République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr. YAHIA FARES–MEDEA



THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie des Procédés
Option : Génie des Energies Renouvelables

Thème

Valorisation de la biomasse locale (Chêne vert) en vue de la synthèse de l'amidon, fonctionnalisation, analyses physicochimiques et applications.

Présentée par :

BOUKHELKHAL Mounira Epse ARABI

Soutenu devant le jury composé de :

Mr M. Krea	Professeur	Univ- Médéa	Président
Mr O. Bouras	Professeur	Univ-Blida	Examinateur
Mr M. Nedjhioui	MCA	Univ-Médéa	Examinateur
Mr N. Moulai Mostefa	Professeur	Univ- Médéa	Directeur de thèse

Médéa, Juin 2018

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في تثمين كتلة حيوية نباتية نشوية التي هي الثمار اللينة للبلوط الأخضر *(Quercus ilex ilex subsp.ballota [Desf.] Samp)* الثمار غنية بالنشا لذلك تمثل بديلا هاما لمصدر غير تقليدي، ولهذا الغرض تم استخلاص النشا من الثمار اللينة من أربعة أصناف من البلوط الأخضر من مناطق جبلية مختلفة في الجزائر بالطريقة القلوية. النشا المستخلصة من أصناف مختلفة تمثل نسب مختلفة المردود تتراوح بين 17.26 إلى 30.42٪، وتم الحصول كذلك على نتائج مختلفة للخصائص الفيزيائية والكيميائية, من أجل تحسين بعض الخصائص غير المواتية للنشا الأصلي، تم إعداد نشويات جديدة عن طريق التعديل الكيميائي والتعديل الفيزيائي. تم إجراء التعديل الكيميائي للنشا الأصلي عن طريق الأستلة في وسط لا مائي، في حين تم إجراء التعديل الفيزيائي من خلال معالجة رطوبة النشا الأصلية بالحرارة. وتعتبر درجة الاستبدال التي تم الحصول عليها متوسطة بترتيب 1.5، والنشا المعدل فيزيائيا كشف عن تغيير في البنية البلورية. تم تقييم الخواص الفيزيوكيميائية الأخرى للنشويات المعدلة عن طريق التحليل الطيفي، مقياس اللزوجة، التضخم وقياس الذوبان وتقدير محتوى الأميلوز. تم إجراء تقييما للنشا المعدل كيميائيا كمفاعل حيوي ذو نشاط سطحي.

كلمات البحث: البلوط الأخضر، النشا، الاستخلاص، التعديل الكيميائي، التعديل الفيزيائي.

Abstract

This work is a contribution to the valorization of a starchy vegetable biomass of soft acorn of holm oak *(Quercus ilex subsp.ballota [Desf.] Samp.)*. Acorns are rich in starch which presents an important alternative as an unconventional source. In this context an alkaline extraction of the starch from four varieties of holm oak soft acorn from different mountainous regions of Algeria was carried out. The extracted starch from four varieties has different yields ranging from 17.26 to 30.42%, and different results of physicochemical properties have been obtained. In order to improve certain unfavourable properties of native starch, new starches have been prepared by chemical modification and physical modification. The chemical modification of native starch was carried out by acetylation in an anhydrous medium, while the physical modification was carried out by treating the native starch moisture by heat. The degree of esterification obtained by acetylation is considered to be medium on the order of 1.5, and the physically modified starch revealed a change in crystalline structure. Other physicochemical properties of the modified starches have been evaluated by spectroscopy, viscometry, swelling and solubility measurement and estimation of the amylose content. An evaluation of chemically modified starch as bio surfactant was undertaken.

Keywords: Holm oak, Starch, Extraction, chemical Modification, physical Modification.

Résumé

Ce travail est une contribution à la valorisation d'une biomasse végétale amylacée qui est le Chêne vert à glands doux *(Quercus ilex subsp.ballota [Desf.] Samp.)*. Les glands sont riches en amidon ce qui présente une alternative importante pour une source non conventionnelle. Dans ce contexte, une extraction de l'amidon à partir des glands doux de quatre variétés de Chêne vert de différentes régions montagneuses d'Algérie a été réalisée par voie alcaline. L'amidon extrait de quatre variétés, présente différents rendements allant de 17,26 à 30,42 %, ainsi que différentes propriétés physicochimiques ont été obtenus. Dans le but d'améliorer certaines propriétés défavorables de l'amidon natif, des nouveaux amidons ont été préparés par modification chimique et par modification physique. La modification chimique d'amidon natif a été réalisée par acétylation dans un milieu anhydre, tandis que la modification physique a été effectuée par traitement de l'amidon natif par chaleur et humidité. Le degré d'estérification par acétylation obtenu est considéré moyen de l'ordre de 1,5 ainsi que l'amidon modifié physiquement a révélé un changement de structure cristalline. D'autres propriétés physicochimiques des amidons modifiés ont été évaluées par spectroscopie, viscosimètrie, mesure de gonflement et solubilité ainsi qu'une estimation de la teneur en amylose. Une évaluation d'amidon modifié chimiquement comme bio-tensioactif a été entreprise.

Mots clés : Chêne vert, Amidon, Extraction, Modification chimique, Modification physique.

Remerciements

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant de m'avoir accordé la puissance et la volonté d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens sincèrement à apporter toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse Mr **Nadji. MOULAI MOSTEFA,** Professeur à l'université de Médéa, pour avoir dirigé cette thèse, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Je remercie vivement **Mr M. KREA**, Professeur à l'université de Médéa, d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse. Ses qualités scientifiques, pédagogiques et surtout humaines seront pour moi un exemple à suivre dans l'exercice de ma profession.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à **Mr O. BOURAS**, Professeur à l'université de Blida, qui s'est intéressé à mon travail et m'a fait l'honneur d'être membre du jury en tant qu'examinateur de mon travail, et de l'enrichir par ses propositions.

J'exprime également ma gratitude à **Mr M. NEDJHIOUI**, Maitre de conférence classe A à l'université de Médéa, pour l'intérêt qu'il a porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail, ses remarques pertinentes contribueront sans doute au perfectionnement du présent travail.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire de recherche matériaux et environnement ainsi qu'aux laboratoires de Hall Technologie de l'université de Médéa. Un amical remerciement à tout le personnel des laboratoires qui m'a accueilli chaleureusement, et avec lesquelles j'ai passé des bons moments.

Mes remerciements vont également à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements, à la réalisation de ce travail.

Enfin j'aimerais dédier cette thèse à mes chers parents, particulièrement à mon époux et à ma petite perle Ikhlasse, aussi à mes beaux-parents ainsi que toute ma famille pour m'avoir aider, soutenu et encouragé tout au long de mes études, à tous ce qui me connaissent et surtout à ceux qui m'aiment.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE……...1

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction…….....4

I.2. Biomasse…….....4

I.2.1. Classification de la biomasse…….....4

I.2.2. Biomasse végétale…….....6

I.2.3. Propriétés de la biomasse……6

I.2.3.1. Teneur en Humidité……6

I.2.3.2. Composition chimique……7

I.2.3.3. Pouvoir calorifique…….....8

I.2.3.4. Teneur en cendre……..8

I.2.3.5. Teneurs en matière volatiles et carbone fixe……9

I.2.3.6. Teneur en métaux alcalins……..10

I.2.3.7. Rapport cellulose/lignine ……10

I.2.4. Valorisation de la biomasse……10

I.3. Le Chêne vert *(Quercus ilex)* ……...……...12

- Classification ……12
- Description ……12
- Répartition ……13

I.4. Amidon ……14

I.4.1. Sources de l'amidon……15

I.4.1.1. Amidons de grains……15

I.4.1.2. Amidons de racines et tubercules……16

I.4.1.3. Amidons des glandes……16

I.4.1.4. Autres sources d'amidons……17

I.4.2. Structure moléculaire de l'amidon…….....18
I.4.2.1. Amylose…….18
I.4.2.2. Amylopectine…….19
I.4.3. Structure granulaire d'amidon…….....20
I.4.4. Propriétés de l'amidon……...……...25
I.4.4.1. Gélatinisation…….25
I.4.4.2. Collage……...26
I.4.4.3. Rétrogradation……27
I.4.4.4. Transition vitreuse Tv……28
I.4.5. Isolation de l'amidon……29
I.4.5.1. Prétraitement de la matière végétale…….....29
I.4.5.2. Extraction de l'amidon……...29
I.4.6. Analyses physicochimiques de l'amidon……..30
I.5. Modification de l'amidon……...…...32
I.5.1. Modification chimique de l'amidon…….....33
I.5.2. Modification physique de l'amidon…….....34
I.5.3. Modification enzymatique de l'amidon……36
I.5.4. Modification génétique de l'amidon…….37
I.6. Applications de l'amidon natif et de l'amidon modifié……...……...37
I.7. Conclusion …….39

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES
I.1. Introduction…….....40
II.2. Matériel végétal...…….....40
II.3. Produits chimiques …….....41
II.4. Matériels et équipements de laboratoire……42
II.5. Extraction de l'amidon..……..42
II.5.1. Détermination du taux d'humidité des glands de chêne vert……...……42
II.5.2. Préparation de la farine de glands… ……...43
II.5.3. Procédure d'extraction d'amidon……43
II.5.4. Analyse de la composition chimique……...……44
II.5.4.1. Pureté d'amidon (Teneur en amidon)……...……44
II.5.4.2. Teneur en cendres……...……..44

II.5.4.3. Teneur en humidité……...……44
II.5.4.4. Teneur en lipides……...……45
II.5.4.5. Teneur en protéines ……..…45
II.5.4.6. Teneur en amylose……...46
II.5.4.7. Teneur en fibres brutes ……47
II.5.5. pH et Acidité titrable……...……47
II.5.6. Pouvoir de gonflement et de solubilité……47
II.5.7. Viscosité intrinsèque et poids moléculaire……..48
II.5.8. Analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB)……..49
II.5.9. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge a transformé de Fourier……...49
II.5.10. Propriétés thermiques……...….50
II.5.10.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)….……50
II.5.11.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)……...……..50
II.6. Modification chimique de l'amidon par acétylation……...…..50
II.6.1. L'acétylation d'amidon de Chêne vert……...…….50
II.6.2. Détermination du degré de substitution (DS)……..…...51
II.7. Modification physique de l'amidon par TCH……51
II.8 Caractérisation et Evaluation d'acétate d'amidon et de l'amidon traité physiquement (TCH)……...…….....53
II.8.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge a transformé de Fourier…...……53
II.8.2. Teneur en amylose……...…53
II.8.3. Pouvoir de gonflement et de solubilité……...…….53
II.8.4. Viscosité intrinsèque et poids moléculaire……...……...53
II.8.5. Analyse structurale par Diffraction des rayons X (DRX)……...……54
II.8.6. Test d'émulsification d'amidon de Chêne vert acétylé…….…...54

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION
III.1. Introduction…….55
III.2. Extraction d'amidon de Chêne vert……..…55
III.2.1. Aspet général……..55
III.2.2. Rendement d'extraction en amidon……55
III.3. Caractérisation physicochimique d'amidon de Chêne vert……56
III.3.1. Teneur en amidon et teneur en amylose…….……56

III.3.2. Composition chimique d'amidon de Chêne vert……57
III.3.3. pH et Acidité titrable……..……59
III.3.4. Pouvoir de gonflement et de solubilité……...……60
III.3.5. Viscosité intrinsèque et poids moléculaire……..…62
III.3.6. Analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB)…….63
III.3.7. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge a transformé de Fourier…….65
III.3.8. Propriétés thermiques…….……67
III.3.8.1. Analyse calorimétrique différentielle……..……67
III.3.8.2. Analyse thermogravimétrique…….……68
III.4. Modification de l'amidon……...……71
III.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des amidons modifiés……..……...……..……71
III.4.2. Caractérisation moléculaire……73
III.4.3. Teneur en amylose…….…….……75
III.4.4. Solubilité et gonflement……76
III.4.5. Cristallinité……...……..78
III.4.6. Test d'émulsification……..80
III.5. Conclusion…...……84

CONCLUSION GENERALE…….85
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Aire du chêne vert en Algérie selon le Comité international du tapis végétal et des conditions écologiques au 1/1 000 00	14
Figure I.2	Conception structurelle de base d'unités de glucose (a), amylose (b)	19
Figure I.3	Conception structurelle de base d'unités de glucose (a) et d'amylopectine (b)	20
Figure I.4	Images de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie optique à lumière polarisée de granules d'amidon natif de différentes sources (a) taro ; (b) châtaigne ; (c) gingembre ; (d) manioc ; (e) maïs ; f) banane verte ; (g) blé et (h) pomme de terre, (20µm)	22
Figure I.5	Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins d'amidon A, B, C et V	23
Figure I.6	Structure de granules d'amidon	24
Figure I.7	Processus de gélatinisation de l'amidon natif. **A:** granule d'amidon natif intact. **B:** Le traitement thermique dans l'eau en excès dans des conditions de cisaillement élevé entraîne un gonflement granulaire. **C:** La rupture des granules se produit pendant la gélatinisation de l'amidon avec des chaînes linéaires d'amylose lessivées hors du granule. **D:** Après refroidissement, les chaînes d'amylose s'assemblent pour former un réseau de gel ordonné. **E:** La recristallisation des chaînes d'amylopectine et d'amylose se produit lors du stockage de l'amidon gélatinisé	25
Figure I.8	Comportement thermo-rhéologique de l'amidon	28
Figure I.9	Synthèse chimique et structure de divers amidons modifiés chimiquement	33
Figure I.10	Mécanisme réactionnel de l'estérification d'amidon par l'anhydride acétique	34
Figure II.1	Gland mature de Chêne vert (Quercus ilex).	40
Figure II.2	1 - Glands de Chêne vert nettoyés, épluchés et hachés en petits morceaux, 2- Fariné des glands obtenue.	43

Figure II.3	Montage d'extraction de lipides par Soxhlet, a : Photos prises au laboratoire ; b : Photo reportée par Ido et al.	45
Figure II.4	Analyseur Kjeldahl Type Pro-Nitro I	46
Figure II.5	Viscosimètre capillaire de type Ubbelohde.	48
Figure II.6	Microscope électronique à balayage	49
Figure II.7	Schéma du processus d'acétylation de l'amidon	51
Figure III.1	Photos représentant l'aspect des poudres d'amidon.	55
Figure III.2	Rendement d'extraction d'amidon de glandes de Chêne vert de variétés, ACBn : Amidon de Chêne vert de Benchicao, ACBr : Amidon de Chêne vert de Berrouaghia, ACTm : Amidon de Chêne vert de Tamesguida, ACYk : Amidon de Chêne vert de Yakouren.	56
Figure III.3	Teneur en amidon et teneur en amylose d'amidon de glandes de variétés de Chêne vert : ACBn, ACBr, ACTm et ACYk.	57
Figure III.4	Composition chimique d'amidon extrait à partir de variétés de Chêne vert	58
Figure III.5	pH et Acidité titrable des amidons de variétés de Chêne vert.	59
Figure III.6	Pouvoir de gonflement des amidons d'ACBn, ACBr, ACTm et ACYk	60
Figure III.7	Solubilité des amidons d'ACBn, ACBr, ACTm et ACYk	61
Figure III.8	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les échantillons d'ACBn, ACBr, ACTm et ACYk.	63
Figure III.9	Images SEM d'amidons de Chêne vert, (a) : ACBn, (b) : ACBr, (c) : ACTm et (d) : ACYk ; × 400, × 2000, × 4000	64
Figure III.10	Spectre FT-IR enregistrés des variétés d'amidons de chêne vert, (a): ACBn, (b): ACBr, (c): ACYk et (d): ACTm	66
Figure III.11	Courbes d'analyse calorimétrique différentielle d'amidon des variétés de chêne vert.	68
Figure III.12	Courbes ATG des échantillons d'amidon, ACBn, ACBr, ACTm et ACYk	70
Figure III.13	Courbes ATGD des échantillons d'amidon, ACBn, ACBr, ACTm et ACYk	70

Figure III.14	Spectres FTIR de l'amidon natif, et les amidons modifiés physiquement par TCH	72
Figure III.15	Spectres FTIR de l'amidon natif ACv et l'amidon acétylé de Chêne vert AACv.	73
Figure III.16	Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les amidons d'ACv, AACv, ACv-TCH (Et), ACv-TCH (Ac) et ACv-TCH (Mo).	74
Figure III.17	Teneur en amylose de l'amidon natif et les amidons modifiés de Chêne vert	76
Figure III.18	Pouvoir de gonflement des amidons étudiés (natif et modifiés)	77
Figure III.19	Solubilité des amidons étudiés (natif et modifiés)	78
Figure III.20	Diffractogrammes des rayons X pour les amidons (a : ACv, b : ACv-TCH(Et), c : ACv-TCH(Ac), d : ACv-TCH(Mo) et e : AACv.	79
Figure III.21	Apparence des émulsions préparées à partir de différentes concentrations de solutions aqueuses d'amidon natif de chêne vert (1 à 7 : 2.10^{-4} à 0.8g/l) et (8 à 13 : 1 à 2 g/l), A : après 1 heure, B : après 7 jours.	80
Figure III.22	Apparence des émulsions préparées à partir de différentes concentrations de solutions aqueuses d'amidon acétylé de chêne vert (DS=1.5), (1 à 6 : 2.10^{-4} à 0.6 g/l) et (7 à 13 : 0.8 à 2 g/l), A : après 1 heure, B : après 7 jours	81
Figure III.23	Index d'émulsification pour les différentes concentrations d'amidon de chêne vert ACv et de l'amidon acétylé de chêne vert AACv après 1 heure	82
Figure III.24	Index d'émulsification pour les différentes concentrations d'amidon de chêne vert ACv et de l'amidon acétylé de chêne vert AACv après 7 jours.	83

