans des nacelles en aluminium et étudiés à l'aide d'un cycle de chauffage – refroidissement – chauffage (le première cycle jusqu'à 150 °C et le deuxième jusqu'à 250 °C) à une

vitesse de 10 °C/min sous atmosphère d'azote. La température de transition vitreuse a été déterminée à partir du deuxième cycle de chauffage.

Chapitre III : Etude des paramètres reactionnels et la cinétique de la carboxyméthylation d'amidon

Introduction

Dans ce chapitre nous allons discuter la préparation des échantillons avant leur extrusion (plastification), l'analyse de l'UF et l'UC après la réaction, ainsi que les paramètres réactionnels qui peuvent influencer le DS et comme résultat la RE. La cinétique réactionnelle a été étudiée en détail et les données expérimentales ont été comparées aux celles théoriques.

1. Plastification de l'amidon

1.1 Choix du plastifiant

L'amidon anhydre sous sa forme native n'est pas fusible. Lorsqu'il est chauffé, la pyrolyse se produit avant que le point de fusion des cristallites de l'amidon soit atteint. Par conséquent, l'amidon ne peut pas être traité seul à l'état fondu comme les matières plastiques conventionnelles. Cependant, les petites quantités de plastifiants combinées à un cisaillement et à une température permettent d'obtenir un amidon thermoplastique à l'état fondu. Généralement, les plastifiants sont de petites molécules organiques relativement peu volatiles. Les plastifiants utilisés pour l'amidon permettent de déstructurer le réseau des liaisons hydrogène internes.

L'eau comme plastifiant classique, en revanche, l'eau est volatile dans les conditions de température utilisées lors de l'extrusion de l'amidon ce qui pose de problèmes de maîtrise des process. Pour cela nous avons essayé d'autres types de systèmes de plastifiants tels que glycérol, les dextrines H-Maltor® 70-80, Glucor® 30-72 et EP2.

Le glycérol est une petite molécule qui peut créer des liaisons hydrogène avec l'amidon car elle possède 3 groupements hydroxyles. En effet sa petite taille lui permet d'accéder facilement aux sites cristallins de l'amidon et de les détruire par formation de nouvelles liaisons hydrogène. En revanche, les 2 dextrines utilisées sont les produits d'hydrolyse de l'amidon, H-Maltor® 70-80 est riche en maltose 70% maltose, 18% maltotriose et le reste en glucose et oligomères et Glucor® 30-72 est riche en glucose (Dextrose équivalent DE=24). L'EP2 est un sous produits de de la raffinerie sucrière de betterave.

1.2 Influence du taux de plastifiant sur le rendement de la réaction

Tout d'abord le glycérol a été testé comme plastifiant pour la réaction de carboxyméthylation. Pour cette expérience nous avons fait varier le pourcentage massique de glycérol de 15% jusqu'à 30% par rapport à l'amidon sec. D'autres conditions réactionnelles ont été fixées : le rapport molaire NaOH / SMCA = 1 et le rapport molaire SMCA / AGU = 1, T = 90 °C, extrusion directe, avec la vitesse de rotation des vis de 60 min⁻¹.

Tableau 4 Influence du taux de plastifiant sur les DS, RE et EMS

DS(théorique)=E	DS (RMN)	RE (%)	Couple (N m)	EMS (kJ/kg)
E 1 glycérol 15%	0.48	48	2.85	148
E 1 glycérol 20%	0.55	55	1.9	99
E 1 glycérol 25%	0.57	57	1.44	75
E 1 glycérol 30%	0.54	54	1.3	68

L'effet du glycérol s'est avéré significatif et il peut augmenter le DS pendant l'extrusion. En effet, lors de l'ajout du plastifiant et par action de travail mécanique de cisaillement la déstructuration d'amidon est observée. Cela diminue la T_g de l'amidon et facilite les mouvements des chaînes. En même temps, cette action romps les liaisons hydrogène de l'amidon et facilite une meilleure pénétration des réactifs dans le milieu réactionnel.

Comme on peut le voir dans le Tableau 4 la petite quantité de plastifiant (E1 15%) montre une augmentation des valeurs de couple au cours de l'extrusion qui a abouti à l'EMS assez élevée qui peut facilement boucher (ou bloquer) l'extrudeuse. Une augmentation supplémentaire de la teneur en glycérol de 20 à 25% augmente légèrement la RE. Cependant, une diminution de la RE est observée lorsque la plus grande concentration (30%) de glycérol est utilisée. Cela peut s'expliquer par le fait qu'après avoir atteint une certaine concentration en glycérol et formé des liaisons avec l'amidon, les molécules de glycérol supplémentaires ne sont pas capables d'interagir avec les molécules d'amidon et elles forment une phase séparée qui peut également réagir indépendamment. La Figure 43 présente

ces deux cas extrêmes. C'est pourquoi, pour d'autres expériences, la teneur en glycérol a été fixée à 25%.

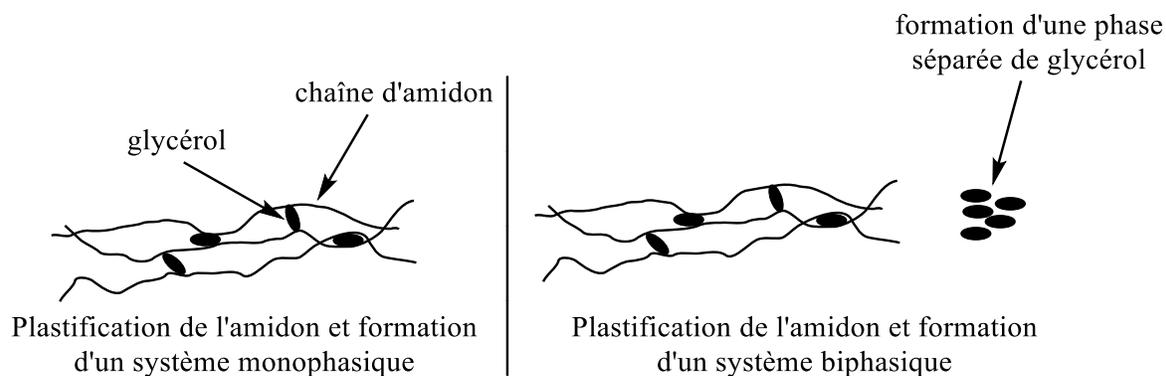


Figure 43 Deux cas extrêmes lors de la plastification de l'amidon avec du glycérol

1.3 Influence du type de plastifiant sur la RE et le comportement de fusion

La non-toxicité et la sécurité globale du glycérol constituent un avantage significatif pour son utilisation comme plastifiant. En même temps, le prix du glycérol reste très variable et est lié à son Le degré de raffinement, allant de 167 \$ US / tonne pour le glycérol brut à 267 \$ US / tonne pour la glycérine de qualité technique et à 1 000 \$ US pour la glycérine bi-distillée [150]. C'est pourquoi nous avons utilisé 3 nouveaux plastifiants qui sont de nature non-toxique et de prix plus bas par rapport au glycérol.

Les conditions réactionnelles sont :

- le rapport molaire NaOH/SMCA = 1
- le rapport molaire SMCA/AGU = 1,
- T = 90 °C,
- extrusion directe, $n = 60 \text{ min}^{-1}$,
- débit = 56 g/h
- vis corotatives.

D'après le Tableau 5 l'amidon plastifié avec du Glucor® fournissait un DS plus élevé par rapport aux amidons plastifiés avec du H-Maltor®. Vu la différence en EMS entre ces deux dextrans, nous pouvons supposer que l'amidon plastifié avec du H-Maltor® montre un plus mauvais comportement de fusion que celui plastifié avec du Glucor® qui peut avoir l'influence sur la réaction. La plastification avec l'EP2 présente le DS plus faible que dans le cas du Glucor® avec le comportement de fusion assez proche. En ce qui concerne les échantillons où seule de l'eau a été utilisée comme plastifiant, le DS faible peut être causé par le taux d'hydrolyse plus élevé du réactif SMCA. Les échantillons plastifiés avec du glycérol présentent le DS le plus élevé. Une explication possible est que par rapport aux dextrans qui sont les mélanges de polymères de motifs D-glucose liés par des liaisons glycosidiques α - (1 → 4) ou α - (1 → 6), le glycérol est un petit polyol plus mobile qui peut facilement pénétrer la structure de l'amidon macromoléculaire en perturbant les liaisons hydrogène intermoléculaires, permettant ainsi à l'amidon de se gélatiniser plus facilement. Les résultats montrent des valeurs beaucoup plus élevées d'EMS avec les deux dextrans par rapport aux réactions plastifiées au glycérol, ce qui explique la plastification moins efficace. Le glycérol reste l'un des plastifiants les plus efficaces testés. Cependant, à notre connaissance, ceci pourrait être l'une des premières utilisations des dextrans en tant que plastifiants alternatifs de l'amidon. Ce résultat ouvre la possibilité d'utiliser des oligosaccharides comme nouveaux analogues de plastifiants prometteurs en raison de leur prix plus bas et de leur nature plus respectueuse de l'environnement.

Tableau 5 Influence du type de plastifiant sur les DS, RE et EMS pour un $DS_i=1$

Sample	DS (RMN)	RE %	SME (kJ/kg)
CMS (glycérol 25%)	0,57	57	75
CMS (eau 40%)	0,31	31	45
CMS (Glucor® 25%)	0,44	44	140
CMS (H-Maltor® 25%)	0,15	15	225
CMS (EP2 25%)	0,22	22	120

2. Etude de l'UF et l'UC de la réaction

Nous avons mentionné que lors de la purification du produit après la réaction de carboxyméthylation nous obtenons deux solutions : celle qui contient le produit final purifié (UC) et celle qui contient des petites molécules, sous produits et réactif résiduel (UF).

2.1 Etude de l'UC par FTIR

Les spectres infrarouges de l'amidon de pomme de terre natif (a) et CMS avec le DS de 0.5 (b) sont présentés sur la Figure 44. Une large bande entre 3600 et 3000 cm^{-1} est attribuée à l'étirement des groupes hydroxyles inter et intramoléculaires d'amidon. La bande à 2924 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement symétriques de $-\text{CH}_2$ de l'amidon natif ; on note également la présence de ceux des carboxyméthyles ajoutés. La bande à 1643 cm^{-1} dans l'amidon natif est due au cisaillement de deux liaisons O-H de molécules d'eau absorbées. Les bandes de 1020 à 1159 cm^{-1} sont affectées aux vibrations d'étirement du squelette de l'amidon et elles sont conservées dans l'amidon natif et le CMS. En comparant avec l'amidon natif, CMS montre de nouvelles bandes à 1600 cm^{-1} (liaison carbonyle C=O) et 1300 cm^{-1} (liaison C-O de carboxylate) qui confirme que la réaction de carboxyméthylation a eu lieu.

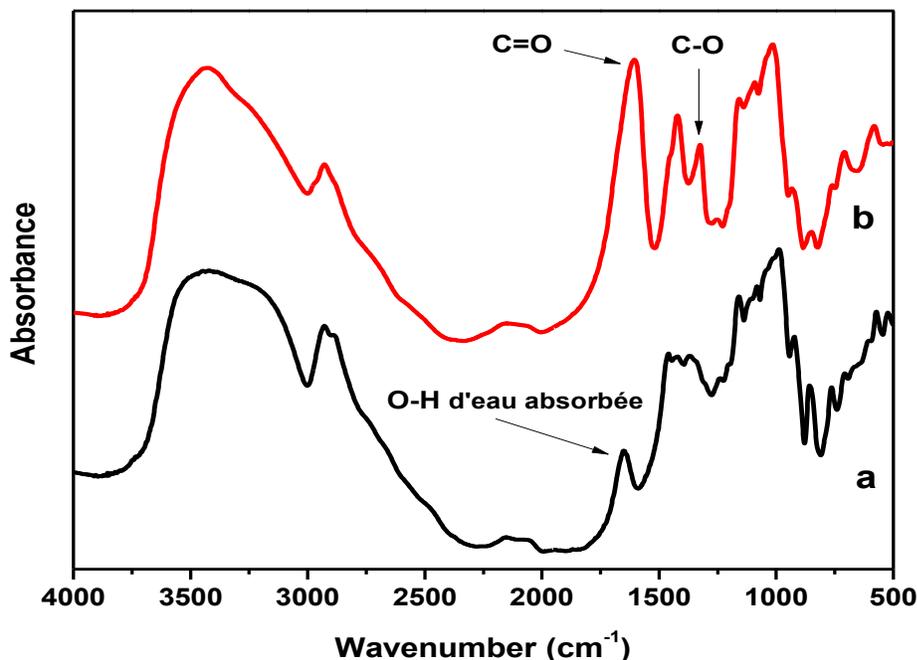


Figure 44 Différences entre les spectres FT-IR de l'amidon natif (a) et du CMS DS 0.5 (b)

2.2 Etude de l'UC par RMN ¹³C

Le CMS avec le DS 0.41 a été analysé par RMN ¹³C (Figure 45). Le pic intense à 60.9 ppm correspond à la position C-6 non modifiée. Par contre, le pic de la position carboxyméthylée en 6 ne peut pas être résolu mais il apparaît comme un épaulement à 69 ppm. Le signal à 61.2 est attribué à CH₂ du glycolate restant. Les carbones des 3 méthylènes de carboxyméthyle sortent à 69.5, 69.9 et 70.1 ppm. Les atomes de carbone des positions non-modifiées 2 et 3 se trouvent à 71,1 et 71,4 ppm, et C-5 apparaît à 72,4 ppm. Les positions 2 et 3 carboxyméthylés sont déplacées vers les champs faibles. Le signal de C-4 est trouvé à 80 ppm. Le signal de C-1 apparaît à 101.3 ppm. Par contre, la carboxyméthylation de position la position 2 décale le signal C-1 vers le champ plus fort (le signal à 96.9 ppm).

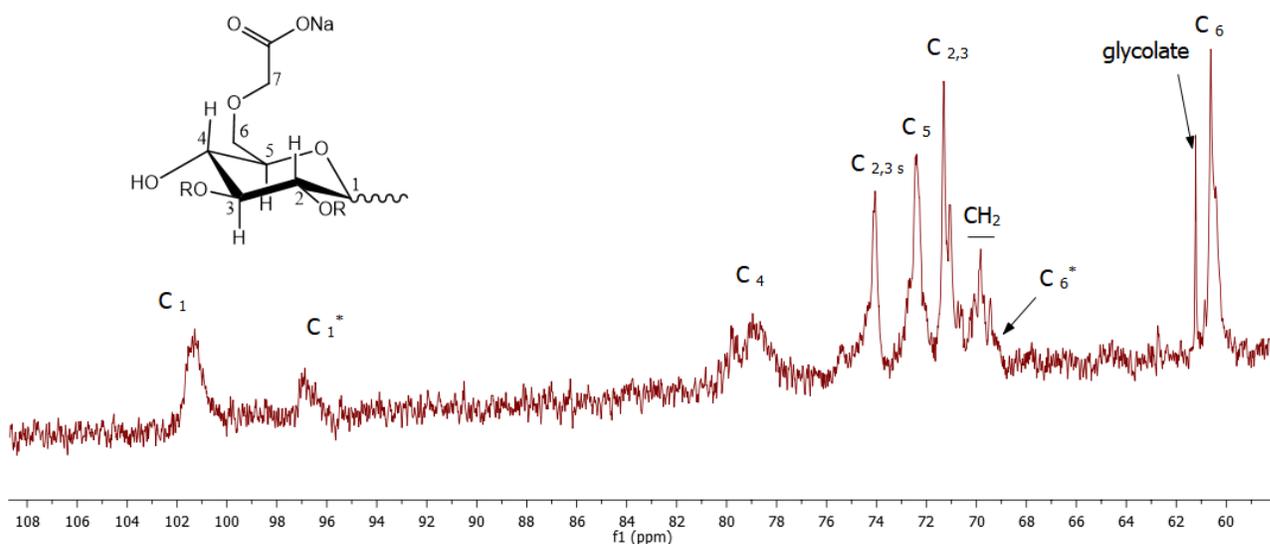


Figure 45 Spectre RMN ^{13}C de l'échantillon CMS DS 0.41 dans D_2O

2.3 Etude de l'UF par RMN ^1H

Dans l'UF de la carboxyméthylation une large gamme des produits peut être retrouvée telle que la soude en excès, le NaCl formé au cours de la réaction, l'acide glycolique, le SMCA n'ayant pas réagi, acide méta-tartrique ou citrique ainsi que le glycérol mono-, di- et tri- carboxyméthylé. Le but de l'étude de l'UF était de déterminer si la purification a été complète, cela voudrait dire que les fractions des sucres n'ont pas traversé la membrane. Pour cela un spectre RMN ^1H de l'UF a été enregistré (Figure 46). Nous constatons que seuls les signaux du glycérol et glycérol modifié sont visibles. Les signaux correspondants aux sucres sont absents sur le spectre. Cela confirme que la purification a été bien effectuée.

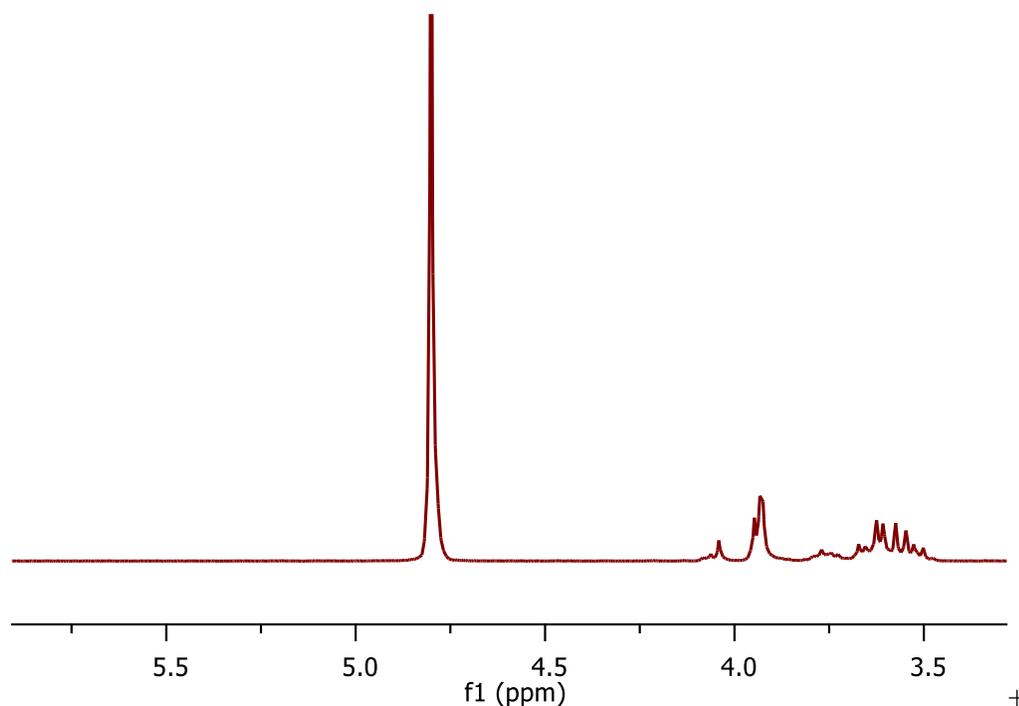


Figure 46 Spectre RMN de l'UF après la carboxyméthylation

3. Comparaison des différentes méthodes de détermination de DS

Nous rappelons que le degré de substitution (DS) de CMS est un nombre moyen de groupes carboxyméthyles greffés par unité d'anhydro-glucose. Ce paramètre affecte de manière marquée les propriétés de ce composé. C'est pourquoi la détermination du DS joue le rôle essentiel dans l'étude de cette réaction. Nous avons mis en place 4 méthodes différentes de détermination de DS. Le Tableau 6 résume les résultats obtenus.

Tableau 6 Comparaison de différentes techniques de mesure de DS pour le CMS

DS _t = E	DS mesuré			
	Dosage n-a	Minéralisation	RMN ¹ H	HPLC
0.1	0.09 ± 0.002	0.092 ± 0.003	0.094 ± 0.001	-
0.5	0.35 ± 0.03	0.38 ± 0.02	0.41 ± 0.01	0.48
1	0.6 ± 0.06	0.63 ± 0.03	0.65 ± 0.01	0.7
2	0.82 ± 0.04	0.84 ± 0.02	0.88 ± 0.01	0.94
3	0.9 ± 0.07	0.93 ± 0.04	0.95 ± 0.01	1.05
2(1)	1.47 ± 0.09	1.54	1.57 ± 0.01	1.64
2(2)	1.92 ± 0.1	2.03	2.1 ± 0.01	2.17
B1	0.58	0.6	0.62 ± 0.01	-
B2	0.75	0.77	0.8 ± 0.01	-

Les échantillons B1 et B2 sont préparés en solution (batch) selon la méthode de Stojanovic et al. [145]. Les échantillons 2(1) et 2(2) ont été préparés à partir de l'échantillon 2 par ré-extrusion une et deux fois, respectivement, en ajoutant la même quantité de SMCA (rapport molaire SMCA/AGU = 2). Toutes les expériences ont été répétées 2 fois et la valeur moyenne a été utilisée pour le calcul de DS à l'exception de 3 échantillons : 2(1) et 2(2) par minéralisation et les échantillons B1, B2 à cause de la quantité de matière insuffisante pour les mesures dans le premier cas, et le manque du temps dans le deuxième cas. Les mesures de DS par HPLC ne sont aussi effectuées qu'une seule fois. Les résultats nous indiquent que :

1. Les mesures de DS par dosage non-aqueux donnent les valeurs les plus basses parmi toutes les méthodes, cela peut être lié à l'effet, que l'amidon n'est pas soluble dans l'acide acétique glacial et forme une dispersion. Cela peut empêcher la pénétration de la solution étalon (l'acide perchlorique) car les groupes -COOH n'étaient pas tous également disponibles pour le dosage. L'humidité peut être aussi une source d'erreur de mesures dans ce cas.
2. Les valeurs les plus proches ont été obtenues pour les méthodes de minéralisation et RMN. L'avantage de la minéralisation est l'effet que toutes les impuretés sont éliminées par la chaleur. Par contre, il faut s'assurer que tous les carboxyles sont convertis en carboxylates, et que tous les sous produits qui contiennent du Na⁺ sont éliminées avant l'analyse. La RMN est

une méthode rapide, précise et disponible au laboratoire, dans laquelle les sources d'erreurs des méthodes volumétriques sont absentes en prévoyant que les signaux des spectres peuvent être correctement assignés et quantifiés. Par contre, les échantillons doivent être bien lavés pour se débarrasser du glycolate de sodium et du réactif SMCA, car leurs signaux sortent du même endroit (4.2 ppm) que ceux des groupements CH_2 du carboxyméthyl en position 6 (Figure 37).

3. Les valeurs obtenues par HPLC sont un peu plus élevées que celles mesurées par autres méthodes. En même temps, l'accord entre les valeurs obtenues par RMN et HPLC était cohérent puisque la différence relative n'était pas supérieure à 10%. Dans la suite de ce travail, les mesures par RMN ont été privilégiées.
4. Afin d'obtenir des échantillons CMS de valeurs DS élevées, il est indispensable d'utiliser des produits précédemment carboxyméthylés et de répéter la réaction. Dans ce cas, des valeurs de $\text{DS} > 2$ ont pu être atteintes en utilisant les mêmes conditions de réaction appliquées pour l'amidon non-modifié.

4. Etude de l'influence des paramètres réactionnels sur la modification physico-chimique de l'amidon de pomme de terre.

4.1 Influence de la concentration du réactif SMCA

Dans cette étude, la carboxyméthylation de l'amidon a été effectuée à une température de réaction de 90°C dans la plage de rapport molaire réactif/AGU ($n_{\text{SMCA}} / n_{\text{AG}}$) entre 0,1 et 3, en utilisant un rapport stoechiométrique $\text{NaOH} / \text{réactif}$ ($n_{\text{NaOH}} / n_{\text{SMCA}}$) fixé à 1, le temps de séjour ($t_{\text{séjour}}$) de 5 min et $n = 60 \text{ min}^{-1}$, vis co-rotatives. Les valeurs de DS ont été mesurées par RMN ^1H .

La Figure 47 montre la dépendance de DS et RE de la concentration en SMCA. Le DS augmente de manière significative lorsque la concentration du SMCA augmente dans la gamme étudiée. En revanche, l'efficacité de la réaction a diminué significativement jusqu'à 31% pour un rapport molaire de 3. L'effet favorable de la concentration du SMCA sur le DS pourrait être associé à une plus grande disponibilité des molécules du réactif à des concentrations de SMCA plus élevées à proximité des molécules d'amidon. Par contre, lorsque la concentration de réactif est augmentée, la réaction d'éthérisation réduit la disponibilité des groupes OH libres de l'amidon, une fois que ces groupes

sont bloqués par éthérisation, la formation du glycolate (le sous produit de la réaction) est favorisée. La même tendance a été observée par Jeremic et Stojanovic [145] lors de la carboxyméthylation d'amidon en solution. Dans notre étude aucune différence notable n'a été trouvée dans la viscosité à l'état fondu des échantillons, la valeur de la viscosité reste stable $V = 2 \times 10^4$ Pa·s.

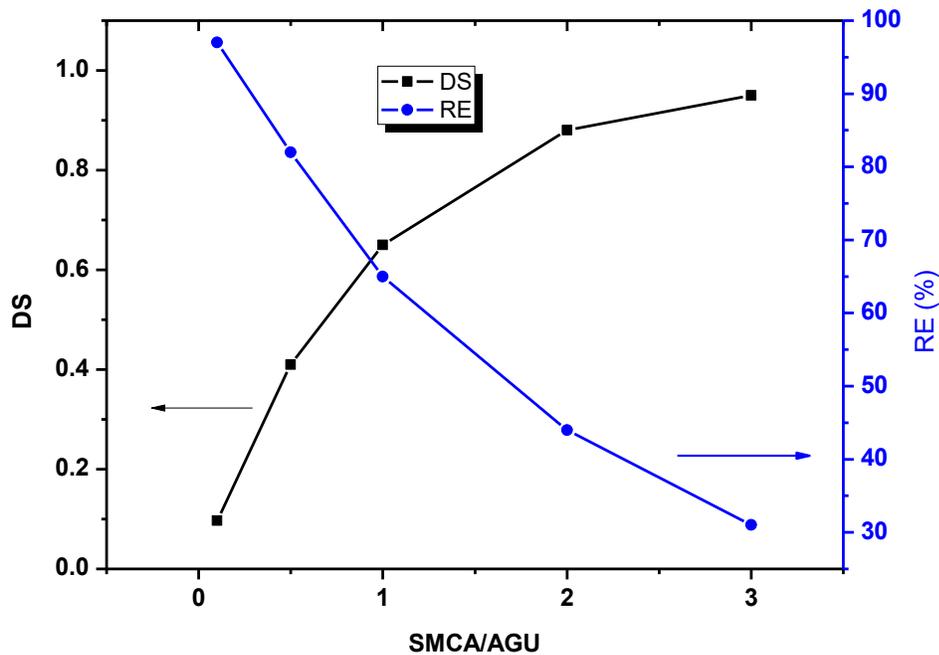


Figure 47 Influence de la concentration du réactif sur le DS et la RE

4.2 Influence de la concentration de la soude

Dans cette partie, le rapport NaOH/SMCA a été varié de 0,5 à 3 équivalents avec un DS théorique fixé à 1 afin d'examiner l'influence de la concentration d'hydroxyde de sodium sur RE, $T = 90$ °C, extrusion directe et $n = 60 \text{ min}^{-1}$, vis co-rotative.

Les résultats montrent que l'efficacité de la réaction dépend du rapport molaire Soude/Réactif. Sur la Figure 48 l'évolution de RE avec un rapport NaOH/SMCA différent est indiquée. Cette expérience met en évidence une augmentation initiale du rapport molaire 0 à 1 suivie d'un plateau entre 1 et 2 et enfin une légère diminution de RE avec une quantité plus élevée de NaOH jusqu'à 3 équivalents. Cet effet peut s'expliquer par la prédominance de la réaction secondaire qui devient significative avec une concentration croissante de NaOH dans le milieu réactionnel conduisant à la formation de glycolate de sodium et comme résultat la diminution de DS et RE. Le même phénomène a été décrit par Heinze

Chapitre III : Etude des paramètres réactionnels et la cinétique de la carboxyméthylation d'amidon et al. [151] sur la carboxyméthylation de la cellulose et par Ayoub et al. [103] sur la cationisation de l'amidon.

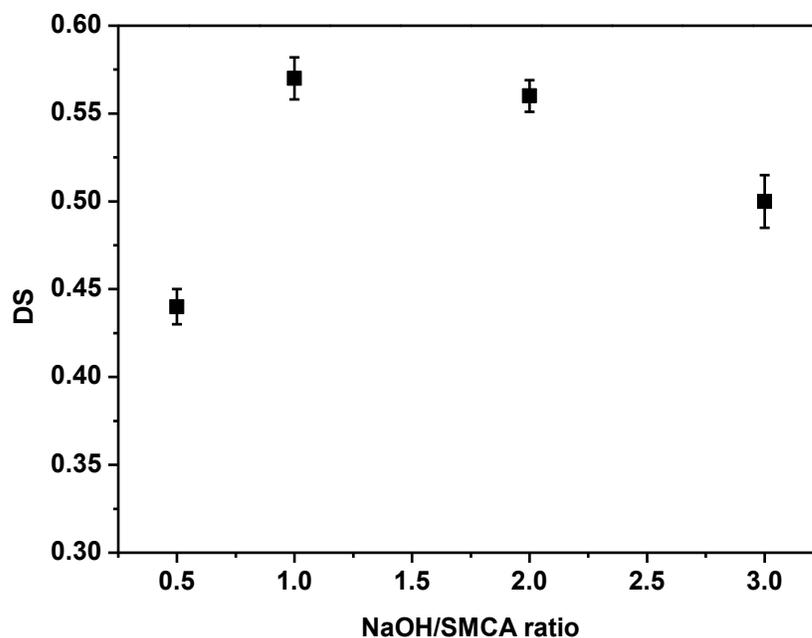


Figure 48 Influence du rapport NaOH/SMCA sur l'efficacité de la réaction

4.3 Influence du temps de réaction sur l'efficacité réactionnelle

L'influence du temps de réaction a été examinée pour l'échantillon E1 ($DS_{th} = 1$) à 90 °C avec une géométrie de vis co-rotative, un rapport molaire NaOH/réactif = 1, $n = 60 \text{ min}^{-1}$, le temps de réaction a été variée entre 55 secondes pour l'extrusion et 10 minutes en mode recirculation. Les échantillons ont été plastifiés avec 25% du glycérol.

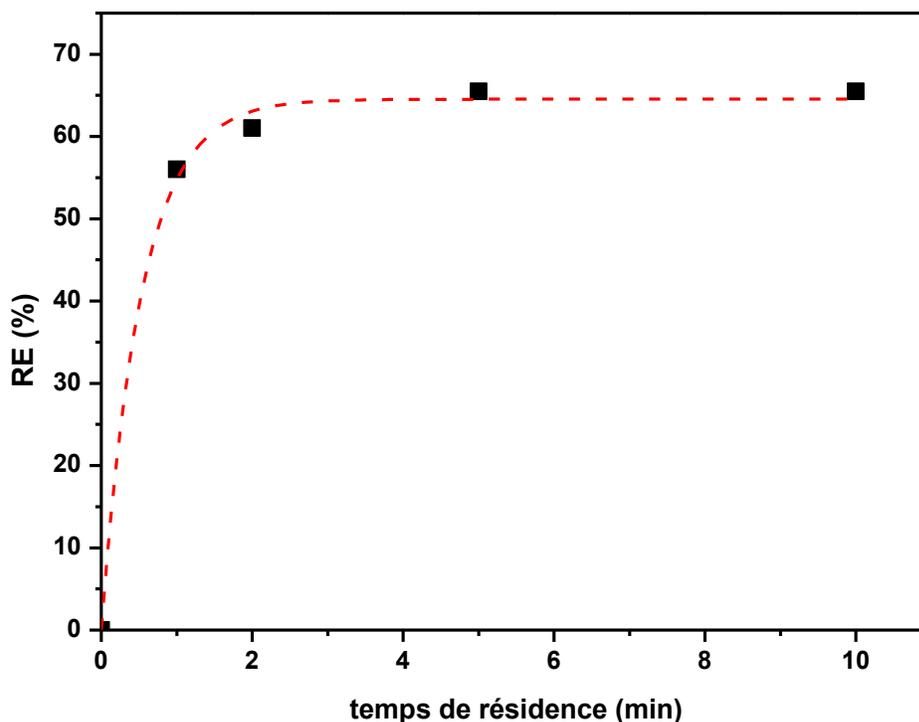


Figure 49 RE de carboxyméthylation en fonction du temps de résidence dans l'extrudeuse

Nous avons trouvé que la réaction est complète en 5 minutes avec une RE = 66%. La Figure 49 présente 2 types de cinétique. La réaction est caractérisée par un démarrage très rapide qui nous donne 57% d'efficacité de réaction après la première minute de réaction avec une très grande vitesse. Ensuite, la réaction est très lente et est complète vers la 5ème minute de temps réactionnel. Nous rappelons, que Tijssen et al. [87] a obtenu un produit avec un RE jusqu'à 60% dans la carboxyméthylation de l'amidon de pomme de terre en utilisant un mélange d'isopropanol-eau en 26 heures. Il est important de mentionner qu'en plus de l'amidon qui possède 3 groupes OH, le glycérol avec 3 groupes hydroxyle est présenté dans le mélange réactionnel. Le DS maximum théorique du glycérol est de 0,38 étant donné sa proportion molaire dans le mélange et la quantité de SMCA n'ayant pas réagi avec l'amidon. Cela nous permet de conclure que l'amidon a une réactivité légèrement supérieure à celle du glycérol dans ces conditions.

Ce résultat est très important car il montre un grand avantage de l'extrusion réactive par rapport aux techniques classiques de réaction en solution. En effet, la température de réaction et les concentrations en réactifs sont beaucoup plus élevées en milieu fondu qu'en solution. Ainsi la même efficacité réactionnelle de cette réaction a pu être obtenue en condition REX avec le temps de réaction 300 fois plus court. En même temps cela peut poser des problèmes pour certains systèmes réactionnels, par exemple les réactions ayant une cinétique trop lente pour la technologie utilisée, où bien l'inverse les réactions avec la cinétique très rapide mais avec la quantité trop importante de chaleur dégagée. La carboxyméthylation est une réaction dont la cinétique est rapide avec un faible dégagement de chaleur.

5. Observations particulières au cours de la carboxyméthylation par REX

Nous avons vu, que la carboxyméthylation par REX est une réaction avec une cinétique rapide et un temps de réaction court, autour de 5 minutes. Nous avons voulu vérifier si la réaction se termine tout de suite après que le matériau est sorti de la filière ou bien si la réaction pouvait encore continuer hors-extrudeuse. Pour cela nous avons préparé deux échantillons un utilisant les mêmes conditions : rapport molaire (n_{SMCA} / n_{AGU}) est de 1 en utilisant un rapport stoechiométrique $NaOH /$ réactif (n_{NaOH} / n_{SMCA}) fixé à 1, $T = 90\text{ }^{\circ}C$, extrusion directe et $n = 60\text{ min}^{-1}$, vis co-rotative, plastifiant glycérol 25%. Afin de vérifier si la réaction était susceptible de continuer après la sortie de l'extrudeuse pendant la période de refroidissement de l'échantillon, un échantillon a été directement plongé dans l'azote liquide et l'autre a été laissé dans le four à $60\text{ }^{\circ}C$ pendant 24h. Après l'analyse de DS de ces 2 échantillons par RMN, nous n'avons constaté aucun changement de DS ni de répartition des substituants sur les positions 2, 3 et 6 ($DS = 0.57$, la répartition des substituants est $C2 > C6 > C3$). De ceci on peut déduire la conclusion importante suivante, l'énergie mécanique et l'état fondu jouent un rôle crucial dans la cinétique de modification chimique d'amidon par REX.

Le deuxième phénomène que l'on a remarqué concerne la plastification d'amidon pour la réaction. Nous avons dit, que les certains échantillons ont été extrudés en deux ou trois étapes pour atteindre les DS plus forts. Un échantillon de DS 0.85 qui a été synthétisé en une seule étape (l'amidon a été plastifié avec du glycérol 25%) a été ré-extrudé en utilisant les mêmes conditions ($SMCA / n_{AGU} = 2$, $t_{s\acute{e}jour} = 5\text{ min}$, $n = 60\text{ min}^{-1}$) mais, dans ce cas, sans ajouter le plastifiant. Nous constatons que l'extrusion de CMS est possible sans plastifiant. Le Tableau 7 résume les résultats obtenus. Nous

observons l'augmentation de DS avec chaque nouvelle étape. Par contre, la RE ne change presque pas entre la première et la deuxième étape. L'échantillon E2 (2) a été synthétisé à partir de E2(1) et l'échantillon E2 (3) à partir de E2 (2) sans avoir besoin d'ajouter le plastifiant dans les deux cas. Une augmentation de l'EMS de 50% a été observée. Les produit de réaction E2 (1) possède donc bien un caractère autoplastifiant tout comme l'échantillon E2 (2). Par ailleurs, l'efficacité réactionnelle obtenue pour E2 (2) est la même que pour E2 (1). En revanche, l'EMS obtenue par autoplastification de l'échantillon de E2 (2) au cours de la synthèse du E2 (3) est la même que lors de la synthèse de E2 (2) ce qui ne montre pas une augmentation de l'effet de plastification interne. Dans ce cas nous parlons de la plastification interne cela veut dire que les groupements carboxyméthyles qui sont greffés sur l'amidon de la manière covalente, jouent le rôle d'un plastifiant. Une légère diminution de l'EMS dans le cas de l'extrusion de l'échantillon E2(3) par rapport à E2 (2) signifie que, avec l'augmentation de DS, l'efficacité de la plastification augmente.

Tableau 7 Effet du nombre d'étapes de carboxyméthylation sur le DS et l'EMS

DS _t (nombre d'étapes)	DS (RMN)	EMS (kJ/kg)
E2 (1)	0.85	78
E2 (2)	1.57	125
E2 (3)	2.1	120

6. Modèles de distribution d'échantillons CMS

Afin de déterminer le DS_{RMN} et la distribution des groupes carboxyméthyle au sein de l'AGU des échantillons CMS, la spectroscopie RMN ¹H du CMS hydrolysé a été utilisée. L'avantage de cette technique est l'évaluation quantitative directe des spectres. Les spectres RMN ¹H Deux échantillons hydrolysés de DS différents sont présentés dans la Figure 50. Il est clairement visible, que les signaux des protons H-1 α et H-1 β (O-2U) diminuent avec le DS parce que la substitution en position 2 devient de plus en plus importante. La substitution des trois groupements OH d'AGU augmente avec l'augmentation de DS.

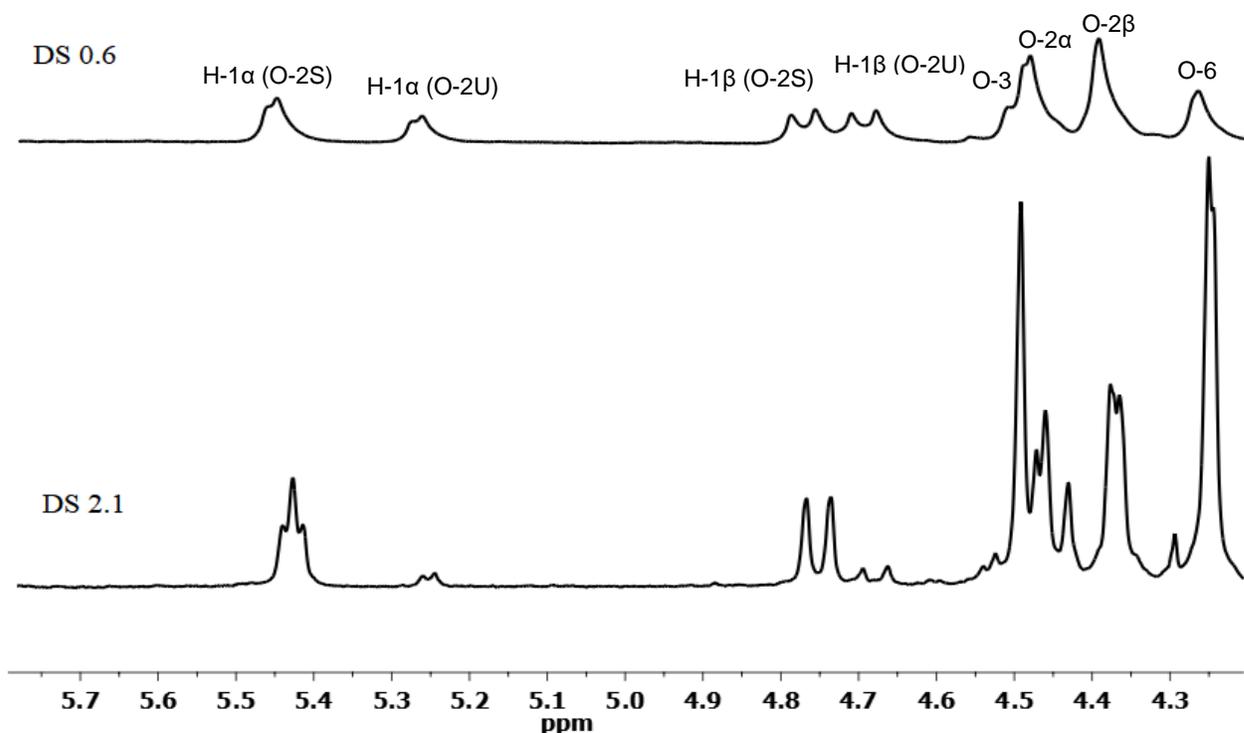


Figure 50 Spectre RMN 1H de deux échantillons de CMS après hydrolyse : DS 0.6 et DS 2.1

Cependant, cette technique ne fournit aucune information sur la substitution multiple. Pour analyser la distribution fonctionnelle au long des chaînes de polysaccharides, une chromatographie HPLC a été appliquée. Cette méthode donne des informations sur le DS_{HPLC} et les fractions molaires de différentes unités répétées substituées: glucose non-modifié (C_0), mono- (C_1), di- (C_2) et tri-substitué (C_3)-glucose (Figure 51). Il est important de mentionner qu'à partir de $DS = 1.18$, le 2,3,4,6-tétra-O-carboxyméthyl (C_4) glucose a été détecté par substitution des groupes terminaux non réducteurs (groupes OH en position 4) de l'amylopectine. Ces unités peuvent être détectées même à une faible teneur (0,2% en moles pour un DS de 1.18). En revanche dans le cas d'un échantillon de DS 2.1 le résidu glucose tétra-substitué correspondant à la substitution du glucose terminal non-réducteur des chaînes ramifiées de l'amylopectine représente une proportion de 1.6% du total. Le degré de ramification étant de l'ordre de 3.5% cela montre que 45.7% des chaînes terminales sont complètement substituées.

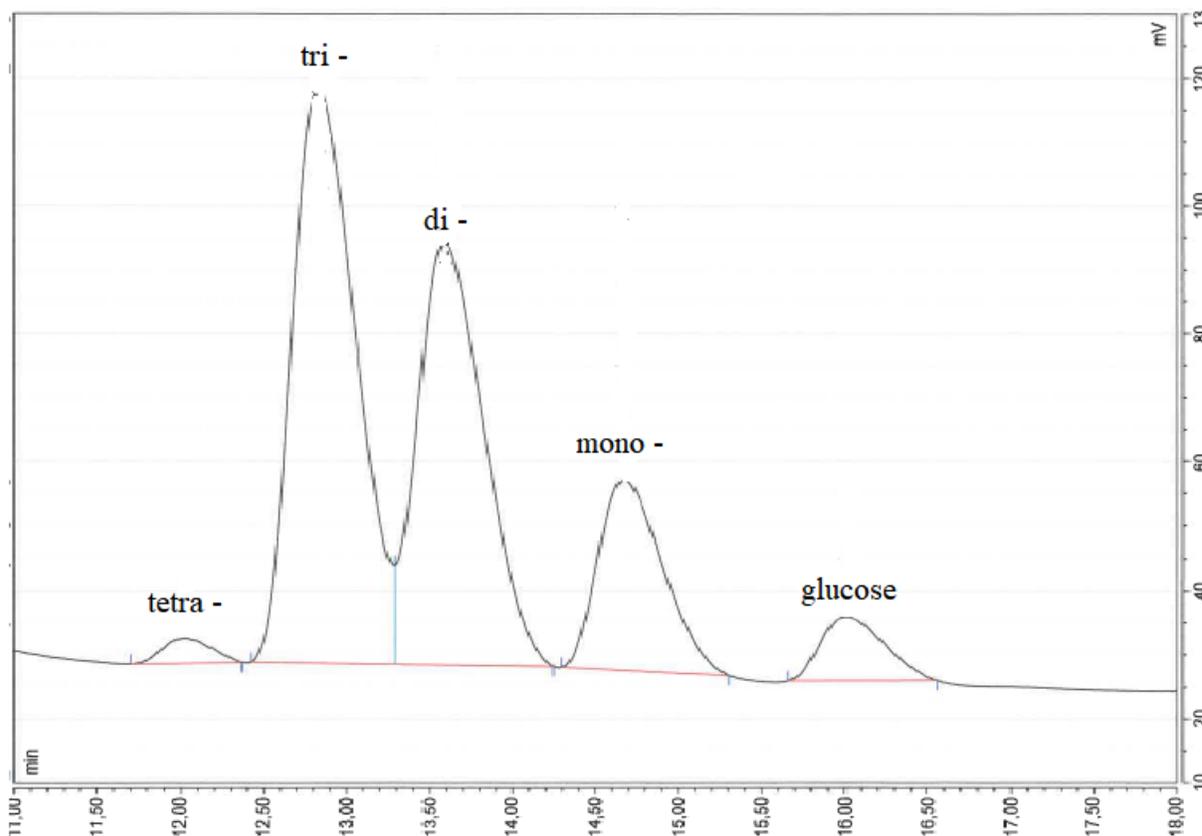


Figure 51 Analyse HPLC du carboxyméthylamidon après hydrolyse acide complète: échantillon de DS 2.1

Le Tableau 8 résume les valeurs de DS calculées en utilisant différentes méthodes et les modèles de fonctionnalisation correspondants des groupes carboxyméthyle dans l'AGU. Le résultat obtenu par HPLC est systématiquement supérieur à celui obtenu par RMN. Ceci peut être causé par une réponse différente du détecteur en fonction des substrats (indice de réfraction proportionnel à la concentration massique, mais masses molaires différentes pour les différents produits glucose, mono-, di-, tri- et tétra- détectés). Pour cette raison une synthèse de dérivés mono et di-carboxyméthylés du glucose a été réalisée à partir de dérivés protégés du glucose pour fournir des témoins de calibration (Voir 6.6.1 Synthèse de carboxyméthyl glucose).

Les échantillons 1-7 ont été synthétisés en utilisant les mêmes conditions : géométrie de vis corotative, un rapport molaire NaOH/réactif = 1, $n = 60 \text{ min}^{-1}$, $t_{\text{séjour}} = 5 \text{ min}$. Le plastifiant utilisé est le glycérol 25%, sauf dans le cas de l'échantillon 7 où le Glucor® a été utilisé comme plastifiant. Par contre, les échantillons 3, 4, 5 et 6 ont été obtenus en utilisant une carboxyméthylation en plusieurs

étapes (par ré-extrusion). Dans ce cas aucun plastifiant n'a été utilisé à partir de la deuxième réaction. Les échantillons B1 et B2 ont été synthétisés en solution. Comme on peut le voir, la distribution est la plus élevée à la position X2 avec une valeur plus basse en position X3. Dans le même temps, avec l'augmentation de DS, la quantité de X6 augmente et atteint la valeur de 0,8 pour le DS 2.1 (échantillon 6). Cette observation reste la même pour les échantillons synthétisés par REX et par méthode de batch. La même tendance ($X2 > X6 > X3$) est observée pour l'échantillon 9 où le Glucor® (25%) a été utilisé comme plastifiant. Un résultat similaire a été décrit par Heinze et al. [152] pour la carboxyméthyl amidon de maïs synthétisé dans le DMSO. La forte régiosélectivité de la 2-0-éthérisation pourrait s'expliquer par la déprotonation préférée du groupe hydroxyle le plus acide en position 2 de l'unité d'anhydroglucose (AGU).

Tableau 8 DS par RMN et HPLC ainsi que le DS partiel aux positions 2, 3 et 6 de l'unité AGU de CMS

Echantillon	DS _{RMN}	DS _{HPLC}	DS partielle aux positions (RMN)		
			X ₂	X ₃	X ₆
1	0.49	0.56	0.34	0.06	0.09
2	0.72	0.82	0.45	0.09	0.18
3	1.12	1.29	0.6	0.15	0.37
4	1.48	1.61	0.7	0.25	0.53
5	1.57	1.64	0.76	0.24	0.57
6	2.1	2.17	0.89	0.41	0.8
7 (glucor)	0.44	0.46	0.26	0.05	0.13
B1	0.62	-	0.41	0.06	0.15
B2	0.8	-	0.57	0.07	0.16

Pour comprendre si la substitution d'une certaine position d'AGU influence la réactivité des autres groupes hydroxyles, nous avons décidé de comparer nos résultats expérimentaux avec ceux calculés avec le modèle statistique de Spurlin [89]. Ce modèle statistique suppose qu'au cours de la carboxyméthylation, les réactivités relatives des trois groupes hydroxyle dans l'AGU sont constantes tout au long de la réaction et sont indépendantes du DS de la chaîne polysaccharidique ou de l'état de

fonctionnalisation à toute autre position dans le même AGU. Les groupes terminaux et les points de branchement ne sont pas pris en compte. Les unités tetra-O-fonctionnalisées peuvent être négligées en raison de leur faible proportion (moins de 4%). Cela signifiait que toutes les fonctions OH du polysaccharide étaient uniformément accessibles pendant toute l'étape de synthèse. Une distribution binomiale a été d'abord appliquée à la carboxyméthyl cellulose (CMC) par Spurlin et Reuben [16] selon :

$$C_i = \frac{3}{k} (DS/3)^k (1-DS/3)^{3-k}$$

C_i sont les fractions molaires d'unités de glucose non substituées, mono-, di- et tri-O-substituées, respectivement, k est le nombre de substituants par AGU ($k = 0, 1, 2, 3$) et DS est le degré moyen de substitution.

La Figure 52 met en évidence un important écart entre les données expérimentales et les statistiques. Comme on peut le constater pour les échantillons 1 et 2 ($DS < 1$), la formation d'une unité mono-substituée conduit à l'apparition de fractions di-substituées. Ce phénomène devient encore plus évident pour les échantillons de DS plus élevés. Dans le cas des échantillons 4, 5 et 6, les unités di-substituées augmentent progressivement. Cependant, une chute précipitée est observée pour la fraction molaire des unités monosubstituées. Les fractions tri-substituées augmentent rapidement. Les échantillons 4 et 5 sont caractérisés par une quantité assez élevée de fractions de glucose tri-substituées et non substituées. Dans notre cas, la réaction de carboxyméthylation par extrusion réactive semble avoir un caractère autocatalytique: lorsque l'un des groupes OH est substitué (unité mono-substituée), le groupement OH voisin devient plus réactif ce qui conduit à la formation de fractions di- et tri-substituées. Il est impossible de savoir si cet effet ne couvre que le même AGU où la substitution a eu lieu ou il peut aussi avoir une influence sur les unités AGU voisines.

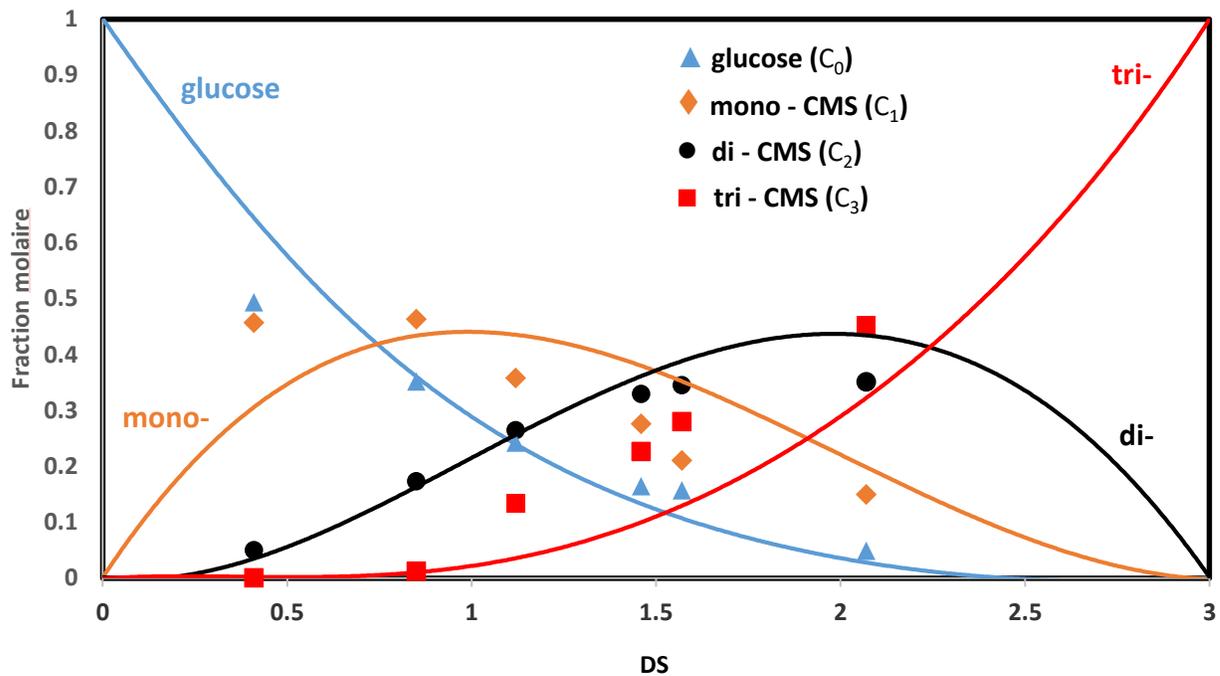


Figure 52 Comparaison des fractions molaires de (\blacktriangle) glucose, (\blacklozenge) de mono-*O*-carboxyméthyl glucose, de (\bullet) di-*O*-carboxyméthyl glucose et de (\blacksquare) 2,3,6- tri-*O*-carboxyméthyl glucose avec le modèle de Spurlin (lignes).

Dans la section précédente, nous avons présenté les résultats de la cinétique de la réaction de carboxyméthylation dans l'extrudeuse. Afin de calculer les constantes d'ordre relatif, nous avons tracé le logarithme de $(1-X_i)$ contre celui de C_0 tel que décrit par Reuben et al. [16]. A partir de la Figure 53, on peut faire 3 hypothèses: (1) la réaction de carboxyméthylation suit la cinétique du premier ordre; (2) les substituants (carboxyméthyles) n'ont pas d'influence sur la vitesse de réaction des hydroxyles qui n'ont pas réagi et (3) la réactivité relative des hydroxyles est dans l'ordre suivant: $\text{OH}(2) > \text{OH}(6) > \text{OH}(3)$. Dans notre cas, les constantes de vitesse sont de l'ordre suivant: $k_2 : k_3 : k_6 = 4 : 1 : 2$. Par exemple, les échantillons 3, 4, 5, 6 utilisés dans cette étude ont été préparés par ré-extrusion en deux ou trois étapes. L'étude précise des constantes de vitesses aurait exigé que tous les échantillons soient synthétisés dans un ensemble de conditions de réaction identiques. Néanmoins, la réactivité relative mesurée des groupes hydroxyle est généralement conforme aux données de la littérature, Heinze et al. [88] ont trouvé que dans le cas de carboxyméthylation d'amidon de pomme de terre dans le méthanol les constantes de vitesses sont: $k_2 : k_3 : k_6 = 11.8 : 1 : 2.5$. Dans le cas de

carboxyméthyl cellulose, la même tendance de distribution des constantes de vitesses a été observée par Klosiewicz et al. [146],

$k_2 : k_3 : k_6 = 2 : 1 : 1.5$. Ces résultats peuvent s'expliquer par une acidité plus élevée de l'hydroxyle en C_2 par rapport à C_6 , même si ce dernier est un groupe -OH primaire.

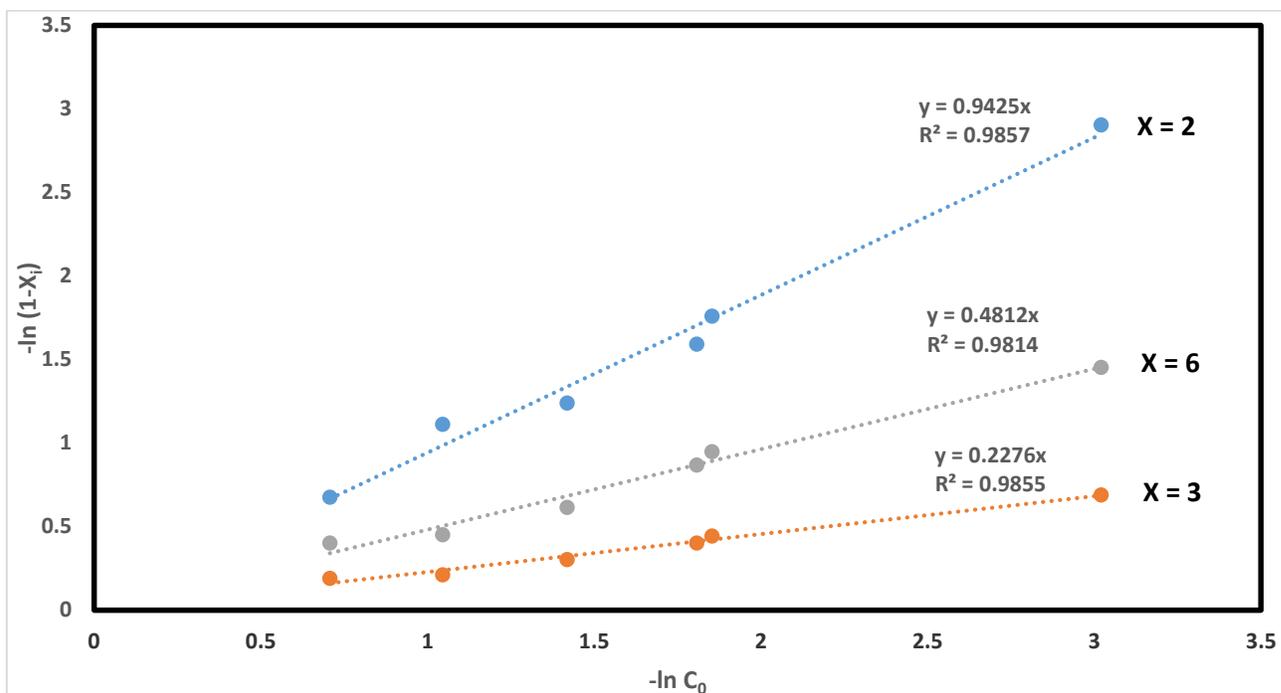


Figure 53 Diagrammes logarithmiques des fractions molaires de groupes hydroxyle non substitués ($1 - X_i$) par rapport à la fraction molaire de glucose non substitué (C_0). Les pentes représentent les constantes de vitesse de premier ordre de la carboxyméthylation

7. Influence de l'origine botanique de l'amidon

Nous avons décidé de comparer la carboxyméthylation de l'amidon de pomme de terre avec d'autres amidons. Pour cela nous avons modifié trois types d'amidon (amidon de blé, de maïs et de pomme de terre) dans les mêmes conditions : $n_{SMCA}/n_{AGU} = 2$, $n_{NaOH}/n_{SMCA} = 1$, $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{séjour}} = 5\text{ min}$, $n = 60\text{ min}^{-1}$, vis corotative, plastifiant glycérol 25%.

Le Tableau 9 montre le DS, la RE et la distribution des substituants sur les trois positions d'AGU de 3 types d'amidon. La première observation est que le DS et la RE sont plus grands dans le cas

d'amidon de blé. Les valeurs pour les amidons de pomme de terre et de maïs sont très proches. Les explications de ce résultat peuvent être différentes, car le DS dépend de plusieurs paramètres, tels que le rapport amylose/amylopectine, la cristallinité des amidons natifs, la T_g etc. De toute façon, une étude approfondie doit être faite pour mieux comprendre ce phénomène. La deuxième observation particulière concerne la distribution des substituants dans les positions 2, 3 et 6 d'AGU.

Comme nous pouvons le voir, la distribution dans les cas de l'amidon de blé et maïs est identique avec la substitution majoritaire en 2. Par contre, dans le cas de pomme de terre nous observons la diminution de substitution en positions 2 et 3 avec l'augmentation de pourcentage de greffage en position 6. En général, tous les amidons montrent la même tendance en substitution $OH(2) > OH(6) > OH(3)$.

Tableau 9 DS, RE et distribution des substituants sur les trois positions d'AGU de 3 types d'amidon déterminés par spectroscopie RMN 1H .

Source d'amidon, DS et RE			Distribution des substituants, %		
Echantillon	DS _{RMN}	RE, %	2	3	6
E(2) maïs	0.9	45,0	57	19.5	23.5
E(2) blé	0.96	48,0	57	20	23
E(2) pomme de terre	0.91	45,5	54	17	29

Une autre étude sur la détermination des unités répétitives qui ont construit la chaîne, i. e. les fractions molaires d'unités anhydroglucose non substituées, mono-, di- et tri-fonctionnalisées et le DS des échantillons a été faite par HPLC. Le Tableau 10 résume les résultats obtenus. Nous voyons que les DS montrent la même tendance et dans le cas d'analyse par RMN, l'amidon de blé possède le DS le plus élevé. Par contre, la distribution des fractions des unités répétitives est différente pour les 3 sources d'amidon. Le tetra-O-carboxyméthyl glucose n'a pas été détecté.

Tableau 10 Résultats de l'analyse HPLC du carboxyméthylamidon de 3 amidons différents

		Fractions molaires de différentes unités de carboxyméthyl glucose (CMG)			
Echantillon	DS _{HPLC}	Glucose	Mono-CMG	Di-CMG	Tri-CMG
E(2) maïs	0.9	0.3499	0.4247	0.1980	0.0272
E(2) blé	0.96	0.2444	0.5594	0.1844	0.0117
E(2) pomme de terre	0.91	0.3852	0.3392	0.2094	0.0502

Pour montrer la différence de la distribution des unités répétitives, nous avons divisé la surface du pic de chaque unité mesurée à l'aide d'HPLC par la masse molaire de chaque unité correspondante (M_w (glucose) = 180 g/mol, M_w (mono-CMG) = 238 g/mol, M_w (di-CMG) = 296 g/mol, M_w (tri-CMG) = 354 g/mol). D'après la Figure 54 nous constatons que le CMS d'amidon de blé est caractérisé par un taux en glucose très faible par rapport aux CMS de maïs et de pomme de terre. Par contre, la fraction de l'unité monosubstituée est beaucoup plus élevée dans le cas de CMS d'amidon de blé avec la valeur la plus basse pour la pomme de terre. Les fractions di-substituées sont assez proches. Et les unités tri-substituées sont beaucoup plus élevées dans le cas de CMS de pomme de terre que pour les deux autres CMS. Il est très clair que la fonctionnalisation dépend de la source d'amidon. Même si la distribution des unités répétitives est très différente pour chaque CMS, aucun échantillon ne suit la distribution statistique de Spurlin.

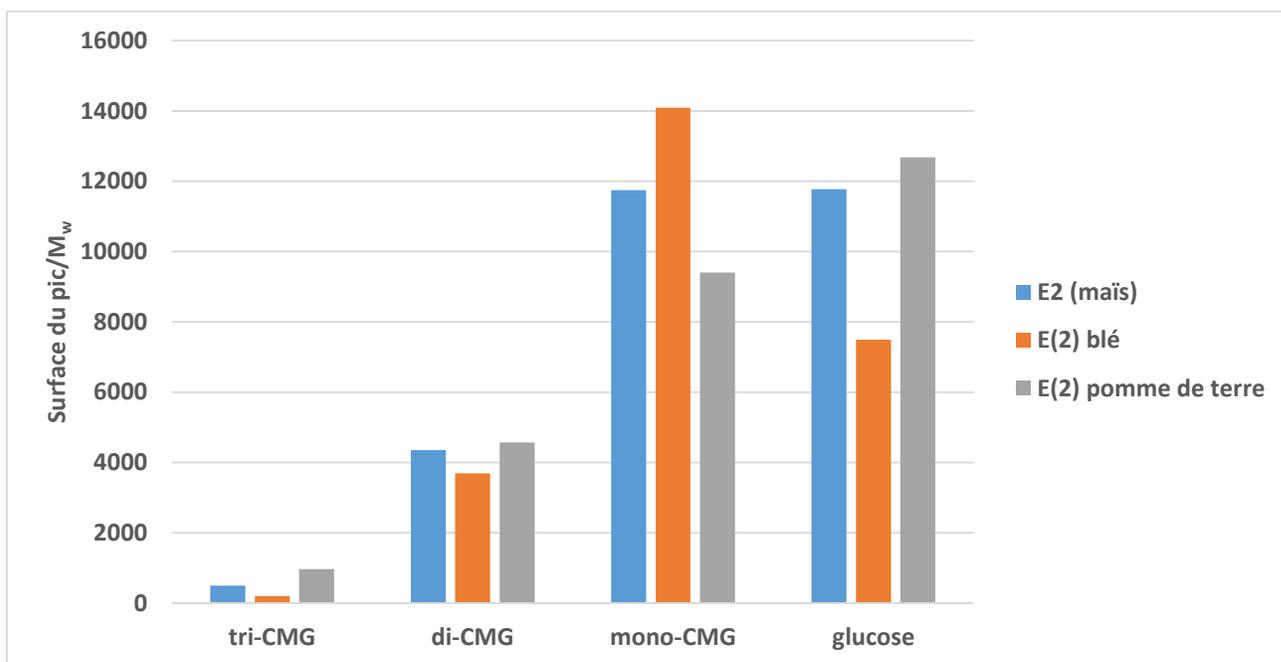


Figure 54 Distribution des substitutions multiples sur AGU pour 3 amidons différents mesurée par HPLC

Afin de compléter notre étude, nous avons effectué la carboxyméthylation en conditions REX sur des fractions purifiées d'amylose et d'amylopectine de pomme de terre. Les conditions de la réaction: $n_{SMCA}/n_{AGU} = 1$, $n_{NaOH}/n_{SMCA} = 1$, $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{séjour}} = 5\text{ min}$, $n = 60\text{ min}^{-1}$, vis co-rotative, plastifiant glycérol 25%. Les résultats de DS, EMS et distribution des substituants analysés par RMN sont répertoriés dans le tableau Tableau 11.

D'après les résultats l'amylose est un peu plus réactif que l'amylopectine dans les mêmes conditions réactionnelles. Par contre, l'extrusion d'amylose est beaucoup plus difficile que celle d'amylopectine, ce qui se traduit par les valeurs d'EMS fortes dans le cas d'amylose, cela peut être lié à la structure linéaire du premier qui facilite la création des liaisons hydrogène entre les chaînes d'amylose. En même temps, le caractère linéaire d'amylose (absence du branchement de type $\alpha(1,6)$ par rapport à l'amidon natif et amylopectine) favorise la substitution en position 6 d'AGU, 37.4% pour l'amylose contre 25% pour l'amylopectine. Par contre, dans les deux cas la réactivité des OH d'AGU est la même: $\text{OH}(2) > \text{OH}(6) > \text{OH}(3)$. Cette tendance est en bon accord avec les résultats obtenus pour la carboxyméthylation d'amidon de pomme de terre.

Tableau 11 DS, EMS et distribution des substituants sur les trois positions d'AGU déterminés par spectroscopie RMN 1H

Source d'amidon, DS et RE			Distribution des substituants, %		
Echantillon	DS _{RMN}	EMS, kJ/kg	2	3	6
E(1) amylose	0.68	160	55	7.6	37.4
E(1) amylopectine	0.59	75	65	10	25

8. Analyse de la carboxyméthyl cellulose (CMC)

La CMC peut être considérée comme un bon modèle pour la comparaison avec le CMS dû à la structure proche de l'amidon et de la cellulose, en effet seule la nature de la liaison glycosidique est différente (béta au lieu de alpha). Pour notre étude nous avons choisi plusieurs CMC œnologique qui sont utilisées dans l'industrie des vins. La carboxyméthylcellulose à usage œnologique est préparée uniquement à partir de bois par traitement avec de la soude et de l'acide monochloroacétique ou son sel de sodium [147]. La CMC inhibe la précipitation tartrique dans le vin par effet "colloïde protecteur". Les résultats de la mesure des DS globaux effectués sur des échantillons de CMC ainsi que les DS partiels mesurés par rmn sont répertoriés dans le Tableau 12. Les CMC montrent une répartition différente de celle du CMS. La réactivité de la position 2 est légèrement plus grande que celle de position 6, qui n'est pas le cas pour les CMS. Pour le Cekol 30G la position 6 est même plus accessible que la position 2. En effet, la structure linéaire de CMC favorise la substitution en 6. L'amylose de l'amidon montre la même tendance.

Tableau 12 Valeurs du DS par RMN et DS partiel aux positions 2, 3 et 6 de l'unité AGU de CMC

Reference commerciale	DS RMN	Distribution des substituants en %		
		2	3	6
Cekol 30G	0.95	39.5	20.0	40.5
Inostab G	1.1	45.6	14.2	40.2
Cristab GC	1.0	48.2	17.6	34.1
Tatrigom	0.9	44.0	22.0	34.0
Celstab	0.97	50.0	17.5	32.5

Conclusion

La plastification de l'amidon avant l'extrusion est importante pour le rendre thermoplastique. Le glycérol est un bon plastifiant de l'amidon, la RE de la carboxyméthylation de l'amidon plastifié avec 25% est de 57%. Deux dextrines (Glucor® et H-Maltor®) et l'EP2 ont été examinées en tant que nouveaux plastifiants à base d'amidon. Le Glucor® présente un meilleur comportement à la fusion et des RE plus élevés que le H-Maltor® et EP2. Nous avons vu que les conditions réactionnelles peuvent influencer d'une manière significative la modification chimique de l'amidon. Par l'extrusion réactive en une seule étape, les DS moyens ($DS < 1$) peuvent être atteints. Par contre, pour obtenir un plus grand DS la modification chimique en plusieurs étapes doit être réalisée. En général, la modification chimique par extrusion réactive est une technique simple et rapide. Le temps de réaction dans le cas de carboxyméthylation d'amidon est de 1 à 5 minutes. Alors que, la réaction avec une cinétique rapide est nécessaire dans ce cas. Les CMS de pomme de terre modifiés par extrusion réactive montrent la distribution non-statistique des unités répétitives avec la réactivité des OH de l'ordre: $OH(2) > OH(6) > OH(3)$. Les amidons de blé et maïs montrent la même réactivité en positions 2, 3 et 6. Par contre, la distribution des fractions des unités répétitives est différente pour la même valeur de DS, l'amidon de blé contient des proportions plus importantes en glucose monosubstitué avec un plus faible taux de glucose non-substitué. L'amidon de pomme de terre est comparativement plus riche en glucose trisubstitué. Il est intéressant de noter qu'aucun des trois amidons d'origine botanique différente modifiés par extrusion réactive ne suit la distribution statistique calculée par Spurlin. Cette distribution

non-statistique peut avoir une influence sur les propriétés des CMS. L'amylose de pomme de terre montre une réactivité plus élevée par rapport à l'amylopectine dans les mêmes conditions réactionnelles. En même temps, l'amylopectine s'extrude plus facilement que l'amylose. Pour les deux molécules la réactivité des OH est de l'ordre: $\text{OH}(2) > \text{OH}(6) > \text{OH}(3)$ avec une proportion plus grande des OH substitués en position 6 dans le cas d'amylose. La réactivité des hydroxyles de la CMC est différente du CMS.

Chapitre IV : Influence des paramètres d'extrusion réactive sur la structure et les propriétés des CMS

Introduction

Dans cette partie l'influence des paramètres technologiques d'extrusion, tels que la géométrie et la vitesse de rotation des vis, la température d'extrusion sur l'efficacité réactionnelle de la réaction de carboxyméthylation sera étudiée, ainsi que leur influence sur la structure et les propriétés des CMS obtenus.

1. Influence des paramètres d'extrusion

1.1 Influence de la géométrie des vis

Nous avons mentionné que la mini extrudeuse bi-vis que nous utilisons pour cette étude peut fonctionner avec deux systèmes de vis différents: contra-rotative et co-rotative (Figure 55). D'après la littérature, elles peuvent fournir une capacité de mélange différente. C'est pourquoi nous avons décidé de les étudier.



Figure 55 Configuration de vis contra-rotative (a) et co-rotative (b)

Pour cet essai tous les autres paramètres étaient identiques (température de réaction 90 °C, mode d'extrusion directe, rapport molaire NaOH / réactif = 1, l'amidon plastifié avec 25% de glycérol).

Les résultats affichés sur la Figure 56 montrent l'influence de la géométrie de la vis co- ou contra-rotative sur la réaction. Les différences de DS_{exp} obtenues dans les échantillons CMS (DS_t 0.5-3) pour les deux géométries de vis sont cohérentes. Les résultats indiquent que dans toutes les conditions testées, les DS obtenus sont plus élevés dans le mode co-rotatif que dans le mode contra-rotatif.