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Types de biomasse	8
Tableau I.2	Teneurs en humidité des différentes biomasses	7
Tableau I.3	Analyse élémentaire de divers types de biomasse (% en poids sur base sèche)	7
Tableau I.4	Analyse approximative de Matières Volatiles (MV) et Carbone fixe (CF) de quelques biomasses.	9
Tableau I.5	Différentes catégories et sections de la valorisation de la biomasse	11
Tableau I.6	Teneur en amidon de quelques variétés	15
Tableau I.7	Propriétés de l'amylose et de l'amylopectine	18
Tableau I.8	Résumé de quelques applications d'amidon natif et d'amidon modifié.	38
Tableau II.1	Propriétés écologiques des variétés de chêne vert (Quercus ilex subsp., Ballota [Desf.] Samp.)	41
Tableau II.2	Produits chimiques	41
Tableau III.1	Propriétés thermiques des amidons de chêne vert, T_O température de début, température de pic de T_P, température de conclusion de T_C, enthalpie de gélatinisation de ΔH_G, gamme de gélatinisation de GR 2 ($Tp - T_O$)	67
Tableau III.2	Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermogravimétrique différentielle (ATGD) des échantillon (A) : ACBn, (B) : ACBr, (C) : ACYk, et (D) : ACTm, Δm : perte de poids (%), ΔT plage de température (°C), Tp : pic de température ou temperature maximale (°C).	69
Tableau III.3	Viscosités intrinsèques et poids moléculaires des amidons d'ACv, AACv, ACv-TCH (Et), ACv-TCH (Ac) et ACv-TCH (Mo).	75

ABREVIATIONS

AACv	Amidon acétylé de chêne vert
ABS	Absorbance
AC	Autoclave
AC_V	Amidon de chêne vert
ACv-TCH(ET)	Amidon de chêne vert traité par chaleur et humidité par étuve.
ACv-TCH(Mo)	Amidon de chêne vert traité par chaleur et humidité par microondes
ACv-TCH(Ac)	Amidon de chêne vert traité par chaleur et humidité par autoclave
ACBn	Amidon de chêne vert de Benchicao
ACBr	Amidon de chêne vert de Berrouaghia
ACTm	Amidon de chêne vert de Tamesguida
ACYk	Amidon de chêne vert de Yakouren
CCM	Chromatographie sur couche mince
ADP	Adénosine diphosphate
ARN	Acide rubonucléique
ASEF	Amidon Soluble dans l'eau froide
AT	Acidité titrable
ATG	Analyse thermogravimétrique
CF	Carbone fixe
DE	Degré de substitution
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DRX	Diffractomètre à rayons X
EAC	Etuve à air chaud
Endo	Endothermique
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
GR	Rang de gélatinisation
H/E	Huile dans Eau
IE	Index d'émulsification
IR	Infrarouge

MEB	Microscope électronique à balayage
MO	Micro-ondes
Mv	Masse volumique
MSG	Glutamate monosodique
MV	Matière volatiles
PC	Pouvoir calorifique
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
PGA	Amidon prégélatinisé
REC	Recuit
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RVA	Analyseur rapide de viscosité
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SEM	Scanning électron microscope
TCH	Traitement par chaleur et humidité
Tc	Température de conclusion
Tp	Pic de Température
T0	Température de début
Pg	Pouvoir de gonflement
S	Solubilité
UV	Ultraviolet
ΔHG	Enthalpie de gélatinisation
ΔT	Plage de température
Δm	Perte de poids

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

La vie végétale abondante de notre planète présente un entrepôt essentiel de ressources naturelles. La matière végétale cultivée par l'homme est constituée par d'énormes quantités de ressources renouvelables que nous appelons en général 'biomasse'.

La biomasse est l'une des sources les plus abondantes de carbone renouvelable, et pour cela elle joue un rôle important dans la production de bioproduits et d'énergie, toute en réduisant les risques liés à la vie humaine et environnementale.

La biomasse fait référence à tout ce qui peut être obtenu grâce à la photosynthèse. La majorité des espèces végétales utilisent l'énergie solaire pour créer des sucres à partir de dioxyde de carbone et de l'eau. Par la suite elles stockent cette énergie sous forme de molécules de glucose ou d'amidon, d'oléagineux, de cellulose et de lignocellulose.

Comme matière première, la biomasse se catégorise dans la gamme des matériaux polyvalents qui peuvent être convertis en divers solides, liquides et gazeux. En effet, elle semble être une matière première importante possédant des propriétés environnementales très positives, notamment le recyclage du carbone dans les processus biologiques, d'autre part elle semble avoir un potentiel économique prometteur dans l'évolution de la bioénergie qui pourrait être développée de manière durable à l'avenir.

Présents dans une grande partie de la biomasse, les polysaccharides sont des molécules polymériques d'hydrates de carbone. Certains biopolymères d'origine végétale sont synthétisés dans les plantes et servent comme une réserve énergétique pour la croissance des plantes comme l'amidon. Grace à leur structure chimique diversifiée, les polymères présentent des propriétés spécifiques et distinctes pour des applications bien définies, selon les besoins industriels ; ils présentent un avantage de biodégradabilité et de biocompatibilité.

Les cultures d'origine forestière riche en polysaccarides notamment l'amidon, constituent un grand réservoir de biomasse où sa valorisation permet la production de bioproduits ou biomatériaux à haute valeur ajoutée. Parmi ces cultures, on cite en particulier le chêne vert.

Le chêne vert (*Quercus ilex subsp.ballota [Desf.] Samp*.), qui appartient à la famille des Fagacées, est le fruit le plus abondant dans les forêts méditerranéennes ; sa distribution est notable en Afrique du nord notamment en Algérie et au Maroc. Le succès du chêne vert dans la région méditerranéenne est principalement dû à sa forte résistance aux contraintes

environnementales, notamment l'eau, lui permettant de couvrir plusieurs zones aux variations bioclimatiques différentes (semi-arides à humides, froides et très froides). Connu comme plante plastique, le chêne vert possède des capacités d'adaptation morphologiques et fonctionnelles aux contraintes hydriques et thermiques, ce qui lui permet de survivre pendant les sécheresses et explique son caractère xérophyte. En Algérie, les chênes représentent une surface forestière d'environ 40% de la forêt algérienne. Son potentiel est estimé actuellement à 108 000 ha de la superficie forestière algérienne.

Il y a de nombreuses années, les glands de chêne servaient de nourriture aux animaux et étaient consommés par l'homme sous forme de farine ou grillés comme un substitut de café. Cependant et malgré que les glands de chêne présentent une composition chimique et des valeurs nutritionnelles intéressantes, en particulier l'amidon qui est le principal constituant des glands, aucune étude n'a été faite sur l'extraction et la caractérisation d'amidon de chêne vert Algérien.

C'est dans ce contexte que se situe l'objectif principal de notre étude ; il repose principalement sur la valorisation du Chêne vert par extraction alcaline de l'amidon qu'il contient à partir des glands doux à l'état mature. L'amidon extrait est évalué par la suite par des techniques de caractérisation physicochimique et structurales, afin d'évaluer ses propriétés fonctionnelles en comparaison avec d'autres sources d'amidon.

Dans le but de réaliser une application industrielle de ce type d'amidon, on a opté pour des modifications de l'amidon extrait de glandes doux de Chêne vert. La première est une modification physique basée sur un traitement de l'amidon par chaleur et humidité, et la deuxième est une modification chimique par acétylation dans un milieu anhydre en utilisant l'acétique anhydride.

Ce manuscrit s'articule autour de trois parties :

Le premier chapitre se divise en trois parties essentielles. En premier, un aperçu général est donné sur la biomasse en donnant des définitions, classification, propriétés ainsi que sa valorisation, la deuxième partie est consacrée au polymère étudié qui est l'amidon. On présente dans cette partie les définitions ayant trait à l'amidon, ses sources, sa structure granulaire et structure moléculaire, ses propriétés, les méthodes d'isolation, et la troisième partie donne un aperçu détaillé sur les différentes voies de modification d'amidon et pour finir on a globalisé les applications de l'amidon.

Le deuxième chapitre expose la description du matériel, protocoles et méthodes utilisées pour réaliser l'extraction, la modification et les caractérisations physicochimiques par différentes techniques.

Le troisième chapitre rassemble tous les résultats obtenus lors de ce travail concernant l'extraction et la caractérisation d'amidon de Chêne vert ainsi que les résultats obtenus de la modification, la caractérisation et l'application des amidons modifiés.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui regroupe les résultats obtenus ainsi que les perspectives et les recommandations qui se dégagent de l'étude.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Dans le présent chapitre nous aborderons trois axes importants qui rentrent dans la thématique de cette recherche, il s'agit de:

- Etude générale sur la biomasse et sa valorisation.
- Données bibliographiques sur l'amidon (sources, propriétés, extraction et caractérisation physicochimique).
- Un aperçu sur la modification (physique et chimique) de l'amidon et ses applications.

I.2. Biomasse

Le terme biomasse indique une matière organique d'origine végétale ou animale, spontanée ou cultivée par des humains, terrestres et marins, produite directement ou indirectement par le biais de la photosynthèse impliquant de la chlorophylle. En général, la biomasse peut être définie comme étant une matrice organique.

Ainsi, le terme biomasse identifie une grande variété de matériaux et de matrices hétérogènes. La biomasse est d'origine végétale et, en particulier, celle formée par les résidus et les déchets agricoles et agro-industriels, les cultures énergétiques et les résidus et les déchets forestiers.

En effet, la notion d'énergie à partir de la biomasse considère la biomasse comme un produit énergétique renouvelable obtenu en tant que produit secondaire d'un produit primaire, par exemple, l'élagage des arbres fruitiers ou la paille comme sous-produit de la production céréalière.

La disponibilité mondiale potentielle de la biomasse inexploitée seule pourrait fournir 10 à 20% de la demande d'énergie primaire de la planète **[1].**

I.2.1. Classification de la biomasse

Il existe plusieurs types de biomasses qui se diffèrent selon la source ou le secteur d'approvisionnement. Les différentes classes de biomasses sont regroupées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Types de biomasses **[2]**

Secteurs	Types	Exemples
Résidus agricoles	Résidus agricoles lignocellulosiques secs	Paille (maïs, céréales, riz) Feuilles de betterave sucrière Résidus provenant du secteur des bulbes
	Déchets d'élevage	Fumier solide (fumier de poulet) Fumier liquide (bovins, porcs, mouton)
Cultures énergétiques dédiées	Cultures énergétiques ligneuses	Par exemple le saule, peuplier et eucalyptus.
	Cultures énergétiques herbacées	Miscanthus ; Switchgrass; Roseau commun; Baldingère faux-roseau; Canne de provence; Cynara cardunculus; Arbuste indien
	Cultures pétrolières	Betterave à sucre ou de canne; Sorgho doux; Topinambour; Millet de sucre
	Cultures énergétiques de l'amidon	Blé; Patates; Maïs; Orge; Triticale; Épi de maïs; Amarante
	Autres	Lin (Linum); Chanvre (cannabis); Tiges de tabac; Plantes aquatiques (lipides d'algues); Tiges de coton
Foresterie	Sous-produits forestiers	Écorce ; Blocs de bois ; Copeaux de bois provenant des sommets et des branches ; Copeaux de bois provenant de l'éclaircie.
Industrie	Résidus de l'industrie du bois	Déchets industriels des scieries et déchets industriels du bois des scieries (écorces, sciures, copeaux de bois, dalles, chutes)
		Déchets végétaux fibreux provenant de la production de pâte vierge et de la production de papier à partir de pâte, y compris la liqueur noire
	Résidus de l'industrie alimentaire	Matériel cellulosique humide (queues de betterave) ; Graisses (huiles de cuisson usagées) ; Suif, graisse jaune ; Protéines (déchets de l'abattoir)
	Produits industriels	Pellets de sciure et de copeaux ; Briquettes de sciure et de copeaux ; Bio-huile (huile de Pyrolyse) ; Éthanol ; Biodiesel
Parcs et jardins	Herbacé	Herbe
	Boisé	Elagage
Déchets	Déchets contaminés	Bois de démolition ; Biodégradable ; déchets municipaux ; Les boues d'épuration ; Gaz d'enfouissement ; Gaz d'épuration
Autres	Foin de route	Herbe / foin
	Coques / coquilles	Amande ; Olive ; Noyer ; Fosse de palmiers ; Cacao

I.2.2. Biomasse végétale

Les plantes sont des organismes autotrophes qui utilisent l'énergie solaire, le dioxyde de carbone et l'eau pour produire des sucres et d'autres matériaux organiques dérivés et, par conséquent, de la biomasse **[3]**.

La biomasse végétale comprend trois parties importantes, le bois, les cultures et les déchets végétaux. Ainsi, les déchets végétaux sont considérées comme des sources renouvelables car ils peuvent être continuellement cultivés/régénérés. Ils absorbent le dioxyde de carbone de l'air pendant leur croissance (par la photosynthèse) et le rejettent ensuite dans l'air en fin de vie, créant ainsi une boucle fermée **[4]**.

Par conséquent, la biomasse végétale se présente comme l'énergie renouvelable la plus abondante pour plusieurs applications, et en particulier promettante pour l'environnement.

I.2.3. Propriétés de la biomasse

Les sources ou types de biomasses se caractérisent par différentes propriétés. Ces propriétés varient d'une espèce à l'autre dépendant de l'habitat, de l'âge et de l'emplacement de l'arbre (tronc, branches, sommet, feuilles et racines) **[5].**

Les principales propriétés sont :

- teneur en humidité,
- composition chimique,
- pouvoir calorifique,
- teneur en cendre,
- teneur en matières volatiles et carbone fixe,
- teneur en métaux alcalins,
- rapport cellulose/lignine.

I.2.3.1. Teneur en Humidité

La mesure de la quantité d'eau contenue dans certains matériaux peut être très difficile en raison de la complexité de la molécule d'eau et de ses fortes capacités de liaison intermoléculaire.

Dans la plupart des cas, la mesure de l'eau est mieux définie comme la mesure de la teneur en humidité, définie comme la masse d'eau par unité de masse de matière à base sèche ou humide, en outre la teneur en humidité constitue le principal facteur qui permet de déterminer

le contenu énergétique net de la biomasse, ce qui explique que la biomasse à faible teneur en humidité (typiquement < 50%) est utilisé pour la conversion thermique alors que la biomasse à haute teneur en humidité est utilisé dans la bioconversion **[6]**. Dans le Tableau I.2, sont résumés les teneurs en humidités de quelques biomasses courantes. On note que le taux d'humidité diffère d'une biomasse à une autre, il passe par exemple de 15% pour la paille à 90% pour la tourbe.

Tableau I.2 : Teneur en humidité de quelques exemples de biomasses **[7]**

Biomasse	Humidité (% base humide)
Paille	15
Bois vert	40-60
Tiges, épies, coques	15
Bagasse	70
Tourbe	90
Ordures municipales	35

I.2.3.2. Composition chimique

Les principaux composants de la biomasse sont le carbone (C), l'oxygène (O) et l'hydrogène (H). La plus grande partie de la biomasse contient également une petite proportion d'azote (N), comme le montre le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Analyse élémentaire de quelques biomasses (% en poids) **[8]**

Biomasse	Carbone (C)	Oxygène (O)	Hydrogène (H)	Azote (N)
Résidu de bois	51.4	41.9	6.1	0.5
Résidu forestier	52.7	41.1	5.4	0.7
Peuplier	51.6	41.7	6.1	0.6
Herbe de courge de buffle	46.1	44.5	6.5	2.6
Herbe de sorgho	49.7	43.7	6.1	0.4
Paille de blé	49.4	43.6	6.1	0.7
Coquilles d'amande	50.3	42.5	6.2	1.0
Cosses d'olive	50.0	42.1	6.2	1.6
Fibres de coques de palm	51.5	40.1	6.6	1.5
Plante de poivre	42.2	49.0	5.0	3.2
Coques de soja	45.4	46.9	6.7	0.9
Bagasse de canne à sucre	49.8	43.9	6.0	0.2
Résidu de paille de bois	51.7	41.5	6.3	0.4
Boues d'épuration	50.9	33.4	7.3	6.1

I.2.3.3. Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique (PC), également appelé valeur calorifique ou chaleur de combustion, est définit comme étant le contenu énergétique d'une biomasse et constitue l'un des paramètres les plus importants pour les calculs de conception et les simulations numériques des systèmes thermiques, quelle que soit l'utilisation de la biomasse, la combustion directe ou co-combustion avec d'autres combustibles **[9].**

Généralement, le pouvoir calorifique d'un combustible peut être indiqué sur deux bases, le pouvoir calorifique supérieur (PCS) et le pouvoir calorifique inférieur (PCI).