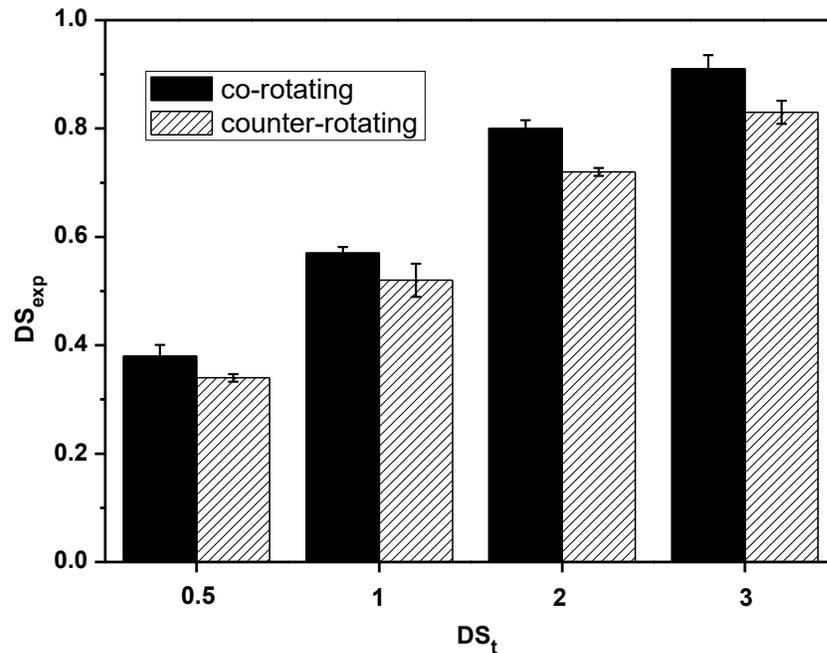


Figure 56 Influence de la géométrie des vis co-rotatives et contra-rotatives sur la DS

Ce résultat peut être expliqué par le fait que la capacité de mélange est plus élevée dans le mode co-rotatif grâce à la géométrie spécifique de la vis qui permet au matériau de passer très facilement d'une vis à l'autre, suivant une hélice ∞ , en montrant un écoulement de type '**chenal continu**', contrairement à la vis à contre-rotation où le matériau re-circule principalement autour de la même vis, en effet, la matière occupe sur chacune des vis un espace **en forme de C** avec très peu d'interaction avec le matériau autour de l'autre vis (Figure 57). La qualité du mélange est donc limitée comme déjà observé et décrit par Vergnes et al. [153]. Ce résultat est également en bon accord avec les résultats obtenus par Kim et al. [154] qui ont observé la même tendance en étudiant la réaction de maléation du propylène par extrusion réactive.

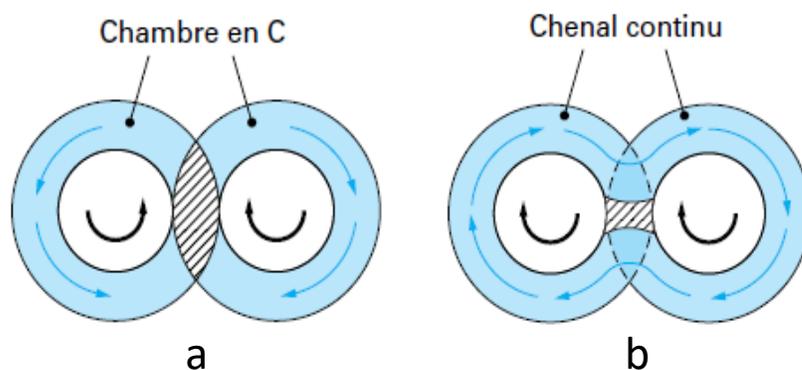


Figure 57 Mode d'écoulement pour la vis contra-rotative (a) et co-rotative (b) adapté de [153]

1.2 Influence de l'EMS sur la RE

Afin d'étudier l'influence du taux de cisaillement sur la réaction de carboxyméthylation, nous avons fait varier la vitesse de la vis (30, 60, 120 et 180 tr/min) et nous avons fixé les autres paramètres: $DS_r = 1$, température de réaction 90 °C, géométrie co-rotative, extrusion directe, rapport molaire NaOH/Réactif = 1). Comme on peut le voir sur la Figure 58 lorsque la vitesse de rotation des vis augmente, DS et RE augmentent malgré un temps de séjour plus court. La RE est passé de 56 à 64%. Ces résultats montrent que l'influence de la vitesse de la vis sur le DS est plus significative que l'influence du temps de séjour. En même temps, dans la partie précédente nous avons vu que le DS augmente avec le temps de résidence. Cela voudrait dire, que le temps de résidence joue aussi un rôle important dans ce procédé et l'influence des paramètres individuels du système sur la RE n'est pas cohérente.

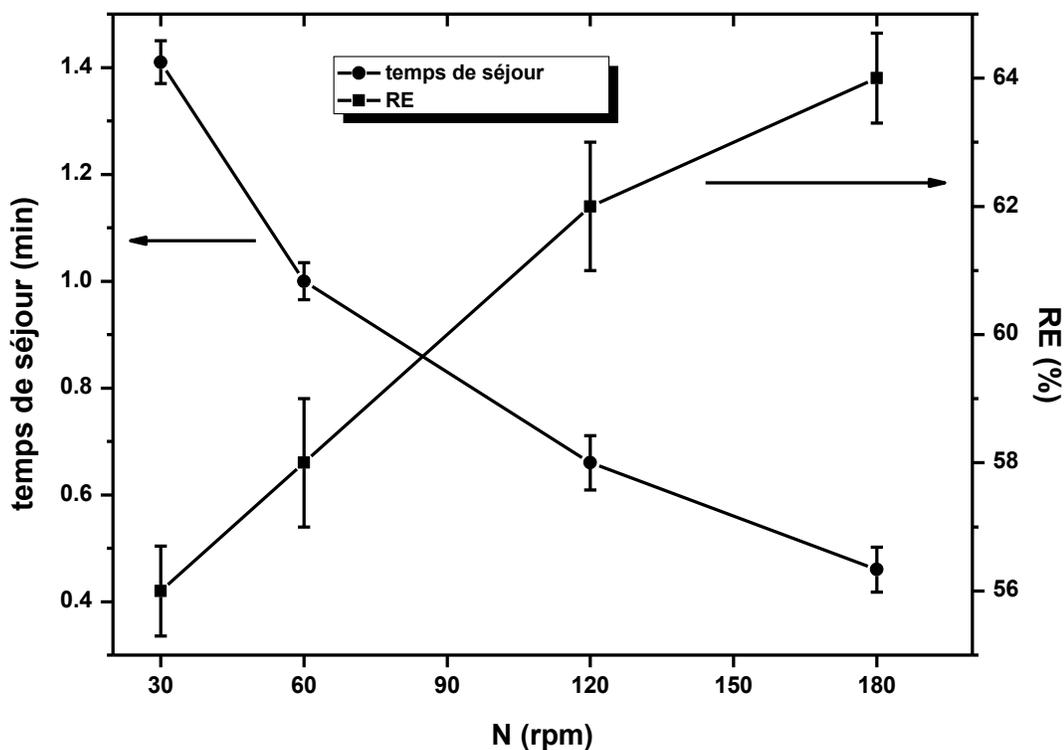


Figure 58 Effet de la vitesse de rotation des vis (N) sur le temps de séjour (■) et l'efficacité de la réaction (RE) (●)

Le phénomène d'augmentation du DS avec la vitesse de rotation des vis peut s'expliquer par l'influence de l'EMS qui augmente avec la vitesse de rotation des vis. Au fur et à mesure que la vitesse de la vis augmente, le taux de cisaillement et, par conséquent, l'EMS dans l'extrudeuse augmentent, ce qui se traduit par une capacité de mélange plus efficace. Cela permet au réactif de mieux diffuser dans la masse macromoléculaire fondue et de réagir plus facilement. L'autre explication possible pourrait être une augmentation locale de la température de la masse fondue avec une vitesse de vis due à la conversion de l'énergie mécanique en chaleur (dissipation). La légère augmentation de RE avec la vitesse de la vis pendant la cationisation des amidons de maïs et de blé a été rapportée par plusieurs auteurs [101,102]. Afin d'étudier l'influence de l'EMS sur la dégradation de la chaîne, des mesures de viscosité intrinsèque et des études de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées et sont discutées plus en détail dans ce travail. L'analyse par RMN des produits n'indique aucun changement dans le schéma de distribution des substituants des échantillons de CMS obtenus avec des vitesses de vis donc des EMS différentes (Figure 59).

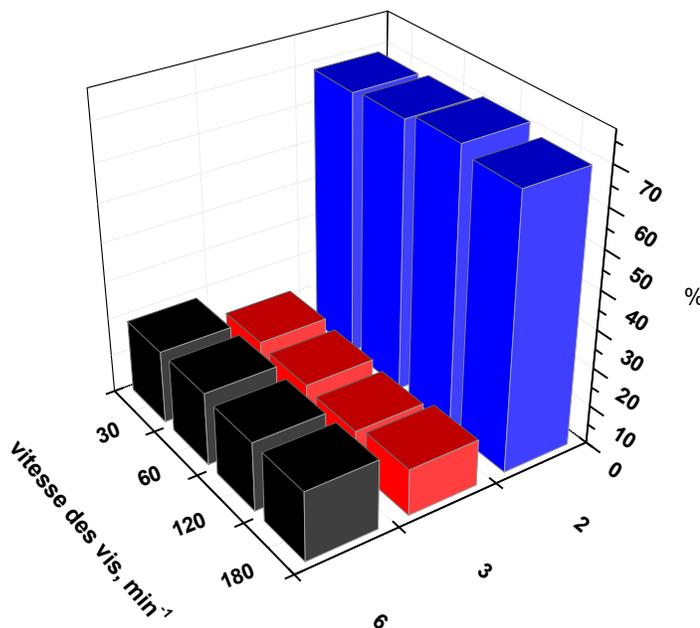


Figure 59 Influence de la vitesse de rotation des vis sur la distribution des substituants en position 2, 3, 6

La substitution a eu lieu préférentiellement à la position C2 puis à C6 et C3 de l'AGU, indiquant que la réactivité relative des groupes hydroxyles est dans l'ordre suivant: OH (2) > OH (6) > OH (3). Aucun changement de couleur des extrudats avec l'augmentation de la vitesse de rotation des vis n'a été observé.

1.3 Influence de la température d'extrusion

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, l'énergie mécanique peut influencer la RE de la carboxyméthylation de l'amidon. Dans ce paragraphe nous avons décidé de varier la température en fixant le temps de résidence et l'EMS par vitesse de rotation des vis constante.

Afin d'étudier l'influence de la température de réaction sur le DS, la carboxyméthylation de l'amidon a été réalisée à 70 °C, 90 °C, 110 °C, 120 °C et 140 °C. Le rapport molaire nSMCA / nAGU était de 1, en utilisant un rapport stoechiométrique nNaOH / nSMCA fixé à 1 et mode d'extrusion directe, système de vis co-rotatif, l'amidon plastifié avec 25% de glycérol.

Comme on peut le voir sur la Figure 60, le DS augmente significativement entre 70 et 90 °C, suivi d'un plateau entre 90 et 120 °C et diminue à 140 °C.

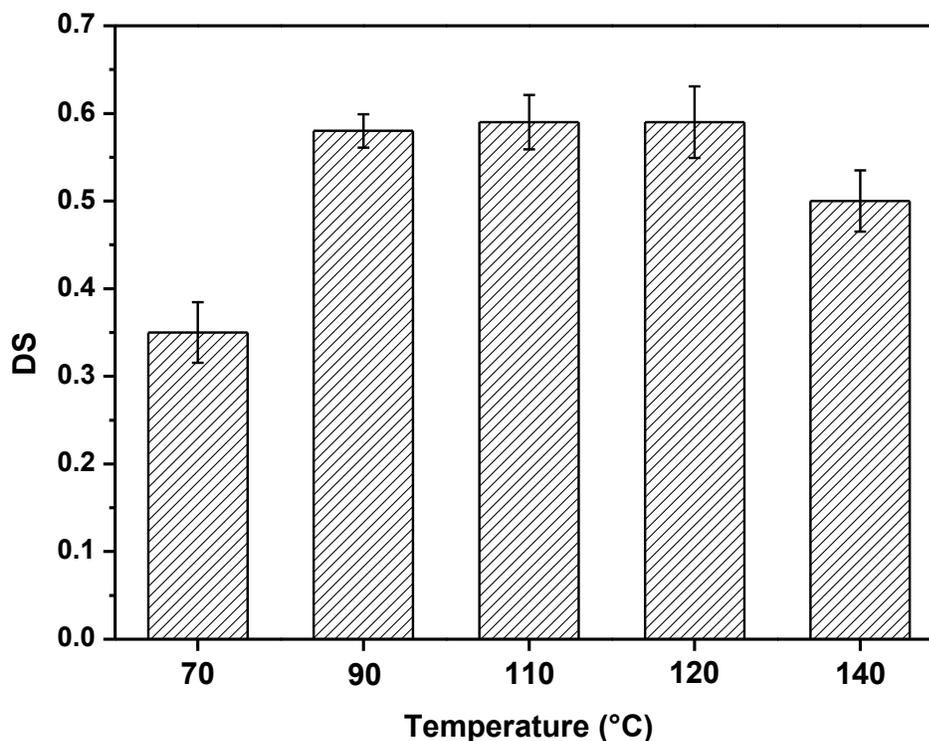


Figure 60 Influence de la température de réaction sur le DS

La faible valeur de DS à 70 °C peut s'expliquer par un mauvais comportement de fusion de l'amidon à basse température. Par contre, l'action combinée de la température et de l'énergie thermomécanique provoque sa déstructuration, qui facilite la diffusion du réactif dans un environnement fondu et conduit à une augmentation du taux du greffage. Cependant, la dégradation possible du produit ou du réactif se fait à haute température d'extrusion (140 °C), ce qui conduit à un DS plus faible.

La Figure 61 présente le changement de couleur pour les extrudats de CMS qui sont synthétisés avec des températures différentes. Une augmentation de la température de 90 à 110 °C induit le changement de la couleur de CMS sans changer sa structure, par contre à partir de la température 120 °C, l'échantillon perd sa structure lisse et régulière en devenant hétérogène et friable. Enfin, dans le cas de la plus haute température, un produit dégradé est observé après extrusion. La tendance de la dégradation du système réactionnel à partir de 160 °C a été observée par Ayoub el al. [103] lors de la cationisation d'amidon de blé la même extrudeuse.

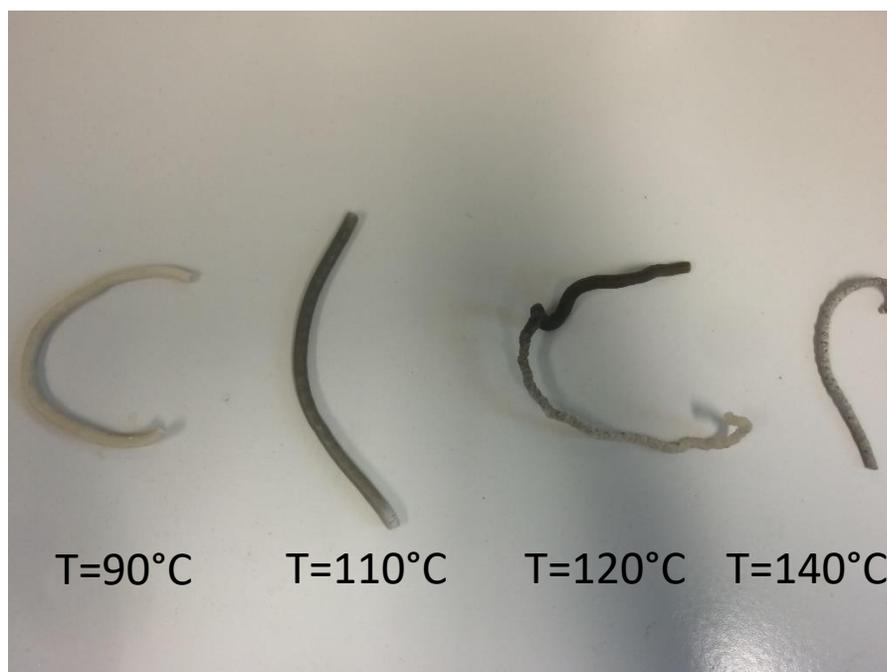


Figure 61 Extrudats de CMS en fonction de la température d'extrusion

2. Estimation de la masse molaire et la dégradation des chaînes de l'amidon pomme de terre

La modification chimique d'amidon par extrusion réactive est un phénomène complexe car il comprend à la fois la modification physique de ce polymère et les changements de la structure chimique. Un effet important, celui de la fragmentation de l'amidon, entraîne non seulement des modifications de sa masse molaire, mais aussi de la structure des molécules, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la nature de l'amidon qui est un mélange d'amylose (molécules linéaires ou ramifiées à longue chaîne) et d'amylopectine (molécules hautement ramifiées). Pour cela deux techniques classiques peuvent être appliquées: la viscosité intrinsèque et la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est une mesure de la capacité d'un polymère à augmenter la viscosité d'un solvant. C'est l'une des propriétés les plus fondamentales des polymères en solution diluée [155].

L'évaluation quantitative des changements de masse molaire à partir des mesures de viscosité intrinsèque sur des échantillons de polymère est basée sur l'estimation de leur masse molaire moyenne viscosimétrique M en utilisant la relation de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K \times M^a$$

où K et a sont des constantes pour un système polymère-solvant donné.

Malheureusement, pour les amidons, un tel calcul n'est possible que pour le composant amylose car les paramètres de Mark-Houwink (K et a) pour les amidons entiers et l'amylopectine ne sont généralement pas disponibles car ils dépendent très probablement de la structure des composants ramifiés. En fait, le procédé de fractionnement de l'amidon en ses composants pour des mesures détaillées de viscosité intrinsèque pourrait elle-même effectuer des modifications macromoléculaires et changer les résultats de mesures. Colonna et al. [156] ont montré par mesure de viscosité intrinsèque que l'extrusion d'amidon de manioc a conduit à une dégradation macromoléculaire de l'amylose et de l'amylopectine. Ils ont confirmé cette hypothèse par SEC en observant la formation des fractions de plus basse masse molaire. Un peu plus tard, les mêmes auteurs [157] ont montré sur l'exemple de l'amidon de blé que l'extrusion semble dégrader radicalement les molécules contrairement au séchage au tambour, dans lequel il ne se produit qu'une légère modification et ils ont proposé la mesure de la viscosité intrinsèque comme estimation de la dégradation moléculaire. Della Valle et al. ont montré que la viscosité intrinsèque d'amylopectine est plus sensible à l'intensité du cisaillement que celle de l'amylose. La haute sensibilité de l'amylopectine, comparée à l'amylose, serait due à sa masse molaire plus élevée qu'à sa structure ramifiée [158]. Cette hypothèse a été confirmée par les analyses de SEC montrant une diminution du pic d'amylopectine et son passage vers les masses molaires plus faibles.

2.1 Mesures de viscosité intrinsèque

Les mesures de changement de viscosité intrinsèque des échantillons obtenus avec diverses SME au cours de la réaction de carboxyméthylation dans l'extrudeuse ont été effectuées. Nous avons comparé la viscosité intrinsèque d'amidon natif avec celle des amidons carboxyméthylés par extrusion réactive. La variation de la viscosité intrinsèque avec l'EMS pour les échantillons CMS extrudés avec différentes vitesses de vis est représentée par la Figure 62.

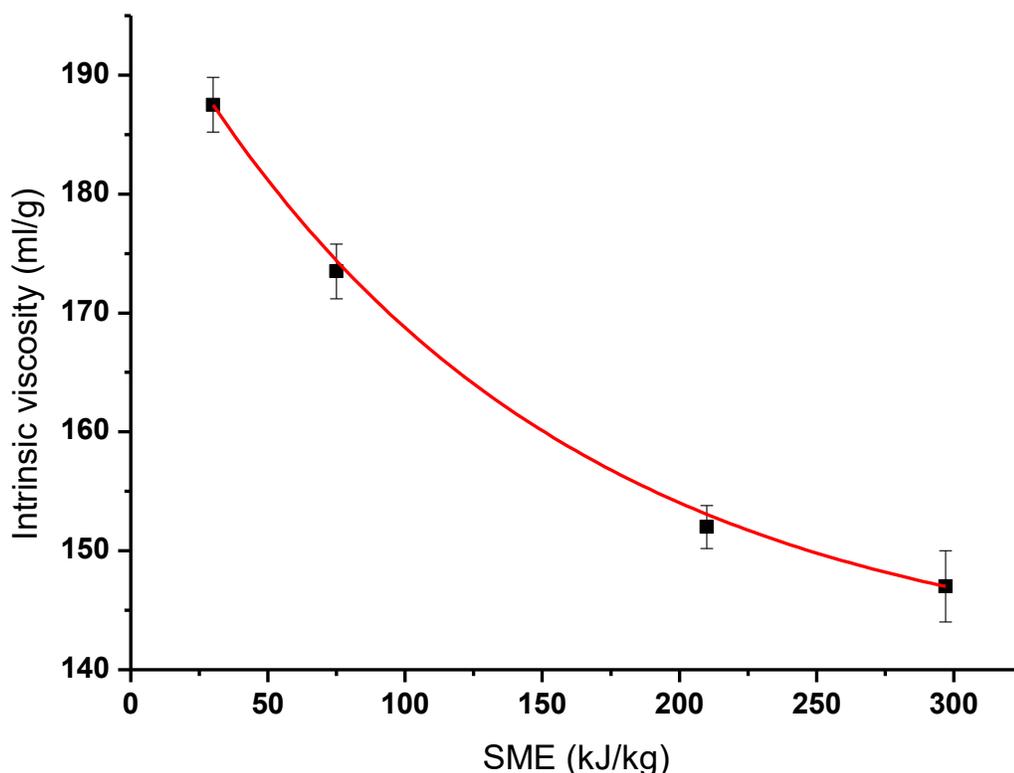


Figure 62 Variation de la viscosité intrinsèque avec l'EMS pour les échantillons CMS extrudés avec différentes vitesses de vis

Nous avons trouvé que la viscosité intrinsèque de l'amidon de pomme de terre natif est de 280 ml/g. Une diminution significative de la viscosité pour les échantillons extrudés par rapport à l'amidon natif est observée indiquant la dépolymérisation au cours de la fusion. Comme on le voit sur la Figure 62, la viscosité intrinsèque diminue exponentiellement lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Cette expérience confirme que la dégradation de la chaîne a lieu quand l'EMS augmente. Comme on le voit sur la Figure 58, cette dégradation est concomitante à une augmentation de RE, et donc du DS. Comme la transformation de l'amidon semble être directement liée à l'EMS, ce résultat signifie également que la viscosité intrinsèque et probablement la masse molaire moyenne du produit obtenue peuvent être contrôlées également par les paramètres du procédé d'extrusion.

2.2 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique est la technique la plus courante pour déterminer les distributions de masse molaire des polymères, elle permet le fractionnement des molécules en fonction de leur taille moléculaire (la séquence d'élution dépend du volume hydrodynamique et non de la masse absolue).

Les deux amidons modifiés avec deux EMS différentes ont tout d'abord été étudiés et comparés à l'amidon natif. Les changements de la distribution de taille moléculaire de l'amidon natif et modifié sont présentés sur la Figure 63. Le profil d'élution sur Sepharose CL-2B montre un pic d'amylopectine situé au volume d'exclusion ($V = 110$ ml), représentant 69% du matériau total, suivi par plus petite fraction d'amylose incluse dans le gel éluee plus tard. Les chromatogrammes des deux échantillons extrudés (30 et 297 kJ/kg) ont montré que la dégradation de la chaîne moléculaire de l'amidon s'est produite pendant le processus d'extrusion. Dans le cas de l'échantillon extrudé avec une faible action de cisaillement (30 kJ/kg), le pic du composant de haute masse molaire est prédominant ($V_{el} = 125 - 165$ ml). Cependant, une augmentation de l'EMS de 30 à 297 kJ/kg a entraîné une dépolymérisation de chaîne plus intense et des fractions de masse molaire plus faible ($V = 220 - 320$ ml) sont principalement observées. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par viscosité intrinsèque.

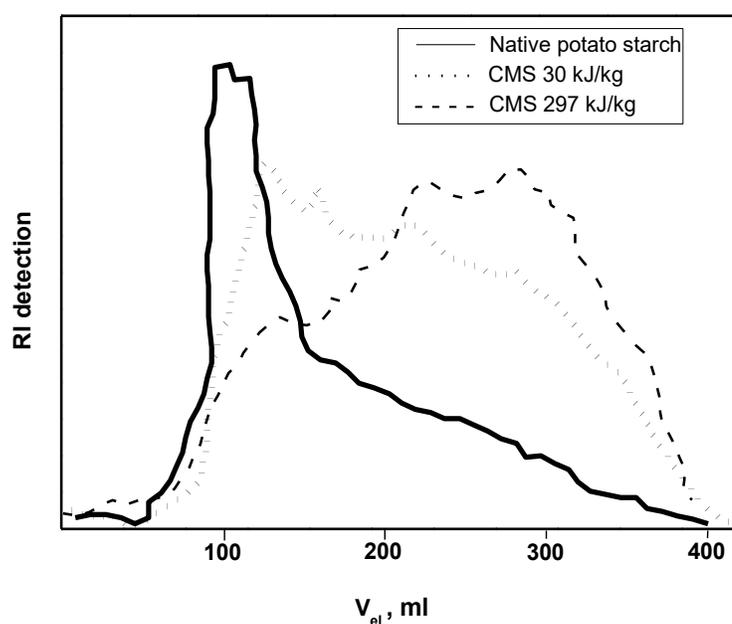


Figure 63 Chromatogrammes SEC des CMS de DS différents synthétisés dans des conditions proches

Les spectres obtenus par SEC montrent la dégradation de la chaîne du polymère après l'extrusion réactive. Nous avons décidé de vérifier si la modification chimique influence la distribution moléculaire, nous avons comparé deux échantillons modifiés chimiquement en utilisant les mêmes conditions réactionnelles ($n = 60 \text{ min}^{-1}$ dans ce cas) avec un faible taux de greffage de $DS = 0.49$ et avec un DS plus élevé, $DS = 0.85$ (Figure 64).

Comme on peut le constater, la modification chimique ne provoque pas une réduction supplémentaire de la taille des macromolécules. L'augmentation du taux de greffage n'influence pas le changement de la distribution moléculaire.

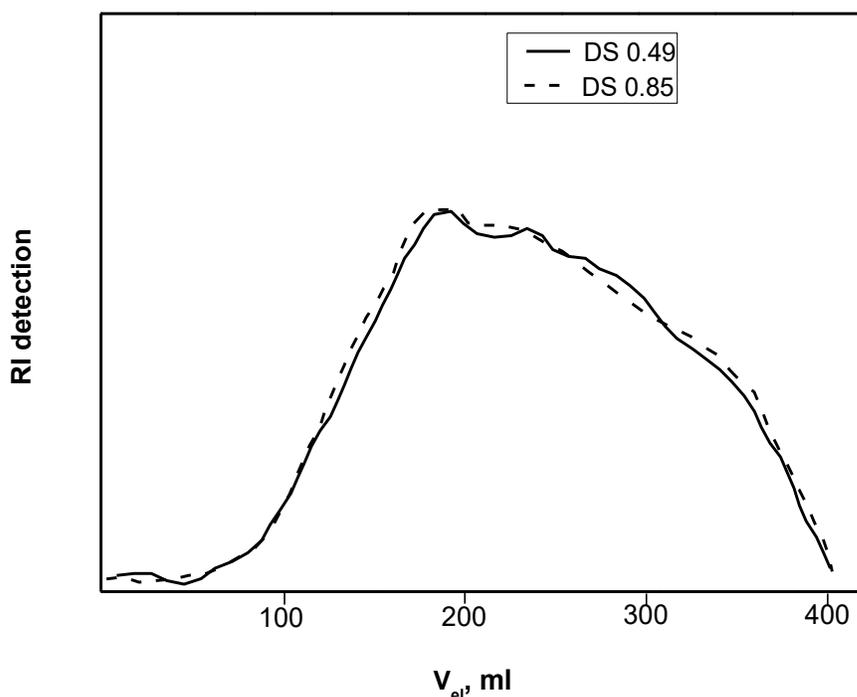


Figure 64 Chromatogrammes SEC des CMS synthétisés dans les mêmes conditions avec les DS différents

Le chromatogramme du CMS de $DS = 0.62$ préparé en batch est montré sur la Figure 65. Le chromatogramme de l'échantillon préparé par méthode classique du batch indique une réduction de la quantité d'une partie d'amylopectine exclue en volume de vide, par contre le pic d'amylopectine est décalé vers les masses plus petites ($V_{el} = 180 \text{ ml}$). En même temps, nous n'observons pas la dégradation aussi forte que dans les cas de CMS modifiés par extrusion réactive.

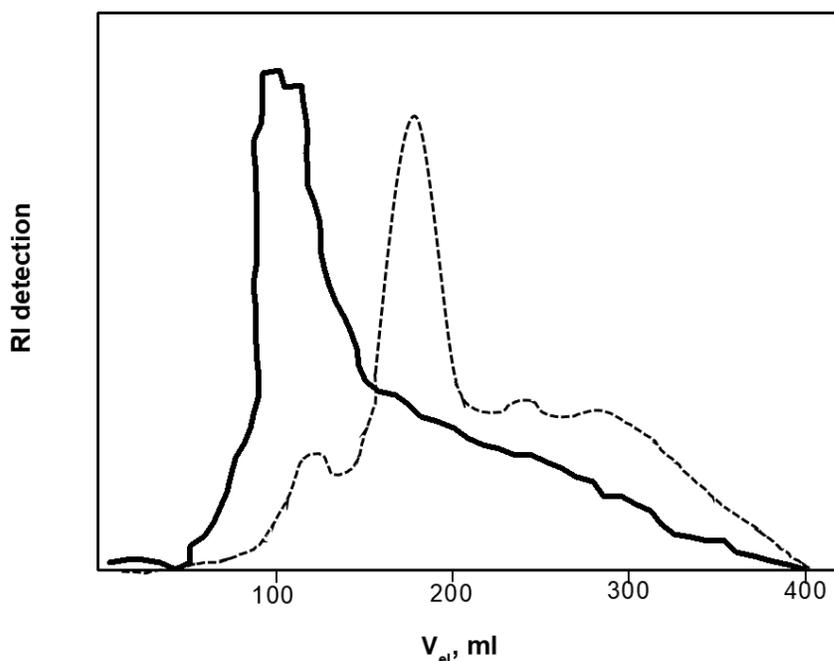


Figure 65 Chromatogrammes SEC de l'amidon natif et d'un CMS synthétisé en batch

3. Etude de la structure cristalline d'amidon

3.1 Diffraction des Rayons X

Un autre aspect important de la caractérisation d'amidon est l'effet de l'extrusion réactive sur la structure cristalline d'amidon. Pour cela, dans un premier temps nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX). La caractérisation de la structure des amidons modifiés est réalisée sur les poudres purifiées préparées après l'extrusion. La teneur en eau pour l'amidon natif et modifié était comprise entre 10% et 18% pour la meilleure résolution des diffractogrammes. Dans notre cas nous avons tout d'abord décidé d'étudier l'influence de l'EMS sur l'amidon sans réaction chimique. L'amidon de pomme de terre avec 25% de glycérol a été extrudé avec $n = 60 \text{ min}^{-1}$. Le diffractogramme de l'amidon natif et celui modifié sans réactif est donné sur la Figure 66. La DRX de l'amidon de pomme de terre natif présente de forts pics de diffraction aux angles de $15,6^\circ$, $17,3^\circ$, $22,9^\circ$, $24,3^\circ$, $26,1^\circ$, $30,9^\circ$ et $34^\circ 2\theta$, caractéristiques de la cristallinité du tubercule de type B. Comme on peut le voir l'extrusion a une influence sur la cristallinité de l'amidon ; cela se traduit par disparition des raies intenses de

l'amidon. Par contre, ce type de diffractogramme correspond au type V_h - E_h . Les diffractogrammes de type E_h sont observés lorsque l'amylose cristallise et forme des complexes. Il peut se transformer en forme V_h en augmentant la teneur en eau de l'échantillon. L'apparition de ces types de structures a été décrite par van Soest [159] lors de l'extrusion de l'amidon de pomme de terre. L'extrusion de l'amidon sans réaction chimique a provoqué la déstructuration partielle de la structure cristalline de type B de l'amidon natif.

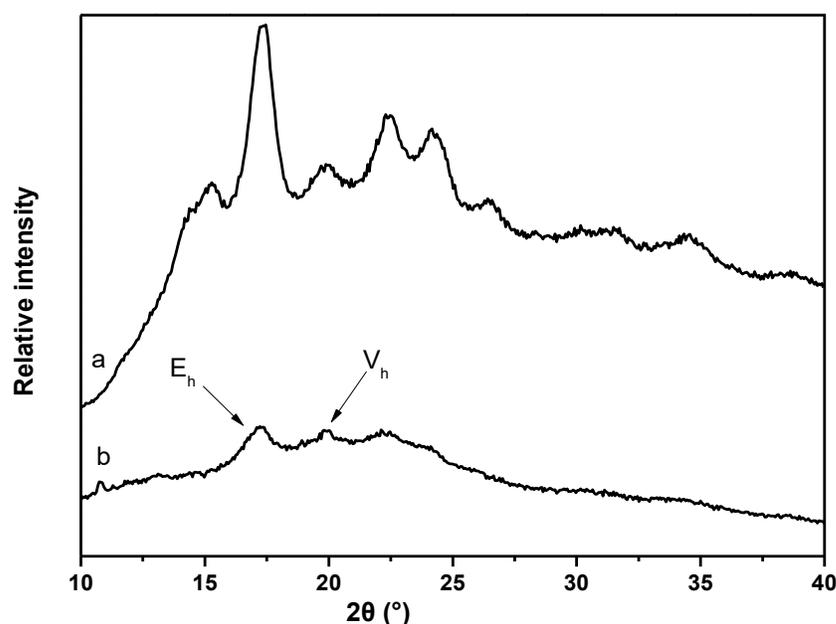


Figure 66 DRX d'amidon de pomme de terre natif (a) et modifié physiquement par extrusion (b)

L'effet de déstructuration de l'amidon devient encore plus évident quand la soude est ajoutée et la carboxyméthylation a lieu. En effet, à partir de l'EMS la plus petite (30 kJ/kg) la déstructuration complète est observée (Figure 67). L'absence des pics caractéristiques après l'augmentation de l'EMS est observée, indiquant la perte dramatique de cristallinité au cours du processus d'extrusion réactive. Ces résultats montrent le rôle crucial de l'énergie thermo-mécanique dans la perturbation de la structure cristalline de l'amidon. Dans ce cas la soude présente dans le milieu réactionnel peut facilement désorganiser la structure cristalline de l'amidon et réduire par conséquent la cristallinité. Des observations similaires ont été rapportées par Bhandari et al. [107] sur la carboxyméthylation de l'amidon de maïs. La perte de cristallinité est importante dans certaines applications, comme la préparation d'hydrogels, car l'augmentation de la région amorphe augmente une capacité des CMS à absorber l'eau.

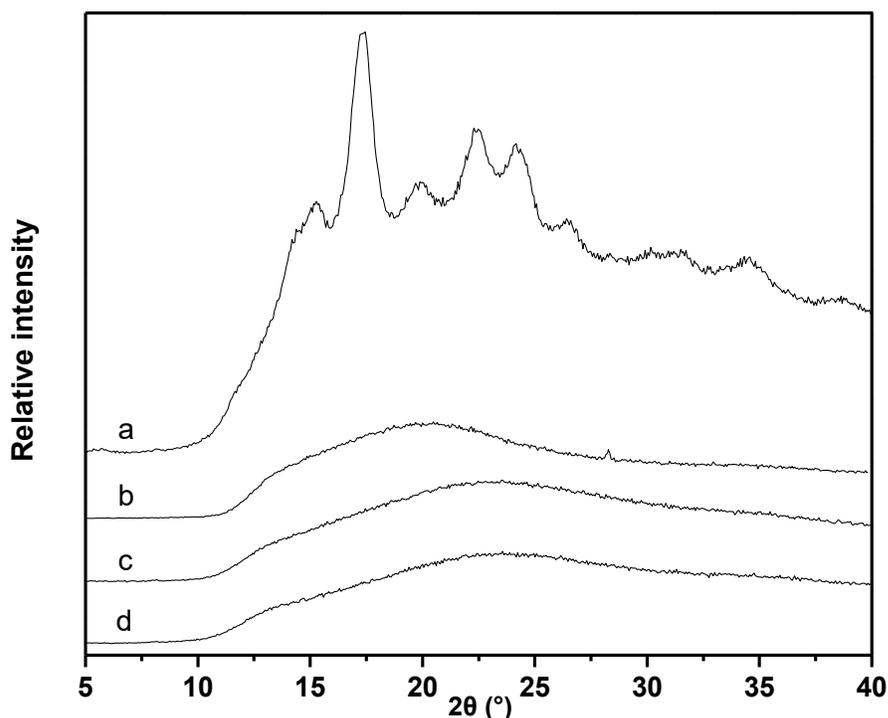


Figure 67: DRX de l'amidon de pomme de terre natif (a), CMS 30 min^{-1} (b), CMS 60 min^{-1} (c), CMS 180 min^{-1} (d)

3.2 Microscopie optique

La morphologie des amidons natifs, plastifiés et carboxyméthylés a été étudiée à l'aide d'un microscope optique. Comme le montre la Figure 68, l'amidon de pomme de terre natif se compose de granules sphériques lisses dont la taille varie de 25 à 75 microns avec une distribution assez uniforme. Cependant, l'introduction de 15% de glycérol conduit à une agglomération de granules qui collent ensemble. Une augmentation supplémentaire du pourcentage de glycérol entraîne une agglomération plus forte des granules d'amidon. Enfin, la carboxyméthylation de l'amidon utilisant le procédé d'extrusion réactive aboutit à la destruction de granules sphériques d'amidon formant des particules de forme irrégulière à surfaces dentelées (Figure 69).