Le PCS se réfère à la chaleur dégagée par la combustion du combustible avec l'eau d'origine et générée dans un état condensé. Il est donné pour les conditions standards (101.3 kPa, 25 °C) de tous les produits et inclut l'enthalpie de condensation de l'eau. Cependant, le PCI, également appelé valeur nette de chauffage, est obtenu lorsque l'enthalpie de condensation de l'eau n'est pas incluse. Le PCS peut être déterminé en utilisant un calorimètre à bombe adiabatique, qui mesure le changement d'enthalpie entre les réactifs et les produits **[10,11].**

La valeur du PCS peut être déterminée à partir de la composition chimique du combustible (C, H, O, N), en unité MJ/kg (solides), MJ/l (liquides) et MJ/Nm^3 (gaz) selon la formule suivante **[12]** :

$$PCS = (33.5\ C + 142.3\ H - 15.4\ O - 14.5\ N) \times 10^{-2} \quad (I.1)$$

On peut par la suite déterminer le PCI en soustrayant la chaleur latente contenue dans la vapeur d'eau du PCS**.**

I.2.3.4. Teneur en cendres

La combustion est le processus le plus direct pour convertir la biomasse en énergie utilisable. En chauffant le bois, ses constituants commencent à s'hydrolyser, à s'oxyder, à se déshydrater et à se pyrolyser à mesure que la température augmente, formant des substances volatiles combustibles, des substances goudronneuses et du charbon carboné hautement réactif **[13].**

Le résidu principal de la combustion dans l'air appelé cendre fait une partie intégrante dans la structure de la plante. En général, la teneur en cendres est exprimée sur une base sèche et varie d'un résidu de culture à l'autre. Par exemple, les coques de riz ont une teneur en cendres de 15%, les épis de maïs 1%, donc ils ont des valeurs énergétiques différentes ainsi la teneur

en cendres doit être comparé entre les échantillons de biomasses ayant la même teneur en eau **[14].**

La quantité et la qualité des cendres produites au cours du processus de combustion de la biomasse sont fortement influencées par les propriétés de la biomasse et la technologie de combustion, notamment les caractéristiques du four, la température du processus et le système d'extraction des cendres. Les espèces inorganiques dans les combustibles de la biomasse, tels que les oxydes alcalins et les sels, peuvent intensifier les problèmes d'agglomération, de dépôt et de corrosion sur les surfaces de transfert de chaleur des chaudières **[4].**

I.2.3.5. Teneur en matières volatiles et carbone fixe

L'étude analytique des combustibles ont été développées en se basant sur les combustibles solides tels que le charbon, qui se constitue d'énergie chimique stockée sous deux formes, de carbone fixe (CF) et de matières volatiles (MV) **[15].**

La matière volatile désigne la partie de la biomasse qui est libérée au cours du processus de chauffage sous forme de gaz. La biomasse a généralement une teneur élevée en matières volatiles (jusqu'à 80%), alors que le charbon a une faible teneur en matières volatiles, ou dans le cas de l'anthracite, un taux négligeable. La teneur en carbone fixe (CF) est le résidu restant après les rejets de substances volatiles, à l'exclusion des teneurs en cendres et en humidité **[16].**

Tableau I.4 : Analyse approximative de Matières volatiles (MV) et Carbone fixe (CF) de quelque biomasse **[8]**

Biomasse	(%) Base humide		(%) Base sèche	
	MV	CF	MV	CF
Bois de Chêne	73	20	78.1	21.4
Charbon	30.8	43.9	32.2	46.3
Paille	64.3	13.8	73.4	15.8
Résidu forestier	34.5	7.3	79.9	16.9
Peuplier	79.7	11.5	85.6	12.3
Switchgrass	70.8	12.8	80.4	14.5
Cosses d'olive	73.1	17.4	79.0	18.7
Microalgue marines	45.1	23.1	50.5	25.9

I.2.3.6. Teneur en métaux alcalins

La teneur en métaux alcalins de la biomasse (Na, K, Mg, P et Ca) est particulièrement importante pour tout processus de conversion thermochimique. La réaction des métaux alcalins avec la silice présente dans les cendres produit des scories ; c'est une phase liquide mobile et collante, capable de bloquer les voies respiratoires de quelques installations comme les fours et les chaudières **[15].**

En outre, la teneur en chlore (Cl) de la biomasse contribue à la corrosion et la teneur en silicate peut provoquer une abrasion. La teneur en silicate peut être un vrai problème même si elle est faible dans la composition intrinsèque de la biomasse. En effet, au moment de la récolte, la contamination du sol peut augmenter considérablement la teneur totale en humidité de la silice, ce qui peut entraîner des difficultés opérationnelles **[17].**

I.2.3.7. Rapport cellulose/lignine

Le matériau de la paroi des cellules végétales est composé de trois constituants importants : la cellulose, la lignine et l'hémicellulose. Les parois cellulaires du bois des arbres feuillus peuvent contenir environ 40-50% de cellulose, 17-35% de lignines et 15-35% d'hémicelluloses selon l'espèce d'arbre et les conditions de croissance. Le bois des arbres est composé de cellulose, de lignine et d'hémicellulose dans des proportions approximatives de 2:1:1. Au cours de la croissance des arbres, les micros fibrilles de cellulose confèrent aux parois cellulaires une résistance à la traction, tandis que la lignine des fibrilles de cellulose leur confère une certaine rigidité **[18].**

Les proportions de cellulose et de lignine dans la biomasse sont plus importantes en particulier dans les processus de conversion biochimique. La biodégradabilité de la cellulose est supérieure à celle de la lignine, donc la conversion globale de la matière végétale carbonée présente en cellulose est supérieure à celle des plantes à plus forte teneur en lignine, ce qui détermine le choix des espèces végétales de la biomasse pour le traitement biochimique **[15].**

I.2.4. Valorisation de la biomasse

La valorisation de la biomasse peut être incluse dans un ensemble de technologies capables de séparer la biomasse de ses composants de base (glucides, protéines, triglycérides), qui peuvent être convertis en produits à valeur ajoutée (énergique ou non énergétique). Les produits peuvent être des produits intermédiaires ou finaux, dans les

aliments, les matériaux, les produits chimiques ou l'énergie (définie comme combustible, électricité ou chaleur) **[19]**.

Le choix du processus de valorisation de la biomasse est influencé directement par la forme dans laquelle l'énergie est requise et ce facteur-là affect le type et la quantité de matière première choisi de la biomasse ainsi que les conditions économiques, les normes environnementales et d'autres facteurs liés au projet de valorisation **[15,13].** La valorisation de la biomasse en bioproduits se divise en deux catégories : bioénergétique et non bioénergétique (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Différents catégories de la valorisation de la biomasse **[19,20].**

Catégorie	Section	Produits
Bioénergétique	Biocarburants	Combustibles liquides, tels que l'éthanol, le méthanol, le bio butanol, le mazout et le biodiesel (colza, tournesol, soja, blé, maïs, betterave ou canne à sucre) pour les moyens de transport.
	Bioénergie	Biomasse solide/liquide pour la combustion afin de générer de la chaleur et de l'électricité. Par exemple : le bois (buches, plaquette forestière, écorces, bois de récupération, bois sous forme granules ou briquette), la paille et les résidus de culture.
	Biogaz	Combustible gazeux, comme le biogaz, le biométhane et le gaz synthétique pour produire de la chaleur et de l'électricité (par fermentation de déchets divers mis en décharge ou traités dans des méthaniseurs (déchets verts, effluents d'usines agroalimentaires, déjections animales…).
Non-bioénergétique	Biomatériaux	Le bois et ses dérivés (papiers, cartons, panneaux de process). Fabriqué à partir de fibres agricoles et forestières (chanvre, lin), qui peut être utilisé dans les textiles, pour les panneaux et pour la production de pièces de véhicules, et de plus en plus comme isolant y compris dans du béton composite. Comme bioplastiques/biopolymères issus d'huiles végétales et de sucres de C6 et C5 comme l'amidon et la cellulose.
	Biochimiques	Produits chimiques de base et spécialités industrielles, y compris les coulis, peintures, lubrifiants, solvants
	Biomédecine	Produits pharmaceutiques : anticorps et vaccins produits par des plantes génétiquement modifiées ; composés médicaux d'origine naturelle Produits cosmétiques : savons, crèmes pour le corps, lotions

I.3. Le Chêne vert *(Quercus ilex)* :

Quercus ilex, connu sous le nom de chêne vert est une espèce qui appartient à la famille des Fagacées, se caractérise par son originalité abondante du bassin méditerranéen, où il est considéré comme espèce dominante dans la végétation de maquis et les forêts **[21-23].**

- **Classification :**

Règne : Plantae

Embranchement : Spermatophyta

Classe : Dicotylédone

Ordre : Fagales

Famille : Fagacées

Genre : Quercus

Espèce : *Quercus ilex*

Sous-Espèce : *Quercus ilex subsp. ballota*

- **Description :**

Le chêne vert (*Quercus ilex L.*) est un arbre à feuillage persistant qui peut atteindre 25 m de haut possédant un tronc de 2 m de diamètre, sa couronne est large, bombée, avec des branches ascendantes et souvent avec des tiges basses. L'écorce est noir brunâtre. Les feuilles de chêne vert sont lancéolées à ovale, 3-8 cm de long, épaisse mais non rigide, brillantes avec des bords ondulés ou sinueux. Ils se déploient au printemps d'un blanc argenté puis jaune pâle. Bientôt, les feuilles deviennent rugueuses et brillent d'un noir-vert sur le dessus, gris et densément pubescent sur l'inférieure. La durée de vie des feuilles varie de moins de 1 an à 4 ans, après l'arbre ait un nouveau feuillage.

Le chêne vert est une espèce monoïque, qui fleurit dans les mois de Mai et Juin, avec la croissance de nouvelles feuilles et des fleurs jaunes.

Les fruits sont des glands à maturité, de couleur brune, de 1.5 à 3 cm de long, un tiers à moitié enfermé dans une cupule écailleuse vert clair à gris, et pendu sur de courts pédoncules **[24].**

La fructification annuelle (novembre-décembre) ne commence que lorsque l'arbre a environ 12 ans et la récolte devient significative lorsque l'arbre a entre 25 et 30 ans et il devient abondant entre 50 et 100 ans et sa durée de vie peut atteindre plus de 1000 ans **[25].** Il

y a de nombreuses années, les glands de chêne servaient de nourriture aux animaux et étaient consommés par l'homme sous forme de farine ou grillés en remplacement des grains de café **[26].**

Les glands de chêne présentent une composition chimique et des valeurs nutritionnelles intéressantes **[27,28],** en particulier des hydrates de carbone tels que l'amidon qui existe dans les glands de chêne vert à haute teneur de *Quercus rotundifolia* et *Quercus suber* **[29].**

- **Répartition :**

La répartition du chêne vert est dans le bassin méditerranéen et au Moyen-Orient, il est présent sur vaste zone s'étendant sur 6000 km en longitude du Portugal à la Syrie et Turquie, et 1500 km en latitude du Maroc et de l'Algérie passant par le nord d'Italie à la France.

Sur l'aire de sa répartition, deux formes principales de chêne vert existent comme sous-espèce : *Quercus. ilex subsp. ilex* et *Quercus. ilex subsp. ballota* (*Desf.*) Sampaio nommé aussi *Quercus. ilex subsp. Rotundifolia* **[30]**.

En Algérie, les chênes représentent une capitale forestière d'environ 40% de la forêt algérienne **[31].** Le chêne vert apparaît à partir de 400 m au-dessus du niveau de la mer et monte à 1700 m dans les Aures ; les limites de son altitude varient entre 100 et 1900 m et, entre 1500 et 2200 m dans l'Atlas saharien (Figure I.1) **[32].** Son potentiel est estimé à 108 000 ha de la zone forestière algérienne **[33,34].**

Le succès du chêne vert dans la région méditerranéenne est principalement en raison de sa haute résistance aux contraintes environnementales, en particulier l'eau, ce qui lui permet de couvrir plusieurs zones avec différentes variations bioclimatiques (semi-aride à humide, froid et très froid) **[32].**

Connu comme une plante en plastique, le chêne vert a des capacités d'adaptation morphologiques et fonctionnelles stress hydrique et thermique, ce qui lui permet de survivre pendant sécheresse et, explique sa nature xérophyte **[35].**

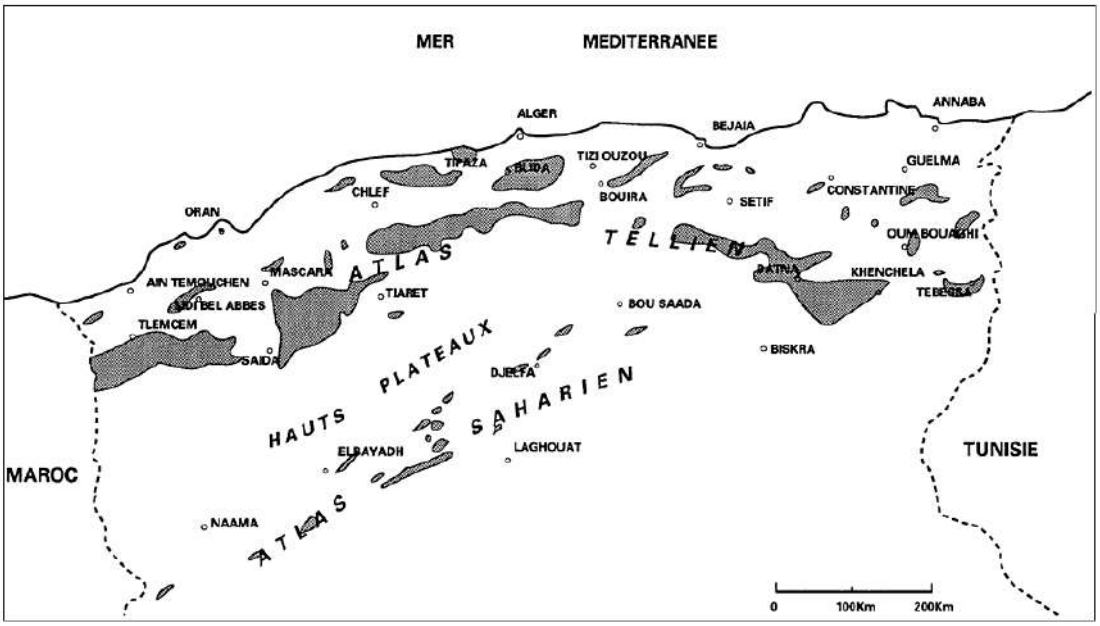


Figure I.1 : Aire du chêne vert en Algérie selon le Comité international du tapis végétal et des conditions écologiques au 1/1 000 000 **[36]**

I.4. Amidon

L'amidon est la réserve la plus abondante des carbohydrates dans les plantes. Il est utilisé par les plantes comme source de carbone et d'énergie et constitue alors une immense valeur économique et nutritionnelle. L'amidon se trouve dans les feuilles, les fleurs, les fruits, les graines, les différents types de tiges et les racines **[37].**

L'amidon est synthétisé dans les cellules à partir du saccharose importé des feuilles qui a été fabriqué en photosynthèse. Bien que le métabolisme initial du saccharose se produise dans le cytosol, la synthèse de l'amidon se produit particulièrement à l'intérieur d'un organite appelé le plastide ou l'amyloplaste.

Dans les organes stockant l'amidon tels que les tubercules de pomme de terre et les graines de légumineuses, le saccharose est transformé en glucose 6-phosphate, qui pénètre dans l'amyloplaste par un transporteur dans la membrane. Une fois le glucose 6-phosphate est transformé en glucose 1-phosphate dans l'amyloplaste, il est ensuite converti au nucléotide sucre ADPglucose par l'enzyme ADPglucose pyrophosphorylase, par conséquent L'ADPglucose est le substrat d'amidon synthase que synthétisent les polymères d'amidon **[38].**

La synthèse de l'amidon se fait au cours du développement et de la maturation des organes de stockage, tels que les tubercules, les fruits et les graines. L'amidon synthétisé est

ensuite dégradé au moment de la germination ou poussé de la graine ou du tubercule, ou lors de la maturation du fruit. Les métabolites provenant de la dégradation de l'amidon sont une source de carbone et d'énergie. Dans les grains de céréales, l'amidon est synthétisé et stocké dans l'endosperme et les granules d'amidon sont synthétisés et localisés dans les amyloplastes **[39,40].**

I.4.1. Sources d'amidon

L'amidon est le principal polysaccharide de stockage synthétisé par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. Il existe en quantités importantes dans un grand nombre de matières premières sèches agricoles. Les sources les plus courantes d'amidon alimentaire et industriel sont les céréales (40 à 90%), les racines (30 à 70%), les tubercules (65 à 85%), les légumineuses (25 à 50%), les glandes (48 à 60%) et certains fruits immatures comme les bananes ou les mangues, qui contiennent environ 70% d'amidon en poids sec **[37,41,42].** Le Tableau I.6 présente la teneur en amidon de quelques variétés.

Tableau I.6 : Teneurs en amidon de quelques variétés **[43]**

Variétés	Amidon (% en poids sec)
Maïs	60-68
Blé	60-70
Avoine	50-53
Orge	55-65
Patate	65-80
Manioc	25-30
Riz	70-72
Sorgho	75-80
Seigle	60-65

La production mondiale d'amidon sec est en effet estimée à 68 millions de tonnes. La production annuelle actuelle de sources primaires d'amidon est estimée à 46.1 millions de tonnes de maïs, 9.1 millions de tonnes de manioc, 5.15 millions de tonnes de blé et 2.45 millions de tonnes de pommes de terre **[44,45].**

I.4.1.1. Amidons de grains

Les céréales principalement utilisés comme sources d'amidon alimentaires et industrielles comprennent diverses céréales, principalement le maïs, le blé et le riz. L'amidon de maïs, issu du maïs (Zea mays) est la source d'amidon industriel la plus

couramment utilisée. Le maïs contient environ 86% d'amidon sur une base de poids sec. En tant qu'amidon à haute teneur en amylose, il forme des gels lourds et faciles à durcir, et est donc couramment utilisé pour l'épaississement. L'amidon de maïs est également utilisé comme support, comme ingrédient pour diverses applications, et comme matière première pour d'autres produits industriels.