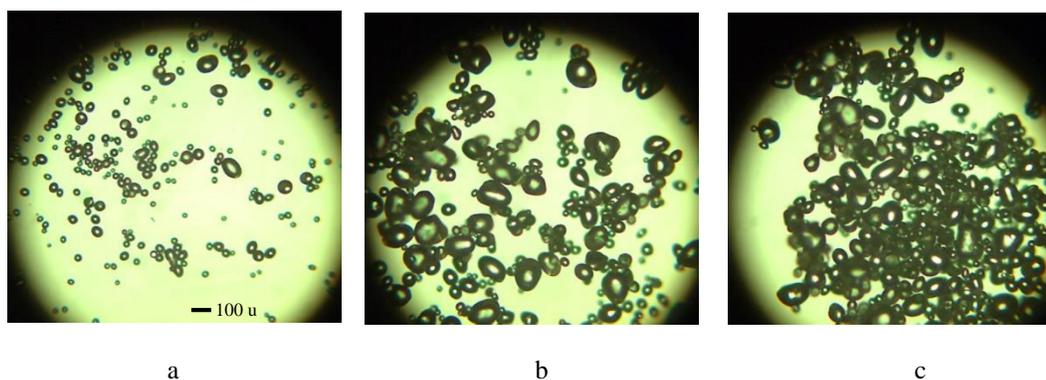


Figure 68 Images de microscopie optique de granules d'amidon natif (a) et de granules plastifiés avec 15 (b) et 25 (c) % de glycérol

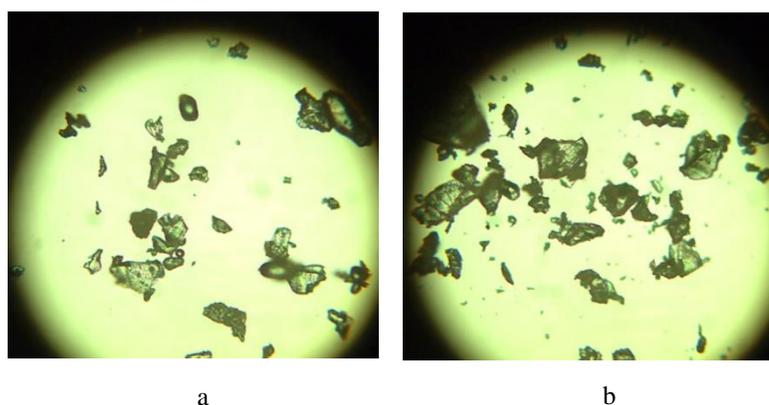


Figure 69 Microstructure de poudre d'amidon carboxyméthylés pour une vitesse de vis de 30 min^{-1} (a) et 180 min^{-1} (b)

4. Propriétés et stabilité thermiques des CMS

4.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Nous avons mentionné avant qu'une des températures caractéristiques de l'amidon est la température de gélatinisation. Au-dessus de laquelle, la région cristalline commence à perdre son ordre et à gonfler irréversiblement.

Les thermogrammes de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) de l'amidon natif et 3 CMS différents sont présentés sur la Figure 70. Pour l'amidon natif la température de début (T_0), la

température maximale (T_p), la température de conclusion (T_c) ont été déterminées : $T_o = 57.7$ °C, $T_p = 61.9$ °C et $T_c = 72.7$ °C. L'enthalpie de gélatinisation est de 5.1 J/g.

En présence d'eau et de chaleur la gélatinisation de l'amidon a lieu. Elle se traduit par la décomposition des liaisons intermoléculaires des molécules d'amidon et permet aux sites de liaison hydrogène d'absorber plus d'eau. L'eau diminue le nombre et la taille des régions cristallines de l'amidon. La présence de chaleur provoque la diffusion des régions cristallines et les chaînes commencent à se séparer dans une forme amorphe. Comme le résultat, dans le cas des échantillons extrudés, aucun pic de l'enthalpie de gélatinisation n'est détecté, ce qui prouve que la structure cristalline a totalement disparu du fait du traitement thermomécanique par extrusion. Les techniques de caractérisation antérieures rapportées plus tôt dans ce travail, en particulier, les études de diffraction des rayons X indiquent également une augmentation de la région amorphe. Ainsi, les thermogrammes DSC de CMS sont en corrélation avec les résultats de XRD. Cette tendance a pu être observée quelle que soit la valeur de DS.

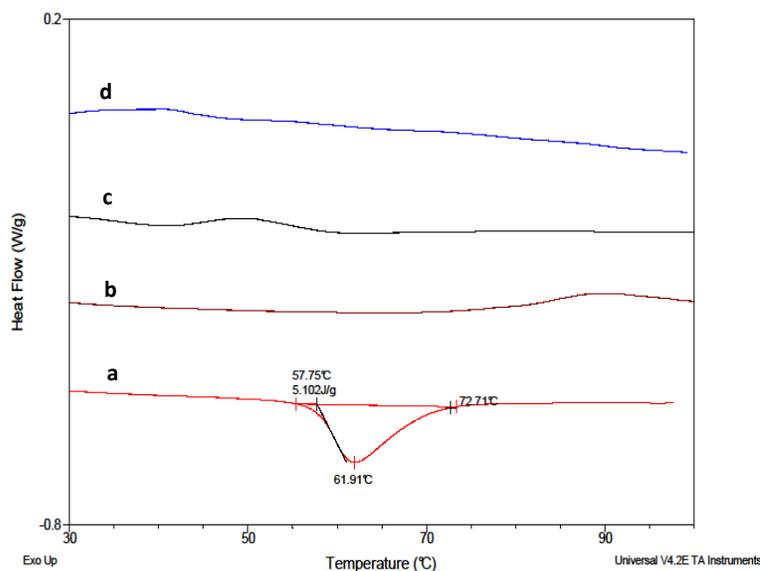


Figure 70 Thermogrammes DSC de l'amidon natif (a), CMS DS 0.4 (b), DS 2.1 (c), DS 0.6 préparés en batch (d)

4.2 Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique sous azote fournit des informations importantes sur la stabilité thermique des matériaux polymères.

Les thermogrammes et leurs dérivés de l'amidon natif de pomme de terre et des CMS de différents DS sont présentés sur les Figure 71 et Figure 72, respectivement. L'amidon natif présente un thermogramme caractéristique de dégradation en trois étapes avec 12,1%, 61,54% et 24,79% de perte de poids progressive. La première étape est dans une gamme de 60-110 °C correspond à l'évaporation de l'eau. La deuxième et la troisième étape correspondent à la décomposition du matériau d'amidon. Le dérivé indique que la décomposition maximale s'est produite entre 250 et 350 °C. L'eau formée par condensation inter et intramoléculaire des groupes hydroxyles est le produit principal de la décomposition à des températures inférieures à 350 °C. Un chauffage supplémentaire jusqu'à 500°C entraîne la carbonisation et la formation de cendres. La décomposition des CMS montre une allure différente de celle d'amidon natif. Dans le premier temps, l'évaporation de l'eau est observée comme dans le cas d'amidon natif. En ce qui concerne la deuxième étape, seulement 36,57% de la masse totale de l'amidon carboxyméthylé est perdue à 200-300 °C où la décomposition maximale s'est produite. Ceci est inférieur aux 61,54% qui sont observés dans l'amidon natif dans le même intervalle de température. Ceci suggère que plus la quantité de groupe hydroxyle restant sur l'amidon est faible, plus il est stable, la décomposition par thermolyse s'effectuant majoritairement par élimination d'eau. Les résultats indiquent également que le CMS se décomposent plus tôt mais moins brutalement que l'amidon natif. La masse résiduelle à 650 °C dans le cas des 3 CMS est supérieure à celle de l'amidon natif, ce qui est dû à la quantité croissante avec le DS d'ions sodium présents dans les CMS, et qui se retrouvent sous forme de carbonate de sodium formé, car tous les CMS sont synthétisés sous forme de carboxyméthylate sodique. Cette hypothèse a été confirmée par les calculs.

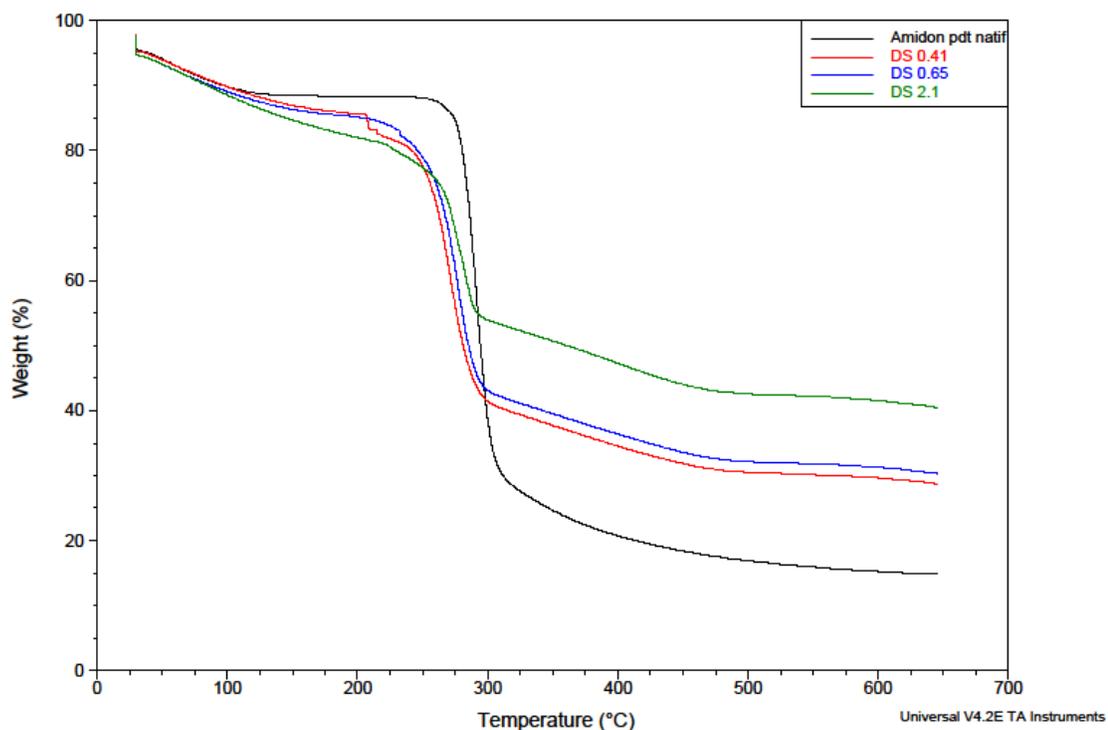


Figure 71 TGA de l'amidon de pomme de terre natif et des dérivés CMS avec DS 0.41(rouge), 0.65 (bleu) et 2.1 (vert)

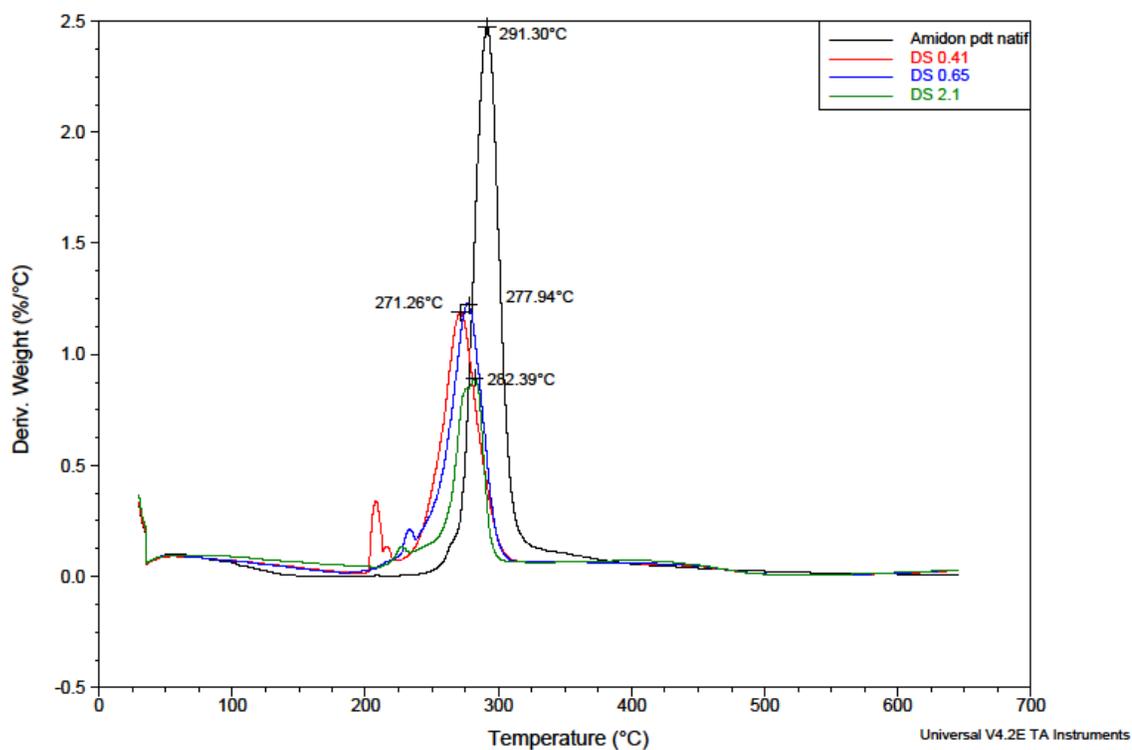


Figure 72 Courbe thermogravimétrique dérivée (DTG) de l'amidon de pomme de terre natif et des dérivés CMS avec DS 0.41(rouge), 0.65 (bleu) et 2.1 (vert)

5. Essais en extrudeuse mono-vis à 90 g/h

Nous avons vu que la réaction de carboxyméthylation effectuée dans une mini-extrudeuse avec le débit de 70 g/h avec un couple maximal de 550 Ncm et en utilisant une petite quantité de plastifiant donne les produits avec une RE assez élevée ($RE_{\max} = 94\%$ pour le $DS_{th} = 0.1$ et $RE_{\max} = 65\%$ pour le $DS_{th} = 1$).

Par contre, il était intéressant d'essayer de transférer les paramètres d'extrusion sur une plus grande machine. Nous avons eu l'accès à une extrudeuse mono vis SCAMEX (Rheoscam type 20.11d, Crosne, France) sur laquelle nous avons effectué la carboxyméthylation d'amidon de pomme de terre et de blé. En effet un écoulement de type « chenal continu » de la bivis corotative est très semblable à celui que l'on pourrait observer sur une extrudeuse monovis. Les paramètres d'extrusion ont été les suivants : les températures des 3 zones sont $T_1 = 95\text{ °C}$; $T_2 = 100\text{ °C}$; $T_3 = 105\text{ °C}$, la vitesse de rotation des vis est de 20 rpm avec le débit massique moyen de 1,5 g/min, Les paramètres réactionnels sont: un rapport molaire SMCA/AGU = 0.5, 1, 2 (M0.5, M1 et M2), un rapport molaire NaOH/réactif = 1. Les échantillons ont été plastifiés avec 25% de glycérol.

En effet, nous n'avons pas réussi l'extrusion de l'amidon dans ces conditions à cause de la très haute pression dans la filière ce qui a entraîné le blocage de l'extrudeuse. Nous avons dû ajouter 15% d'eau supplémentaire par rapport à la masse d'amidon et conditionner le mélange en milieu clôt à température ambiante pendant 24h.

Les résultats de l'extrusion sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 EMS et DS de carboxyméthylation dans une extrudeuse mono-vis

Echantillon (DS_{th})	EMS (KJ/kg)	DS_{exp} (RE%)
M(0.5) pomme de terre	190	0.20 (40%)
M(1) pomme de terre	320	0.34 (34%)
M(2) pomme de terre	300	0.51 (25.5%)
M(1) blé	293	0.32 (32 %)

Les valeurs de l'efficacité réactionnelle (RE) des CMS sont beaucoup plus faibles que celle de CMS extrudés sur la mini-extrudeuse bivis. Ces résultats indiquent que le comportement de fusion d'amidon

dans l'extrudeuse mono-vis a été beaucoup moins bon que dans une mini-extrudeuse, la pénétration du réactif dans le milieu réactionnel n'a pas été efficace. La comparaison des deux extrudats d'amidon de pomme de terre de $DS_{th} = 1$ préparés dans une mini-extrudeuse bi-vis (a) et une extrudeuse mono-vis (b), montre des différences au niveau de la texture et la consistance (Figure 73). Comme on peut le voir, l'échantillon 'a' présente une texture lisse et homogène avec une consistance molle et flexible. Par contre, l'échantillon 'b' possède une structure hétérogène en restant dur et cassant, il semble que dans ce cas les parties du réactif (SMCA) ont été incorporées dans la structure de l'amidon (flèches noires sur la Figure 73) sans réaction chimique. Le deuxième facteur qui pouvait diminuer le DS du produit final a été l'effet de l'ajout de l'eau. Nous avons vu précédemment que l'eau peut hydrolyser le réactif SMCA en formant du glycolate comme un produit parasite de cette réaction. Le glycérol peut aussi réagir avec du SMCA en formant les dérivés carboxyméthylés du glycérol. Le transfert des paramètres d'extrusion sur une échelle plus grande est un défi qui n'est pas facile à atteindre. L'optimisation reste difficile à faire par simple procédure d'essai/erreur. Pour cela, une étude de simulation avec des modèles théoriques doit être mise en place.

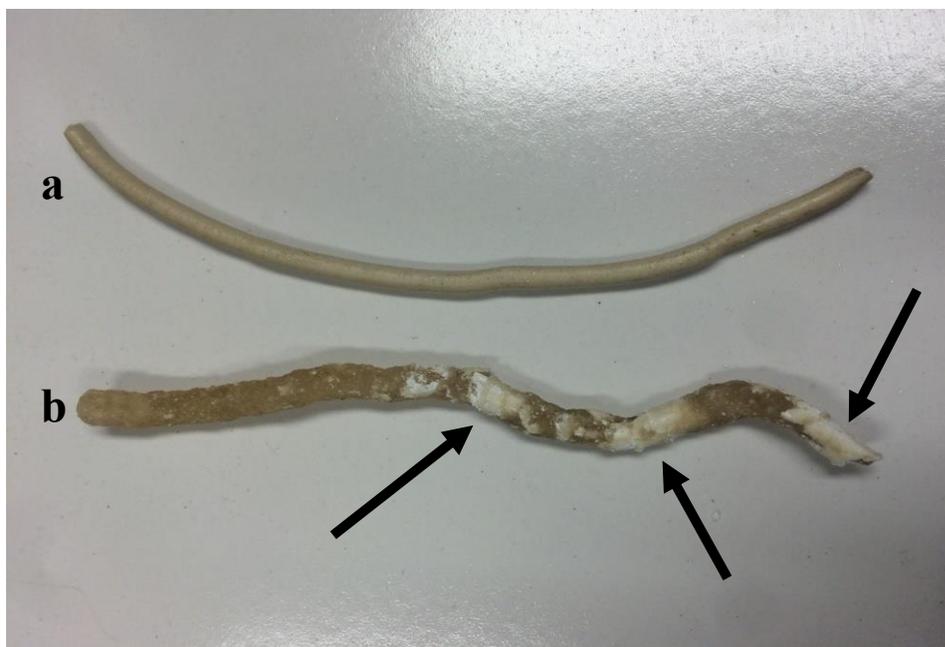


Figure 73 Echantillons de CMS extrudés dans la (a) mini bi-vis (b) mono-vis

6. Solubilité et viscosité en solution des amidons

La solubilité des CMS dans l'eau froide est une propriété complexe. L'amidon dans son état natif montre une très faible solubilité dans l'eau froide. Par contre, pour les CMS la solubilité dépend principalement de la température et du DS du dérivé d'amidon. En outre, seule la forme de carboxylate de sodium des CMS(Na) est soluble dans l'eau [160]. En général, une modification chimique même limitée avec des groupes carboxyméthyle peut changer radicalement la solubilité des amidons. Nous avons mesuré la solubilité des échantillons provenant de différentes méthodes de synthèse (extrusion ou batch), DS et EMS.

Les résultats de solubilité pour les différents échantillons sont donnés dans le Tableau 14.

Il est clair que la solubilité des CMS augmente fortement après la carboxyméthylation. En général, la solubilité du CMS dans l'eau est un phénomène complexe. Il dépend principalement de la température et du DS. De plus, seulement les CMS en forme de sel (Na-carboxylate) sont soluble dans l'eau en comparaison avec la forme d'acide [160]. Nous constatons que la solubilité augmente avec la croissance du DS des CMS. L'échantillon avec le plus fort DS (2.1) montre la viscosité la plus élevée. La plus grande solubilité avec une augmentation du DS peut être due à l'hydrophilie plus élevée de l'anioncarboxylate, ce qui résulte en solubilité plus grande dans l'eau. En même temps, Chen et al. [161] ont montré que la solubilité des amidons augmente après le traitement alcalin. D'après eux, les conditions fortement alcalines transforment les groupes hydroxyle des molécules d'amidon en groupes alcoolates. La répulsion entre les charges négatives entraîne le gonflement des granules d'amidon et exerce une tension sur les cristallites adjacentes des molécules d'amidon. Les granules d'amidon modifié deviennent plus faibles et plus solubles dans l'eau froide. Par contre, dans le cas d'extrusion réactive la rupture de la structure cristalline est observée par DRX avec la diminution de la taille des chaînes et comme résultat la décroissance de la masse molaire identifiée par SEC et les mesures de la viscosité intrinsèque. Cette dégradation macromoléculaire d'autant plus élevée que l'intensité du traitement. Cela nous indique que la solubilité de l'amidon extrudé est plus forte lorsque les chaînes sont plus courtes. On peut voir que l'échantillon E1 (180 min⁻¹) préparé par extrusion réactive avec l'intensité du traitement élevée possède une solubilité plus forte que l'échantillon B1 qui a été préparé en batch.

L'étude des propriétés rhéologiques est importante pour évaluer les effets des paramètres de la réaction sur les propriétés du produit final. L'amidon de pomme de terre natif présente un comportement

typique rhéo-fluidifiant dans lequel la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. La viscosité apparente des CMS a été mesurée pour une solution à 1% (w/w) à 25 °C pour la gamme de valeurs de taux de cisaillement de 0 à 1000 s⁻¹. Les résultats sont représentés sur la Figure 74. Les changements de viscosité en fonction du taux de cisaillement des CMS indiquent un comportement rhéologique complexe (Tableau 14). Généralement, dans la série d'échantillons CMS, la viscosité augmente avec le DS. Les résultats ont démontré que l'incorporation des groupes carboxyméthyles dans les molécules d'amidon accroît la viscosité des amidons par rapport à l'amidon natif. L'augmentation de la viscosité des CMS pourrait être due à la présence de charges négatives dans leurs molécules. Dans les CMS, en raison de la répulsion des groupes carboxyméthyl chargés négativement, les molécules d'amidon ont tendance à exister dans un état plus expansé ; occupant ainsi plus d'espace augmentant le rayon de giration et résultant en une viscosité plus élevée. Il est bien établi que la viscosité du polysaccharide est une fonction de la taille moléculaire. C'est probablement pour cette raison que les échantillons préparés en batch possèdent une viscosité plus forte par rapport aux échantillons préparés dans une extrudeuse où la dépolymérisation efficace des chaînes a eu lieu.

Tableau 14 Résultats de solubilité et viscosité pour les différents CMS

Echantillon	DS _{exp}	Solubilité (%)	Viscosité (mPa×s)
Amidon pdt natif	0	4.2	0.011
E0.5	0.41	96.3	0.013
E1 (60 min ⁻¹)	0.57	98.1	0.019
E1 (180 min ⁻¹)	0.64	99.1	0.015
E2	0.88	99	0.02
E2(2)	2.1	99.8	0.025
B1	0.62	97.5	0.038
B2	0.8	98.8	0.046

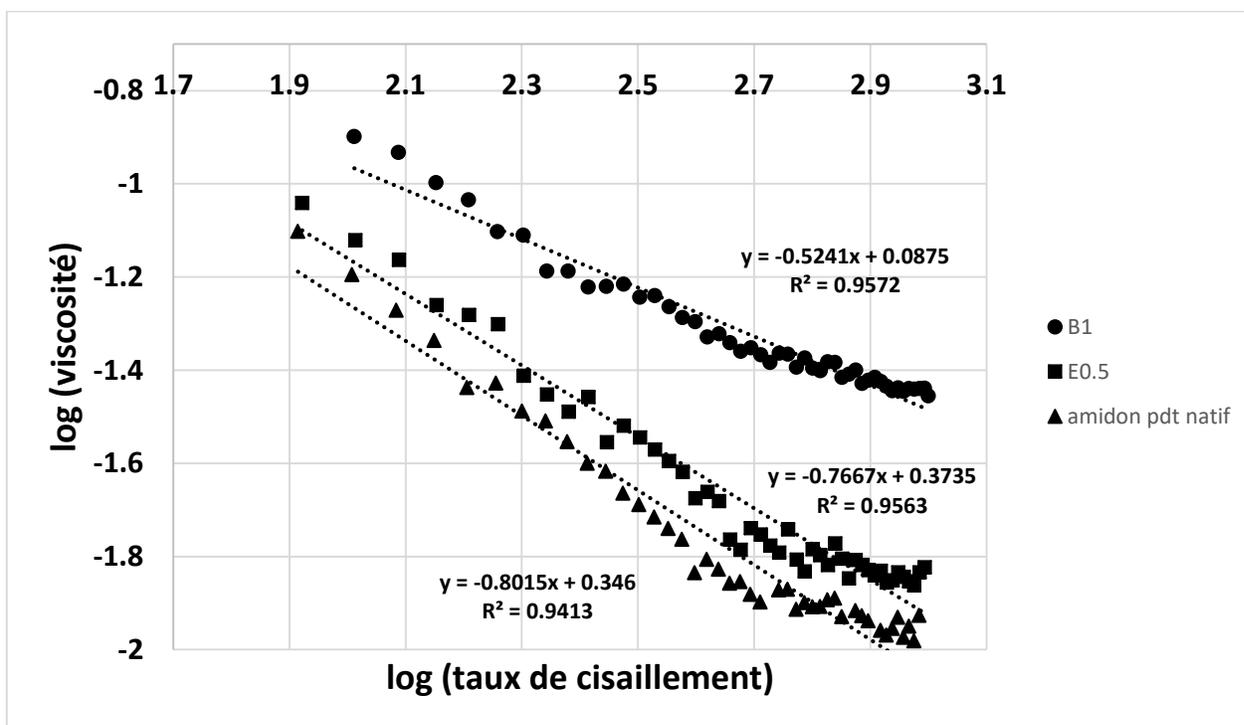


Figure 74 Viscosité apparente de l'amidon de pomme de terre natif et de deux CMS en fonction du taux de cisaillement

Conclusion

Nous avons montré que les paramètres d'extrusion influencent la modification physique et chimique de l'amidon. Il était montré que en utilisant un système de vis co-rotative une efficacité réactionnelle plus importante est atteinte. La vitesse de rotation des vis est un autre paramètre important pour l'extrusion réactive d'amidon. Nous avons vu qu'en augmentant la vitesse de rotation une légère augmentation de DS est observée. Afin de comprendre ce résultat, deux hypothèses ont été suggérées (1) des valeurs DS plus élevées pourraient résulter d'un mélange plus efficace qui permet une meilleure pénétration des réactifs dans le milieu réactionnel (2) en raison d'un effet de température plus élevée causé par la dissipation visqueuse à l'intérieur de l'extrudeuse l'efficacité réactionnelle pourrait augmenter. Il a été montré qu'aucun changement de DS dans la plage de températures de 90-120 °C n'a été observé. Cependant, les résultats de SEC et les mesures de viscosité intrinsèque montrent une dégradation significative des chaînes de l'amidon et des changements dans la distribution de la taille des molécules d'amidon. De plus, cette dégradation n'a pas entraîné de changement de la régiosélectivité vers les positions de substitution sur AGU. L'ordre de fonctionnalisation OH (2) > OH (6)

> OH (3) et le rapport étaient inchangés. L'influence cruciale de cisaillement au cours de l'extrusion sur la rupture de la structure cristalline de l'amidon a été mise en évidence par le DRX, la microscopie optique et les résultats de DSC. Par ailleurs, la carboxyméthylation par extrusion provoque des changements dans les propriétés des produits finaux par rapport à ceux préparés par les méthodes conventionnelles (en batch). La solubilité plus forte est observée pour les DS plus importants et les CMS plus dégradés. Les CMS préparés dans une extrudeuse montrent la viscosité apparente plus grande que l'amidon natif. Par contre, le transfert des paramètres d'extrusion sur une échelle plus grande est difficile et requiert une étude par simulation en utilisant, par exemple, un logiciel comme le logiciel Ludovic®.

Chapitre V : Modification chimique de la lignine par extrusion réactive

Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés principalement à la modification chimique de la lignine dans une extrudeuse. La majeure partie des essais a été conduite sur la lignine Kraft KL. Une partie des essais qui a été effectuée sur la lignine Kraft KLS et la lignine Organosolve (OL). L'étude de lignines a eu pour but de trouver les conditions opérationnelles et réactionnelles efficaces pour leur extrusion réactive. Comme nous avons déjà mentionné la modification chimique de la lignine par extrusion réactive est très peu étudiée par rapport à celle de l'amidon. Cela peut en partie s'expliquer par la difficulté de plastification des lignines, leur mauvais comportement à la fusion et leur structure complexe et variée qui empêche leur caractérisation. La modification des groupements OH de ce biopolymère peut le rendre plus ou moins soluble dans certains solvants. Dans notre cas l'introduction des fonctions esters par estérification induit un caractère plus hydrophobe aux lignines et augmente leur miscibilité avec d'autres polymères hydrophobes. En même temps, l'estérification avec l'anhydride maléique permet d'introduire les groupements réactionnels (la double liaison) dans la molécule de lignine. En effet, l'extrusion réactive peut faciliter la synthèse en diminuant le temps de réaction et les quantités de solvants utilisées. Dans un premier temps, nous avons caractérisé deux lignines natives KL et KLS en utilisant les méthodes d'analyse structurale la microanalyse, la FTIR, la RMN ³¹P et les méthodes d'analyse thermique comme le DSC et l'ATG. Ensuite, une étude sur les plastifiants utilisés pour l'extrusion des lignines a été faite. En fin, la réaction d'estérification a été réalisée en utilisant deux types d'anhydrides cycliques tels que l'anhydride maléique (MA) et l'anhydride succinique (SA). Leur caractérisation a été effectuée par différentes techniques.

1. Caractérisation des lignines natives

1.1 Microanalyse des lignines natives

L'analyse élémentaire des lignines permet de déterminer leur contenu en carbone, hydrogène, oxygène, soufre et azote. La teneur en oxygène a été estimée sur la base de l'hypothèse que les échantillons ne contiennent que le C, H, N, S et O. Les résultats de l'analyse élémentaire pour 3 lignines sont répertoriés dans le Tableau 15.

Tableau 15 Résultats de l'analyse élémentaire pour 3 lignines

Echantillon	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Protéine (%)
KL	63.42 ± 0.02	5.59 ± 0.01	0.42 ± 0.04	1.46 ± 0.04	29.09	2.62
KLS	52.47 ± 0.05	4.87 ± 0.01	0,18 ± 0.02	4.57 ± 0.02	38.09	1,12
OL	59.5 ± 0.47	5.49 ± 0.71	1.31 ± 0.01	0,20 ± 0.03	32,43	8,14

Comme on peut le voir, les deux lignines Kraft montrent une différence par rapport à leur structure. La KL présente une teneur en carbone beaucoup plus élevée que la KLS. Nous avons supposé la présence d'une composante minérale de cette lignine sous forme de cation sodium pour KLS. En effet l'analyse de l'échantillon de KLS par photométrie de flamme que nous avons pu réaliser a montré la présence de 10% en masse de sodium et des traces de potassium (0.5%).

La lignine organosolve reste la plus pure parmi toutes les lignines au niveau du soufre, par contre la quantité de protéines est plus grande que dans le cas des deux autres lignines. En revanche, KLS contient plus de soufre dans sa structure.

1.2 Analyse par FT-IR

La spectroscopie infrarouge FT-IR des lignines est une analyse permettant de mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels et des composantes majeures de différentes lignines. Les échantillons secs sont mélangés avec du bromure de potassium, KBr solide pour fabriquer des pastilles. La Figure 75 présente 3 différentes lignines. La bande d'absorption à 3400 cm^{-1} est attribuée aux groupements hydroxyle. La région entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ correspond aux élongations C-H des groupements CH_2 et CH_3 . La vibration du carbonyle C=O est située entre 1740 et 1700 cm^{-1} pour les carbonyles non-conjugués et acides carboxyliques et entre 1650 et 1675 cm^{-1} pour les carbonyles situés sur des structures conjuguées. Les bandes de vibration à 1600 , 1511 et 1420 cm^{-1} provenant du squelette aromatique sont observées pour toutes les lignines.

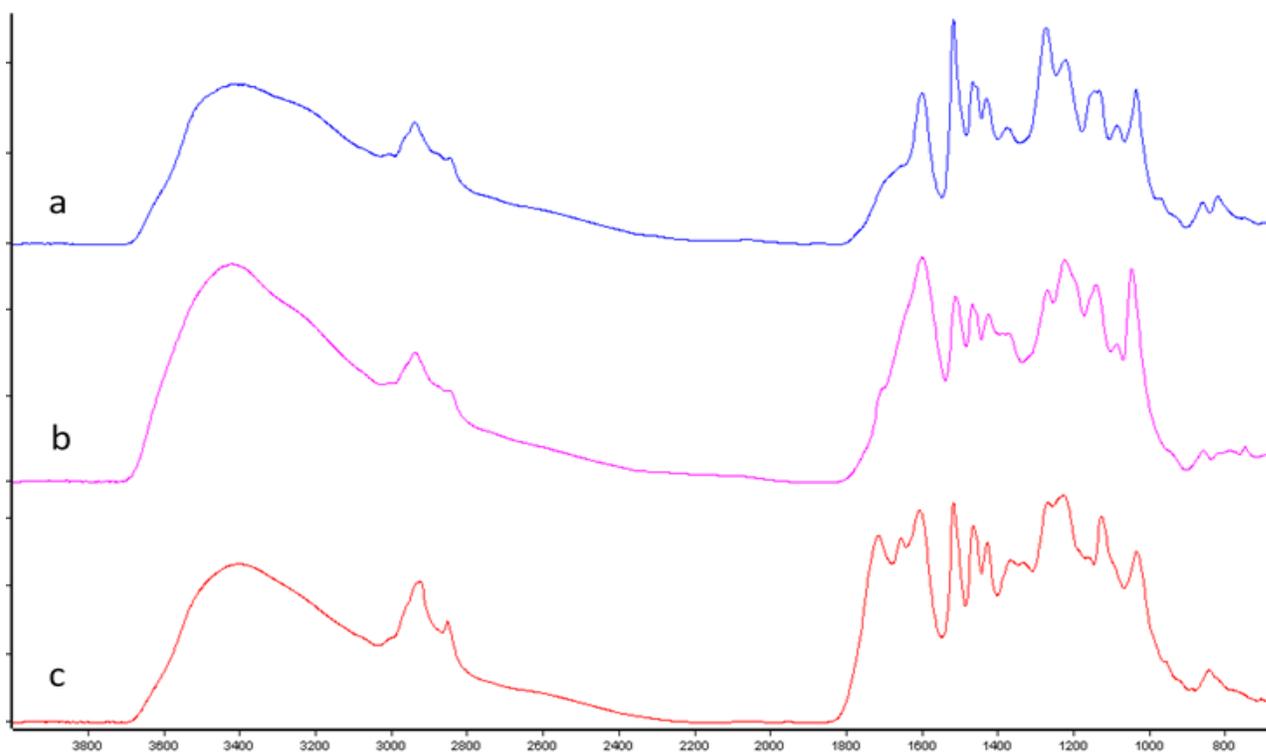


Figure 75 Spectre infrarouge de KL (a), KLS (b) et OL (c)

Par contre, certaines particularités sont observées pour les différentes lignines. Il est connu, que les lignines de feuillus se composent principalement des unités G et S et des traces d'unités H, alors que

les lignines de résineux comprennent principalement des unités G, avec de faibles niveaux d'unités H [116]. La KL ne présente que des bandes de type G (1270, 1150, 1120, 855 et 810 cm^{-1}) spécifique de bois ligneux tendres, tandis que KLS et OL montre des bandes de type G et de type S (1330, 1135 et 835 cm^{-1}). Cette différence des bandes de type G et S pour les KL et OL est montrée sur la Figure 76. Le rapport S/G (A_{1330}/A_{1270}) est de 0.52 pour l'OL et 0.92 pour la KLS. Le spectre de la lignine OL montre deux bandes intenses à 1650 et 1715 cm^{-1} (Figure 75) qui correspondent aux vibrations des groupes carboxyle (acide) dans $-\text{Ar}-\text{COOH}$ avec liaisons hydrogènes intramoléculaires et vibrations des groupes carboxyle ou carbonyle à C_β [162]. Nous pouvons conclure que les méthodes de délignification et de l'isolement des lignines jouent un rôle crucial dans la structure de la lignine finale. Par exemple, pour le procédé Organosolve on utilise un mélange d'acides organiques : formique et acétique qui conduisent à la dissolution de la lignine. Cette méthode favorise l'hydrolyse acide de la lignine et on observe l'apparition de la bande caractéristique des carboxyles à 1650 et 1715 cm^{-1} .

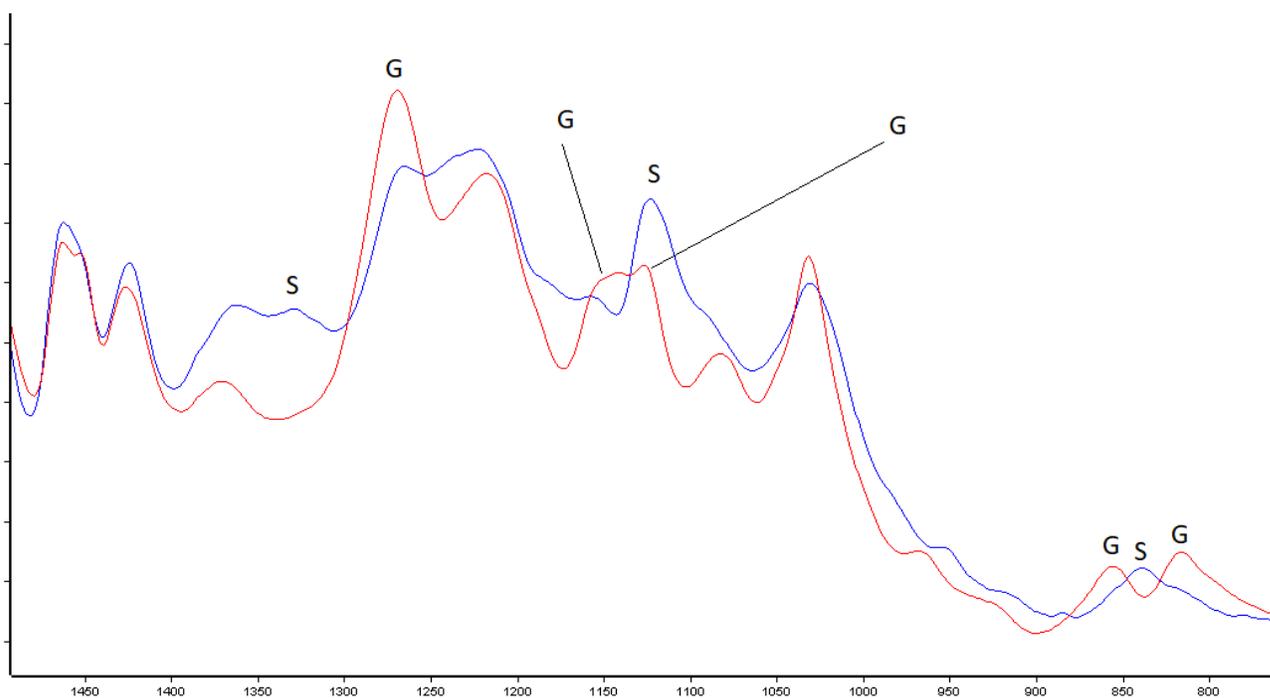


Figure 76 Spectre IR de KL (rouge) et OL (bleu) dans la région d'absorption 1450-800 cm^{-1}

1.3 Analyse par RMN ^1H et ^{31}P

La lignine est un polymère avec une grande polydispersité ce qui rend les analyses RMN ^1H difficilement interprétables (pics larges) quelles que soient les conditions d'analyses. Un spectromètre de 500 MHz a été utilisé pour enregistrer les spectres ^1H -RMN avec des conditions suivantes : temps d'attente de 10 secondes afin d'assurer une relaxation complète des protons, une impulsion de 30° et 128° et un nombre de passage de 64. La Figure 77 montre les spectres RMN ^1H de l'échantillon de KL native. Un pic à 2,5 ppm est attribué au solvant (DMSO- d_6). Les signaux entre 0,8 et 1,5 ppm sont liés aux protons aliphatiques de la lignine. Des pics intenses à 3-4,5 ppm correspondent aux méthoxyles (O- CH_3). Un signal de 6,4 ppm à 7,5 ppm attribué aux aromatiques des unités type S et G. Par contre, les RMN ^1H des lignines natives ne donnent aucune information quantitative. C'est pourquoi les spectres de RMN ^{31}P des dérivés phospholanes des lignines ont été faits.

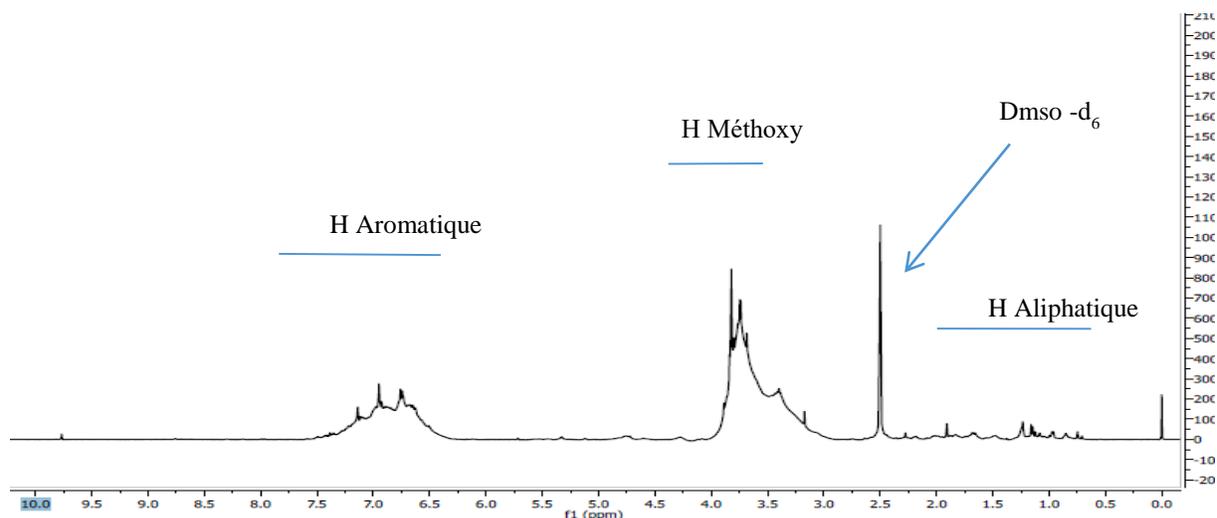


Figure 77 Spectre RMN ^1H de la KL native

Pour quantifier les différents hydroxyles (aliphatiques et aromatiques) ainsi que les groupements carboxyles présents dans la lignine les échantillons ont été phosphorylés avec du 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane que nous avons synthétisé dans notre laboratoire (voir Chapitre II '2.4 Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire'). Chaque type de groupement hydroxyle (aliphatique (1), unités condensées (2), unité syringyle (3), unité guaïacyle et unité

phényle(4)) et les groupements carboxyles (5) ont été quantifiés par intégration par rapport à la référence (le cyclohexanol, $\delta = 145.2$ ppm) (Figure 78).

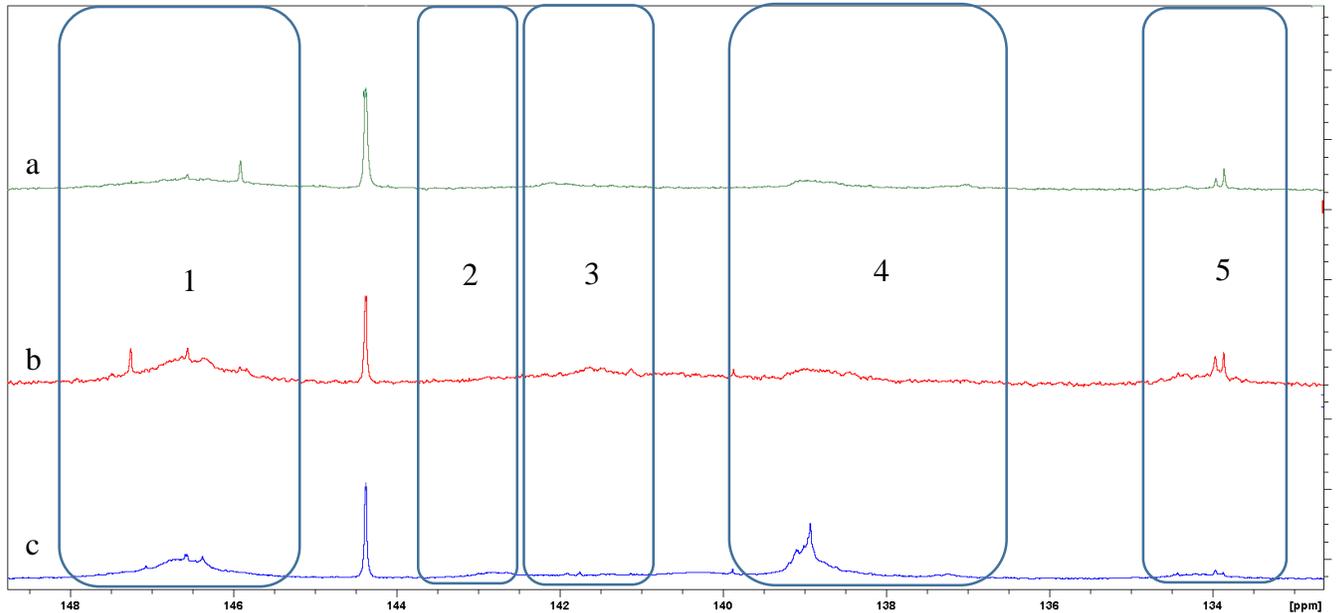


Figure 78 Analyse RMN ^{31}P de la OL (a), KLS (b), KL (c)

Le Tableau 16 donne les déplacements chimiques des hydroxyles et acides carboxyliques pour 3 différentes lignines. Le pic du standard interne (cyclohexanol) est à 144.3 ppm.

Tableau 16 Zones de déplacements chimiques des différents hydroxyles et acides carboxyliques

Hydroxyles et acides carboxyliques	Zones de déplacement chimique (ppm)
Hydroxyles aliphatiques	145,6-149
Hydroxyles condensés	143,2-144,4
Hydroxyles syringyles (S)	141,5-143,2
Hydroxyles guaïacyles (G)	138,5-140,5
Hydroxyles phénoliques (H)	137,7-138,5
Acides carboxyliques	134-136

Les valeurs en mmol/g de différents groupements hydroxyle et acide carboxylique de trois lignines sont répertoriées dans le Tableau 17. La KL présente la proportion des unités G plus élevée que deux autres lignines ce qui est une caractéristique des lignines de résineux. Cette lignine possède une petite

quantité des acides carboxyliques par rapport aux deux autres lignines. La lignine KLS montre une quantité plus élevée en hydroxyles aliphatiques qu'aromatiques avec la teneur la plus grande en unité S.

Tableau 17 Proportion, en mmol/g des différents groupements hydroxyle et acide carboxylique

Lignines	Acide carboxylique	Unités G	Unité S	Unité H	Total phenolic -OH	Total aliphatic -OH	Total hydroxyl content
KLS Native	0.46	1.02	0.55	0.09	1.66	1.8	3.46
KL Native	0.22	1.43	0.23	0.15	1.81	1.54	3.35
OL Native	0.42	0.76	0.3	0.1	1.16	0.52	1.68

1.4 Propriétés thermiques des lignines

Les Figure 79 et Figure 80 montre que la dégradation de la lignine se produit dans une large gamme de températures (100 – 650 °C) sous azote, ce qui pourrait être attribué à la complexité et la réactivité chimique des structures de la lignine. Cela peut être expliqué par différentes stabilités thermiques de divers groupes fonctionnels contenant de l'oxygène présent dans les lignines et dont la dégradation thermique se produit à différentes températures. Les lignines ne sont pas complètement dégradées à la température de 650 °C à cause de leurs structures fortement condensées qui restent et constituent 41% dans le cas de KL et 52% pour la KLS de la masse initiale. En effet, la différence est probablement liée à la présence de la composante minérale qui se retrouve principalement sous forme de carbonate de sodium car il a été trouvé que la KLS contient du sodium. En général, lors de la dégradation thermique du polymère de lignine fortement réticulé, le clivage des groupements fonctionnels oxygènes présents dans les lignines suivi d'un réarrangement complet pourrait se produire. Cela conduirait à la création d'une structure complexe plus stable à plus haute température qui conduit finalement à la formation de charbons. La dégradation maximale dans le cas de KL se produit entre 200 °C et 500 °C avec une température de dégradation maximale de 343 °C, pour la KLS

la température de dégradation maximale est de 299 °C. La différence peut être expliquée par les structures et les masses molaires différentes de ces deux lignines.

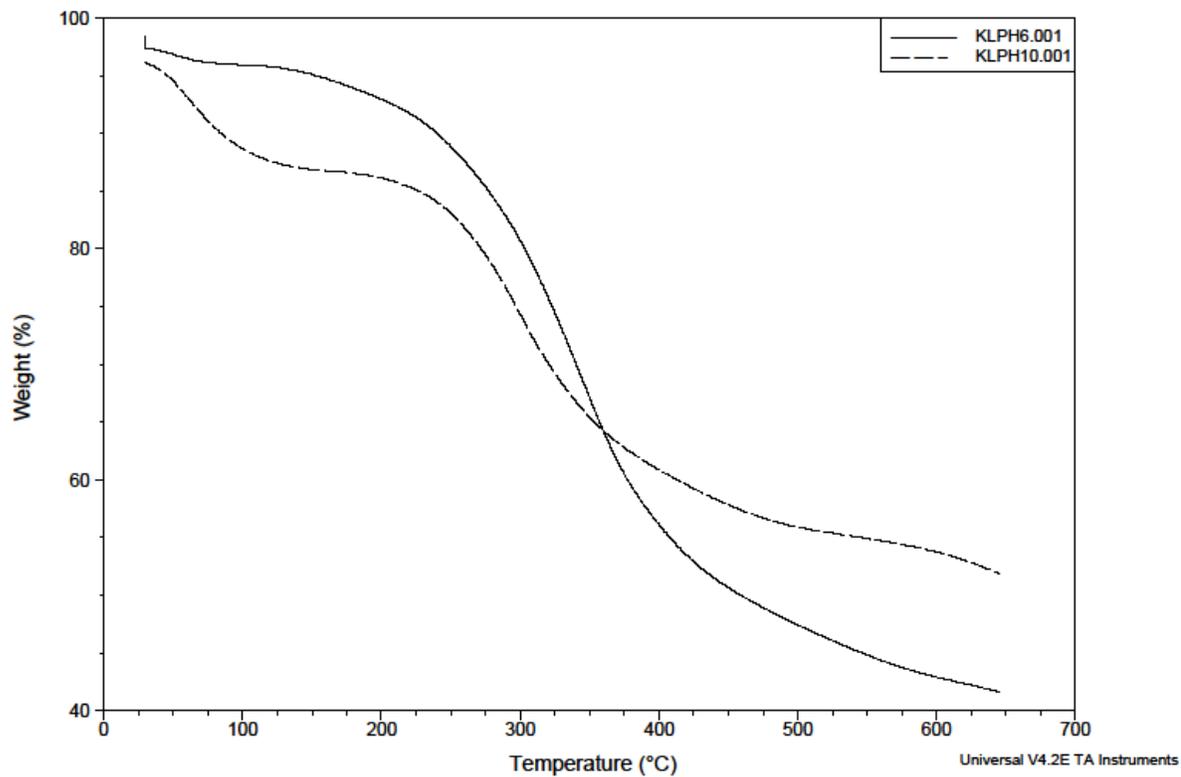


Figure 79 Courbes TGA de KL (—) et KLS (- - -)

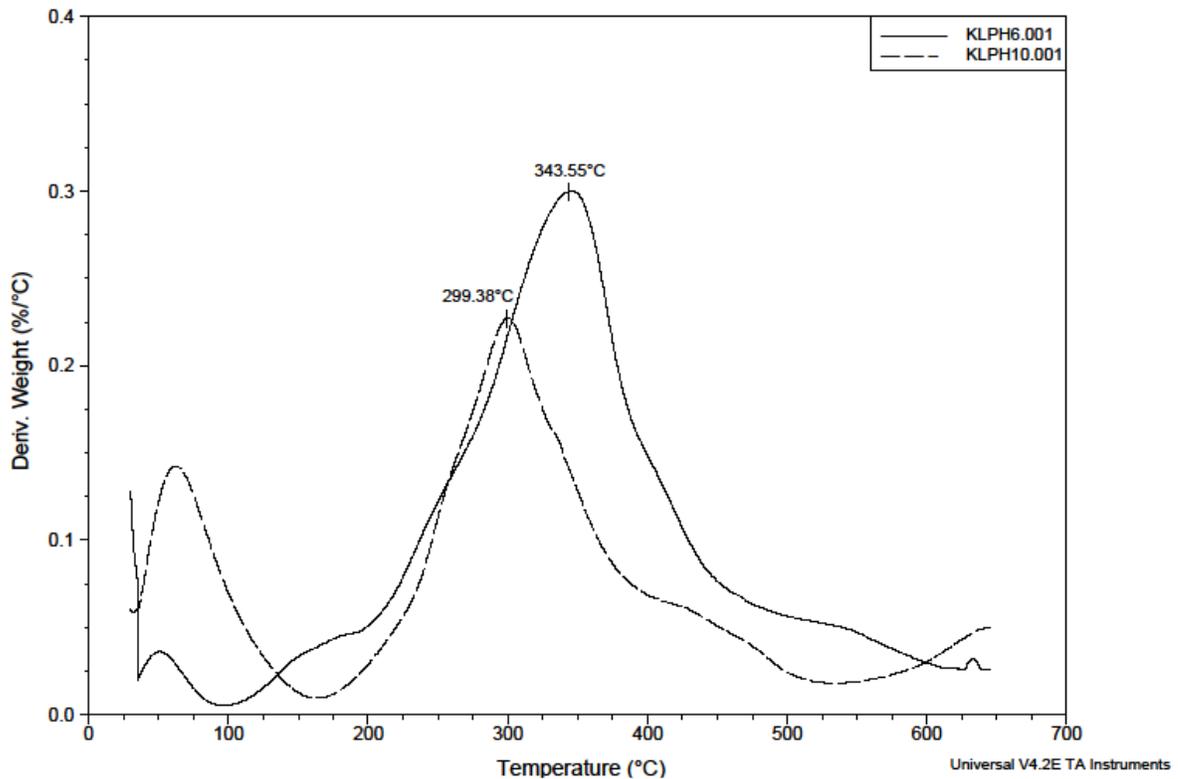


Figure 80 Courbes DTG de KL (—) et KLS (- - -)

Un autre paramètre important qui peut avoir l'influence sur les propriétés du matériau est la température de transition vitreuse (T_g). La T_g des lignines est souvent difficile à déterminer en raison de la grande hétérogénéité de leur structure et de leur masse molaire. Chaque échantillon a été soumis à deux cycles de passage, le premier cycle a servi pour l'élimination de l'eau restante dans l'échantillon (chauffage de 20 à 150 °C) et pour le deuxième cycle la température a été montée jusqu'à 250 °C, les résultats correspondent au deuxième passage (Figure 81). Les deux lignines montrent des valeurs de T_g assez proches.

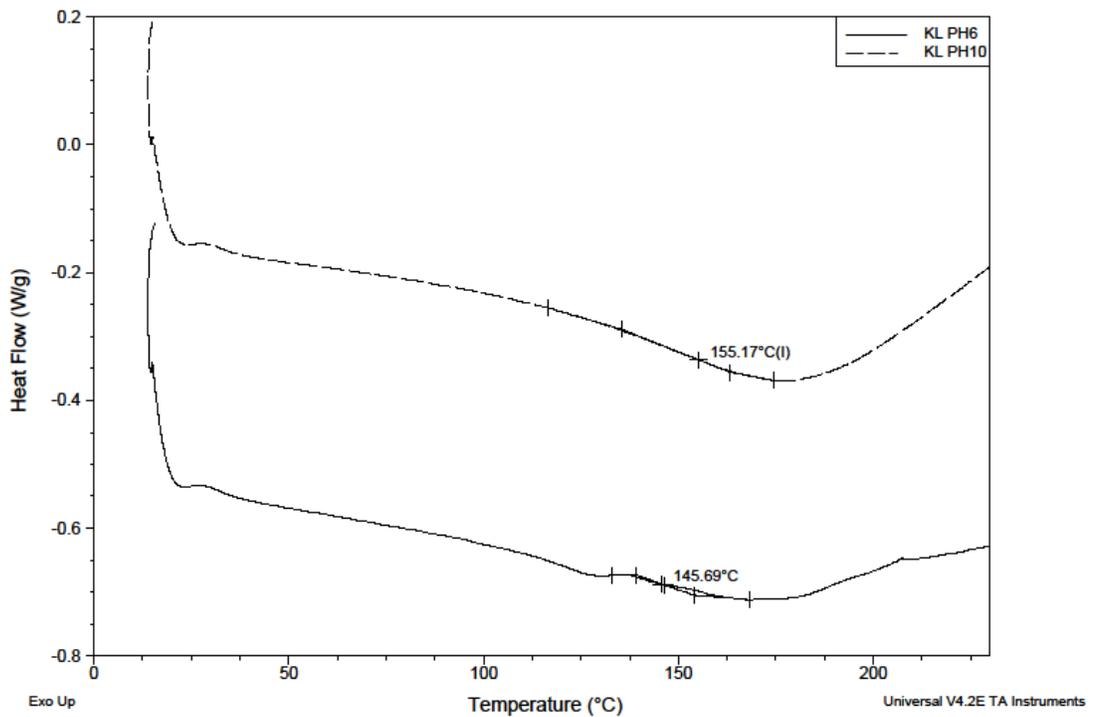


Figure 81 Thermogrammes DSC de KL (—) et KLS (- - -)

2. Plastification des lignines

Nous avons vu que la lignine est un polymère amorphe avec une structure complexe. Ceci explique son comportement à la fusion assez compliqué. Les résultats de l'extrusion de 3 lignines avec des conditions différentes sont répertoriés dans le Tableau 18. La vitesse de rotation des vis a été fixée à 60 min^{-1} avec un débit massique moyen de 0.05 kg/h .

Tableau 18 Résultats des différentes extrusions des lignines

Echantillon	Plastifiants	Conditions d'extrusions	Résultats*
KL	sans plastifiant	140 °C	-
	sans plastifiant	180 °C	-
	20% de DMSO	140 °C	+
KLS	sans plastifiant	140 °C	-
	sans plastifiant	180 °C	-
	20% de DMSO	140 °C	-
	20% de DMSO + 20% d'eau	140 °C	+
	20% d'éthylène glycol	140 °C	+
	20% de glycérol	140 °C	+
OL	sans plastifiant	140 °C	-
	sans plastifiant	180 °C	-
	20% de DMSO	140 °C	-
	20% de DMSO + 20% d'eau	140 °C	-
	25% de DMSO	155 °C	-

* (+) le mélange s'extrude correctement; (-) pas de fusion du mélange

Dans un premier temps, nous avons essayé d'extruder 3 lignines étudiées sans plastifiant en utilisant une extrudeuse mini bi-vis. Pour cela nous avons choisi une gamme de températures variables. Nous constatons que l'extrusion n'est pas possible pour ces trois lignines sans plastifiant en raison du blocage de l'extrudeuse pour les deux températures différentes. Nous avons vu que la plastification change d'une manière significative la T_g des lignines [141]. Pour notre étude le DMSO a été choisi comme un solvant principal car c'est un bon solvant pour la lignine avec une température d'ébullition assez élevée (191°C). En plus, il n'a pas encore été étudié pour les applications de plastification des lignines à notre connaissance. Les échantillons ont été plastifiés avec 20% (w/w) de DMSO par rapport à la masse sèche de la lignine native. Les résultats montrent que la KL est la seule des 3

lignines qui s'extrude sans problèmes en donnant un jonc mou et flexible quand il est encore chaud et qui devient dur, brillant et cassant après le refroidissement (Figure 82).

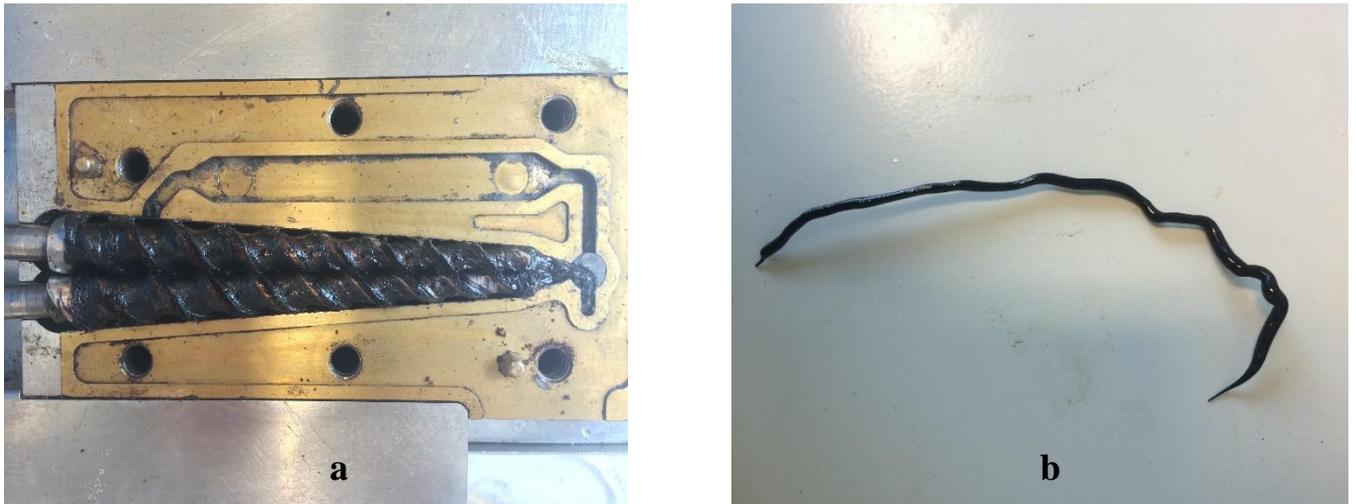


Figure 82 Extrusion de KL avec 20% DMSO, foureau (a) et jonc extrudé de KL (b)

Par contre, l'extrudeuse se bloque dans le cas d'extrusion de KLS et OL plastifiés avec 20% de DMSO. En revanche, l'addition de 20% d'eau dans la formulation rend la KLS extrudable, en même temps pas de fusion dans le cas de l'OL n'est observée. Cette lignine n'a pas pu être extrudée. Une augmentation du taux en DMSO pour l'OL ne change pas ce phénomène. La lignine organosolve reste non extrudable avec les différentes conditions d'extrusion.

La Figure 83 montre l'extrusion de deux lignines en utilisant les mêmes conditions. En effet, dans le cas d'extrusion d'OL, la lignine forme une structure solide autour des vis, cette structure peut être facilement retirée des vis (pas d'effet collant). La KLS montre un comportement différent de celui de l'OL. La KLS plastifiée avec DMSO + H₂O est très collante avec un bon comportement à la fusion. Deux autres plastifiants ont été utilisés pour la KLS. Pour cela nous avons choisi deux polyols: l'éthylène glycol et glycérol. L'éthylène glycol est considéré comme un des meilleurs plastifiants de la lignine kraft [141]. Dans notre cas, l'extrusion est faisable avec ces deux plastifiants.

L'aspect du jonc à la sortie est identique à celui qu'on obtient après l'extrusion de la KLS 20% de DMSO + 20% d'eau.



Figure 83 Extrusion de deux lignines plastifiées avec 20% DMSO + 20% eau: OL (a) et KLS (b)

Les calculs d'EMS et les mesures de viscosité fondue sont résumés dans le Tableau 19. Nous avons également essayé les différentes concentrations en DMSO pour la KL. Dans le cas de l'échantillon où 15% de DMSO a été utilisé, l'extrusion est caractérisée par une EMS assez élevée, vu que le couple maximal pour la mini extrudeuse est de 5.5 N×m. L'addition des quantités supplémentaires du plastifiant diminue l'EMS et la viscosité fondue. Par contre, pour 25% de DMSO au lieu d'un jonc, la formation d'une masse de lignine volumineuse est obtenue (voir Figure S104 en annexe). Les valeurs de la viscosité fondue pour les mélanges préparés avec l'éthylène glycol et glycérol sont assez proches. Pour conclure, le DMSO est un bon plastifiant pour la KL, par contre l'eau doit être ajoutée pour extruder la KLS. Les polyols peuvent aussi être utilisés pour donner à la lignine un bon comportement à la fusion.

Tableau 19 Couple, EMS et viscosité fondue des lignines avec des différents plastifiants

Plastifiants	M (N×m)	EMS (kJ/kg)	Viscosité fondue (Pa.s)
KL 15 % DMSO	3.3	237	4.9×10^3
KL 20 % DMSO	2	144	1.2×10^3
KL 25 % DMSO	1.8	130	4×10^2
KLS 20% DMSO+H ₂ O	1.7	122	$8,96 \times 10^3$
KLS 20% Et Glycol	1.4	101	$2,5 \times 10^3$
KLS 20% Glycérol	1,5	108	$2,4 \times 10^3$

3. Estérification des lignines par extrusion réactive

Afin d'étudier l'effet de l'extrusion réactive sur la réaction d'estérification des lignines, nous avons choisi deux anhydrides cycliques (MA et SA) qui sont largement utilisés dans l'industrie de transformation des matières plastiques. Les rapports molaires de 0.1, 0.2 et 0.3 de MA et SA ont été utilisés. Tout d'abord, l'extrusion réactive de trois lignines natives (sans plastifiant) avec MA et SA a été réalisée, car Bridson et al. [127] ont précisé que l'extrusion réactive de KL avec l'anhydride succinique était possible sans aucun plastifiant mais juste en augmentant la température jusqu'à 175 °C. Le rapport molaire 0.2 de MA et SA a été utilisé pour cet essai. Par contre, aucune fusion n'a été observée dans ce cas indiquant que l'effet d'addition des anhydrides n'a pas amélioré le comportement à la fusion de l'amidon. Ensuite, nous avons estérifié les lignines préalablement plastifiées. Pour les certains essais avec la KL et KLS, le 2-méthylimidazole a été testé comme catalyseur.

Pour tous les essais les conditions opératoires ont été les suivantes:

- le rapport molaire (SA ou MA)/ lignine = 0.1, 0.2, 0.3,
- T = 140 °C,
- extrusion directe,
- n = 60 min⁻¹,
- vis co-rotative

Après la réaction les lignines ont été purifiées selon les méthodes décrites dans la partie expérimentale. Les analyses structurales des lignines estérifiées ont été effectuées par analyse élémentaire, FTIR, RMN HSQC, RMN ^{31}P et les propriétés thermiques ont été étudiées par ATG et DSC.

3.1 Etude de la KL estérifiée avec MA et SA

La KL plastifiée avec 20% DMSO a été estérifiée avec 0.1, 0.2, 0.3 MA et SA. Dans le cas de 0.1 MA et SA le catalyseur (2-méthylimidazole) a été utilisé. La KL s'extrude facilement avec les conditions réactionnelles choisies.

3.1.1 Analyse élémentaire de KL estérifiée

Les résultats d'analyse élémentaire de KL non modifiées et modifiées avec MA et SA sont répertoriés dans les Tableau 20 et Tableau 21, respectivement. Dans les deux cas l'analyse élémentaire a montré une diminution de la quantité de carbone dans les produits estérifiés par rapport aux lignines non modifiées. Par exemple, la teneur en carbone après extrusion de KL avec et sans anhydride maléique était de 62,01% (0.1 MA) et 63,42% (Native), respectivement. La même observation est constatée pour la KL modifiée avec SA. Cela était cohérent avec l'ajout de groupes succiniques et maléiques à la lignine, qui contiennent une plus faible proportion de carbone. Par contre, dans la réaction où le catalyseur a été ajouté l'augmentation de la teneur en carbone est observée. En plus, le pourcentage en azote est plus élevé pour la réaction avec le catalyseur, cela s'explique par l'effet que l'imidazole contient de l'azote dans sa structure (formule brute $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) après la réaction une partie de celui-ci est restée associée au produit fini.

Tableau 20 Analyses élémentaires pour KL native et modifiée avec MA

KL	% C	% H	% N	%S	%O	%protéine
Native	63.42±0.11	5.59±0.16	0.42±0.03	1.46±0.2	29.11	2.62
0.1MA	62.01±0.02	5.4±0.22	0.44±0.11	1.09±0.32	31.06	2.75
0.2MA	61.7±0.19	5.31±0.02	0.43±0.2	1.06±0.02	31.5	2.68
0.3MA	60.02±0.13	5.1±0.2	0.42±0.17	1.06±0.12	33.4	2.62
0.1MA+cat	65.3±0.1	5.6±0.04	1.13±0.1	1.12±0.16	26.85	7.06

Tableau 21 Analyses élémentaires pour KL native et modifiée avec SA

KL	% C	% H	% N	%S	%O	%protéine
Native	63.42±0.16	5.59±0.01	0.42±0.07	1.46±0.05	29.09	2.62
0.1SA	61.88±0.04	5.43±0.2	0.46±0.01	1.23±0.03	30.90	2.87
0.2SA	61.10±0.12	5.61±0.01	0.42±0.04	1.31±0.21	31.54	2.62
0.3SA	58,86±0,24	5,20±0.12	0,38±0,003	1,42±0.1	34,12	2.37
0.1SA+cat	60.31±0.26	5.51±0.07	0.93±0.18	1.38±0.01	31.85	5.81

3.1.2 Analyse FT-IR

Les résultats d'analyse par FT-IR de KL non modifiées et modifiées avec MA et SA sont résumés dans les Figure 84 et Figure 85, respectivement. Les spectres FT-IR (normalisés, bande à 1513 cm^{-1}) de tous les échantillons de lignine montre des bandes à 1588, 1513 et 1420 cm^{-1} correspondant à des vibrations du noyau aromatique des unités phénylpropanoïque. Une large bande d'absorption à 3418 cm^{-1} est attribuée aux groupes OH aromatiques et aliphatiques tandis que les bandes à 2935 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} sont attribuées à la vibration C-H des groupes CH_2 et CH_3 et les bandes à 815 cm^{-1} et 845 cm^{-1} correspondent à des vibrations de C-H aromatiques.

Dans les deux cas, une bande de groupements carbonyles est présente à 1722 cm^{-1} pour 0.1, 0.2 et 0.3 MA et SA, l'intensité de cette bande augmente avec la quantité d'anhydride ajoutée mais cette bande est absente pour les KL native et KL+O,1 MA(SA)+Cat.

Une faible bande à 1370-1375 cm^{-1} correspond aux OH phénoliques, une vibration à 1217 et a 1265 cm^{-1} peut être attribuée à la liaison éther aliphatique et groupements OH phénol et C=O de groupe carboxyle. Nous observons que la KL native a la plus grande intensité dans la région 1370 et 3406 cm^{-1} et cette intensité diminue avec l'addition d'anhydride. En même temps il est visible que la large bande à 3418 cm^{-1} correspondant aux OH aliphatiques et aromatiques diminue avec l'augmentation du taux de greffage (Figure 84). L'ensemble de ces résultats confirme la substitution des groupements OH des lignines et leur transformation en esters.