Les légumineuses contiennent jusqu'à 45% d'amidon et contribuent également à la consommation d'amidon alimentaire. Les légumineuses couramment utilisées comme sources d'amidon comprennent le haricot Pinto, la fève, le pois chiche et le haricot mungo. En raison de leur teneur élevée en amylopectine, certains amidons de légumineuses tels que l'amidon de haricot mungo ont un gonflement restreint et une stabilité globale accrue pendant le traitement. Ils sont donc de haute qualité pour une application dans des produits alimentaires tels que les nouilles à l'amidon **[46,47].**

I.4.1.2. Amidons de racines et tubercules

Parmi les amidons racinaires, l'amidon de pomme de terre (*Solanum tuberosum*) et le manioc (*Manihot esculenta*) sont les principales sources d'amidon industriel. Les amidons racinaires ont une teneur élevée en amylopectine et ont donc une plus grande clarté, une saveur minimale et une absorption d'eau acceptable, et par la suite une capacité de gonflement. L'amidon de tapioca (manioc) est un ingrédient majeur dans l'application d'amidon alimentaire et industriel. L'amidon de pomme de terre a une capacité de liaison à l'eau élevée et il est couramment utilisé dans l'industrie alimentaire dans de nombreuses applications pour l'épaississement et la modification de la texture.

D'autres sources d'amidon de racines et de tubercules diététiques et industrielles importantes comprennent le bananier et le plantain (*Musa spp*.), le taro (*Colocasia esculenta*), l'igname (*Dioscorea spp*.) et la patate douce (*Ipomea batatas*). Les racines et les tubercules constituent des aliments de base dans la plupart des régions car leur culture est adaptée aux tropiques chauds et humides. Fraîchement récoltés, ils sont riches en humidité, contenant environ 70 à 80% d'humidité et entre 16 et 24% d'amidon **[46,48].**

I.4.1.3. Amidons des glands de chêne

Pendant des décennies, l'intérêt des scientifiques s'est concentré sur les l'extraction et les caractérisations de l'amidon natif de plusieurs sources alimentaires et parmi ces sources « les glandes » ou le fruit de Chêne.

Les glands ont été utilisés comme nourriture par les êtres humains depuis des milliers d'années alors que de nos jours, les glands sont utilisés pour l'alimentation animale dans la région méditerranéenne, ou comme source de nourriture gratuite pour les animaux sauvages **[49].**

Des analyses approximatives ont révélé que la composition chimique des glands était semblable à celle des céréales avec des proportions importante de glucides (32.7-89.7%), de lipides (1.1-31.3%), de protéines (2.3-8.6%), et de tanins (0.1-8.8%) ; en outre le principal composant des glands c'est l'amidon (48-59%) **[29, 49, 50].**

Les glands présentent une source d'amidon où son niveau est très élevé dans les glands à maturité. Néanmoins, peu de recherches sur les caractéristiques structurelles et fonctionnelles de ce type d'amidon ont été effectuées.

La valorisation de cette biomasse peut avoir un double objectif. D'une part, l'extraction d'amidon du gland permet de préserver les forêts de chênes, et d'autre part elle permet de motiver les habitants de la région par la création d'usines de production de fécules de glands. Cette activité présente une grande rentabilité parce que les forêts sont naturelles et ne nécessitent pas de pratiques agricoles et les fruits sont simplement cueillis quand ils sont mûrs, ce qui permet d'augmenter le potentiel de production de cette nouvelle source d'amidon **[51].**

I.4.1.4. Autres sources d'amidon

En plus des principales sources d'amidon alimentaire et industriel comme le maïs et l'amidon de tapioca, d'autres plantes à base d'amidon trouvent des applications considérables en tant que sources alimentaires et commerciales d'amidon. Celles-ci comprennent des sources moins connues telles que le sagou (*Metroxylon sagu*), l'amarante (*Maranta arundinacea*) et le canna comestible (*Canna edulis*). L'amidon de sagou est obtenu à partir du tronc de la plante de sagoutier.

L'amidon est utilisé dans divers produits alimentaires car il a une grande stabilité au stockage. L'amidon de sagou affiné trouve son application dans les nouilles, ainsi que dans les matières premières utilisées dans certaines industries pour la production du glutamate monosodique (MSG), du glucose et du caramel. Il est sensible à l'hydrolyse enzymatique du glucose, qui peut ensuite être fermenté pour produire des produits de fermentation.

L'amidon de l'amarante contient jusqu'à 23% d'amylose et est utilisé dans des applications diététiques comme épaississant dans diverses sauces.

Une autre plante-racine moins connue communément utilisée dans la production d'amidon pour l'application alimentaire est le canna comestible, obtenu à partir de Canna comestible. La racine contient jusqu'à 16% d'amidon à haute teneur en amylose. Les propriétés de l'amidon de canna sont souhaitables pour la production de nouilles **[46].**

I.4.2. Structure moléculaire de l'amidon

L'amidon est un glucane insoluble composé de deux polymères de glucose, d'amylopectine et d'amylose. L'amylose est un polymère linéaire constitué d'unités α -D-glucopyranosyle (1→4). L'amylopectine est un polymère ramifié d'unités α-D-glucopyranosyles principalement liées par des liaisons (1→4) avec des ramifications résultant de liaisons (1→6).

L'amylose et l'amylopectine sont des molécules totalement différentes ; l'amylose possède un poids moléculaire relativement faible et une forme relativement étendue tandis que l'amylopectine est une molécule énorme mais compacte **[52].**

Les propriétés structurales de l'amylose et l'amylopectine diffèrent généralement selon la source botanique de l'amidon (Tableau I.7).

Tableau I.7 : Propriétés de l'amylose et de l'amylopectine **[39, 53, 54]**

Propriétés	Amylose	Amylopectine
Structure générale	Linéaire	Ramifiées
Couleur avec l'ode	Bleu foncé	Violet
λ_{max} du complexe d'iode	~650nm	~540nm
Affinité avec l'iode	19-20%	<1%
Longueur moyenne de la chaîne (unités glucosyle)	100-10000	20-30
Degré de polymérisation (unités glucosyle)	100-10000	10000-100000
Solubilité dans l'eau	Variable	Soluble
Stabilité en solution aqueuse	Rétrograde	Stable
Conversion en maltose par β-amylase cristalline	~70%	~55%

I.4.2.1. Amylose

L'amylose est composée de molécules de D-glucose liées par des liaisons α-(1→4), ce qui permet aux monomères de glucose de former un polymère à chaîne linéaire ou légèrement ramifiée **(**très peu de ramifications α-(1-6) et des groupes phosphate liés

peuvent être trouvés, mais ils n'ont pas d''influence sur le comportement de la molécule **[55].** La structure de l'amylose (Figure I.2) peut être décrite en termes de taille et de ramification. Dans l'amidon, l'amylose est moins prédominante avec une teneur de 20% de son poids moléculaire, et constitue environ 20-40% en proportion. Les molécules d'amylose sont disposées selon une conformation hélicoïdale. Cela facilite la formation de complexes avec l'iode, les lipides et d'autres substances polaires. La teneur en amylose dans l'amidon peut être déterminée par le test à l'iode **[46,56].**

L'amylose est légèrement soluble dans l'eau et il joue un rôle important dans l'absorption d'eau, le gonflement et la gélification de l'amidon dans la transformation des aliments. Les amidons à haute teneur en amylose sont par conséquent le plus couramment appliqués dans les produits alimentaires qui nécessitent des gels à prise rapide tels que des bonbons et des confiseries. L'amylose est un composant sensible à la gélatinisation et à la rétrogradation, et est donc le plus souvent impliqué dans la formation d'amidon résistant **[46].**

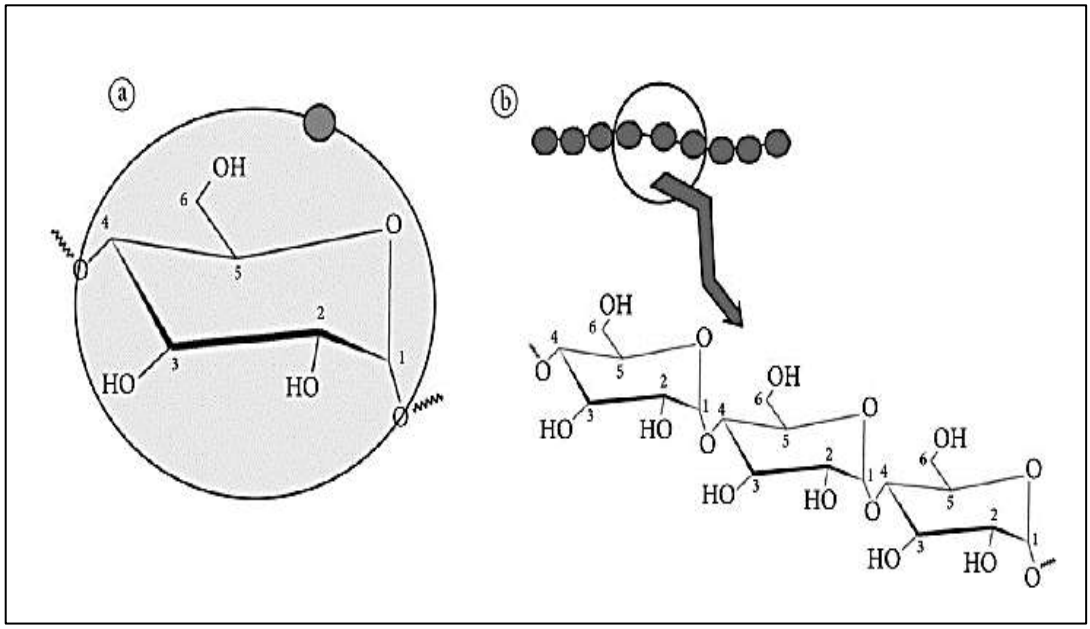


Figure I.2 : Conception structurelle de base d'unités de glucose (a), amylose (b) **[37]**

I.4.2.2. Amylopectine

L'amylopectine est une molécule constituée de nombreuses chaînes courtes de résidus de D-glucose α-(1→4) liés, ces chaînes sont reliées par leur côté terminal réducteur par des liaisons α-(1→6), c'est le point de ramification (Figure I.3).

Les liaisons α-(1→6) constituent environ 5% de la structure d'amylopectine. Cette organisation de chaînes forme une très grande macromolécule avec un poids moléculaire estimé entre 10^7 et 10^9 g/mol, la taille des molécules d'amylopectine est donc environ une ou deux fois plus grande que les molécules d'amylose **[57].**

Elle a de courtes chaînes ramifiées et des liaisons ramifiées donc il ne peut pas former le complexe hélicoïdal avec l'iode, en outre la dextrine ramifiée de l'amylopectine donne une couleur violette avec le complexe de l'iode, identifiable à environ 540 nm. L'amylopectine n'est pas autant facilement hydrolysable que l'amylose. La pullulanase, une enzyme spécifique de la liaison glycosidique α-(1→6), et d'autres enzymes débranchantes sont nécessaires pour hydrolyser l'amylopectine **[46].** L'amylopectine est le composant principal d'amidon, il constitue typiquement 75% ou plus de son poids sec. Elle est responsable de la nature granulaire de l'amidon. Dans les applications alimentaires, les gels d'amylopectine sont plus flexibles et résistants à cause de la résistance de l'amylopectine à la rétrogradation par rapport l'amylose. Les amidons à haute teneur en amylopectine (amidons cireux) sont donc couramment utilisés dans le traitement des nouilles et dans certains produits cuits pour prolonger leur durée de conservation. Ils sont également utilisés pour améliorer la stabilité du gel-dégel en raison de leur résistance à la rétrogradation **[46,58].**

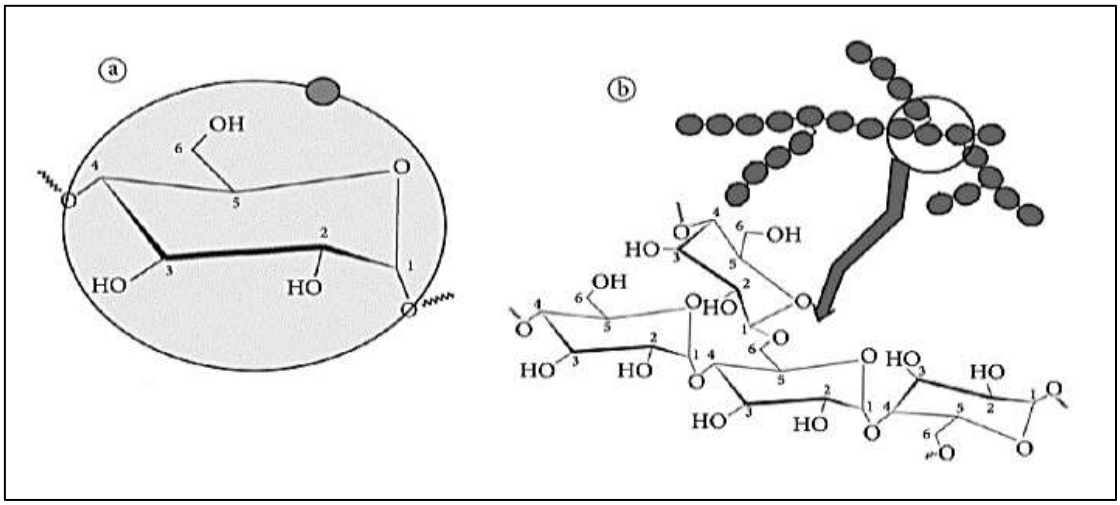


Figure I.3 : Conception structurelle de base d'unités de glucose (a) et d'amylopectine (b) **[37]**

I.4.3. Structure granulaire d'amidon

Les deux composants de base de l'amidon, l'amylose et l'amylopectine sont situés dans les granules d'amidon. La croissance et le développement du granule proviennent du centre du granule appelé hile. Sous le grossissement et la lumière polarisée, les granules d'amidon natif

ont typiquement une structure en forme de croix, semblable à un croisement maltais (Figure I.4) ce qui a conduit à considérer les granules comme des sphérocristaux déformés, présentant une biréfringence **[59]**.

Les caractéristiques des granules comme la taille et la forme varient d'un amidon à un autre selon la source végétale. Ces formes peuvent être rondes, lenticulaires ou ovales. Les propriétés des granules d'amidon sont utilisées comme caractéristiques diagnostiques pour l'identification et la caractérisation des amidons, en fonction de la structure et de la forme **[46,48].** La Figure I.4 représente la morphologie des granules d'amidon de différentes sources par microscopie électronique à balayage et microscopie optique à lumière polarisée.

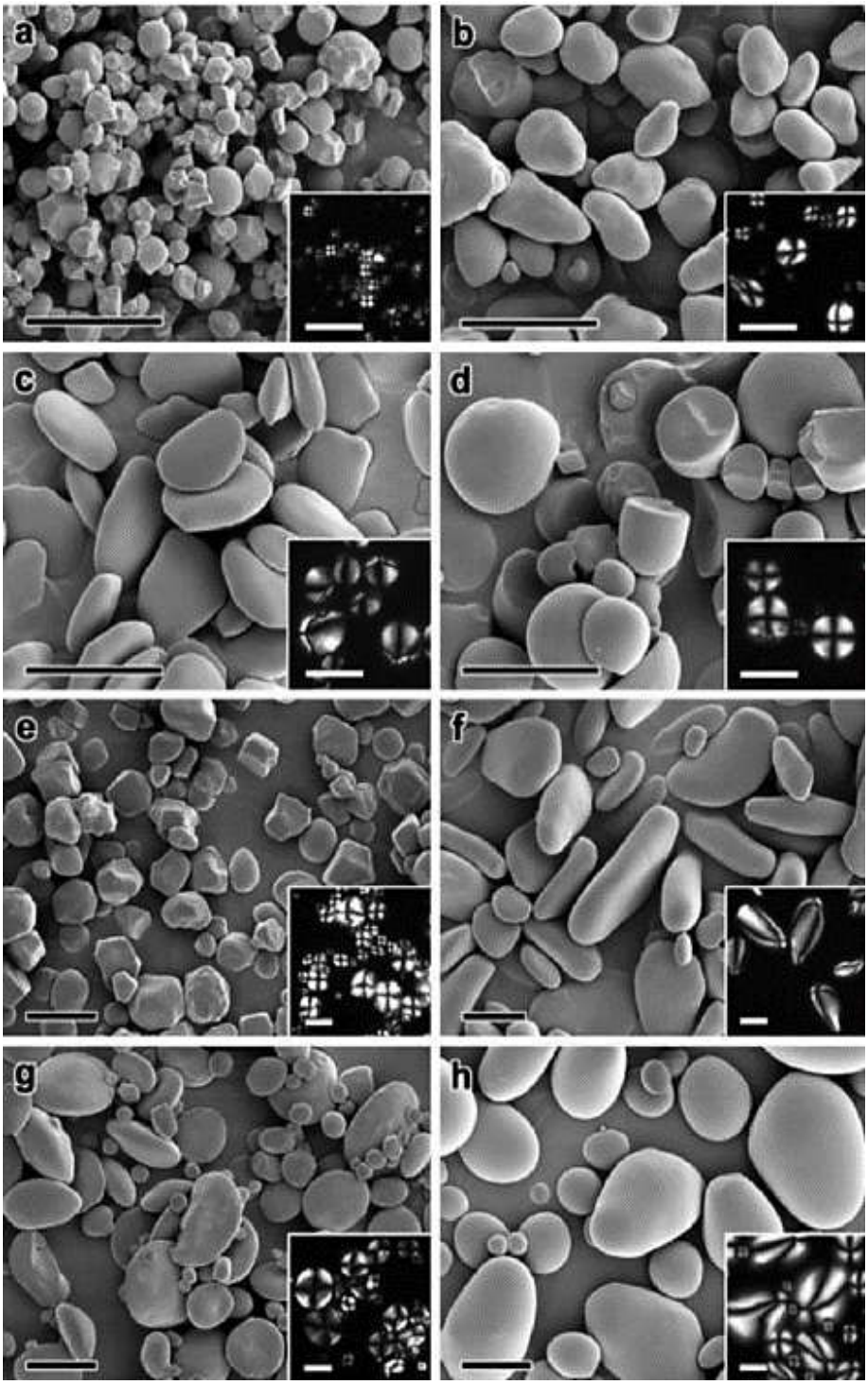


Figure I.4 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie optique à lumière polarisée de granules d'amidon natif de différentes sources (a) taro ; (b) châtaigne ; (c) gingembre ; (d) manioc ; (e) maïs ; f) banane verte ; (g) blé et (h) pomme de terre, (20µm) **[60]**

L'arrangement ordonné de molécules d'amylopectine s'entrecroise pour former des doubles hélices tridimensionnelles entre des branches adjacentes de la même molécule d'amylopectine ou entre des agrégats adjacents. Les diverses dispositions des hélices résultent en la présence de régions cristallines sur le granule. La nature de ces régions devient claire en utilisant les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) comme le montre la Figure I.5 où l'on remarque différents motifs cristallins. Ces arrangements polymorphes se produisent en deux modèles, qui sont classés comme A ou B, et une forme intermédiaire ou un mélange de formes A et B, connu sous le type C (Figure I.6). Dans la structure A, les doubles hélices sont regroupées dans une cellule monoclinique avec huit molécules d'eau par unité de cellule tandis que la structure de type B, les hélices doubles sont regroupées dans une cellule unitaire hexagonale avec 36 molécules d'eau par unité de cellule **[61,62].**

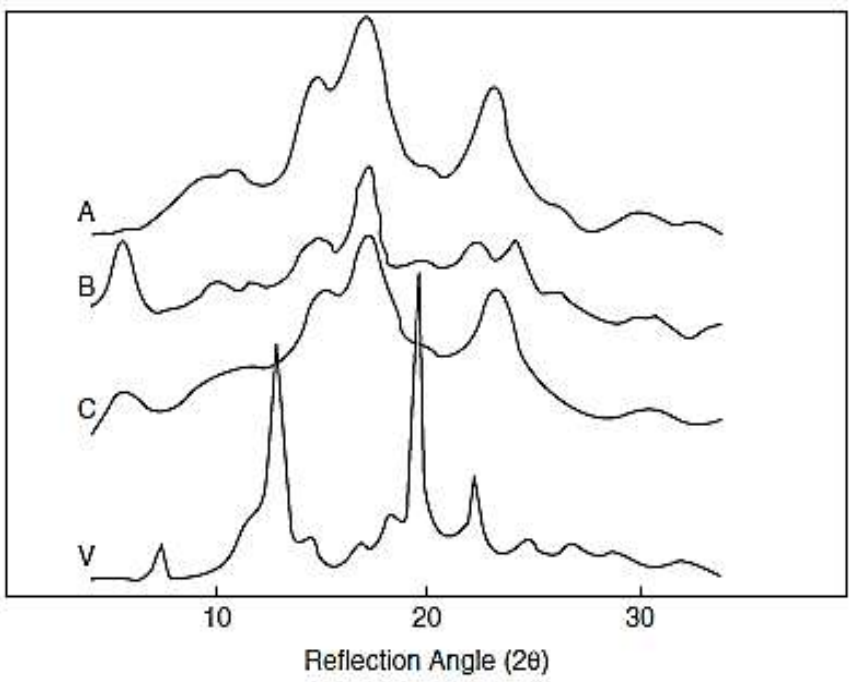


Figure I.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins d'amidon A, B, C et V **[54]**

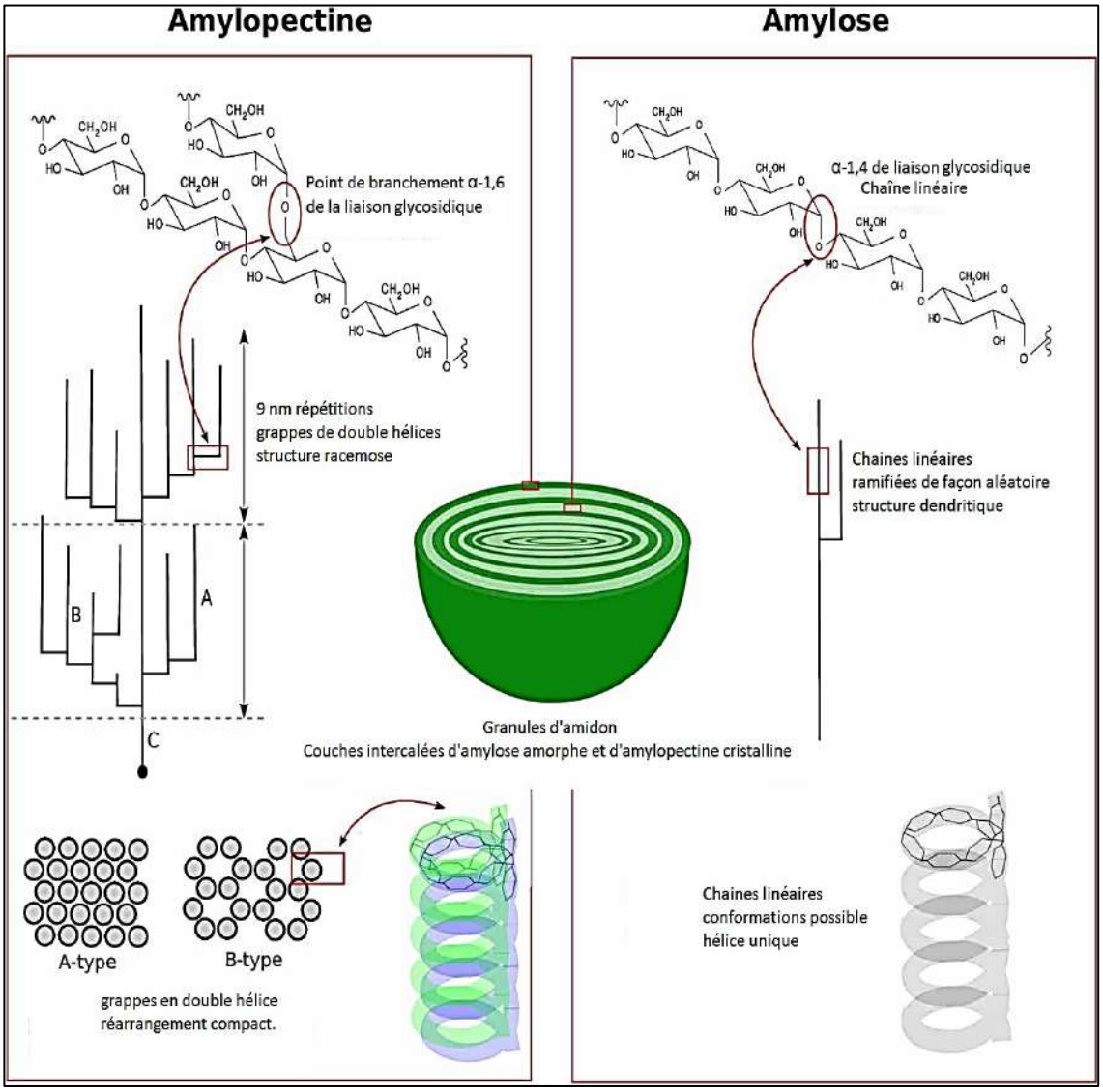


Figure I.6 : Structure de granule d'amidon **[63]**

La plupart des amidons de céréales ont des motifs de type A. Les amidons de racines et de tubercules tels que l'amidon de pomme de terre contiennent principalement des motifs de type B, tandis que les amidons de légumineuses ont une combinaison des deux formes polymorphes A et B et sont donc classés comme formes C. D'autres types peuvent être trouvés dans les amidons du complexe hélicoïdal d'amylose après gélatinisation de l'amidon et complexation avec des lipides ou des composés apparentés comme l'iode, les alcools et le cyclohexane **[46,64].**

I.4.4. Propriétés de l'amidon

I.4.4.1. Gélatinisation

L'amidon natif n'est pas soluble dans l'eau à son état naturel, mais lorsqu'il est chauffé en présence d'eau, il provoque un changement de phase de ses granules d'un état ordonné à un état désordonné (Figure I.7). Ce processus est appelé la gélatinisation.

Pendant le chauffage, l'eau est d'abord absorbée dans l'espace amorphe de l'amidon, ce qui conduit à un phénomène de gonflement. L'eau entre ensuite par l'intermédiaire des régions amorphes dans les zones étroitement liées des structures hélicoïdales doubles de l'amylopectine. A température ambiante, ces régions cristallines ne permettent pas à l'eau d'entrer. La chaleur fait que ces régions deviennent diffuses et les chaînes d'amylose commencent à se dissoudre, à se séparer en une forme amorphe et le nombre et la taille des régions cristallines diminuent **[65].**

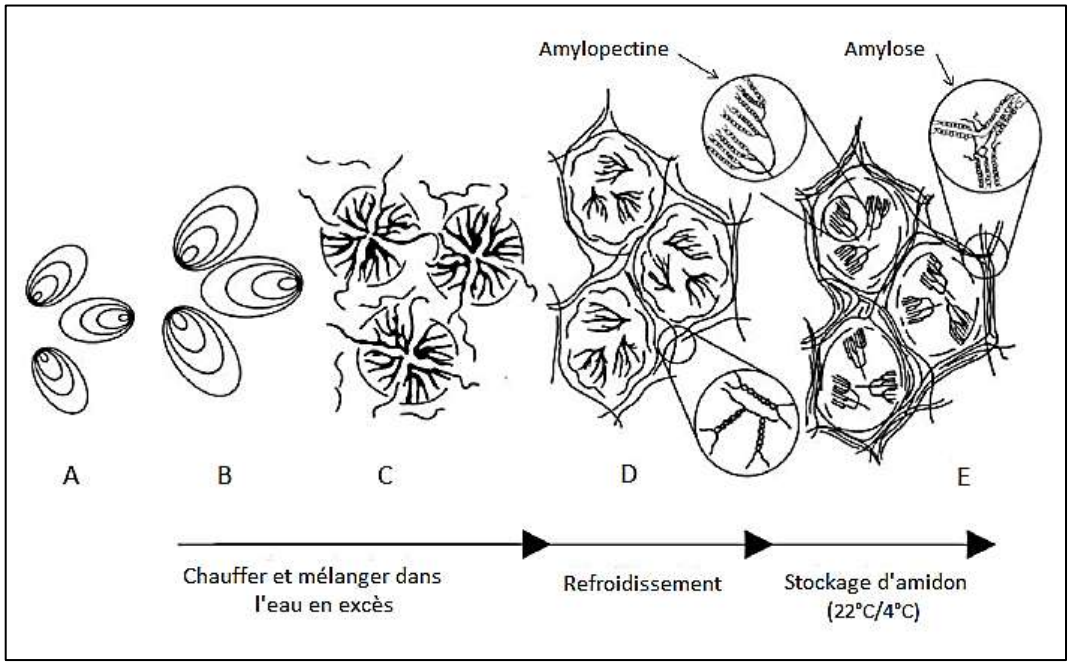


Figure I.7. Processus de gélatinisation de l'amidon natif. **A:** granule d'amidon natif intact. **B:** Le traitement thermique dans l'eau en excès dans des conditions de cisaillement élevé entraîne un gonflement granulaire. **C:** La rupture des granules se produit pendant la gélatinisation de l'amidon avec des chaînes linéaires d'amylose lessivées hors du granule. **D:** Après refroidissement, les chaînes d'amylose s'assemblent pour former un réseau de gel ordonné. **E:** La recristallisation des chaînes d'amylopectine et d'amylose se produit lors du stockage de l'amidon gélatinisé **[66].**

La pénétration de l'eau augmente donc le caractère aléatoire de la structure des granules d'amidon et provoque un gonflement des molécules d'amylose solubles qui finissent par s'infiltrer dans l'eau environnante (lixiviation d'amylose) et la structure des granules se désintègre par une perte de biréfringence et de l'ordre cristallin ainsi que la dissociation des doubles hélices **[67].**

La méthode la plus courante et la plus fiable pour l'analyse de la température de gélatinisation de l'amidon et du changement d'enthalpie est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les propriétés de gélatinisation telles que la température de gélatinisation, le changement d'enthalpie et la fusion du complexe amylose-lipide se diffèrent selon les différentes origines botaniques d'amidon et ils sont encore influencées principalement par le rapport entre l'amidon et l'eau (avec une teneur en eau insuffisante, la température de gélatinisation de l'amidon augmente et la plage de température de gélatinisation s'élargit aussi) par la teneur en amylose, la présence des lipides, et la structure de l'amylopectine (longueur des chaines d'amylopectine**) [65,67].**

I.4.4.2. Collage

Le collage est une fonction importante pour de nombreuses applications de l'amidon, telles que les agents épaississants et les agents de collage. Différents amidons présentent différentes propriétés de collage. Les propriétés de collage de l'amidon sont influencées par la variation des teneurs en amylose et en lipides et par la longueur de ramification de l'amylopectine **[65].**

Au cours de la dissolution de l'amidon en présence d'eau, le collage est considéré comme le phénomène suivant la gélatinisation. La gélatinisation induit un comportement rhéologique important de la suspension d'amidon résultant de changements structurels aux niveaux moléculaire et granulaire. Pendant la gélatinisation, les granules d'amidon gonflent avec une hydratation modérée, mais les lamelles cristallines plus étroitement liées de l'amylopectine restent intactes, maintenant les granules ensemble. Au fur et à mesure que les granules continuent de s'étendre, il y a plus d'eau imbibée et les granules gonflés occupent plus d'espace. Le mouvement des granules gonflés est restreint et la viscosité augmente rapidement. Lorsque le gonflement maximum est atteint, les granules commencent à se rompre avec un chauffage et un cisaillement supplémentaire, ce qui induit une réduction de la viscosité. En fonction de la source d'amidon, du type et de la concentration, le chauffage et le cisaillement entraînent une phase dispersée (granules gonflés ou résidus de granules) noyée dans une phase de solution continue (riche en amylose) **[68,69].**

Pour mettre en évidence ces phénomènes, la rhéologie présente une bonne technique. Elle consiste à étudier les différents comportements de déformation et d'écoulement répondant à une contrainte appliquée dans les systèmes aqueux **[70].**

Plusieurs techniques sont utilisées pour déterminer les propriétés rhéologiques de l'amidon au cours du processus de chauffage. La plupart des études rhéologiques ont été menées à des températures inférieures à 95°C et dans une gamme de taux de cisaillement parfois sans rapport avec les conditions de traitement. L'étude rhéologique en dynamique permet l'évaluation continue des modules viscoélastiques pendant en fonction de la température. Les propriétés de collage d'amidon peuvent être aussi déterminées par un visco-analyseur rapide (RVA). La rhéologie est directement liée à la microstructure de l'amidon.

Les propriétés rhéologiques de l'amidon sont influencées par de nombreux facteurs tels que le rapport amylose/amylopectine, la longueur de chaîne des molécules d'amylose et d'amylopectine, la concentration d'amidon, le cisaillement et la déformation, et la température. Ces propriétés sont également influencées par les traitements hydrothermaux **[71].**

I.4.4.3. Rétrogradation

Lorsque l'amidon est chauffé en présence d'eau et ensuite refroidi, les chaînes d'amylose et d'amylopectine perturbées peuvent se réassocier progressivement à une structure ordonnée différente dans un processus appelé rétrogradation **[72]**, comme le montre la Figure I.8.