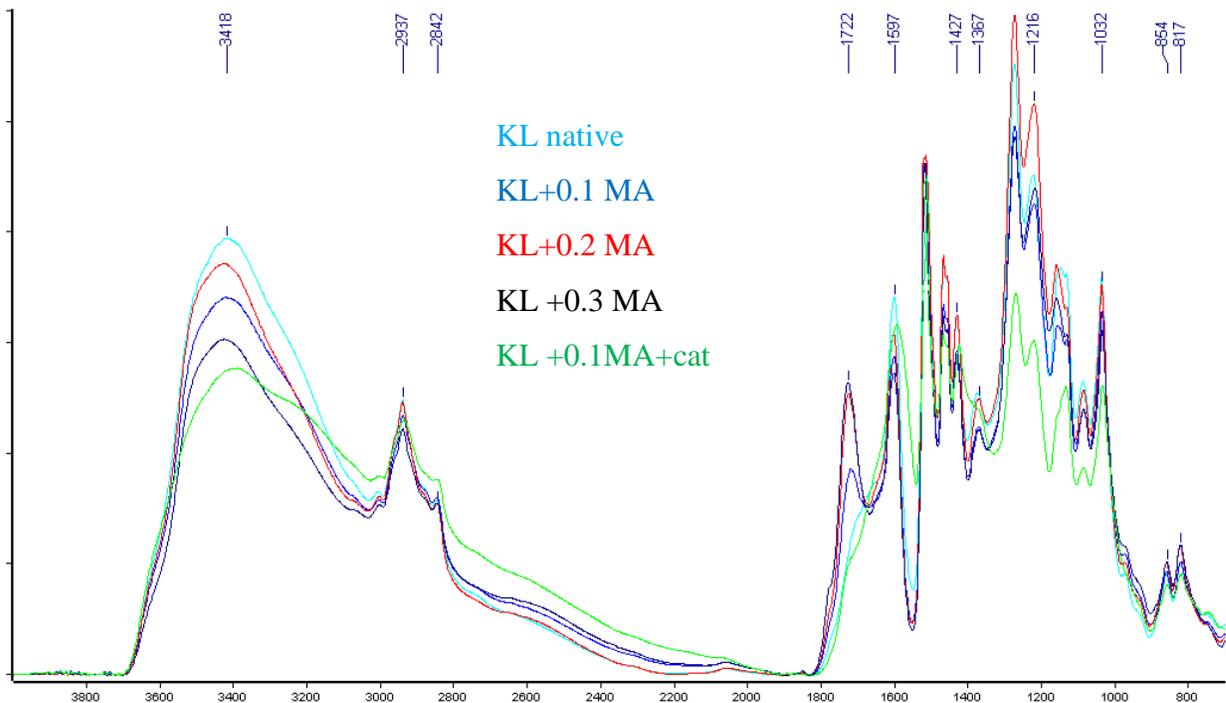


Figure 84 Spectre infrarouge de KL native et modifiée avec MA

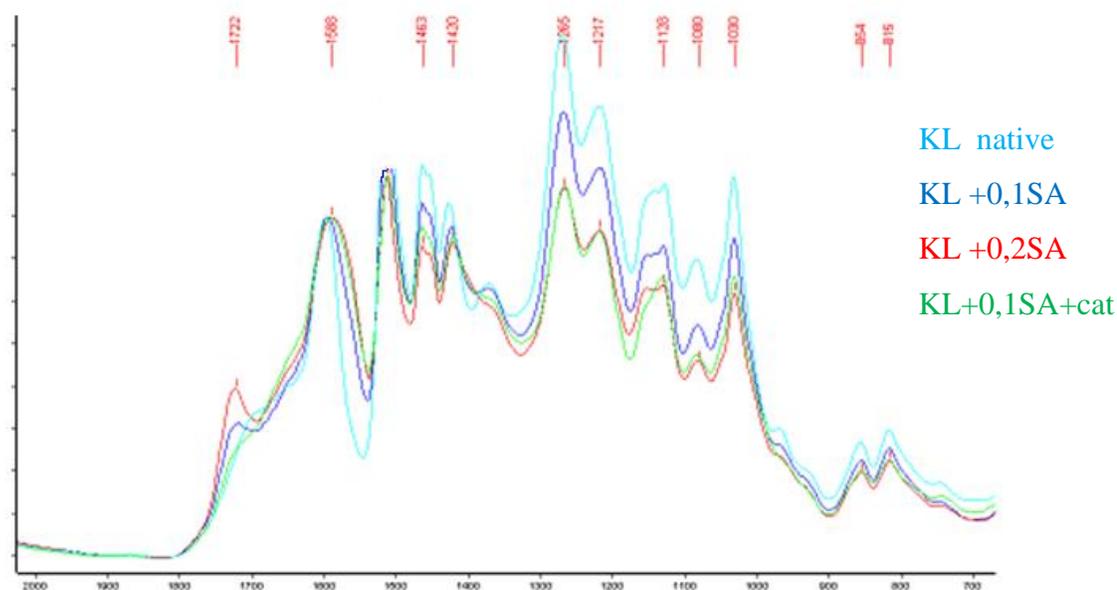


Figure 85 Spectre infrarouge de KL native et modifiée avec SA dans la région 700-2000 cm^{-1}

3.1.3 Analyse de KL modifiée par RMN HSQC et RMN ^{31}P

Nous avons mentionné que la structure disperse et complexe de la lignine rend les analyses par RMN 1H et ^{13}C très difficiles. Par contre, les spectres 2D RMN rendent les spectres plus exploitables. Pour cela, des analyses HSQC des lignines (dans le DMSO- d_6) ont été réalisées. Le signal de DMSO sort à 2,5 ppm pour le 1H et 39,5 ppm pour le ^{13}C . Les spectres HSQC permettent de corréler les signaux du proton 1H et celui du carbone qui le porte ^{13}C (J^1). Tout d'abord les spectres HSQC du MA et SA ont été enregistrés (voir Figure S105 et S106 en annexe, respectivement). Le signal de 1H de l'anhydride maléique se trouve à 7,47 ppm et de l'acide maléique à 6,27 ppm et celui de l'anhydride succinique à 2,9 ppm et de l'acide succinique à 2,41 ppm. La Figure 86 et Figure 87 montrent deux spectres superposés celui de la KL native et celui de la KL + 0,2 MA.

Les signaux bleu/vert: CH ou CH_3/CH_2 de la KL native

Les signaux rouge/rose: CH ou CH_3/CH_2 de la KL + 0.2 MA

Comme on peut voir dans la partie agrandie de ce spectre, deux nouvelles tâches sont apparues à (1) 6,37 ppm (^1H) et 128,7 ppm et (2) 6,39 (^1H) et 131,3. Ces signaux sont attribués aux groupements CH de l'anhydride greffé. Ces tâches sont absentes pour la KL native. En plus, elles ne correspondent pas aux signaux de MA ni de l'acide maléique qui peut se former pendant le lavage des échantillons avec de l'eau. L'effet de l'apparition de deux tâches et pas une seule est lié à l'environnement différent de ces deux groupements CH, d'un côté il est lié à l'ester et de l'autre à l'acide carboxylique. Cette tendance est observée pour tous les échantillons (0,1 ; 0,2 et 0,3 MA) sauf pour l'échantillon où le catalyseur a été utilisé. Cela confirme que la réaction d'estérification a eu lieu. Dans ce cas la réaction est une mono-estérification. Ce résultat est en bon accord avec celui de l'analyse élémentaire et FT-IR.

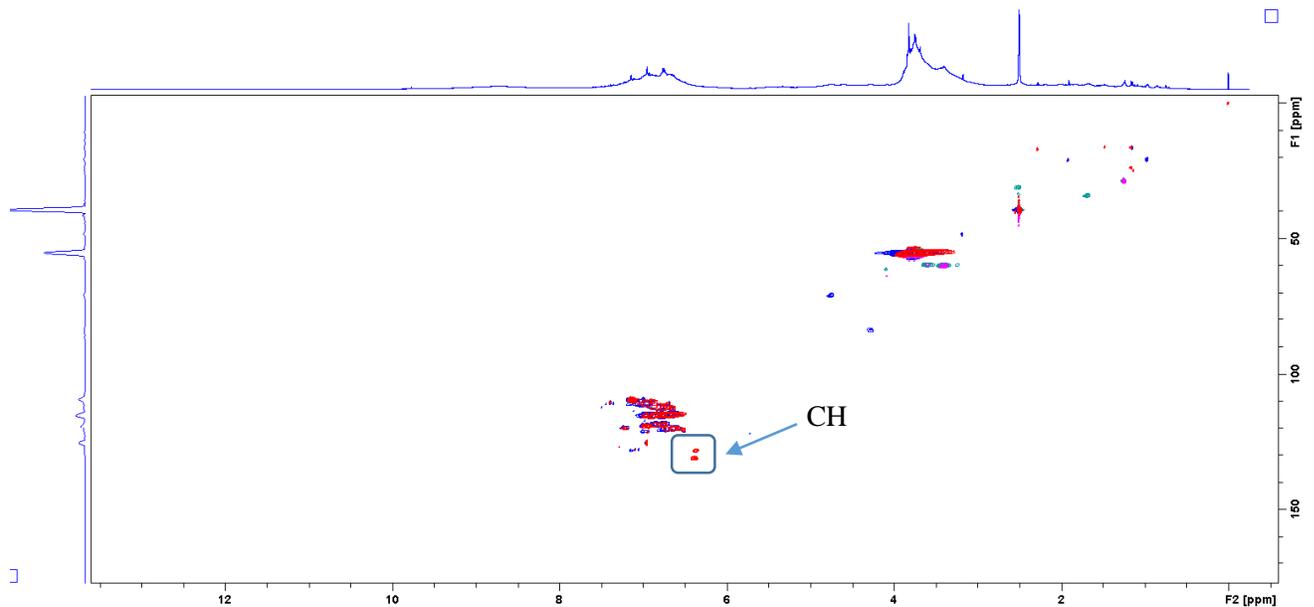


Figure 86 Spectre HSQC dans le DMSO de la KL et KL + 0,2MA

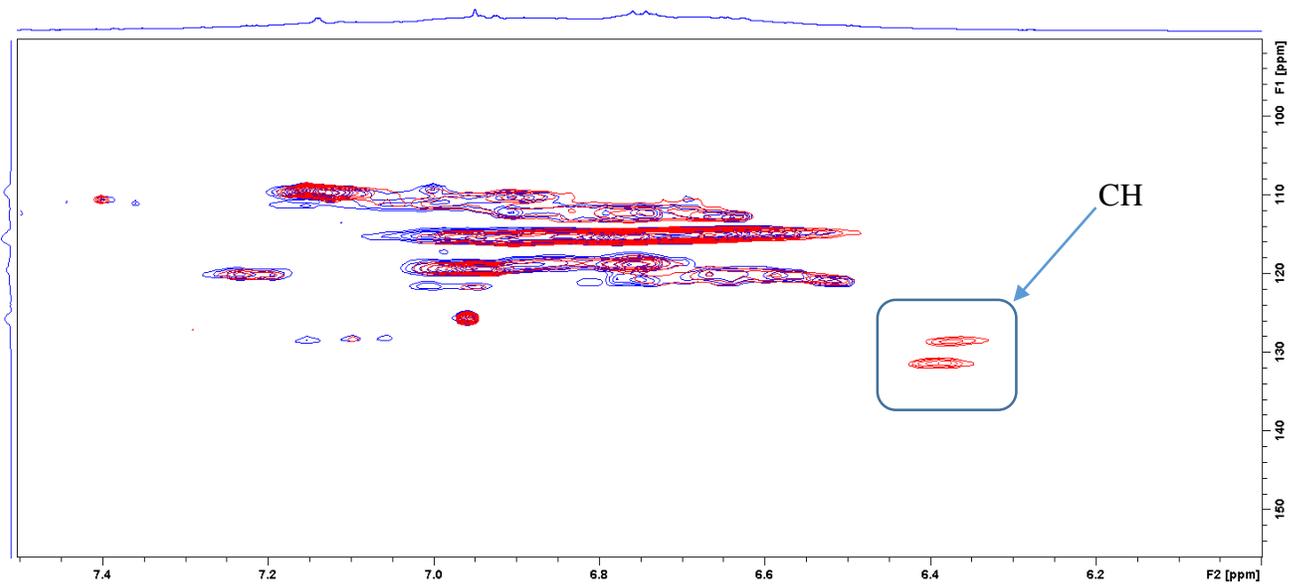


Figure 87 Spectre HSQC dans le DMSO de la KL et KL + 0,2MA, partie aromatique

En ce qui concerne la KL modifiée avec SA, l'incorporation de l'anhydride dans la structure de la lignine doit donner deux signaux CH_2 en RMN.

La Figure 88 et Figure 89 montrent deux spectres superposés celui de KL native et KL + 0,2 SA. Pour ces spectres:

Les signaux bleu/vert: CH ou CH_3/CH_2 de la KL native

Les signaux rouge/rose: CH ou CH_3/CH_2 de la KL + 0,2 SA

Nous constatons l'apparition de deux signaux (roses) correspondant aux groupements CH_2 . Comme dans le cas de MA, l'apparition de deux tâches et pas une seule est lié à l'environnement différent de ces deux groupements CH_2 , d'un côté il est lié à l'ester et de l'autre à l'acide carboxylique. Ces deux signaux ne sont pas observés pour l'échantillon avec le catalyseur.

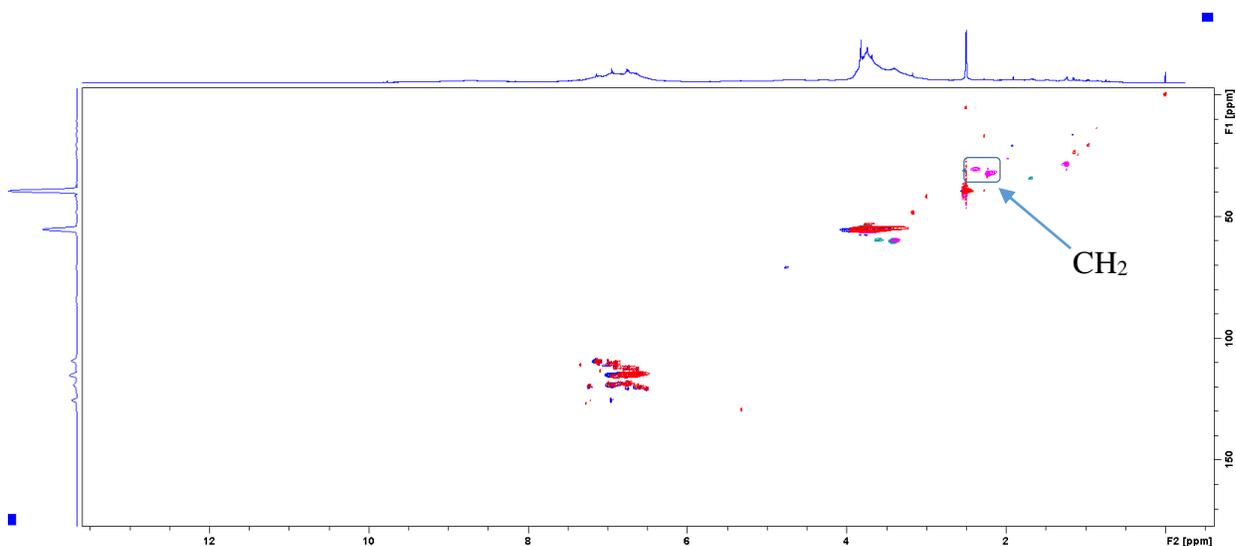


Figure 88 Spectre HSQC dans le DMSO de la KL et KL + 0.2SA

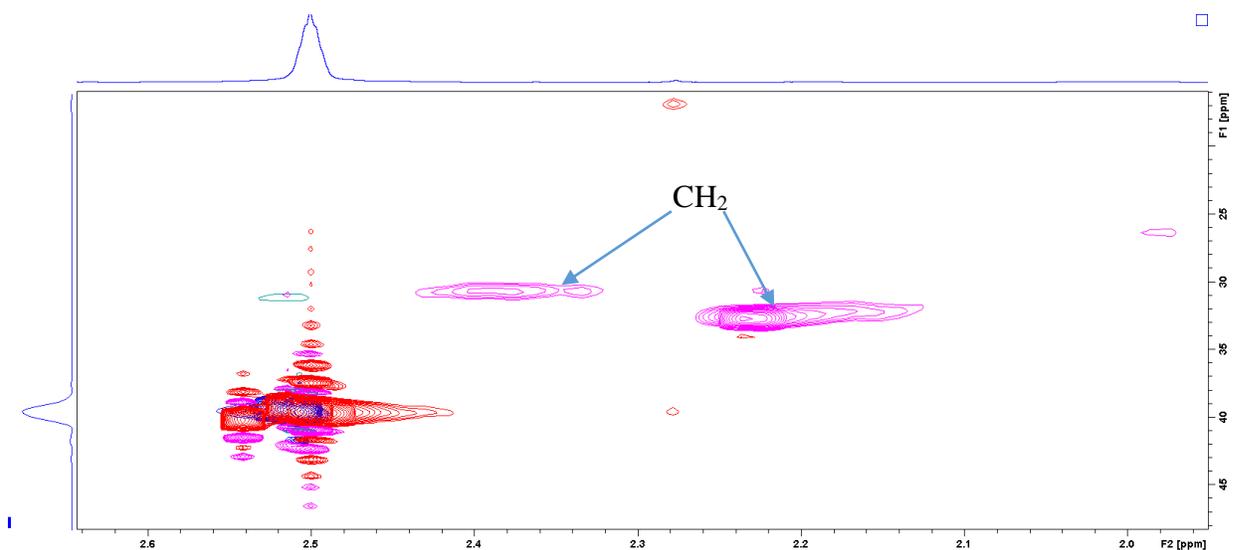


Figure 89 Spectre HSQC dans le DMSO de la KL et KL + 0.2SA, partie aliphatique

La Figure 90 montre la nature des groupes hydroxyles et des acides carboxyliques déterminés par RMN ^{31}P dans la KL non modifiée (a) et estérifiée avec 0.3 MA (b). Il est visible qu'après la réaction les OH_{alph} et OH_{arom} de la lignine diminuent. En revanche, le pic correspondant aux acides carboxyliques augmente. Cette observation est valable pour tous les échantillons sauf la KL + 0.1MA + cat.

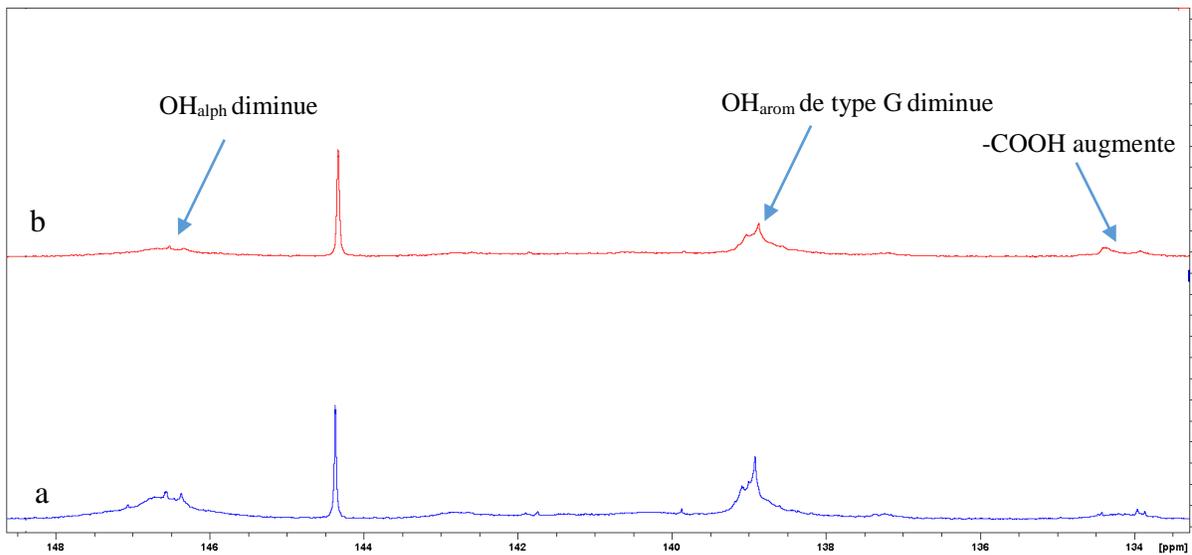


Figure 90 Analyse RMN ^{31}P de la KL native et modifiée avec 0.3 MA

La même tendance est valable pour la KL estérifiée avec SA (Figure 91). La décroissance des OH de la lignine native avec l'augmentation des signaux des acides carboxyliques est observée. Cette observation est valable pour tous les échantillons sauf la KL + 0.1SA + cat. Pour la KL + 0.3 SA l'étude n'a pas pu être faite à cause du manque de réactif 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane dans notre laboratoire au moment de cette analyse.

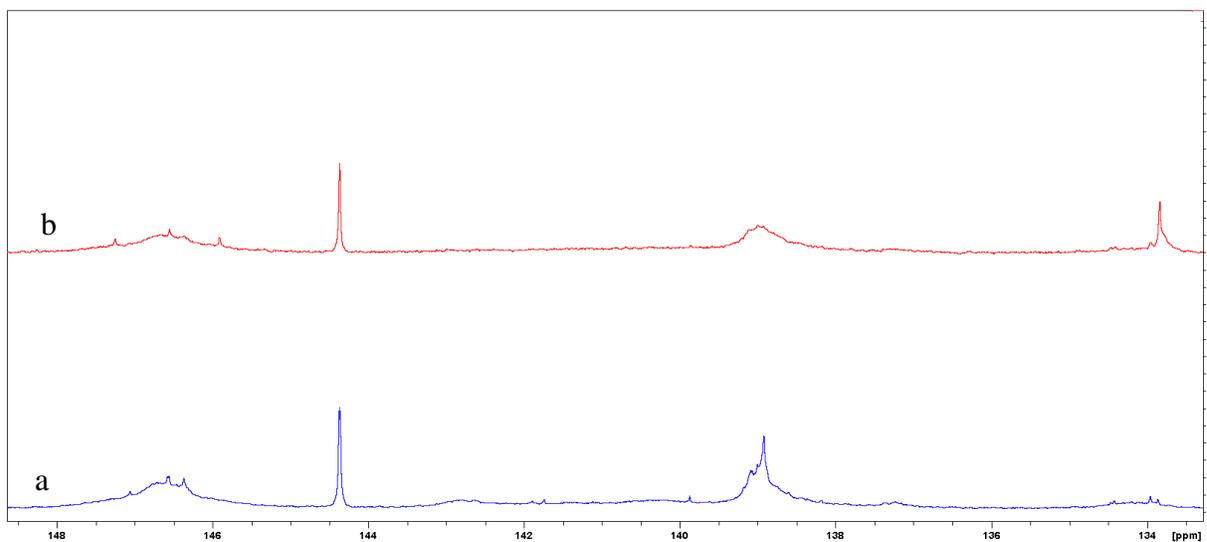


Figure 91 Analyse RMN ^{31}P de la KL native et modifiée avec 0.2 SA

Les proportions des différents groupements hydroxyle et acide carboxylique en mmol/g sont résumées dans le Tableau 22. La quantité des hydroxyles diminue au cours de la réaction. Après l'estérification, la teneur en hydroxyles a diminué de 34% (KL + 0.3 MA). Cela nous indique que l'estérification a eu lieu. La teneur en acide carboxylique est augmentée après l'estérification. Les hydroxyles aliphatiques et aromatiques montrent une réactivité différente. Une diminution de 48% a été observée pour la teneur en hydroxyle aliphatique alors que seulement 23% des hydroxyles phénoliques ont réagi. Par conséquent, l'estérification était plus efficace sur les hydroxyles aliphatiques que sur les groupes hydroxyles phénoliques. Cette tendance a été observée par Ahvazi et al. [163] pendant l'estérification de la lignine kraft avec MA. Par contre, Bridson et al. [127] ont décrit la diminution possible en quantité des hydroxyles aliphatiques et des acides carboxyliques après l'extrusion de la lignine kraft sans plastifiant. D'après eux la diminution des niveaux d'hydroxyles est probablement due à des réactions de déshydratation conduisant à la réticulation. Ces résultats mettent en évidence les réactions de condensation lors de l'utilisation de l'extrusion réactive comme moyen de modifier la lignine. Dans le cas où l'anhydride succinique a été utilisée, nous observons le même résultat que pour le MA. Le pourcentage des hydroxyles diminue après l'estérification, avec l'augmentation de quantité d'acide carboxylique. Dans ce cas, les OH aliphatiques restent plus réactifs que les OH aromatiques.

Tableau 22 Proportion en mmol/g de lignine, des différents groupements hydroxyle et acides carboxyliques de la KL native et estérifiée

KL	COOH	G -OH	S -OH	H -OH	Total phénolique -OH	Total aliphatique -OH	Total hydroxyle
Native	0.22	1.43	0.23	0.15	1.81	1.54	3.35
0.1 MA	0.28	1.31	0.18	0.12	1.61	1.3	2.91
0.2 MA	0.34	1.25	0.14	0.1	1.49	1.15	2.64
0.3 MA	0.56	1.2	0.12	0.08	1.40	0.8	2.2
0.1 SA	0.27	1.32	0.2	0.1	1.62	1.25	2.87
0.2 SA	0.42	1.29	0.12	0.08	1.49	1.2	2.69

3.1.4 Analyses TGA et DSC de KL modifiée

Les Figure 92 et Figure 93 montrent les résultats de TGA et DTG sous azote pour les lignines Kraft non modifiées et estérifiées avec MA et SA, respectivement.

Dans les deux cas l'analyse thermogravimétrique a montré une perte de poids d'environ 5-7 % pour tous les échantillons à des températures jusqu'à 100 °C qui peut être attribuée à la perte d'eau. Lors d'un chauffage supplémentaire, le début de la dégradation s'est produit entre 135 °C et 200 °C. Typiquement, le taux de dégradation atteint un maximum entre 300 et 400 °C. Lors de cette étape (jusqu'à 600 °C) la pyrolyse de la lignine a lieu, elle se traduit par la rupture des liaisons C-C et C-O des chaînes latérales, des liaisons condensées et la rupture des liaisons éther [164]. A partir de 600 °C la formation de résidu amorphe de carbone est observée [165]. KL extrudé avec 0.1 MA montre une dégradation plus lente que celle des autres échantillons.

Le profil de dégradation de KL a changé lors de la maléation, le début de la dégradation s'est produit à une température plus basse. Cette décomposition initiale de la lignine estérifiée s'explique par le fait que la liaison ester est thermiquement plus instable que la liaison carbone-carbone. Les résultats de DTG ont montré pour la lignine estérifiée un premier pic de dégradation à 185 °C et un second à 350 °C, par contre pour la lignine kraft native ce premier pic est trop petit. La rupture des groupes ester est décrit précédemment par Jakab et al. [166].

Les échantillons de la lignine modifiés avec l'anhydride succinique tous montrent une dégradation plus lente par rapport à la lignine native.

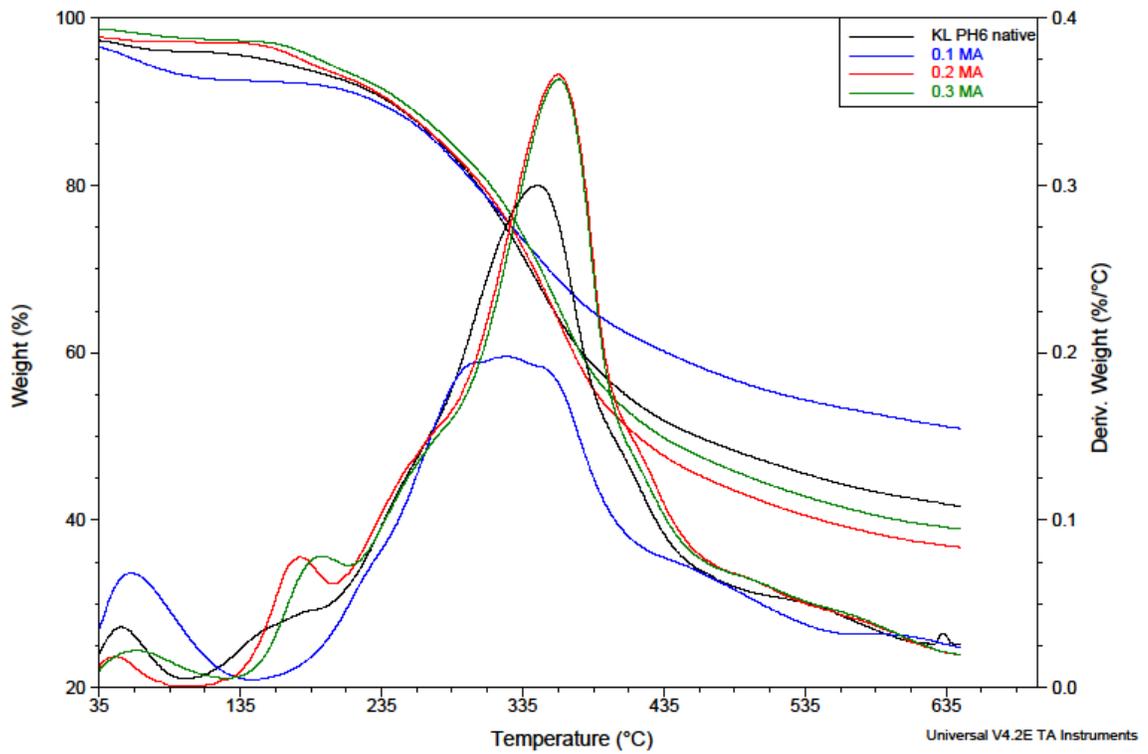


Figure 92 Courbes TGA et DTG sous azote de KL non modifiée et estérifiée avec MA

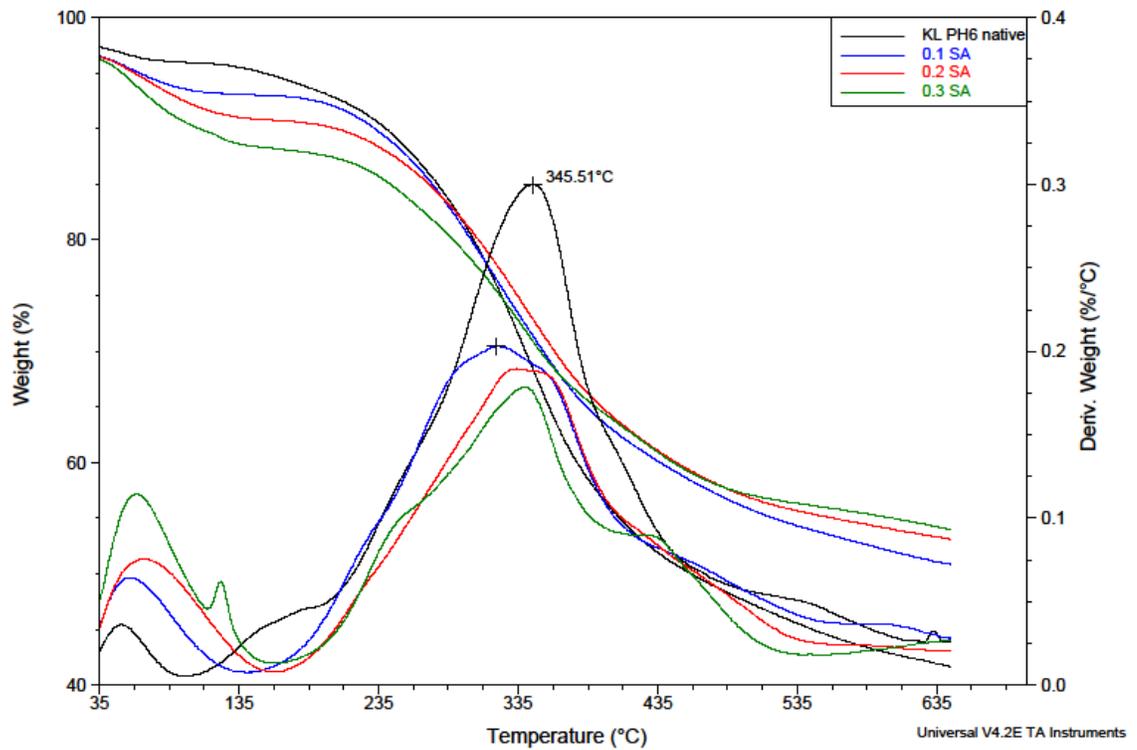


Figure 93 Courbes TGA et DTG sous azote de KL non modifiée et estérifiée avec SA

La température de transition vitreuse est très difficile à détecter pour les lignines à cause de la structure hétérogène et la grande poly-dispersité. Les Figure 94 et Figure 95 montrent le résultat obtenu après analyse DSC de la KL native et modifiée avec MA et SA. Malheureusement, nous n'avons pas pu déterminer la T_g des lignines modifiées. D'autres techniques comme l'analyse thermomécanique (TMA), les mesure de dépendance de la température de diffusion de rayons X à grand angle (WAXS) doivent être utilisées [116].

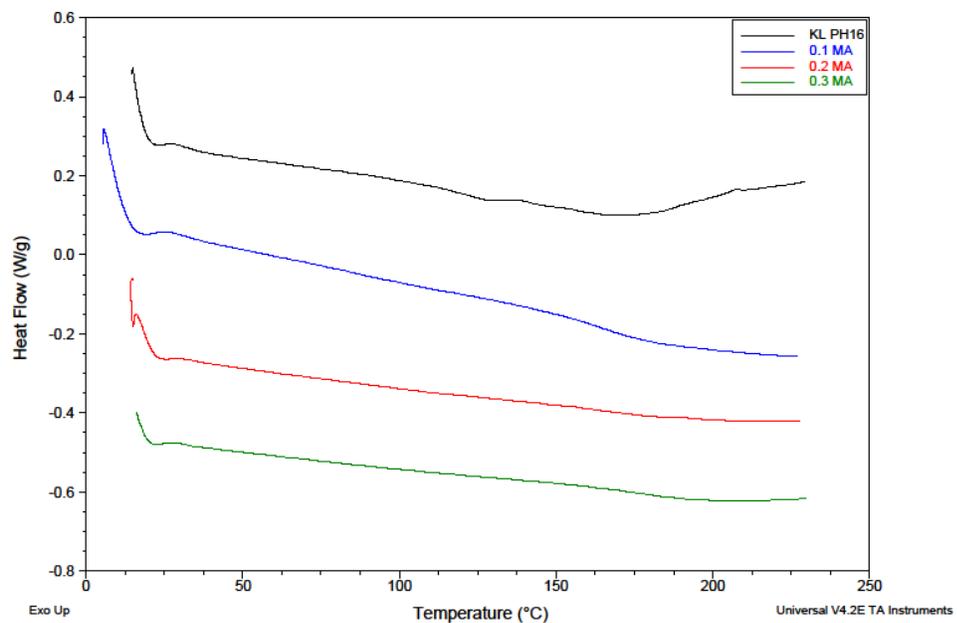


Figure 94 Thermogrammes DSC de KL native et modifiée avec MA

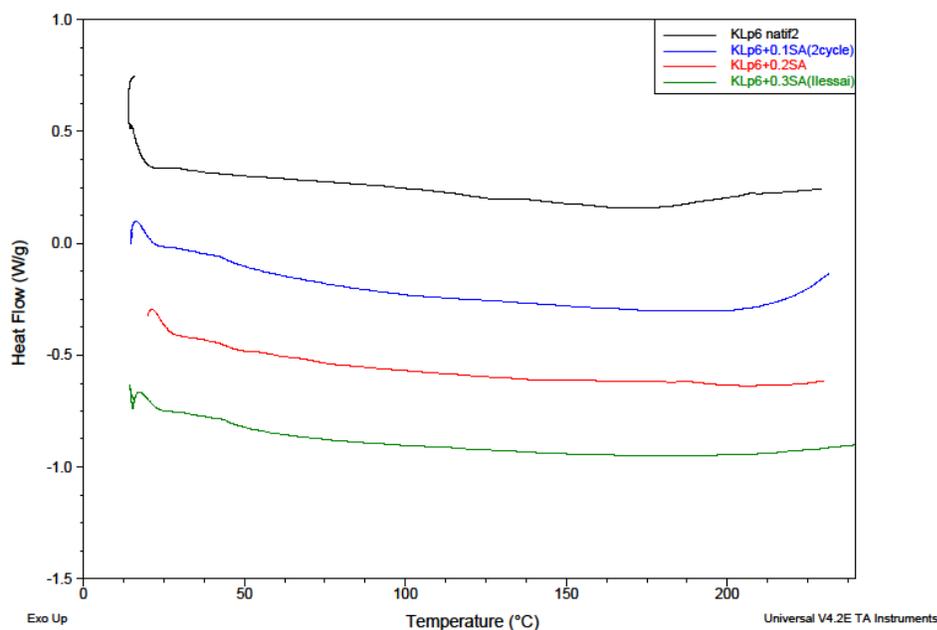


Figure 95 Thermogrammes DSC de KL native et modifiée avec SA

3.2 Estérification de la KLS

La KL a montré de bons résultats sur l'estérification avec deux anhydrides cycliques. Dans le cas de KLS, nous avons essayé d'effectuer l'estérification en utilisant 3 différents plastifiants tels que l'éthylène glycol, le glycérol et le mélange DMSO-eau avec le rapport molaire 0.1 de SA. Toutes les conditions opératoires sont restées les mêmes que dans le cas d'estérification de KL:

- T = 140 °C,
- extrusion directe,
- n = 60 min⁻¹,
- vis co-rotative

Les produits ont été purifiés par dialyse comme c'est décrit dans la partie expérimentale. Les analyses structurales des lignines estérifiées ont été effectuées par analyse élémentaire, FTIR, RMN HSQC, RMN ³¹P et les propriétés thermiques ont été étudiées par ATG et DSC.

3.2.1 Analyse élémentaire de KLS modifiée

Les résultats d'analyse élémentaire sont répertoriés dans le Tableau 23. La première observation est l'absence de changement du taux de carbone pour les échantillons estérifiés sauf une petite augmentation dans le cas de DMSO-Eau. Le pourcentage de soufre diminue à cause du lavage du produit après la réaction. Le taux de protéines, calculé à $6.25 \times \% N$ est compris entre 1 et 1.13%.