La rétrogradation est un processus qui implique initialement une recristallisation rapide des molécules d'amylose suivie d'une recristallisation lente des molécules d'amylopectine. Les chaînes d'amylose dispersées forment des associations à double hélice de 40 à 70 unités de glucose par liaison hydrogène. Plusieurs techniques analytiques sont utilisées pour étudier la rétrogradation de l'amidon dans le but de comprendre et contrôler ce phénomène au cours du traitement et du stockage des aliments. Ces techniques comprennent la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), la résonance magnétique nucléaire (RMN), l'analyse rhéologique, la microscopie, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et la spectroscopie Raman **[71,73].**

La rétrogradation est importante dans l'utilisation industrielle de l'amidon, car elle affecte la qualité des produits contenant l'amidon dans certaines applications ; par exemple, la stabilité des produits au cours du stockage au froid en particulier est principalement affectée par l'étendue de la rétrogradation (les cycles de congélation-décongélation entraînent une rétrogradation et une synérèse importantes). Pour minimiser les inconvénients de la

rétrogradation, des modifications structurelles peuvent être requises par des voies chimiques ou physiques ou par voie génétique pour modifier la biosynthèse de l'amidon **[71,74].**

La rétrogradation de l'amidon dans certains cas améliore la qualité car de tels amidons sont résistants à l'hydrolyse enzymatique et donc plus stables. Le refroidissement des amidons rétrogradés à température ambiante avant congélation à -20°C entraîne la formation d'amidon résistant car l'amidon rétrogradé n'est plus sensible à l'hydrolyse enzymatique. Cette procédure est utilisée dans la production d'amidon industriel résistant **[46].**

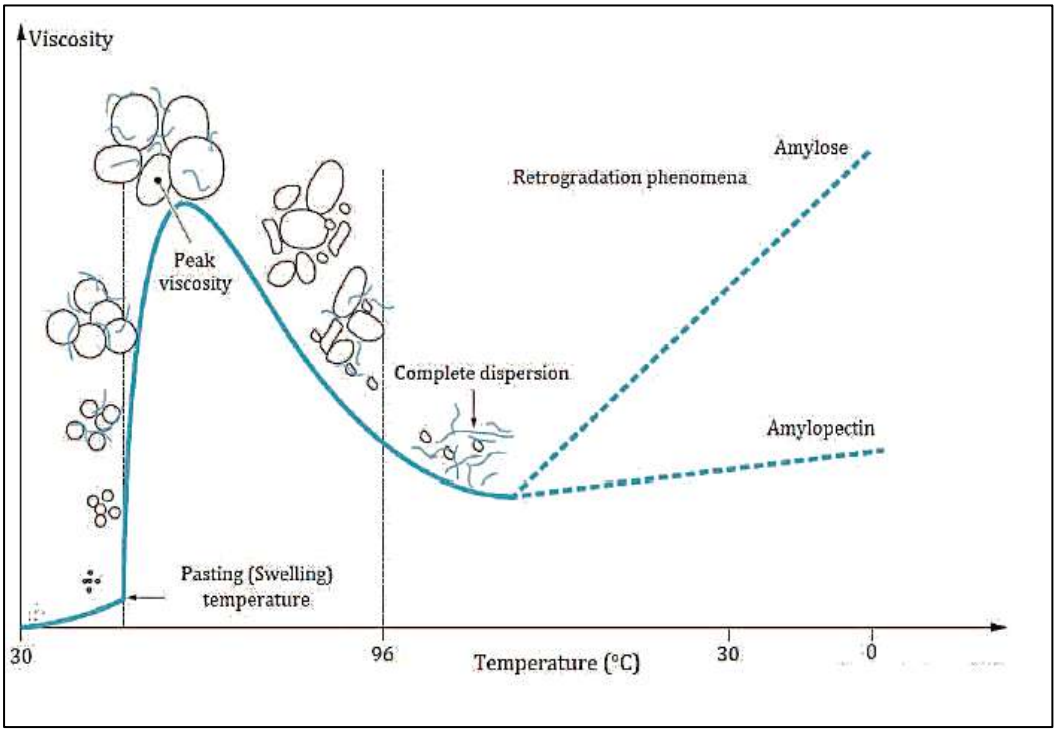


Figure I.8 : Comportement thermo-rhéologique de l'amidon [**75]**

I.4.4.4. Transition vitreuse

La transition vitreuse (Tv) d'un polymère amorphe ou semi-cristallin avec des régions amorphes est un phénomène qui implique un changement d'un état vitreux à un état caoutchouteux. La détermination de Tv est basée sur l'observation des changements des propriétés thermiques, mécaniques, diélectriques et volumétriques et de la mobilité moléculaire sur la plage de température de transition vitreuse **[76]**. La température de

transition vitreuse est spécifique à chaque matériau et peut être déterminée par analyse thermique différentielle ou encore appelée analyse calorimétrique différentielle (DSC) **[77].**

La température de transition vitreuse d'amidon est influencée par la teneur en humidité et par la composition chimique (rapport amylose / amylopectine) **[78].** L'eau abaisse la température de transition et agit comme un plastifiant, ce qui explique que les températures de transition des amidons déshydratés sont supérieures à celles des amidons natifs. La masse molaire inférieure de l'amylose et la simplicité des chaines produisent un plus grand volume libre, de sorte que des chaînes peuvent se déplacer facilement, ceci explique la température de transition vitreuse inférieure de l'amylose par rapport à l'amylopectine qui a des chaines ramifiées qui bougent difficilement et fournissent plus d'énergie pour passer de l'état vitreux rigide à l'état caoutchouteux souple **[79,80].**

I.4.5. Isolation de l'amidon

I.4.5.1. Prétraitement de la matière végétale

La matière première doit être nettoyée et purifiée de tous les contaminants tels que les pierres, les mauvaises graines du sol, les tubercules, les racines, et les résidus végétaux comme les tiges et les feuilles. Cette purification peut être réalisée par des systèmes d'aspiration d'air et par récurage et lavage à l'eau **[81].**

Dans le cas où la méthode d'extraction est par voie sèche, le prétraitement qui consiste à un lavage à l'eau, nécessite un séchage de la matière première à une température de 30 ou 40°C, jusqu'à une teneur en humidité inférieur à 15% pour éviter les problèmes lors du broyage et du stockage à sec et de minimiser l'impact d'élévation de la température sur les propriétés physicochimiques d'amidon extrait **[82,83].**

I.4.5.2. Extraction de l'amidon

L'amidon peut être extrait en utilisant divers procédés, selon la source botanique et selon l'utilisation finale de l'amidon. En général, l'extraction d'amidon se catégorise en deux voies, extraction par voie sèche (broyage à sec) et extraction par voie humide (broyage humide) **[84].** Les étapes principales de l'extraction sont le trempage, le broyage et la séparation. L'étape de trempage a pour but de desserrer les granules dans la structure cellulaire emballée et de réduire ou inhiber l'activité des micro-organismes indésirables et par conséquent l'obtention d'amidon avec un minimum de dommages et une pureté maximale. En général, le

trempage se fait par des solutions aqueuses comme le dioxyde de soufre, le méta-bisulfite de sodium et, l'hydroxyde de sodium. Le temps de trempage varie en fonction de la dureté du matériel végétal **[71].**

Le broyage se diffère en fonction du type de source végétales, par exemple pour les céréales et les légumineuses, les grains sont décortiqués et leur broyage se fait directement à sec pour l'obtention de la farine mais parfois un trempage est nécessaire pour ramollir les grains pour faciliter le broyage humide, minimisant ainsi les dommages causés par la suite aux granules d'amidon **[85].** Les tubercules, les racines et les ignames sont épluchés à la main et coupés en petits morceaux avant l'extraction de l'amidon **[81].**

La séparation d'amidon se fait par centrifugation du lait d'amidon, sur la base de la différence de densité entre l'amidon et d'autres composants tels que les protéines et séché par la suite a 45°C pendant 48h. L'amidon est purifié par lavage, sédimentation et centrifugation **[71,86].**

I.4.6. Analyses physicochimiques de l'amidon

L'amidon possède une structure chimique et granulaire très complexe qui varie selon l'origine végétale. Sa structure chimique lui confère des fonctionnalités qui favorisent son application dans différents domaines et surtout dans l'industrie alimentaire. Afin d'évaluer son aptitude à un usage donné, il existe plusieurs techniques pour analyser et étudier ses propriétés physicochimiques et fonctionnelles.

L'analyse physicochimique d'amidon se divise en trois classes importantes des analyses chimiques, physiques et microscopiques.

L'analyse d'humidité est l'une des analyses les plus importantes effectuées sur un produit alimentaire tant que ce facteur important a une influence sur la stabilité et la qualité.

La teneur en humidité peut être déterminée par les méthodes de séchage au four, les méthodes de distillation et, la méthode de titrage de Karl Fischer **[87].**

Les cendres désignent le résidu inorganique restant après l'inflammation ou l'oxydation complète de la matière organique dans un aliment. Deux types principaux de cendres sont utilisés : la calcination à sec qui représente une incinération à haute température (525°C ou plus), réalisée avec un four à moufle et, la calcination ou oxydation humide qui consiste à oxyder les substances organiques en utilisant des acides et des agents oxydants ou de leurs combinaisons. Les minéraux (par exemple, Fe, Cu, Zn, P) sont solubilisés sans volatilisation.

Pour accélérer les processus d'incinération à sec et humide, des systèmes à micro-ondes sont maintenant disponibles **[88].**

La teneur en lipides est généralement déterminée par des méthodes d'extraction par Soxhlet en utilisant un solvant organique comme le diéthyléther et l'éther de pétrole **[89].**

Pour la teneur en protéines, elle est estimée en appliquant un facteur à la teneur en azote déterminée par la méthode de Kjeldahl. Le facteur est empirique et est basé sur la teneur moyenne en azote des protéines présentes. Pour toutes les protéines végétales autres que le blé, le facteur retenu est de 6.25 mais pour le blé, dans lequel la teneur moyenne en azote des protéines est plus élevée, le facteur de 5.7 est généralement employé **[89,90].**

La colorimétrie à l'iode est la méthode la plus répandue pour la détermination de la teneur en amylose et la pureté d'amidon. Cette méthode consiste à utiliser des solvants pour préparer des solutions diluées, colorées avec de l'iode et ensuite lire les absorbances à 620 nm pour la détermination de la teneur en amylose dans l'amidon et à 490 nm pour celle de la pureté d'amidon **[91,92].**

L'acidité titrable est déterminée en neutralisant l'acide présent dans une quantité connue (poids ou volume) d'échantillon alimentaire en utilisant une base standard. Le point final pour le titrage est habituellement un pH cible ou le changement de couleur d'un colorant sensible au pH, typiquement la phénolphtaléine. Le volume de titrant utilisé, ainsi que la normalité de la base et le volume (ou le poids) de l'échantillon, sont utilisés pour calculer l'acidité titrable, exprimée en termes d'acide organique prédominant **[93].**

La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse qualitative qui permet de décrire la structure chimique d'amidon à partir des groupements fonctionnels de la molécule. Des travaux antérieurs sur la gélatinisation et la rétrogradation de l'amidon ont prouvé l'efficacité de la spectroscopie infrarouge pour étudier les changements conformationnels. Par exemple l'état amorphe d'amidon était caractérisé par une bande d'absorbance autour de 1022 cm^{-1}, alors que son état cristallin pourrait être identifié par le développement d'une bande à 1047 cm^{-1} **[94].**

La Chromatographie sur couche mince (CCM) est utilisée pour la caractérisation d'amidon mais n'est pas assez suffisante comme la chromatographie par perméation de gel ou la SEC (size exclusion chromatography) qui est utilisée pour mesurer la distribution du poids moléculaire d'amidon, ou pour effectuer une large séparation des composants d'amylose et d'amylopectine. Des systèmes de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) avec un injecteur LC, un détecteur RI et des colonnes particulièrement adaptées à la

chromatographie par perméation sur gel des amidons et des produits dégradés sont disponibles.

La mise en évidence de l'existence de grands cristaux d'amidon bien définis a été réalisée par la détermination de la structure cristallographique par rayons X et RMN pour la définition de structures aussi complexes et variables que celles de l'amidon.

Lorsqu'elles sont appliquées à l'amidon, les techniques d'analyse thermique différentielle fournissent des mesures quantitatives du flux de chaleur associé à la gélatinisation ; les pics endothermiques sont indicatifs de la fusion. Pour la détection des transitions de phase dans les amidons, les méthodes DSC ont l'avantage d'être indépendantes de la biréfringence granulaire. Ceci est une considération importante lorsque la biréfringence est due à l'orientation moléculaire dans les régions amorphes ou est absente parce que les cristallites sont petites et orientées de façon aléatoire **[95-98].**

Le microscope est un instrument extrêmement polyvalent et il est le plus largement utilisé et utile des différents instruments qui ont été appliqués à l'étude des amidons. L'objectif de la microscopie d'amidon c'est d'étudier la morphologie des granules d'amidon, l'analyse morphologique peut être réalisée par le microscopie électronique classique ou à fluorescence **[99].**

I.5. Modification de l'amidon

L'amidon natif a des variations limitées de structure et de propriétés et est habituellement modifié pour diversifier la structure et la fonctionnalité pour s'adapter à diverses applications. Les amidons sont intrinsèquement inappropriés pour la plupart des applications et, par conséquent, doivent être modifiés chimiquement et/ou physiquement pour améliorer leurs attributs positifs et/ou pour minimiser leurs défauts.

Les dérivés d'amidon sont utilisés dans les produits alimentaires et également dans les formulations pharmaceutiques et cosmétiques. De faibles quantités d'amidon sont également incorporées dans les plastiques pour améliorer leur fragmentation ainsi que leur dégradation dans l'environnement après utilisation.

L'amidon thermoplastique et les composites amidons-polymères peuvent remplacer les plastiques à base de pétrole dans certaines applications. Les applications les plus récentes comprennent l'utilisation des amidons non digestibles comme nutraceutiques **[100].**

I.5.1. Modification chimique de l'amidon

Il existe deux types de réactifs chimiques utilisés dans la modification chimique de l'amidon, réactifs monofonctionnels et réactifs bifonctionnels. Leur classification est jugée par leurs propriétés chimiques. Les réactifs monofonctionnels fournissent un groupe substituant non ionique, cationique, hydrophobe ou réactif de manière covalente (Figure I.9). Ces modifications peuvent altérer les propriétés de gélatinisation et de collage de l'amidon, aboutissant à un dérivé d'amidon plus stabilisé dans lequel les associations entre l'amylose et l'amylopectine sont bloquées. D'autre part, les réactifs bifonctionnels permettent la réticulation des polymères car ils peuvent réagir avec plus d'un groupe hydroxyle et peuvent ainsi renforcer les granules d'amidon **[102,103].**

La modification est généralement obtenue par dérivation, telle que l'acétylation, la cationisation, l'oxydation, l'hydrolyse acide et la réticulation. Ces techniques sont toutefois limitées en raison de problèmes liés à la sécurité des consommateurs et de l'environnement. Il existe une nouvelle tendance évolutive appelée double modification, qui implique la combinaison d'agents physiques et chimiques, comme l'acétylation assistée par micro-ondes **[104].**

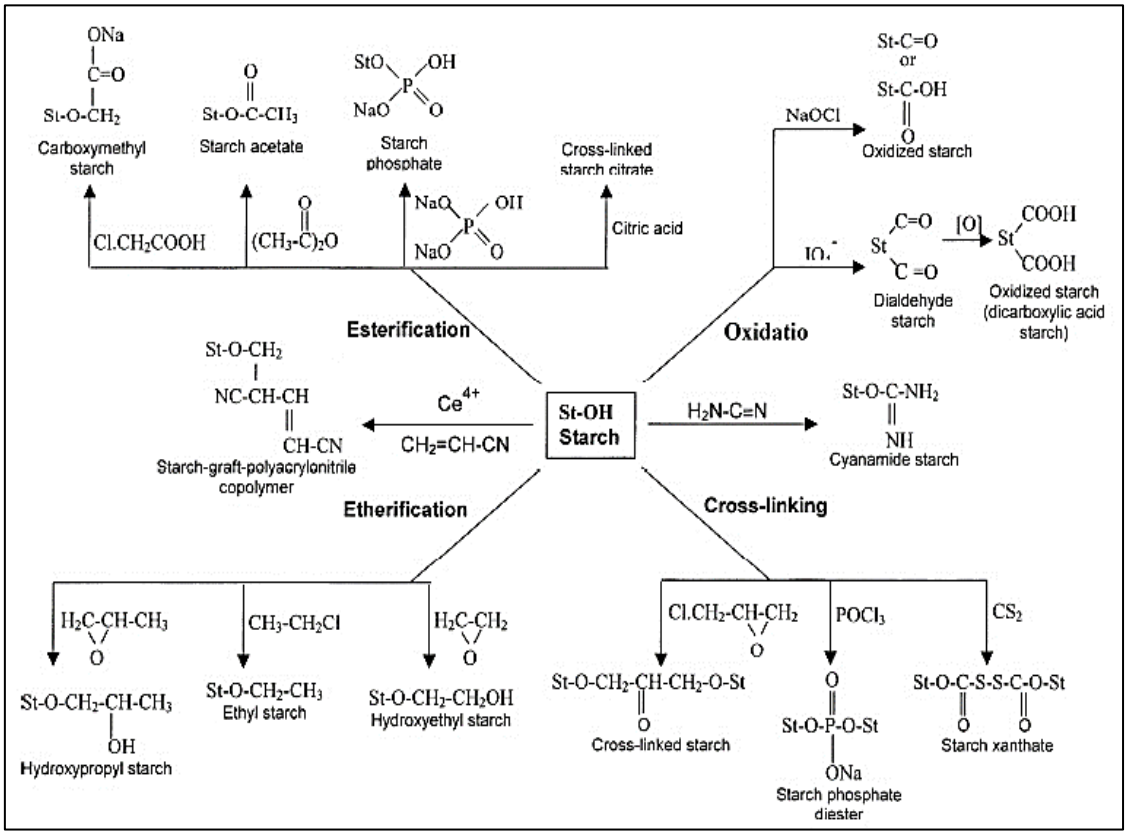


Figure I.9 : Synthèse chimique et structure de divers amidons modifiés chimiquement **[105]**

L'estérification de l'amidon implique la conversion des trois groupes hydroxyle disponibles en dérivés alkyles ou aryles. Cette modification altère typiquement les propriétés de rétrogradation de l'amidon et se traduit par des interactions limitées de la chaîne intra-amylase, ainsi que par des interactions avec les chaînes externes d'amylopectine.

Il existe trois types d'amidons acétylés selon le degré de substitution (DS), amidon acétylé ayant un DS faible, moyen et élevé **[106]**. L'amidon à faible teneur en DS est le type le plus commun d'amidon acétylé, avec des valeurs de DS comprises entre 0.01 et 0.2. Des acétates d'amidon à faible DS sont couramment produits en utilisant de l'anhydride acétique comme réactif et un hydroxyde de sodium alcalin, typiquement comme catalyseur (Figure I.10). L'amidon natif est activé avec l'alcalin pour former un alcoxyde, un dérivé d'amidon plus réactif qui réagit avec l'hydroxyde (OH-) pour former un dérivé acétylé. Ces amidons sont utilisés dans l'industrie alimentaire comme épaississant, texturant et stabilisant. L'amidon possédant des valeurs de DS comprises entre 0.3 et 0.1 est considéré comme amidon acétylé moyen, il est généralement soluble dans l'eau mais pas dans la même mesure que les amidons à faible DS **[102,107].**

Les amidons à DS élevés (2-3) ne sont pas solubles dans l'eau mais sont solubles dans les solvants organiques comme l'acétone et le chloroforme, et peuvent donc être utilisés comme matériaux thermoplastiques **[108].** L'efficacité et l'étendue de l'acétylation dépendent de l'origine botanique d'amidon ainsi que par les conditions réactionnelles telles que le temps de réaction, le catalyseur utilisé et la concentration de réactif **[109,110].**

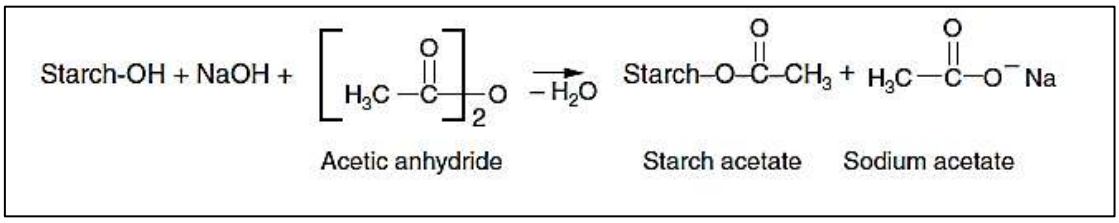


Figure I.10 : Mécanisme réactionnel de l'estérification d'amidon par l'anhydride acétique **[111]**

I.5.2. Modification physique de l'amidon

La modification physique de l'amidon est étroitement liée au concept émergent de «technologie verte» pour les applications respectueuses de l'environnement. Il devient plus

attrayant, en particulier dans le contexte où il est très difficile d'établir un nouvel amidon génétique ou chimique modifié pour les applications alimentaires **[77].**

La plupart des modifications physiques de l'amidon sont réalisées par chauffage et par cisaillement mécanique. Les propriétés obtenues grâce à ces types de modifications varient en fonction de la température de traitement, du temps de chauffage et de l'origine botanique de l'amidon, mais sont particulièrement influencées par la teneur en humidité de l'amidon pendant le traitement **[44,112].**

La principale modification physique de l'amidon est la pré-gélatinisation. En effet, les amidons pré-gélatinisés (PGA) sont des amidons précuits et séchés qui forment des suspensions modérément stables et qui se dispersent dans l'eau froide.

Le PGA est utilisé surtout comme agent épaississant dans l'industrie textile, et comme adhésif dans l'industrie alimentaire.

Le recuit (REC) et le traitement à haute teneur en humidité (TCH) sont les deux traitements hydrothermaux les plus largement utilisés pour modifier les amidons, parce qu'ils s'effectuent au-dessous de la température de gélatinisation des granules, ce qui aide à préserver la structure granulaire **[112,113].**

L'amidon soluble dans l'eau froide (ASEF) est un type d'amidon modifié physiquement. Une suspension de granules d'amidon est traitée par l'alcool à 70-80%, chauffée à 157-177°C pendant 4-5 min. Cet amidon modifié est utilisé dans les garnitures de tarte, les confiseries et les desserts démoulables **[111,114].**

Le traitement d'amidon par ultrasons (24 kHz, 400 W) produit une cavitation dans le système amidon-eau, en modifiant l'amidon. L'ultrason est le son qui se situe au-dessus du seuil de l'oreille humaine (au-dessus de 18 kHz). Le traitement par ultrasons est très important dans la transformation des aliments comme l'extrusion, le démoussage, l'altération de la viscosité, la séparation, la filtration, la cristallisation, l'homogénéisation, et l'émulsification **[104,115,116].**

D'autres modifications physiques d'amidon sont utilisées pour améliorer ou changer ses propriétés physiques telles que le mélange des amidons natifs de différentes sources, le traitement par irradiation ultra-violet, le traitement par irradiation λ, le fraisage à billes, l'extrusion et le traitement par haute pression **[117-119].**

Parmi les techniques de modification d'amidon, on peut citer la méthode de traitement par chaleur et humidité (TCH). C'est un changement physique dans lequel les granules d'amidon sont conditionnés à des niveaux d'humidité inférieurs à 35% et soumis à une température

supérieure à la température de transition vitreuse mais inférieure à la température de gélatinisation, c'est à dire allant de 84 à 120°C pendant une certaine période de temps.

Le TCH peut être une alternative à la modification chimique pour modifier les propriétés de gélatinisation et de rétrogradation des amidons de tubercules et de racines **[120].**

Le mécanisme se produit en augmentant les interactions des chaînes d'amidon. Il perturbe initialement la structure cristalline et la dissociation des structures en double hélice suivie par la réassociation des cristaux perturbés. Le traitement par chaleur et d'humidité (TCH) déclenche également la perfection des cristallites d'amidon. Il conduit initialement à un gonflement naissant et le résultat la mobilité des régions amorphes, favorise alors l'ordonnancement de la double hélice **[121].**

Le traitement d'humidité d'amidon par chaleur favorise les changements dans la disposition des chaînes d'amylose et d'amylopectine dans les granules qui entraîne des changements dans le gonflement granulaire, la cristallinité, la lixiviation de l'amylose, la gélatinisation, la rétrogradation, les propriétés thermiques et les propriétés de collage **[122,123].** Bien que les modifications induites par TCH à la structure et aux propriétés de l'amidon dépendent de la source d'amidon et des conditions de traitement (température, humidité et durée), les amidons traités par TCH ont généralement une température de gélatinisation plus élevée, une diminution de viscosité et de gonflement des granules augmente la stabilité.

Le TCH peut provoquer un déplacement de la structure cristalline de type B vers A pour l'amidon de pomme et de l'amidon d'igname, et une transition du type C vers A- type pour l'amidon de patate douce **[124].**

I.5.3. Modification enzymatique de l'amidon

Pour l'obtention de nouveaux types d'amidon avec de nouvelles fonctionnalités, l'amidon peut être modifié par voie enzymatique en le soumettant à diverses hydrolyses enzymatiques.

Par exemple, le traitement de l'amidon de maïs avec la β-amylase, et l'α-amylase maltogénique et la transglucosidase, a entraîné une réduction significative du taux de digestion produisant respectivement des amidons avec un indice glycémique réduit qui peut être utilisé dans le diabète, le prédiabète, les maladies cardiovasculaires et l'obésité **[105].**

L'amidon modifié par voie enzymatique présentait une sensibilité réduite à la ß-amylase, une température de décomposition plus élevée et une hydrophobicité accrue avec un potentiel comme nouveaux matériaux pour les thermoplastiques **[77].**

Selon l'étude de Khatoon et al. **[125]**, l'hydrolyse partielle de l'amidon par une a-amylase a provoqué une décomposition des granules en petites particules et la présence des oligosaccharides ayant de larges distributions de masse moléculaire a été observée dans les produits de réaction, et une perte de structures ordonnées dans les amidons modifiés par des enzymes.

Par ailleurs, l'étude rhéologique a révélé une diminution marquée des propriétés solides due à l'action enzymatique, ce qui explique que le traitement enzymatique diminue la résistance globale de l'échantillon à s'écouler. Par conséquent, ces amidons modifiés peuvent être appropriés pour la formulation des produits qui peuvent facilement couler et se propager**.**

I.5.4. Modification génétique de l'amidon

La modification génétique est un ensemble de techniques impliquent une technologie transgénique qui cible les enzymes impliquées dans la biosynthèse de l'amidon et qui a donc l'avantage sur les modifications chimiques ou enzymatiques. La modification génétique peut être réalisée par les techniques traditionnelles de sélection végétale ou par la biotechnologie **[105].**

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour modifier l'expression des gènes ou créer des mutants dans les gènes qui contrôlent la quantité et la structure de l'amidon. Elles comprennent des mutations naturelles observées dans les pools germinaux, la mutagenèse physique induite (par rayons gamma et ions lourds) et chimique (éthyl méthanesulfonate et azoture de sodium), la modification génique par silençage génique (ARN en épingle à cheveux et microARN artificiel), la surexpression et l'expression de gène hétérologue **[126].**

I.6. Applications de l'amidon natif et de l'amidon modifié

L'amidon est désormais un polymère polyvalent et utile parce qu'il s'agit d'un matériau naturel peu coûteux, mais il est intrinsèquement inapproprié pour la plupart des applications et, par conséquent, doit être modifié par voie chimique et/ou physique et/ou encore enzymatique, et parfois génétique pour améliorer ses attributs positifs et/ou pour minimiser ses défauts.

Les propriétés requises pour une application particulière, la disponibilité de l'amidon et les aspects économiques jouent un rôle dans le choix d'un amidon natif particulier pour une modification **[100,127].**

Le Tableau I.8 représente quelques applications de l'amidon natif et de l'amidon modifié.

Tableau I.8 : Résumé de quelques applications d'amidon natif et d'amidon modifié. **[37, 39, 44, 105, 111, 128, 129, 130].**

Type d'amidon	Applications
Amidon Natif	Papier, carton, textile, alimentation (ingrédient culinaire de base et fabrication de produits alimentaires (nouilles, craquelins, etc..)
Amidon modifié	
Acétate d'amidon :	- Industries du papier, textile, agroalimentaire - Traitement de l'eau (floculation - Industrie pétrolière (réducteur de perte de fluide).
Amidons dégradés/transformés :	- Dextrines : Adhésifs (papier gommé, adhésifs pour sacs, étiquetage de bouteilles) ; - Textiles (finissage de tissus, impression) ;
Amidons réticulés :	- Industrie alimentaire - Industrie textile (impression) - Adhésifs - Produits pharmaceutiques
Amidon prégélatinisé	-Aliments, produits pharmaceutiques et matériaux de construction -Agent épaississant pour les garnitures de tarte, les poudings, les sauces et les aliments pour bébés.
Amidons cationiques	-Industrie du papier -Agents stabilisants pour les agents d'encollage synthétiques internes et de surface.
Amidon greffé	-Copolymères et polymères à libération contrôlée -Matériaux absorbant l'eau, textile, industrie pétrolière
Amidons hydroxyéthylés	-Expanseur de volume plasmatique (Médical) -Industrie du papier
Amidon oxydé	-Industries alimentaires -Industries du papier -Industries textiles
Amidon carboxyméthylique	-Industrie pétrolière -Industries alimentaire et pharmaceutique
Amidons hydrolyses Maltodextrines : Sirop de glucose :	- Préparation des aliments (agent gonflant) - Pharmaceutique (excipient) - Ingrédient dans l'industrie de la crème glacée - Industrie des boissons et confiseries - Utilisé directement comme substrat pour la fabrication de produits de fermentation (tels que l'acide citrique, la lysine ou l'éthanol ou l'acide glutamique) - Transformé en d'autres dérivés majeurs de l'amidon, tels que l'isoglucose, le sirop de fructose

I.7 Conclusion

De nos jours, la biomasse présente un intérêt important dans la vie des êtres humains puisqu'elle est considérée comme une énergie renouvelable et sa valorisation en bioproduits élimine plusieurs impacts dangereux surtout pour notre environnement.

Dans ce présent chapitre, nous avons fait une étude généralisée sur la biomasse, ces types, ces propriétés ainsi que sa valorisation.

Nous avons aussi présenté dans ce chapitre la biomasse locale utilisé qui est le Chêne vert en vue de sa valorisation en polymère biodégradable qui est l'amidon. Nous avons également présenté un aperçu sur ce polymère concernant les sources, les propriétés, l'extraction et la caractérisation physicochimique.

Nous avons par ailleurs décrit les différentes voies de modification d'amidon et les applications d'amidon modifié qui présente des avantages par rapport à l'amidon natif surtout dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et papetière.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES

II.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la démonstration de l'ensemble du matériel utilisé et les méthodes employées pour la réalisation des expériences suivantes :

- collection et le prétraitement de la matière végétale (Chêne vert à glands doux),
- extraction de l'amidon à partir de quatre variétés de différentes propriétés écologiques,
- caractérisation physicochimique de ces amidons extraits,
- modification chimique et physique de l'amidon natif extrait du Chêne vert,
- analyse physicochimique et structurale des amidons natifs et modifiés,
- étude de l'activité émulsifiante de l'amidon modifié chimiquement,

II.2. Matériel végétal

Le matériel végétal est issu de quatre variétés de glands mûrs de chêne vert doux (Figure II.1), cultivés dans différentes régions montagneuses en Algérie (Benchicao, Berrouaghia, Tamesguida et Yakouren). Les propriétés écologiques de ces différentes régions sont résumées dans le Tableau II.1.



Figure II.1. Glande mature de Chêne vert (Quercus ilex).

Tableau II.1 : Propriétés écologiques des variétés de chêne vert (Quercus ilex subsp., Ballota [Desf.] Samp.)

Provenance des glands de chêne vert	Bioclimats	Pluie (mm)	Substrat	Altitude (m)	Formation végétale
Tamesguida (Médéa)	Humide à hiver froid	933	Schisteux	1000	Peuplement
Benchicao (Médéa)	Semi-aride à hiver frais	613	Grès marneux	1200	Peuplement
Berrouaguia (Médéa)	Semi-aride à hiver froid	593	Grès-marneux	500	Taillis
Yakouren (Tizi ouzou)	Humide à hiver froid	1300	Calcaire liasique	1200	Peuplement

II.3. Produits chimiques

Les produits chimiques, solvants et réactifs utilisés dans cette étude sont de grade analytique et l'eau déminéralisée est utilisée pour la préparation des solutions. Dans le Tableau II.2 sont présentées les caractéristiques (pureté, formule brute et masse moléculaire) de tous les produits chimiques utilisés dans cette étude.

Tableau II. 2 : Produits chimiques.

Réactifs et solvants	Pureté (%)	Formule brute	M (g/mol)	Fournisseur
Acétone	99.8	C_3H_6O	58.08	Sigma-Aldrich
Acide Acétique	99.85	CH_3COOH	60.05	Sigma-Aldrich
Acétique anhydride	99	$C_4H_6O_3$	102.09	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	37	HCl	36.46	Sigma-Aldrich
Acide perchlorique	70	$HClO_4$	100.46	Fluka Chemika
Acide sulfurique	95-97	H_2SO_4	98.08	Sigma-Aldrich
Ethanol	96	C_2H_5OH	46.07	Sigma-Aldrich
Ether diéthylique	99.5	$C_4H_{10}O$	74.12	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	97	NaOH	40	Panreac
Hydroxyde de potassium	85	KOH	56.11	Sigma-Aldrich
Phénolphtaléine	98-101	$C_{20}H_{14}O_4$	318.32	Sigma-Aldrich
Phénol	/	C_6H_5OH	94,11	/
Sulfate de cuivre penta-hydraté	98	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249.69	Sigma -Aldrich

II.4. Matériels et équipements de laboratoire

- Agitateur muni d'une plaque chauffante de type Velp Scientifica.
- Agitateur orbital (secoueur) type GEL D-3005 (Allemagne).
- Analyseur thermique DSC Netzsch STA 409.
- Autoclave OT 012 NÜVE.
- Balance électronique type Adventurer Ohaus ARRV70 (Chine), précision 10^{-4}g.
- Broyeur Moulinex (moulin à café).
- Centrifugeuse Hettich D-78532 (Allemagne).
- Diffractomètre à rayon X (DRX) de type D2 Phaser.
- Etuve ventilée de type liant ED 53 (Allemagne).
- Four à moufle type Nabertherm L9/11/B180 (Allemagne)
- Homogénéiseur Ultra-Turrax (IKA T25-Werke).
- Installation de filtration sous vide.
- Microscope électronique à balayage type Esem XL 30 Philips.
- Micro-ondes de type Whirlpool.
- Pastilleuse de FTIR type Shimadzu ZU S72-120KN.
- pH mètre de type Hanna (HI 8014).
- Secoueur vortex VTX400.
- Spectrophotomètre FTIR type Bruker Tensor II,
- Spectrophotomètre UV-visible type GBC V 4074.
- Thermomètre digital type TA-288 (T° max : 300°C).
- Viscosimètre capillaire type Ubbelohde (Fungilab).

II.5. Extraction de l'amidon

II.5.1. Détermination du taux d'humidité des glands de chêne vert

Le taux d'humidité d'amidon est déterminé selon les méthodes officielles d'analyse **[131],** à partir d'une masse initiale de matière végétale (m_0) pesée ensuite séchée dans une étuve à 105°C jusqu'à poids constant ; la quantité d'eau évaporée est déterminée après pesage. La différence entre la masse initiale d'échantillon m_0 et la masse finale m après séchage représente la quantité d'eau contenue dans l'échantillon étudié.

Le taux d'humidité est donné par l'expression suivante :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \left(\frac{m0-m}{m0}\right) \times 100 \qquad \text{(II.1)}$$

II.5.2. Préparation de la farine des glandes

Les glands doux de Chêne vert (quercus ilex) ont été récoltés à maturité dans quatre régions montagneuses en Algérie (Benchicao, Berrouaghia, Tamesguida et Yakouren). La préparation des farines de glands est réalisée selon la méthode de Correia et al. **[132]**. Premièrement les échantillons (fruits) sont conservés dans des conditions d'obscurité à 48°C jusqu'à utilisation. Les fruits de quatre variétés sont préhydratés à 40°C pendant 24h dans un étuve de séchage ventilée, après les fruits sont épluchés et les noix hachées en petits morceaux et séchés dans l'étuve à 60 °C jusqu'à ce qu'ils deviennent secs. Les fragments de fruits secs sont ensuite broyés dans un Moulinex (Coffee Grinder) pour les faire passer par la suite dans un tamis de 1 mm. La Figure II.2 présente les glands de Chêne vert nettoyés, épluchés et hachés en petits morceaux et la farine préparée par la suite.