Tableau 23 Analyses élémentaires de la teneur en protéine de KLpH10 et avec différents plastifiants

KLS	%C	%H	%N	%S	%O	Protéine
Native	52.47±0.1	4.87±0.01	0.18±0.02	4.57 ± 0.02	38.09	1.12
Et glycol + 0.1SA	52.58±0.01	5.28±0.23	0.18±0.03	3.08±0.02	38.94	1.127
Glycérol + 0.1SA	51.83±0.04	4.98±0.11	0.16±0.02	2.81±0.01	40.28	1.004
DMSO-Eau+0.1SA	53.86±0.33	4.94±0.06	0.18±0.07	3.08±0.08	38.00	1.125

3.2.2 Analyse de KLS modifiée par FT-IR

Les spectres FT-IR normalisés de la KLS native et modifiée sont présentés sur la Figure 96. Nous n'observons pas de changements significatifs pour les échantillons estérifiés. Par contre, une bande d'absorption de faible intensité des groupes carboxyle des esters formés est observée à 1716 cm^{-1} seulement pour KLS DMSO-Eau + 0.1 SA. La première conclusion, aucune réaction n'est observée dans les cas où l'éthylène glycol et le glycérol ont été utilisés comme plastifiants.

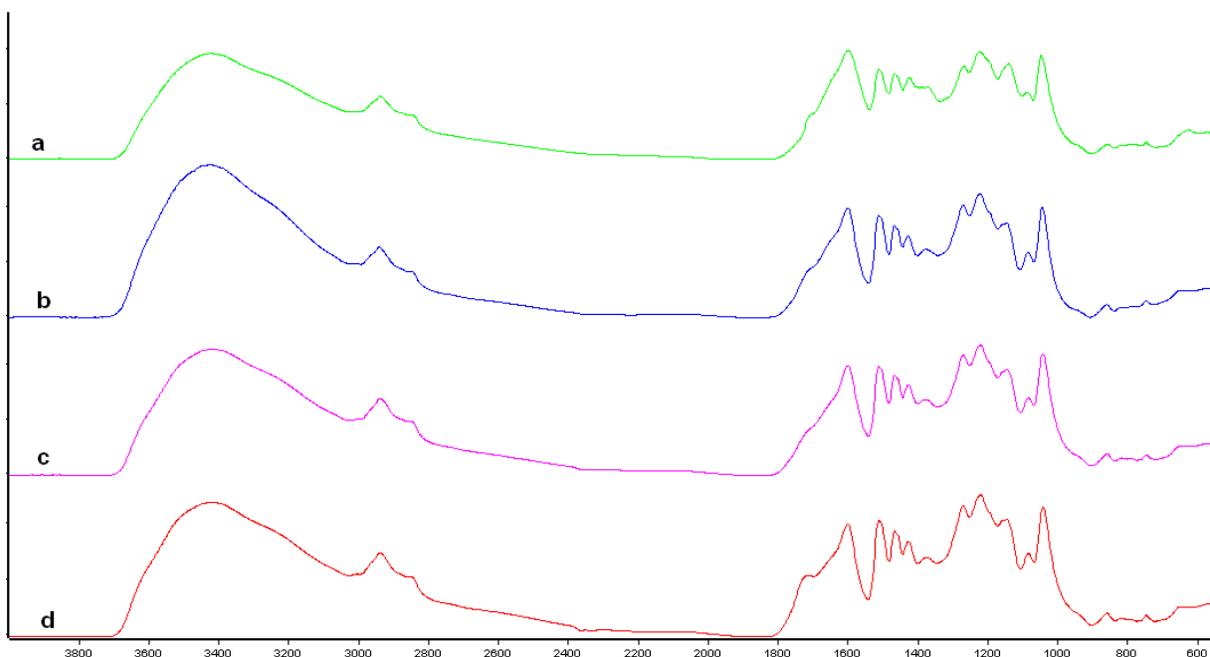


Figure 96 Spectre FTIR de KLS native et modifiée: a) KLS native, b) KLS Et-Glycol+0.1 SA, c) KLS glycérol+0.1 SA ; d) KLS DMSO-Eau+0.1 SA

3.2.3 Analyse de KLS modifiée par RMN HSQC et RMN ³¹P

Les résultats de FT-IR nous ont montré que la réaction a probablement eu lieu que dans le cas de KLS DMSO-Eau+0.1 SA. Pour vérifier cela, nous avons analysé les échantillons par RMN.

Les Figure 97 et Figure 98 montrent deux spectres superposés celui de KLS native et KLS DMSO-Eau + 0.1 SA.

Les signaux bleu/vert: CH ou CH₃ /CH₂ de la KLS native

Les signaux rouge/rose: CH ou CH₃ /CH₂ de la KLS DMSO-Eau + 0.1 SA

Nous constatons l'apparition d'un nouveau signal de méthylène (CH₂) à 2.42 ppm. Par contre, ce signal est très proche de celui de l'acide succinique (2.41 ppm). Nous n'avons pas retrouvé d'autres nouveaux signaux. Cela voudrait dire, que la réaction entre KLS et l'anhydride succinique n'a pas fonctionné dans ce cas. L'effet d'addition d'eau avait démarré la réaction parasite d'hydrolyse de l'anhydride succinique et nous avons obtenu comme résultat la formation de l'acide succinique.

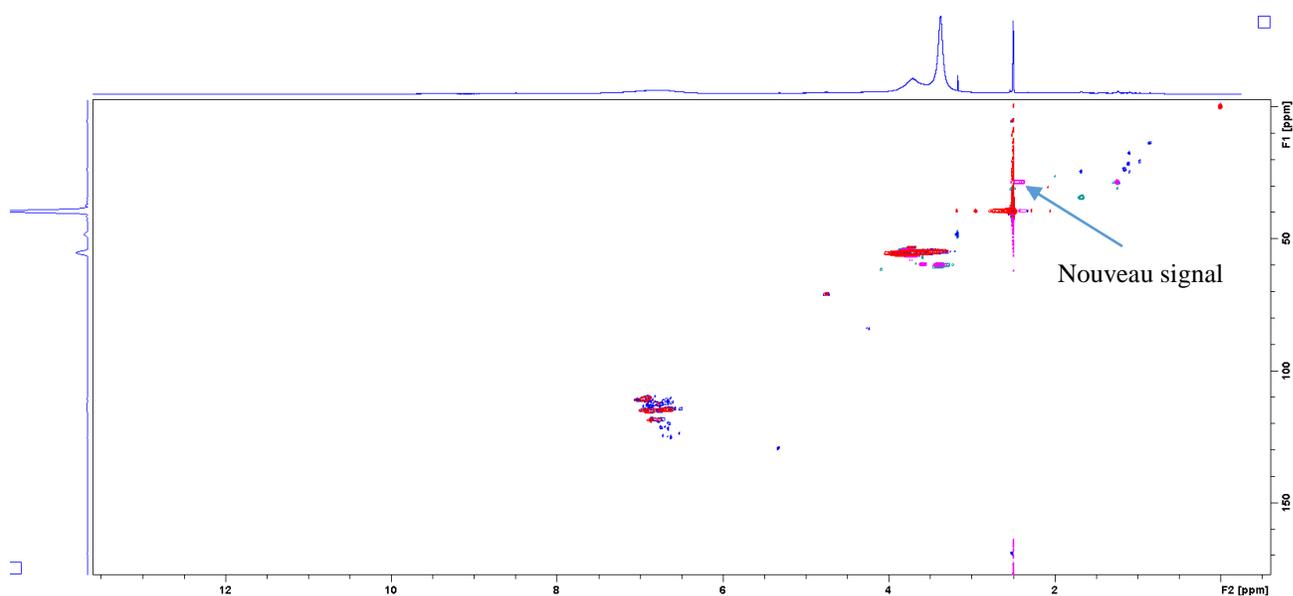


Figure 97 Spectre HSQC dans le DMSO de la KLS et KLS DMSO-Eau + 0.1 SA

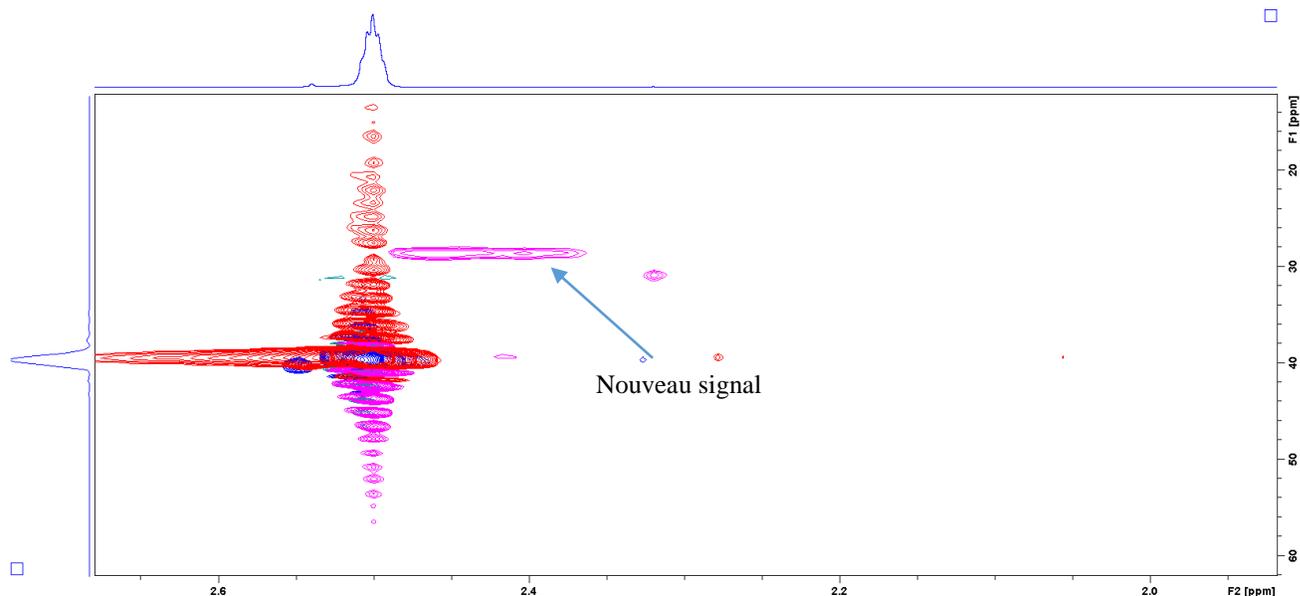


Figure 98 Spectre HSQC agrandi dans le DMSO de la KLS et KLS DMSO-Eau + 0.1 SA

Nous présentons également le spectre agrandi HSQC de la KLS glycérol + 0.1 SA (Figure 99). En effet, nous observons deux nouveaux signaux à 2.38 et 2.43 ppm liés à un seul carbone à 28.97 ppm. Cela peut correspondre seulement à un seul signal de l'acide succinique qui est resté dans l'échantillon après le lavage. Nous constatons qu'il n'y pas de réaction dans ce cas.

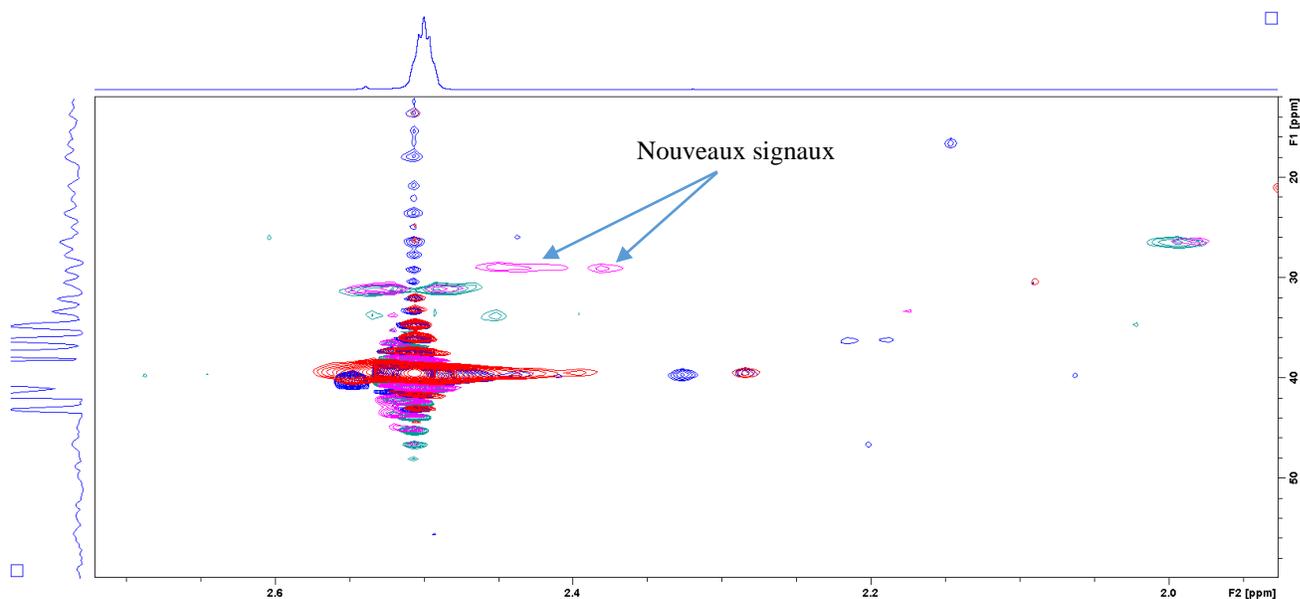


Figure 99 Spectre HSQC agrandi dans le DMSO de la KLS et KLS glycérol + 0.1 SA

La Figure 100 montre la nature des groupes hydroxyles et les acides carboxyliques déterminés par RMN ^{31}P dans la KLS non modifiée (a) et estérifiée avec 0.1 SA avec le DMSO-Eau comme plastifiant (b). Aucun changement des groupements hydroxyle aliphatiques n'est observé (1.8 mmol/g dans le cas de lignine native est 1.74 mmol/g pour la lignine modifiée). Par contre, les hydroxyles aromatiques sont presque absents sur le spectre de la lignine modifiée ainsi que les acides carboxyliques. Ceci est expliqué soit par la faible solubilité de la lignine après la réaction (une seule analyse RMN a pu être réalisée) soit par l'influence des paramètres d'extrusion réactive sur la structure de la lignine qui n'a pas été étudiée dans le cadre de ce travail de thèse faute de temps. Nous avons conclu après l'étude par RMN que l'estérification de la KLS avec l'anhydride succinique n'a pas fonctionné. Cela peut être relié aux plastifiants utilisés ou aux conditions opératoires inadéquates. En effet, dans le cas du mélange DMSO-Eau, l'eau pourrait hydrolyser le réactif en formant l'acide succinique. En revanche, le glycérol et l'éthylène glycol qui possèdent les groupements OH dans leur structure peuvent également réagir avec SA en formant plus facilement les dérivés carboxyliques de polyols. Pour justifier ou réfuter cette hypothèse, l'étude de l'UF de la purification doit être faite.

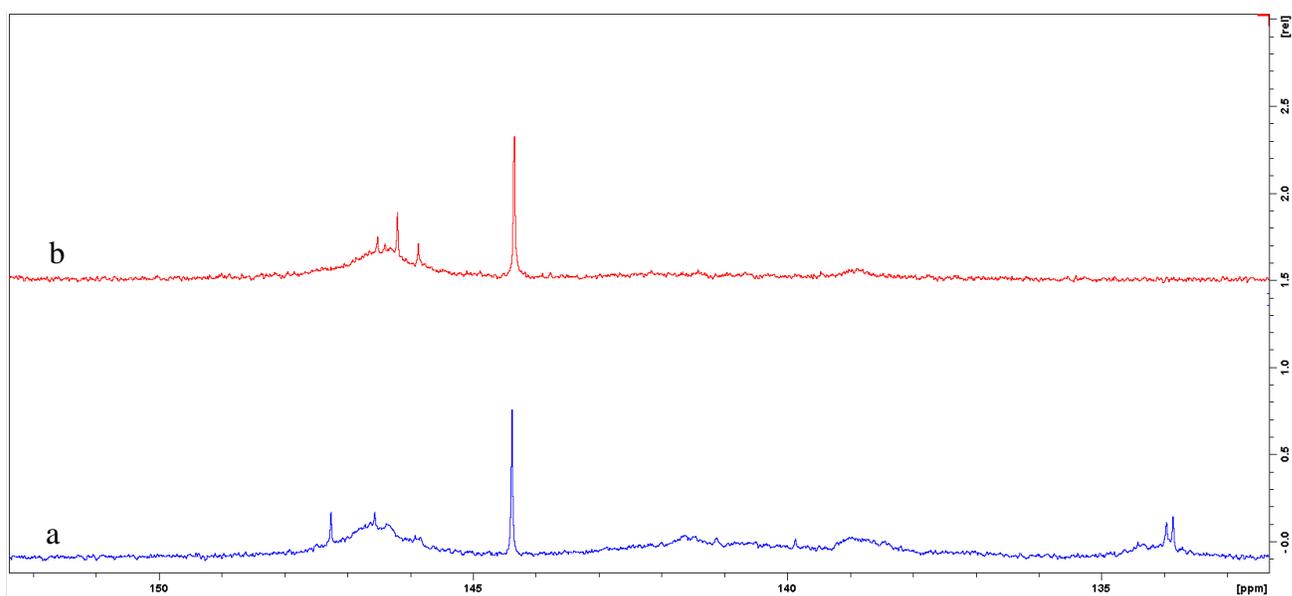


Figure 100 Analyse RMN ^{31}P de la KLS native (a) et modifiée (DMSO-Eau + 0.1 SA)(b)

Conclusion

Dans le cadre de ce travail de thèse une autre famille de macromolécules naturelles a été chimiquement modifiée par extrusion réactive. La lignine est un polymère avec une structure complexe qui est de plus en plus utilisée dans l'industrie des matériaux. La modification de sites des groupements OH permet d'améliorer certaines propriétés de la lignine (compatibilité avec d'autres polymères, solubilité etc.). Dans notre cas, l'estérification de la lignine a été effectuée avec deux anhydrides cycliques (l'anhydride maléique et l'anhydride succinique). Les trois lignines issues des différents procédés d'extraction ont été estérifiées par extrusion réactive. Nous avons montré que la lignine peut être plastifiée dans les différentes conditions. Le DMSO a été utilisé avec succès comme plastifiant des lignines kraft alcaline et kraft faiblement sulfonée. Par contre, la lignine organosolve n'a pas pu être extrudée facilement, ce qui peut être lié à sa différence de structure avec les autres lignines testées. Cette lignine reste non-extrudable même avec une plus grande quantité de DMSO. En ce qui concerne la modification chimique, la KL montre une bonne réactivité avec les anhydrides utilisés. Les résultats de FT-IR montrent l'apparition d'une bande de carbonyle qui augmente avec le rapport anhydride/lignine. Les analyses par HSQC présentent les nouveaux signaux caractéristiques des groupements CH=CH et CH₂-CH₂ dans les cas de MA et SA, respectivement. Enfin, les OH aliphatiques de la lignine sont plus accessibles aux réactifs dans les conditions de cette réaction. En même temps, aucune étude n'a été faite sur l'influence des paramètres d'extrusion sur la structure de la lignine en raison du manque de temps. Cette étude reste très importante pour comprendre le phénomène de la modification chimique de la lignine. Dans notre cas, l'estérification n'a pas eu une influence significative sur les propriétés thermiques des lignines.

L'estérification n'a pas fonctionné dans le cas de la lignine kraft alcaline faiblement sulfonée (KLS). Cela peut s'expliquer soit par la nature de cette lignine, soit par la réaction entre les plastifiants et le réactif.

Conclusion générale & Perspectives

Il est clair qu'aujourd'hui il n'est pas question de remplacer du jour au lendemain les 300 millions de tonnes de plastiques fabriqués à partir du pétrole, mais l'utilisation des biopolymères contribuera à la fois à la prolongation de l'existence des ressources fossiles pour les générations à venir et pourra être un bon moyen pour la préservation et la protection de l'environnement. Notre intérêt s'est porté sur deux familles de biopolymères: l'amidon qui est un polymère de D-glucose extrait des plantes locales dans la plupart des pays et la lignine, qui possède une structure complexe et variable en fonction des méthodes d'extraction. Cette dernière est largement disponible dans l'industrie papetière et elle est considérée comme un sous-produit. La modification chimique de ces macromolécules naturelles est une étape importante pour leur valorisation et transformation dans les matériaux industriels. Classiquement, la modification chimique des biopolymères au niveau laboratoire et industriel s'effectue dans de très grand réacteurs (batch). Bien évidemment, l'avantage de cette technologie est la capacité de produire une grande quantité de matière. Par contre, le temps réactionnel très long et les grandes quantités de solvants utilisées rendent ce procédé de moins en moins attractif du point de vue économique et écologique. L'objectif de ce travail était par conséquent de trouver une nouvelle voie qui permettrait d'augmenter l'efficacité réactionnelle et diminuer le temps de réaction. Dans cette optique, nous avons choisi une extrudeuse comme un réacteur pour effectuer la modification chimique des biopolymères choisis.

La première partie de cette thèse est consacrée à l'étude de la plastification d'amidon de pomme de terre et l'influence des paramètres réactionnels sur la RE et DS. L'amidon de pomme de terre a été choisi comme une matière principale pour cette étude puisque peu de recherches ont été portées sur ce type d'amidon comparé aux amidons de blé et de maïs. Deux types de dextrine et l'EP2 ont été examinés en tant que nouveaux plastifiants de l'amidon. Le Glucor® présente un meilleur comportement à la fusion et des RE plus élevés que le H-Maltor®. Cependant, le glycérol reste l'un des plastifiants les plus efficaces pour l'amidon. En ce qui concerne la modification chimique, les DS avec des valeurs moyennes ($DS < 1$) peuvent être atteints par extrusion réactive en une seule étape. Par contre, pour obtenir un plus grand DS une modification chimique en plusieurs étapes doit être réalisée. En général, la modification chimique par extrusion réactive est beaucoup plus rapide que

celle effectuée dans un réacteur classique. Le temps de réaction dans le cas de carboxyméthylation d'amidon est de 1 à 5 minutes. Ce qui est 100 fois plus rapide que pour les résultats publiés sur la carboxyméthylation en batch. Par ailleurs, les produits synthétisés par extrusion réactive montrent la distribution non-statistique des unités répétitives avec la réactivité des OH de l'ordre: OH(2) > OH(6) > OH(3). Nous avons constaté, que cette distribution non-statistique peut avoir une influence sur les propriétés des CMS. La solubilité des CMS augmente avec le DS, en même temps l'effet de cisaillement généré dans l'extrudeuse fait augmenter la solubilité des CMS. La viscosité apparente des CMS préparés par extrusion est plus grande que celle d'amidon natif mais elle reste plus faible par rapport aux CMS préparés en batch. En effet, pour mieux comprendre l'effet de la carboxyméthylation sur la distribution des différents substituants, des synthèses d'autres dérivés carboxyméthyl de glucose doivent être effectuées pour leur utilisation comme les références d'HPLC.

Pour comprendre l'effet de l'extrusion sur la structure et les propriétés des CMS, nous avons étudié l'influence des paramètres d'extrusion. Il a été montré que l'on obtient une efficacité réactionnelle plus importante en utilisant un système de vis co-rotative. La vitesse de rotation des vis est un autre paramètre très important pour la transformation de l'amidon. Nous avons observé que l'augmentation de la vitesse de rotation induit une légère augmentation du DS. L'étude par SEC et la viscosité intrinsèque a révélé que les chaînes d'amidon se dégradent de manière intensive au cours du processus, ce qui peut augmenter la pénétration des réactifs dans le milieu réactionnel et comme résultat l'augmentation de RE. Cette dégradation n'a pas entraîné de changement de la régio-sélectivité vers les positions de substitution sur AGU. L'ordre de fonctionnalisation OH (2) > OH (6) > OH (3) et le rapport sont restés inchangés. Par contre, le transfert des paramètres réactionnels sur une plus grande échelle reste difficile. Pour cela une simulation doit être mise en place en utilisant le logiciel Ludovic®.

Dans la dernière partie de cette thèse, les trois lignines issues des différents procédés d'extraction ont été plastifiées et estérifiées par extrusion réactive. La KL a été estérifiée avec 2 anhydrides cycliques tels que l'anhydride maléique et l'anhydride succinique et la KLS a été mise en réaction avec un seul SA. Par contre, l'extrusion de la lignine Organosolve n'a pas fonctionné. Nous avons montré que la plastification est indispensable avant l'extrusion de la lignine. Le DMSO, le glycérol et l'éthylène glycol ont été testés comme des plastifiants avec des résultats positifs. L'estérification de la KL a été confirmée par FT-IR montrant l'apparition d'une bande de carbonyle qui augmente avec le rapport

anhydride/lignine. Les analyses par HSQC présentent les nouveaux signaux caractéristiques des groupements CH=CH et CH₂-CH₂ dans les cas de MA et SA, respectivement. Enfin, les OH aliphatiques de la lignine sont plus accessibles aux réactifs dans les conditions de cette réaction.

En ce qui concerne la lignine kraft alcaline faiblement sulfoné (KLS) l'estérification n'a pas fonctionné dans ce cas. Cela peut s'expliquer soit par la nature de la lignine, soit par la réaction entre les plastifiants et le réactif. En même temps, les conditions de purification doivent être optimisées dans ce cas avec l'étude de l'UF de la réaction.

Ce travail préliminaire montre les très grandes potentialités de l'extrusion réactive dans le domaine de la transformation chimique des substrats d'origine naturelle. La maîtrise de la plastification et des conditions des réactions permet d'envisager toute une série de nouvelles transformations de polymères naturels pour des applications vers des domaines totalement nouveaux. La versatilité de la technique d'extrusion permet d'imaginer la possibilité de transformations multiples au cours du même process : réactions multi-étape, extraction, dégazage, etc. L'un des inconvénients rencontrés reste la diminution systématique des masses molaires. En revanche, au cours du procédé d'intensification les paramètres de la zone de transformation chimique sont contrôlés de manière plus proche, ce qui devrait permettre en théorie des réactions impossibles à concevoir en batches comme des réactions à très fortes enthalpies.

Références bibliographiques

- [1] S. Pérez, E. Bertoft, The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review, *Starch - Stärke*. 62 (2010) 389–420.
- [2] J. Waterschoot, S. V Gomand, E. Fierens, J.A. Delcour, Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches, *Starch - Stärke*. 67 (2015) 14–29.
- [3] Y. Takeda, S. Hizukuri, J. Bienvenido, Structures of Rice Amylopectins with Low and High Affinities for Iodine, *Carbohydrate Research*. 168 (1987) 79-88.
- [4] A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, Starch granules : structure and biosynthesis, *International Journal of Biological Macromolecules*. 23 (1998) 85–112.
- [5] A. Hayashi, K. Kinoshita, Y. Miyake, The Conformation of Amylose in Solution. I, *Polymer Journal*. 13 (1981) 537-541.
- [6] K. Takeo, A. Tokumura, T. Kuge, Complexes of Starch and its Related Materials with Organic Compounds. Part. X. X-Ray Diffraction of Amylose-Fatty Acid Complexes. *Starch/Stärke*. 25 (1973) 357–362.
- [7] R. St. J Manley, Chain folding in amylose crystals, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2 (1964) 4503–4515
- [8] Y. Yamashita, F. Engineering, Single Crystals of Amylose v Complexes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 3 (1965) 3251–3260.
- [9] M. John, J. Schmidt, Iodine-maltosaccharide our complexes: relation between chain-length and col- Amylose, *Carbohydrate Research*. 119 (1983) 254-257.
- [10] L. Song, Chemical modification of starch and preparation of starch-based nanocomposites. Thèse, Université d'Akron, 2010
- [11] M. J. Miles, V. J. Morris, P. D. Orford, S. G. Ring, The Roles Of Amylose And Amylopectin And Retrogradation Of Starch, *Carbohydrate Research*. 135 (1985) 271–281.
- [12] D. L. Wild, J. M. V. Blanshard, The Relationship of the Crystal Structure of Amylose Polymorphs to the Structure of the Starch Granule, *Carbohydrate Polymers*. 6 (1986) 121–143.

- [13] E. Bertoft, Investigation of the fine structure of alpha-dextrins derived from amylopectin and their relation to the structure of waxy-maize starch, *Carbohydrate Research*. 212 (1991) 229–244.
- [14] R. Vermeulen, B. Goderis, H. Reynaers, J.A. Delcour, Amylopectin Molecular Structure Reflected in Macromolecular Organization of Granular Starch, *Biomacromolecules*. 5 (2004) 1775–1786.
- [15] S. Peat, W. J. Whelan, G. J. Thomas, The Enzymic Synthesis and Degradation of Starch. Evidence of Multiple Branching in Waxy-maize Starch, *Journal of the Chemical Society*. 53 (1956) 3025–3030.
- [16] J. Reuben, H.T. Conner, *Carbohydrate Research*. 115 (1983) 1-13.
- [17] Y. Takeda, S. Hizukuri, Structures of branched molecules of amyloses of various origins, and molar fractions of branched and unbranched molecules, *Carbohydrate Research*. 165 (1987) 139–145.
- [18] S. Yu, J. Xu, Y. Zhang, N.K. Koppurapu, Relationship between Intrinsic Viscosity, Thermal, and Retrogradation Properties of Amylose and Amylopectin, *Czech Journal of Food Science*. 32 (2014) 514–520.
- [19] W. R. Morrison, T. P. Milligan, M. N. Azudin, A Relationship Between the Amylose and Lipid Contents of Starches from Diploid Cereals, *Journal of Cereal Science*. 2 (1984) 257–271.
- [20] W. R. Morrison, B. Laignelet, An Improved Colorimetric Procedure for Determining Apparent and Total Amylose in Cereal and Other Starches, *Journal of Cereal Science*. 1 (1983) 9–20.
- [21] C. G. Biliaderis, D.R Grant, J.R. Vose, Molecular weight distribution of legume starches by gel chromatography. *Cereal Chemistry*. 56 (1979) 475-480.
- [22] Y. Takeda, S. Hizukuri, Location of phosphate groups in potato amylopectin, *Carbohydrate Research*. 102 (1982) 321–327.
- [23] D.J. Gallant, B. Bouchet, P.M. Baldwin, Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization, *Carbohydrate Polymers*. 8617 (1997) 177–191.
- [24] D. French, Fine Structure of Starch and its Relationship Granules to the Organization, *Journal of the Japanese Society of Starch Science*. 19 (1972) 8-25.
- [25] D. J. Stevens, G. A. H. Elton, Thermal Properties of the Starch/Water System Part I. Measurement of Heat of Gelatinisation by Differential Scanning Calorimetry. *Starch/Stärke*, 23 (1971) 8-11.
- [26] R. Hoover, Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and

- root starches : a review, *Carbohydrate Polymers*. 45 (2001) 253-267.
- [27] N. Singh, J. Singh, L. Kaur, N.S. Sodhi, B.S. Gill, Morphological , thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chemistry*. 81 (2003) 219–231.
- [28] M. Kapelko, A. Buczek, *Food Hydrocolloids* Effect of thermal modifications of potato starch on its selected properties, *Food Hydrocolloids*. 40 (2014) 122–127.
- [29] H. Mizukami, Y. Takeda, S. Hizukuri, The structure of the hot-water soluble components in the starch granules of new Japanese rice cultivars, *Carbohydrate Polymers*. 38 (1999) 329–335.
- [30] V. Verrez-Bagnis, B. Bouchet, D.J. Gallant, Relationship Between the Starch Granule Structure and the Textural, *Food Structure*. 12 (1993) 309-320.
- [31] B. Boursier, *Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires*, *Techniques de l'ingénieur*. 33 (2005).
- [32] J. P. Walters, D. R. Buciianan, Glass-Transition Temperatures of Polyamide Textile Fibers Part 1 : Relationships Between Tg and Dyeability, *Textile Research Journal*. 47 (1977) 451-456.
- [33] L. Yu, G. Christie, Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry, *Carbohydrate Polymers*. 46 (2001) 179–184.
- [34] S.C. Alcázar-alay, M. A. A. Meireles, Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources, *Food Science and Technology*. 35 (2015) 215–236.
- [35] H. Bizot, P. Le Bail, B. Leroux, J. Davy, P. Roger, A. Buleon, Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds, *Carbohydrate Polymers*. 32 (1997) 33-50.
- [36] H.D. Hulleman, F.H.P. Janssen, H. Feii, The role of water during plasticization starches, *Polymer*. 39 (1998) 2043–2048.
- [37] A. J. F. Carvalho, E. M. Teixeira, A.L. Da Ro, A. A. S. Curvelo, The effect of glycerol / sugar / water and sugar / water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch, *Carbohydrate Polymers*. 69 (2007) 619–624.
- [38] T. Zieba, A. Szumny, M. Kapelko, *Food Science and Technology* Properties of retrograded and acetylated starch preparations : Part 1 . Structure , susceptibility to amylase , and pasting characteristics, *LWT-Food Science and Technology*. 44 (2011) 1314–1320.
- [39] W. Berski, A. Ptaszek, P. Ptaszek, R. Ziobro, G. Kowalski, M. Grzesik, B. Achremowicz, Pasting and rheological properties of oat starch and its derivatives, *Carbohydrate Polymers*. 83

- (2011) 665–671.
- [40] A. O. Ashogbon, E. T. Akintayo, Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources : A review, *Starch/Stärke*. (2014) 41–57.
- [41] R. F. Tester, J. J. Debon, Annealing of starch — a review, *International Journal of Biological Macromolecules*. 27 (2000) 1–12.
- [42] B. Vergnes, S. Puissant, Extrusion - Extrusion monovis (partie 1), *Techniques de l'ingénieur*. AM3650 (2002).
- [43] F. Berzin, G. H. Hu, Procédés d'extrusion réactive, *Techniques de l'ingénieur*. AM3654 (2004).
- [44] R. Gosselin, Injection de mousses composites bois / plastiques d'origine post consommation. Thèse, Université de Laval, (2005).
- [45] B. A. Senouci, A. C. Smith, The Extrusion Cooking of Potato Starch Material, *Starch/Stärke*. 38(3) (1986) 78-82.
- [46] V.J. Davidson, D. Paton, L.L. Diosady, G. Larocque, Degradation of Wheat Starch in a Single Screw Extruder : Characteristics of Extruded Starch Polymers, *Journal of Food Science*. 49 (1984) 453–458.
- [47] C. Mestres, P. Colonna, A. Buleon, Gelation and Crystallisation of Maize Starch After Pasting , Drum-drying or Extrusion Cooking, *Journal of Cereal Science*. 7 (1988) 123–134.
- [48] M. Thuwall, A. Boldizar, M. Rigdahl, Extrusion processing of high amylose potato starch materials, *Carbohydrate Polymers*. 65 (2006) 441–446.
- [49] F. Meuser, B. Van Lengerich, C. Niemann, G. Mills, Effect of Extrusion Cooking on Molecular Parameters of Corn Starch, *Starch/Stärke*. 54 (2002) 1–8.
- [50] B. Vergnes, J. P. Villemaire, P. Colonna, J. Tayeb, Interrelationships between Thermomechanical Treatment and Macromolecular Degradation of Maize Starch in a Novel Rheometer with Preshearing, *Journal of Cereal Science*. 5 (1987) 189–202.
- [51] M. Li, J. Hasjim, F. Xie, P.J. Halley, R.G. Gilbert, Shear degradation of molecular , crystalline , and granular structures of starch during extrusion, *Starch/Stärke*. 66 (2014) 595–605.
- [52] G. Della Valle, Y. Boché, P. Colonna, B. Vergnes, The extrusion behavior of potato starch The extrusion behaviour of potato starch, *Carbohydrate Polymers*, 28 (1995) 255-264.
- [53] G. Della Valle, A. Koxlowski, P. Colonna, J. Tayeb, Starch Transformation Estimated by the Energy Balance on a Twin-Screw Extruder, *LWT- Food Science and Technology*. 22 (1989) 279-286.
- [54] P. Dubois, R. Narayan, Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic

- polyester/polysaccharide blends, *Macromolecular Symposia*.198 (2003) 233–244.
- [55] N. Follain, C. Joly, P. Dole, B. Roge, M. Mathlouthi, Quaternary starch based blends : Influence of a fourth component addition to the starch / water / glycerol system, *Carbohydrate Polymers*. 63 (2006) 400–407.
- [56] H. Roper, H. Koch, The Role of Starch in Biodegradable Thermoplastic Materials, *Starch/Stärke*, 42 (1990) 123–130.
- [57] G. Della Valle, A. Buleon, P.J. Carreau, P. Lavoie, B. Vergnes, Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch, *Journal of Rheology*. 42 (3) (2013) 507-525.
- [58] P. Myllärinen, R. Partanen, J. Seppälä, P. Forsell, Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin, *Carbohydrate Polymers*. 50 (2002) 355–361.
- [59] D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot, P. Colonna, Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials, *Polymer*. 38 (1997) 5401–5406.
- [60] R. L. Shogren, C. L. Swanson, A. R. Thompson, Extrudates of Corn starch with Urea and Glycols : Structure Mechanical Property Relations, *Starch/Stärke*. 44 (1992) 335–338.
- [61] M. L. Sanyang, S. M. Sapuan, M. Jawaid, J. Sahari, Plasticizing and anti-plasticizing effect of different plasticizers on tensile properties of sugar palm starch, Conference paper, postgraduate symposium on biocomposite technology 2015, University Putra Malaysia, (2015).
- [62] Y. Zhang, J. H. Han, Plasticization of Pea Starch Films with Monosaccharides and Polyols, *Journal of Food Science*. 71 (2006) 253–261.
- [63] P. D. Orford, R. Parker, S.G. Ring, A.C. Smith, Effect of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides , amylose and amylopectin, *International Journal of Biological Macromolecules*. 11 (1989) 91–96.
- [64] T. Mekonnen, P. Mussone, H. Khalil, D. Bressler, Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2013) 13379–13398.
- [65] D. Lourdin, G. Della Valle, P. Colonna, Influence of amylose content on starch films and foams, *Carbohydrate Polymers*. 8617 (1995) 261–270.
- [66] D. Lourdin, H. Bizot, P. Colonna, “ Antiplasticization ’ in Starch – Glycerol Films ?, *Journal of Applied Polymer Science*. 63 (1996) 1047–1053.
- [67] S. Richardson, L. Gorton, Characterisation of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives, *Analytica Chimica Acta*. 497 (2003) 27–65.
- [68] K. Lewicka, P.B. Siemion, P. Kurcok, Chemical Modifications of Starch : Microwave Effect,

- International Journal of Polymer Science. 2015 (2015) 1-10.
- [69] J. Hong, X. Zeng, C.S. Brennan, M. Brennan, Z. Han, Recent Advances in Techniques for Starch Esters and the Applications : A Review, *Foods*. 5 (3) (2016) 1–15.
- [70] S.W. Cui, *Food carbohydrates : chemistry, Physical properties and applications*, Taylor & Francis. 2005.
- [71] Y. J. Wang, L. Wang, Characterization of Acetylated Waxy Maize Starches Prepared under Catalysis by Different Alkali and Alkaline-Earth Hydroxides, *Starch/Stärke*. 54 (2002) 25–30.
- [72] J. Traquair, The manufacture and properties of some starch esters, *Journal of the Society of Chemical Industry*. 28 (1990) 288.
- [73] J. Huang, H. A. Schols, Z. Jin, E. Sulmann, A. G. J. Voragen, Pasting properties and (chemical) fine structure of acetylated yellow pea starch is affected by acetylation reagent type and granule size, *Carbohydrate Polymers* 68(3) (2007) 397–406.
- [74] L.A. Bello-pérez, E. Agama-acevedo, P.B. Zamudio-flores, G. Mendez-montealvo, S.L. Rodriguez-ambriz, Effect of low and high acetylation degree in the morphological , physicochemical and structural characteristics of barley starch, *LWT - Food Science Technology* 43 (2010) 1434–1440.
- [75] A. Copinet, C. Bliard, Y. Couturier, The Role Played by Acetyl Group Distribution Patterns in Substituted Starch toward Enzymatic De-acetylation and Chain Fragmentation, *Journal of Polymers and the Environment*. 8 (2002) 111–118.
- [76] M.C. Sweedman, M.J. Tizzotti, C. Schäfer, R. G. Gilbert, Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches : A review, *Carbohydrate Polymers*. 92 (2013) 905–920.
- [77] L. Huang, C. Xiao, B. Chen, A novel starch-based adsorbent for removing toxic Hg (II) and Pb (II) ions from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*. 192 (2011) 832–836.
- [78] Y. Zuo, J. Gu, L. Yang, Z. Qiao, H. Tan, Y. Zhang, Synthesis and characterization of maleic anhydride esterified corn starch by the dry method, *International Journal of Biological Macromolecules*. 62 (2013) 241–247.
- [79] P. Tomasik, C. Schilling, Chemical modification of starch, *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*. 59 (2004) 175-403.
- [80] L.Brandt, Water-soluble mixed ethers of b-cyclodextrin and a process for their preparation Brevet 4,582,900 (1986) 1–5.
- [81] O. S. Lawal, Starch hydroxyalkylation : Physicochemical properties and enzymatic digestibility

- of native and hydroxypropylated finger millet (*Eleusine coracana*) starch, *Food Hydrocolloids*. 23 (2009) 415–425.
- [82] A. Ayoub, Synthèse, structure et propriétés des amidons modifiés en milieu fondu peu hydraté. Thèse, Université de Reims Champagne – Ardenne, 2004.
- [83] T. Szychaj, K. Wilpiszewska, M. Zdanowicz, Medium and high substituted carboxymethyl starch : Synthesis, characterization and application, *Starch/Stärke*. 65 (2013) 22–33.
- [84] M. I. Khalil, A. A. Aly, Preparation and Evaluation of Some Anionic Starch Derivatives as Flocculants, *Starch/Stärke*. 54 (2002) 132–139.
- [85] A. Chowhury, Ethers of polysaccharides with hydroxy acids, *Biochemische Zeitschrift*. 148 (1924) 76.
- [86] M. Khalil, A. Hashem, A. Hebeish, Carboxymethylation of Maize Starch , *Starch/Stärke*. 42 (1990) 60–63.
- [87] C.J. Tijssen, H. J. Kolk, E.J. Stamhuis, A.A.C.M Beenackers, Experimental study on the carboxymethylation of granular potato starch in non-aqueous media, *Carbohydrate Polymers*. 45 (2001) 219-226.
- [88] W. Lazik, T. Heinze, K. Pfeiffer, G. Albrecht, P. Mischnick, Starch Derivatives of a High Degree of Functionalization . VI . Multistep Carboxymethylation, *Journal of Applied Polymer Science*. 86 (2002) 743–752.
- [89] H. M. Spurlin, Arrangement of Substituents in Cellulose Derivatives¹, *Journal of the American Chemical Society*. 891 (1939) 2222–2227.
- [90] W. Xie, Y. Zhang, Y. Liu, Homogenous carboxymethylation of starch using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid medium as a solvent, *Carbohydrate Polymers*. 85 (2011) 792–797.
- [91] U. Shah, L. Augsburg, Multiple Sources of Sodium Starch Glycolate , NF : Evaluation of Functional Equivalence and Development of Standard Performance Tests, *Pharmaceutical Development and Technology*. 7 (2002) 345–359.
- [92] B. Volkert, F. Loth, W. Lazik, J. Engelhardt Highly Substituted Carboxymethyl Starch, *Starch/Stärke*. 56 (2004) 307–314.
- [93] C.J. Tijssen, R.M. Voncken, A.A.C.M. Beenackers, Design of a continuous process for the production of highly substituted granular carboxymethyl starch, *Chemical Engineering Science*. 56 (2001) 411–418.
- [94] F. Berzin, G. Hu, Procédés d'extrusion réactive, *Techniques de l'Ingénieur*. 33 (2004).

- [95] J. A. Covas, J. F. Agassant, A. C. Diogo, J. Vlachopoulos, K. Walters, *Rheological Fundamentals of Polymer Processing*, Springer Science+Business Media. (1994).
- [96] G. Moad, Chemical modification of starch by reactive extrusion, *Progress in Polymer Science*. 36 (2011) 218–237.
- [97] R. A. De Graaf, L. P. B. M. Janssen, The Hydroxypropylation of Starch in a Self-Wiping Twin Screw Extruder, *Advances in Polymer Technology*. 22 (2003) 56–68.
- [98] R.A. De Graaf, A. Broekroelofs, L.P.B.M. Janssen, The Acetylation of Starch by Reactive Extrusion, *Starch/Stärke*. (1998) 198–205.
- [99] V.D. Miladinov, M.A. Hanna, Starch esterification by reactive extrusion, *Industrial Crops and Products*. 11 (2000) 51–57.
- [100] Jean. M. Raquez, Y. Nabar, M. Srinivasan, B. Y. Shin, R. Narayan, P. Dubois, Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion, *Carbohydrate Polymers*. 74 (2008) 159–169.
- [101] M.E. Carr, Preparation of Cationic Starch Containing Quaternary Ammonium Substituents by Reactive Twin-Screw Extrusion Processing, *Journal of Applied Polymer Science*. 54 (1994) 1855–1861.
- [102] A. Tara, F. Berzin, L. Tighzert, B. Vergnes, Preparation of Cationic Wheat Starch by Twin-Screw Reactive Extrusion, *Journal of Applied Polymer Science*. 93 (2004) 201–208.
- [103] A. Ayoub, C. Bliard, Cationisation of Glycerol Plasticised Wheat Starch under Microhydric Molten Conditions Research Paper, *Starch/Stärke*. 55 (2003) 297–303.
- [104] G. Della Valle, P. Colonna, J. Tayeb, Use of a Twin-Screw Extruder as a Chemical Reactor for Starch Cationization, *Starch/Stärke*. 43 (1991) 300–307.
- [105] A. Ayoub, F. Berzin, L. Tighzert, C. Bliard, Study of the Thermoplastic Wheat Starch Cationisation Reaction under Molten Condition, *Starch/Stärke*. 56 (2004) 513–519.
- [106] N. Gimmler, F. Lawn, F. Meuser, Influence of Extrusion Cooking Conditions on the Efficiency of the Cationization and Carboxymethylation of Potato Starch Granules, *Starch/Stärke*. 47 (1995) 268–276.
- [107] P. N. Bhandari, M. A. Hanna, Preparation of highly substituted carboxymethyl starch using a twin-screw extruder, *Starch/Stärke*. (2011) 771–779.
- [108] J. L. Mccarthy, A. Islam, *Lignin Chemistry, Technology, and Utilization: A Brief History*, American Chemical Society. 742 (2000) 2-99.
- [109] F. Schulze, Beitrage zur Kenntniss des Lignins, *Chemistry Central Journal*. 21 (1857) 321 – 325.

- [110] G. Brunow, Methods to Reveal the Structure of Lignin, *Biopolymers Online*. 1 (2005) 88-107.
- [111] K. Freudenberg, H. Zocher, W. Dürr, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 62 (1929) 1814.
- [112] K. Freudenberg, Lignin : Its Constitution and Formation from p-Hydroxycinnamyl Alcohols, *Science*.(1965) 595–600.
- [113] E. Adler, Lignin Chemistry-Past, Present and Future, *Wood Science and Technology*, 11 (1977) 169-218.
- [114] A. Richel, La lignine, une molécule d'intérêt issue du bioraffinage, *Chimie Nouvelle*. 111 (2012) 18-22.
- [115] A. U. Buranov, G. Mazza, Lignin in straw of herbaceous crops, *Industrial Crops and Products*. 8 (2008) 237–259.
- [116] S. Laurichesse, L. Avérous, Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, *Progress in Polymer Science*. 39 (2013) 1266-1290.
- [117] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals, *Chemical Reviews*. 110 (2010) 3552–3599.
- [118] E. Windeisen, G. Wegener, T.U. München, Lignin as Building Unit for Polymers, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 10 (2012) 255-265
- [119] M. Brebu, C. Vasile, Thermal Degradation Of Lignin – A REVIEW, *Cellulose Chemistry and Technology*. 44 (2010) 353–363.
- [120] R. Alén, E. Kuoppala, P. Oesch, Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 36 (1996) 137-148.
- [121] A. Tejado, C. Pen, J. Labidi, J. M. Echeverria, I. Mondragon, Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol – formaldehyde resin synthesis, *Bioresource Technology*. 98 (2007) 1655–1663.
- [122] S. Sen, S. Patil, D. S. Argyropoulos, Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review, *Green Chemistry*, 17 (2015) 4862-4887.
- [123] N. E. El Mansouri, J. Salvado, Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins, *Industrial Crops and Products*. 26 (2007) 116–124.
- [124] B. Saake, R. Lehnen, Lignin, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 21 (2012) 21-35.

- [125] K. Wörmeyer, T. Ingram, B. Saake, G. Brunner, I. Smirnova, Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials . Part II : Influence of pretreatment on the properties of rye straw lignin, *Bioresource Technology*. 102 (2011) 4157–4164.
- [126] A. G. Vishtal, A. Kraslawski, Challenges in industrial applications of technical lignins, *BioResources*. 6 (2011) 3547–3568.
- [127] J. H. Bridson, D. J. Van De Pas, A. Fernyhough, Succinylation of Three Different Lignins by Reactive Extrusion, *Journal of Applied Polymer Science*. (2013) 4355–4360.
- [128] J. Podschun, B. Saake, R. Lehnen, Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved bio-based thermosets, *European Polymer Journal*. 67 (2015) 1–11.
- [129] Z. Yuan, S. Cheng, M. Leitch, C. Charles, Hydrolytic degradation of alkaline lignin in hot-compressed water and ethanol, *Bioresource Technology*. 101 (2010) 9308–9313.
- [130] D. N. S. Hon, *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*, New York Marcel Dekker, (1996) 129 – 145.
- [131] B. M. Cerrutti, C. S. De Souza, A. Castellan, R. Ruggiero, E. Frollini, Carboxymethyl lignin as stabilizing agent in aqueous ceramic suspensions, *Industrial Crops and Products*. 36 (2012) 108–115.
- [132] L. C. F.- Wu, W. G. Glasser, *Engineering Plastics from Lignin . I . Synthesis of Hydroxypropyl Lignin*, *Journal of Applied Polymer Science* . 29 (1984) 1111–1123.
- [133] H. Sadeghifar, C. Cui, D.S. Argyropoulos, Toward Thermoplastic Lignin Polymers . Part 1 . Selective Masking of Phenolic Hydroxyl Groups in Kraft Lignins via Methylation and Oxypropylation Chemistries, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 51 (2012) 16713–16720.
- [134] W. Thielemans, R. P. Wool, Lignin Esters for Use in Unsaturated Thermosets : Lignin Modification and Solubility Modeling, *American Chemical Society*. 6 (2005) 1895–1905.
- [135] L. Alicia, M. Nevárez, L. B. Casarrubias, A. Celzard, V. Fierro, V. Torres, A.C. Davila, J. Román, T. Lubian, G. G. Sánchez, Biopolymer-based nanocomposites : effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films, *Science and Technology of Advanced Materials*. 12 (2011) 045006.
- [136] Y. Chen, N. M. Stark, Z. Cai, C.R. Frihart, L.F. Lorenz, R.E. Ibach, Chemical Modification of Kraft Lignin: Effect on Chemical and Thermal Properties, *BioResources* . 9 (2014) 5488–5500.
- [137] B. S.W. Dawson, R. A. Franich, H. W. Kroese, D. Steward, Reactivity of Radiata Pine Sapwood Towards Carboxylic Acid Anhydrides, *International Journal of the Biology, Chemistry,*

- Physics, and Technology of Wood. 53 (1999) 195–198.
- [138] W. O. S. Doherty, P. Mousavioun, C. M. Fellows, Value-adding to cellulosic ethanol : Lignin polymers, *Industrial Crops and Products*. 33 (2011) 259–276.
- [139] E. S. Stevens, J. L. Willett, R. L. Shogren, Thermoplastic starch-kraft lignin-glycerol blends. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. 1 (2007) 351 – 359.
- [140] E. S. Stevens, A. Klamczynski, G. M. Glenn, Starch-lignin foams, *express Polymer Letters*. 4 (2010) 311–320.
- [141] J. Bouajila, P. Dole, C. Joly, A. Limare, Some Laws of a Lignin Plasticization, *Journal of Applied Polymer Science*. 102 (2006) 1445–1451.
- [142] J. F. Kadla, S. Kubo, Lignin-based polymer blends : analysis of intermolecular interactions in lignin – synthetic polymer blends, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 35 (2004) 395–400.
- [143] C. Pouteau, S. Baumberger, B. Cathala, P. Dole, Lignin – polymer blends : evaluation of compatibility by image analysis, *Comptes Rendus Biologies*. 327 (2004) 935–943.
- [144] Z. Wang, W.E. Synthesis, Williamson Reaction , *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 3 Volume Set. (1851) 3026–3030.
- [145] Z. Stojanovic, K. Jeremic, S. Jovanovic, Synthesis of Carboxymethyl Starch, *Starch/Stärke*. 52 (2000) 413–419.
- [146] F. L. H. Floyd, D.W. Klosiewict, Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry for Determination of Substituents and Their Distribution in Carboxymethylcellulose, *Analytical Chemistry*. 52 (1980) 913–916.
- [147] Carboxymethylcellulose (CMC), *Codex Alimentarius International*. COEI-1-CMC : (2009) 1–16.
- [148] T. Salmi, P. Damlin, J. P. Mikkola, M. Kangas, A Chemical Engineering Approach to Cellulose Substitution Kinetics, *Chemical Engineering Transactions*. 24 (2011) 151-156
- [149] P. Hong, S. Koza, E. S. P. Bouvier, A Review size-exclusion chromatography for the analysis of protein biotherapeutics and their aggregates, *Journal of Liquid Chromatography*. 35 (2012) 37–41.
- [150] A.P. Bilck, C. Maria, O. Müller, J.B. Olivato, M. Victoria, E. Grossmann, F. Yamashita, Using glycerol produced from biodiesel as a plasticiser in extruded biodegradable films, *Polímeros*. 25 (2015) 331–335.
- [151] T. Heinze, K. Pfeiffer, D.- Jena, Studies on the synthesis and characterization of

- carboxymethylcellulose, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 266 (1999) 37–45.
- [152] T. Heinze, K. Pfeiffer, T. Liebert, U. Heinze, J. Germany, Effective Approaches for Estimating the Functionalization Pattern of Carboxymethyl Starch of Different Origin, *Starch/Stärke*. 51 (1999) 11–16.
- [153] B. Vergnes, M. Chapet, *Extrusion - Procédés d'extrusion bivis Procédés d'extrusion bivis*, Tech. l'Ingénieur. AM3653 V1 (2001).
- [154] B.J. Kim, J.L. White, Thermal / Peroxide Induced Degradation and Maleation of Polypropylene by Reactive Extrusion, *International Polymer Processing X*. (1995) 213–220.
- [155] Y. Lu, L. An, Z. Wang, Intrinsic Viscosity of Polymers : General Theory Based on a Partially Permeable Sphere Model, *Macromolecules*. 46 (2013) 5731–5740.
- [156] P. Colonna, C. Mercier, Macromolecular Modifications of Manioc Starch Components by Extrusion-Cooking with and without Lipids, *Carbohydr. Polym.* 3 (1983) 87–108.
- [157] P. Colonna, J. L. Doublier, J. P. Melcion, F. de Monredon, and C. Mercier, Extrusion Cooking and Drum Drying of Wheat Starch. I. Physical and Macromolecular Modifications, *Cereal Chemistry*. 61 (1984) 538 - 543.
- [158] G. Della Valle, P. Colonna, A. Patria, B. Vergnes, Influence of amylose content on the viscous behavior of low hydrated molten starches, *Journal of Rheology*. 40 (1996) 347-362.
- [159] D. De Wita, J.F.G. Vliegthartb, Crystallinity in starch bioplastics, *Industrial Crops and Products*. 5 (1996) 11–22.
- [160] Z. P. Stojanović, K. Jeremić, S. Jovanović, W. Nierling, and M.D. Lechner, Light Scattering and Viscosity Investigation of Dilute Aqueous Solutions of Carboxymethyl Starch, *Starch/Stärke*. 61 (2009) 199–205.
- [161] J. Chen, J. Jane, Properties of Granular Cold-Water-Soluble Starches Prepared by Alcoholic-Alkaline Treatments, *Cereal Chemistry* 71 (1994) 623–626.
- [162] E. Pretsch, P. Buhlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer, Berlin, 2009.
- [163] B. Ahvazi, O. Wojciechowicz, J. Hawari, Preparation of Lignopolyols from Wheat Straw Soda Lignin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 59 (2011) 10505–10516.
- [164] J. Cao, G. Xiao, X. Xu, D. Shen, B. Jin, Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor, *Fuel Processing Technology* 106 (2013) 41–47.
- [165] L. Cited, Compositions of Gum, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 24 (1985) 836–844.

- [166] E. Jakab, O. Faix, F. Till, Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 40–41 (1997) 171–186.

ANNEXES

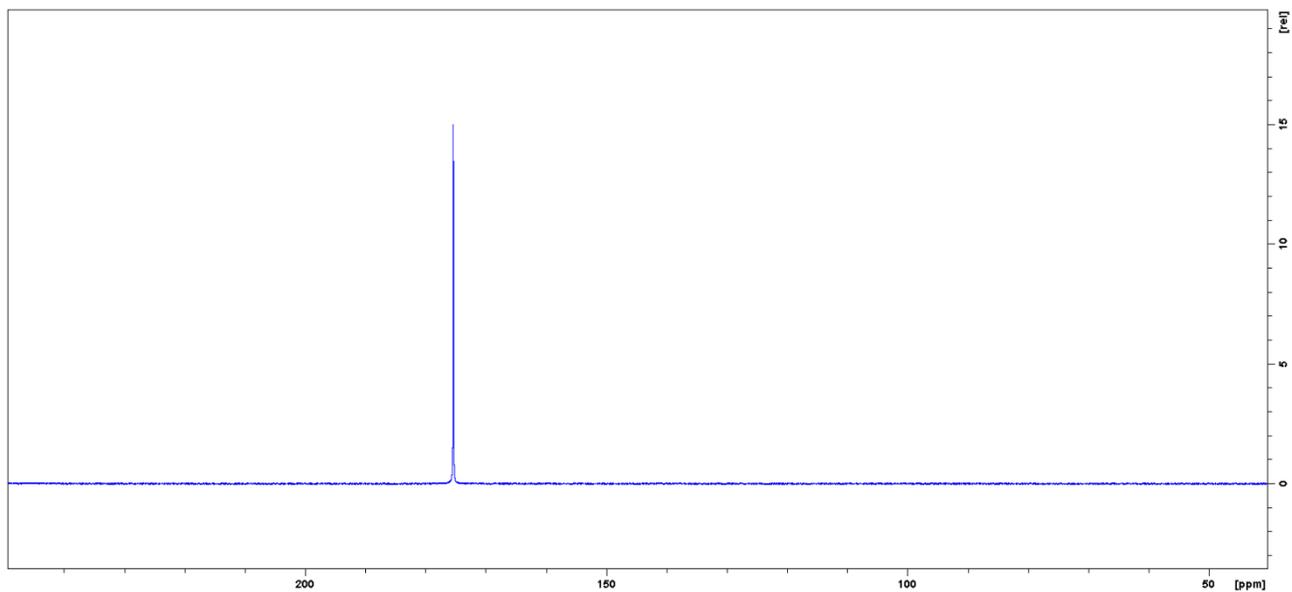


Figure S101 Spectre RMN ^{31}P du 2-chloro-4,4,5,5-tétraméthyl-dioxaphospholane

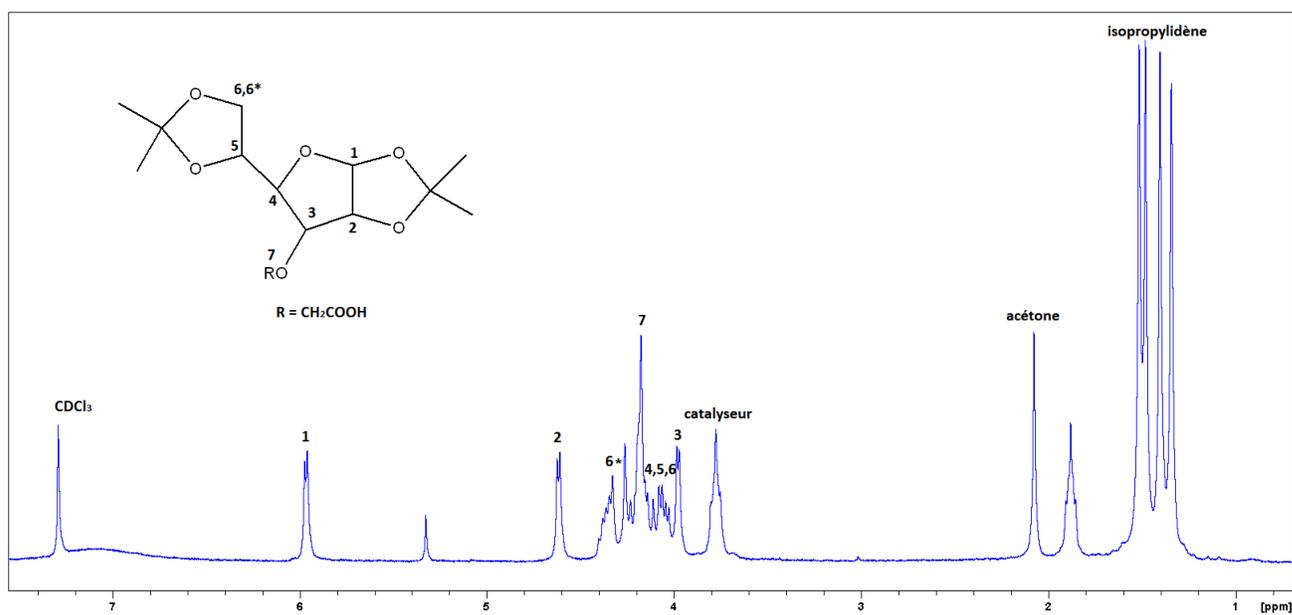


Figure S102 Spectre RMN ^1H du dérivé diisopropylidène du 3-mono-O-carboxyméthyl-D-glucose

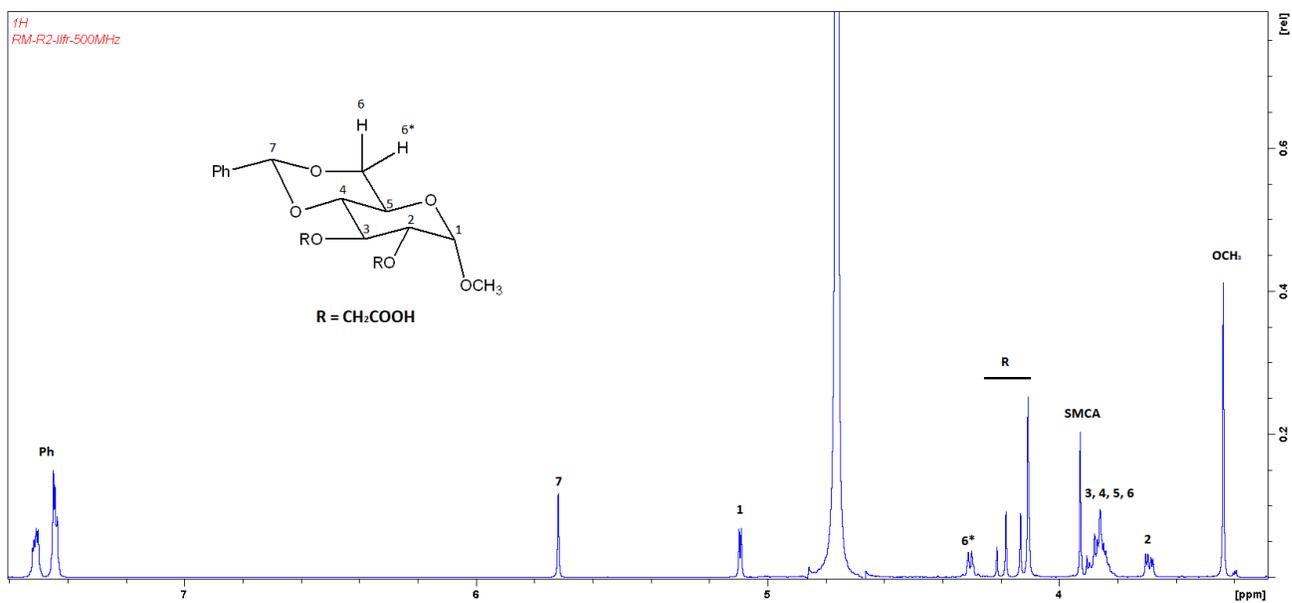


Figure S104 Extrusion de la KL + 25% DMSO

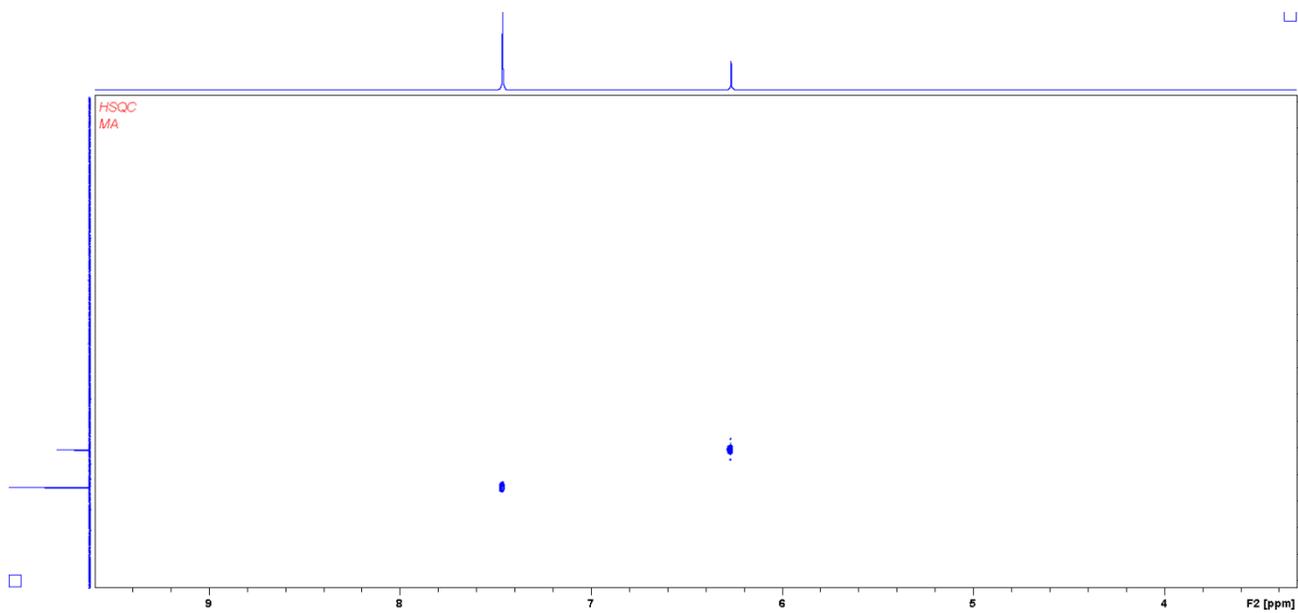


Figure S105 Spectre HSQC de l'anhydride maléique

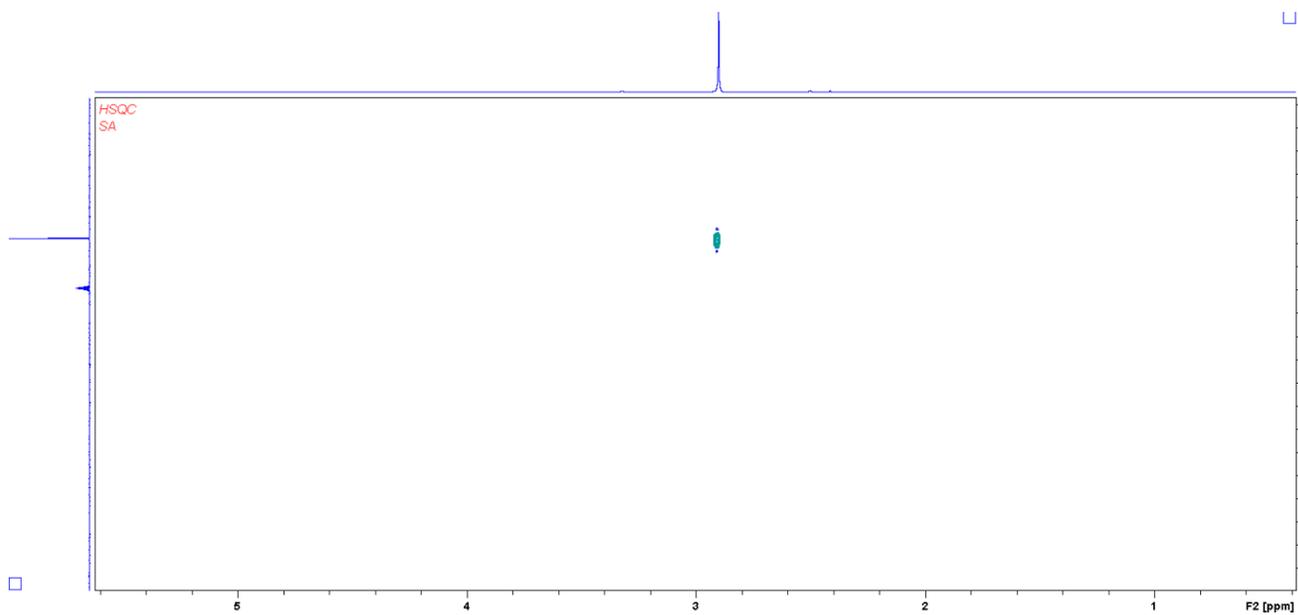


Figure S106 Spectre HSQC de l'anhydride succinique

Les résultats de recherche ont été présentés sous forme de présentation poster lors de cet évènement:

MILOTSKYI R., BLIARD C.

“Polysaccharides and lignin modification using reactive extrusion” (2016) in: Exploring lignocellulosic biomass meeting in Reims. French National Research Institute for Agricultural Research (INRA) and the Reims Champagne-Ardenne University (URCA).

MILOTSKYI R., BLIARD C.

“Polysaccharides and lignin modification using reactive extrusion” (2016) in: Conversion of Biomass : Green Chemistry and Innovative Processes in Paris. French-Nordic conference.

MILOTSKYI R., BLIARD C.

“Carboxymethylation of starch using reactive extrusion” (2016) in: 14 ème Journée Scientifique GFP Section Grand-Est à Nantes. Groupe Français d'études et d'applications des Polymères (GFP).

Ces résultats de recherche ont aussi été présentés sous forme de présentation orale lors des évènements suivants :

MILOTSKYI R., BLIARD C.

“Polysaccharides and lignin modification using reactive extrusion” (2016) in: 44ème session des Journées d'Etudes des Polymères (JEPO) in Piriac sur Mer. Groupe Français d'études et d'applications des Polymères (GFP).

MILOTSKYI R., BLIARD C.

“Carboxymethylation of starch using reactive extrusion” (2016) in: 15ème Journée Scientifique GFP Section Grand-Est à Strasbourg. Groupe Français d'études et d'applications des Polymères (GFP).

Polysaccharides et Lignine Modifiés par Extrusion Réactive (REX)

Le projet vise à développer de nouvelles méthodologies exploitant le caractère intensif et éco-compatible de l'extrusion réactive appliquée à des polymères issus de la biomasse. Deux familles des grands secteurs de bioraffineries ont été étudiées: l'amidon et la lignine. Des amidons carboxyméthylés (CMS) avec différents degrés de substitution (DS) ont été synthétisés en une ou plusieurs étapes et avec de bonnes efficacités réactionnelles (RE). Dans le même temps, deux types de dextrans ont été utilisés avec succès comme nouveaux plastifiants alternatifs au glycérol. L'influence des paramètres de réaction (quantité de réactifs, temps de réaction) ainsi que les paramètres du procédé (géométrie de la vis, énergie mécanique spécifique (EMS) et température) sur DS, RE et cristallinité ont été déterminés. Le temps de réaction et l'EMS ont une influence significative sur les RE. Les CMS préparés par extrusion réactive montrent une distribution non statistique le long des chaînes polymères de l'amidon. Trois lignines différentes ont été estérifiées en utilisant deux anhydrides cycliques. Différents plastifiants ont été testés pour rendre la lignine extrudable. Le DMSO a montré les meilleurs résultats. Les lignines estérifiées ont été comparées aux lignines non modifiées selon plusieurs techniques analytiques : FT-IR, TGA, DSC, RMN. La lignine Kraft a montré la plus grande réactivité, tandis que la lignine Organosolve a montré un comportement de fusion très faible. Les changements dans la teneur en hydroxyle de la lignine ont été étudiés par RMN ³¹P. La réactivité des hydroxyles aliphatiques s'est révélée plus élevée que celle des aromatiques.

Mots-clés: extrusion réactive, carboxyméthyl amidon, lignine, modification chimique, énergie mécanique spécifique, efficacité réactionnelle

Polysaccharides and Lignin Modification Using Reactive Extrusion (REX)

The project involves developing new chemical modifications methodologies using the ecologically compatible and intensive characteristics of reactive extrusion applied to polymers from biomass. Two families of biopolymers of interest to large sectors of biorefineries were studied: starch and lignine. Carboxymethyl starches (CMS) with various degrees of substitution (DS) were synthesized in one or several steps and with high levels of reaction efficiency (RE) using reactive extrusion processes on glycerol plasticized starch. At the same time, two types of dextrans were successfully used as new plasticizers alternative to glycerol. The influence of reaction parameters (reagent quantity, reaction time) as well as process parameters (screw geometry, specific mechanical energy (SME) and temperature) on DS, RE and crystallinity was determined. The reaction time and SME were found to have a significant influence on the RE. CMS prepared by reactive extrusion show non-statistical distribution along the polymer chains of starch. Three different lignins were esterified using two cyclic anhydrides. Different plasticizers were tested to render lignin extrudable. DMSO showed the best results. The esterified lignins were compared to the unmodified lignins according to several analytical techniques: FT-IR, TGA, DSC, NMR. Kraft lignin showed the highest reactivity, while Organosolv lignin showed very poor melting behavior. The changes in lignin hydroxyl content were studied by ³¹P NMR. The reactivity of aliphatic hydroxyls was higher than the aromatic ones.

Keywords : reactive extrusion, carboxymethylated starch, lignin, chemical modification, specific mechanical energy, reaction efficiency

Discipline : CHIMIE

Spécialité : Chimie des polymères

Université de Reims Champagne-Ardenne

ICMR - UMR CNRS 7312

B18,UFR SEN, Moulin de la Housse, Chemin de Roulliers, BP 1039, F 51 687, Reims, Cedex 2, France