Figure II.2 : 1 - Glands de Chêne vert nettoyés, épluchés et hachés en petits morceaux, 2- Farine des glands obtenue.

II.5.3. Procédure d'extraction de l'amidon

L'amidon de chêne vert est isolé à partir de la farine de gland doux par la méthode alcaline décrite par Correia et al. **[133].** Pour chaque variété, une quantité de 100 g de farine de gland est trempée dans une solution d'hydroxyde de sodium à 0.25% pour un rapport de solution de farine et de soude de 1/2 à 5°C pendant 24 h. La suspension est homogénéisée et criblée à travers différents tamis et la procédure est répétée trois fois jusqu'à récupération de la suspension d'amidon dans le filtrat, qui est centrifugée à 4500 tr/min pendant 15 min. La couche glutineuse est raclée et le sédiment d'amidon est mis en suspension dans de l'eau

distillée. L'étape de centrifugation est répétée deux fois pour obtenir le maximum d'amidon précipité. Les produits obtenus sont séchés pendant 48 h à 45 °C dans une étuve à air ventilé. Le rendement d'extraction d'amidon est déterminé par la formule suivante **[134]** :

$$Rendement\ en\ amidon\ (\%) = \frac{Poids\ de\ l'amidon\ isolé\ (g)}{Poids\ de\ l'échantillon\ initial(g)} \times 100 \qquad \text{(II.2)}$$

II.5.4. Analyse de la composition chimique

II.5.4.1. Pureté de l'amidon (Teneur en amidon)

L'amidon total est mesuré par la méthode décrite de Dubois et al. **[92].** Une portion (0.2 g) de l'échantillon est pesée dans un tube à centrifuger avec 1 ml d'éthanol à 100%, 2 ml d'eau distillée et 10 ml d'éthanol chaud. Le mélange est agité au vortex et centrifugé pendant 10 min à 2000 tr/min. Le surnageant est décanté et les sédiments prélevés. De l'acide perchlorique (7.5 ml) est ajouté au sédiment et laissé se reposer pendant 1 heure ; Ensuite, 17.5 ml d'eau distillée y sont ajoutés et vortexés. Une aliquote (0.05 ml) de la solution est pipetée dans un tube à essai, 0.95 ml d'eau distillée, 0.5 ml de phénol et 2.5 ml de H_2SO_4 sont ajoutés et vortexés. Le mélange est laissé se refroidir et l'absorbance est lue sur un spectrophotomètre à 490 nm. La teneur totale en amidon est estimée comme suit :

$$\text{Amidon total } (\%) = \frac{\text{Abs}-\text{Interception}\times\text{Facteur de dilution}\times\text{Volume}\times 0.9}{\text{poids de l}'\text{échantillon}\times\text{la pente}\times 10000} \qquad \text{(II.3)}$$

Où Abs est l'absorbance, facteur de dilution = 20, volume = 25, pente = 0.0055 et interception = 0.004 **[83].**

II.5.4.2. Teneur en cendres

La teneur en cendres est déterminée selon AOAC (2000). Une quantité de 5g d'échantillon est pesée dans un creuset et chauffée dans un four à moufle à 550°C pendant une nuit jusqu'à ce que la couleur de l'échantillon devienne grise. Après le refroidissement d'échantillon, la masse des cendres est obtenue et la teneur en cendre est calculée en utilisant l'expression suivante :

$$Teneur\ en\ cendres = \frac{masse\ des\ cendres(g)}{masse\ de\ l'échantillon(g)} \times 100 \qquad \text{(II.4)}$$

II.5.4.3. Teneur en humidité

Le taux d'humidité d'amidon extrait est déterminé selon les méthodes officielles d'analyses (AOAC, 2000). On pèse une masse initiale d'amidon d'environ m_0= 3g dans un creuset puis

on la fait sécher dans une étuve à 105°C jusqu'au poids constant. Après le séchage, le creuset est transféré au dessiccateur pour refroidissement, ensuite on le pèse et on note la masse finale m_f(g). La teneur en humidité est calculée comme suit :

$$Teneur\ en\ humidité\ (\%) = \frac{m0-mf}{m0} \times 100 \qquad \text{(II.5)}$$

II.5.4.4. Teneur en lipides

La détermination de la teneur en lipides est réalisée par système d'extraction Soxhlet (Figure II.3). Les lipides contenus dans 5 g d'amidon sont entraînés par environ 250 ml d'éther de pétrole qui est rempli dans le ballon. Un système réfrigérant est utilisé pour condenser les vapeurs. L'extraction des lipides se fait pendant 6 h. Après, le ballon est incubé à 80-90°C jusqu'à ce que le solvant soit complètement évaporé et les lipides sont récupérées et pesées (AOAC, 2000).

$$Teneur\ en\ lipides = \frac{poids\ des\ lipides(g)}{poids\ d'échantillon(g)} \times 100 \qquad \text{(II.6)}$$

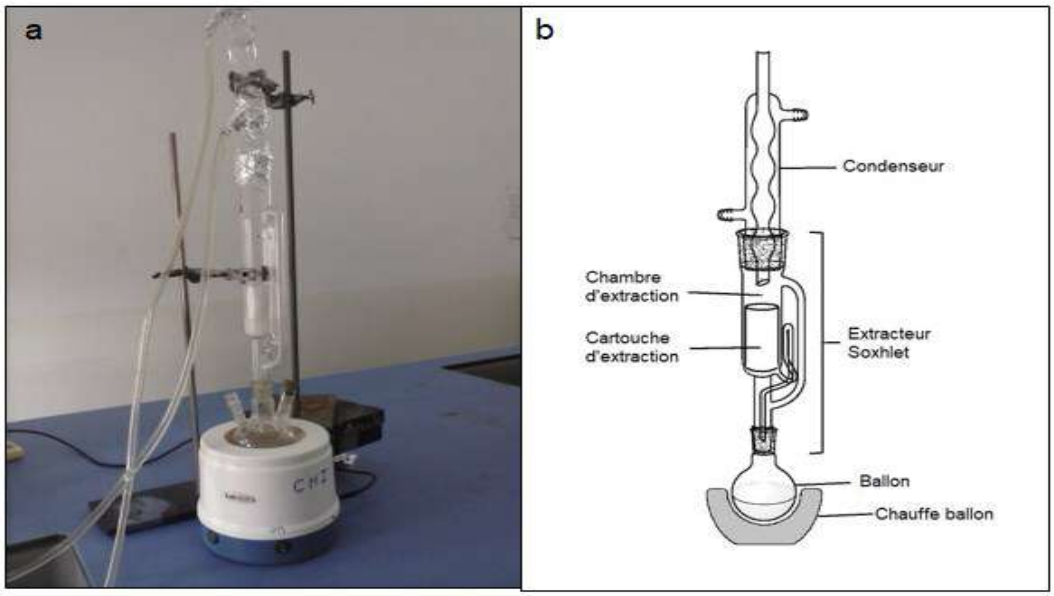


Figure II.3. Montage d'extraction de lipide par Soxhlet, a : photos prises au laboratoire ; b : photo reportée par Ido et al. **[135]**

II.5.4.5. Teneur en protéines

Le dosage des protéines est déterminé selon la méthode de Kjeldahl **[136].** Une masse de 1 g d'échantillon est prélevé dans un matras. On ajoute 2 tablettes de catalyseur, 12 ml d'acide sulfurique concentré et quelques granules de pierre ponce. L'ensemble est minéralisé pendant

3 h à 420°C sous réfrigérant à reflux. A la fin de la minéralisation, le contenu du matras est distillé après addition de 50 ml d'eau distillée et 75 ml de NaOH à 38 % (P/V) au moyen d'un analyseur Kjeldahl (Pro-Nitro I) comme le montre la Figure II.4.



Figure II.4: Analyseur Kjeldahl Type Pro-Nitro I.

Le distillat est recueilli dans un erlenmeyer en présence de 25 ml de solution d'acide borique, puis titré par de l'acide chlorhydrique 0.1 N. On fait de même pour le témoin (blanc).

Le taux de protéines est calculé selon la formule de l'Eq.II.7:

$$Teneur\ en\ protéine = \frac{0.014 \times 6.25 \times (Ve - Vb) \times T}{Pe} \times 100 \qquad \text{(II.7)}$$

Où T est le titre de l'acide chlorhydrique (0.1 N), Ve est le volume d'acide chlorhydrique ayant servi à la titration (ml), Vb est le volume d'acide chlorhydrique ayant servi à la titration du blanc (ml), Pe est le poids sec de l'échantillon (g), 0.014 est poids molaire de l'azote (10^{-3}) et 6.25 est le facteur de conversion de l'azote en protéines.

II.5.4.6. Teneur en amylose

La teneur en amylose est mesurée en utilisant une méthode colorimétrique avec une affinité pour l'iode **[83].** Environ, 0.1 g d'échantillon d'amidon, 1 ml d'éthanol pur et 9 ml d'hydroxyde de sodium (1 N) ont été mélangés dans une fiole jaugée de 100 ml et bouillis pendant 10 min dans un bain-marie, puis refroidis et ensuite, de l'eau distillée est ajouté jusqu'à la marque de la fiole jaugée. A une partie (5 ml) du mélange, 1 ml de solution d'acide acétique (1 N) et 2 ml de solution d'iode sont ajoutés et l'absorbance (A) est lue à 620 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible. La teneur en amylose est calculée par la relation suivante :

$$Teneur\ en\ amylose\ (\%) = 3.06\ \times A\ (valeur\ d'absorbance) \times 20 \qquad \text{(II.8)}$$

II.5.4.7. Teneur en fibre brute

Les fibres sont déterminées selon AOAC (2000). Une quantité de 1 g d'échantillon est digérée avec 100 ml d'acide sulfurique à 1.25% dans un bêcher sous un réfrigérant à reflux pendant 30 min et ensuite filtrée à travers un creuset en verre fritté sous vide. Le résidu est ensuite lavé avec de l'eau distillée chaude jusqu'à neutralisation. La matière lavée est de nouveau transférée dans un bêcher et chauffée à reflux pendant 30 min avec 100 ml d'hydroxyde de sodium à 1.25%. Le matériau digéré est de nouveau filtré et lavé avec de l'eau chaude jusqu'à neutralisation. Le matériau lavé est séché à 130°C pendant 1 h, refroidi dans un dessiccateur et pesé. Le résidu séché est incinéré à 600°C pendant 1 h et le creuset est repesé avec de la matière incinérée (cendre). Le pourcentage de fibre brute est calculé en utilisant la formule suivante.

$$Fibre\ brute\ (\%) = \frac{W1-W2}{M} \times 100 \qquad \text{(II.9)}$$

Où W_1 est le poids du creuset après passage du résidu à l'étuve à 130°C (g), W_2 est le poids du creuset après passage du résidu au four (g) et M, le poids de l'échantillon (g).

II.5.5. pH et Acidité titrable

Le pH des différents échantillons est déterminé à l'aide d'un pH-mètre préalablement calibré avec des solutions tampons pH4 et pH7 selon la méthode (AOAC, 2000). Une quantité de 10.0 g de l'échantillon est pesée dans un ballon propre et sec et additionné de 100 ml d'eau distillée. Le mélange est bien agité jusqu'à ce que les particules soient également suspendues et exemptes de grumeaux. Le mélange est laissé au repos pendant 10 min. Le surnageant est décanté dans un bécher de 250 ml et le pH est ainsi déterminé. Après la mesure du pH, nous avons titré immédiatement avec du NaOH 0.1 N en utilisant 0.3 ml de phénolphtaléine. L'acidité titrable AT est exprimée en pourcentage d'acide lactique **[137].**

$$AT\% \left(\frac{p}{p}\right) = \frac{V\ (0{,}1\ N\ NaOH) \times 0.009}{10} \times 100. \qquad \text{(II.10)}$$

Où V est le volume de 0.1 N NaOH requis pour la neutralisation (ml), 0.009 est le titre de l'acide lactique (en g) et 10 est la masse de l'échantillon (g).

II.5.6. Pouvoir de gonflement et de solubilité

Le pouvoir de gonflement (Pg) et la solubilité (S) des amidons de chêne vert sont déterminés selon la méthode décrite par Crosbie **[138].** Des suspensions d'amidon de 2% (amidon/eau distillée) sont chauffées dans un bain d'eau thermostaté à 60, 70, 80 et 90°C pendant 30 min sous agitation constante. Les suspensions résultantes sont refroidies à

température ambiante et centrifugées à 3500 tr/min pendant 10 min pour la séparation. La suspension de sédiment est pesée et la valeur obtenue est utilisée pour calculer le pouvoir de gonflement. Le surnageant est décanté dans une boîte de Petri et séché à 105°C jusqu'à poids constant ; les surnageant séchés sont pesés après refroidissement et le poids est utilisé pour calculer la solubilité. La solubilité (S) et le pouvoir de gonflement (Pg) sont calculés par :

$$S(\%) = \frac{masse\ de\ surnageant\ séché(g)}{masse\ d'amidon\ sec\ (g)} \times 100 \qquad \text{(II.11)}$$

$$Pg\left(\frac{g}{g}\right) = \frac{poids\ du\ sédiment}{masse\ de\ l'amidonsec \times (100-S)} \qquad \text{(II.12)}$$

II.5.7. Viscosité intrinsèque et poids moléculaire

Les mesures de viscosité intrinsèque exprimées en mL/g sont effectuées en utilisant un viscosimètre capillaire Ubbelhode (Figure II.5), thermostaté à 25°C. D'après Tara et al **[139],** la méthode consiste à préparer des solutions aqueuses d'amidon à différentes concentrations (0.1, 0.2, 0.3 et 0.4 g/L) à partir d'une solution primaire ; celle-ci est préparée en mélangeant à 75 °C, 50 ml d'eau distillée, 2.8 g d'hydroxyde de potassium (1 N) et 0.25 g d'amidon puis le mélange est agité pendant 3 h à température ambiante. Les viscosités spécifiques ($\eta_{sp} = (t - t_0)/t_0$) et réduites ($\eta_{red} = \eta_{sp}/C$) sont calculées.

Dans ces relations, t représente le temps d'écoulement de la solution, t_0 représente le temps d'écoulement du solvant mesuré dans le viscosimètre et C, la concentration de la solution.

La viscosité intrinsèque est obtenue par extrapolation de η_{sp}/C à concentration nulle, selon l'équation suivante :

$$\eta = \lim_{C \to 0} \frac{\eta sp}{C} \qquad \text{(II.13)}$$

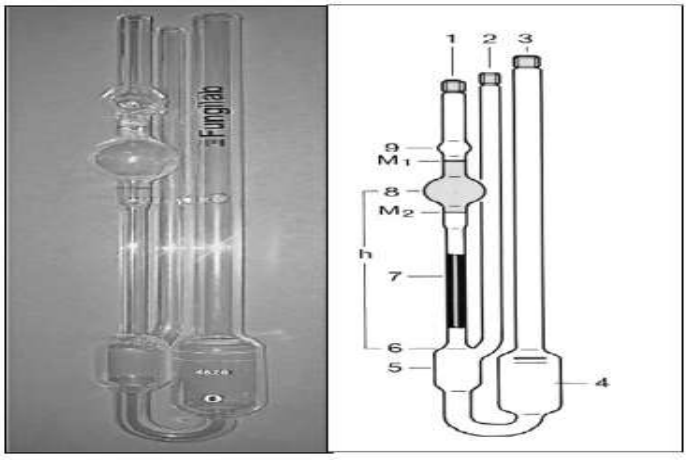


Figure II.5 : Viscosimètre capillaire de type Ubbelohde.

Le poids moléculaire de l'amidon extrait du gland de chêne vert est estimé en appliquant l'équation de Mark Houwink qui donne la relation entre la viscosité intrinsèque ([ɳ]) et la masse molaire moyenne en poids (Mw).

$$\eta = K_H [M_W]^a \quad \text{(II.14)}$$

Où K_H et a (0.78) sont des constantes et la valeur de K_H peut être calculée en utilisant l'équation de Huggins **[141]** :

$$\eta sp = [\eta] + K_H[\eta]^2 \times C \quad \text{(II.15)}$$

II.5.8. Analyse morphologique par microscope électronique à balayage

Une étude topographique des granules d'amidon est réalisée en balayant la surface avec un microscope électronique à balayage (MEB) de type SEM Esem XL 30 Philips en utilisant une tension de 25 KV (Figure II.6).



Figure II.6 : Microscope électronique à balayage.

II.5.9. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge a transformé de Fourier

Les spectres IR d'amidon de glands de chêne vert doux sont obtenus par un spectrophotomètre FTIR en utilisant des disques préparés à partir d'échantillons de poudre mélangés avec du bromure de potassium sec (KBr). Les spectres sont enregistrés dans la gamme de 4000-400 cm^{-1} à une résolution de 4 cm^{-1}.

II.5.10. Propriétés thermiques

II.5.10.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Le comportement thermique des échantillons d'amidon de chêne vert est examiné sur un appareil DSC en utilisant la méthode de Krueger **[142]** avec de légères modifications. Une quantité de 3 mg d'amidon pour chaque échantillon est pesée dans un creuset en aluminium et de l'eau distillée est ajouté (1:3, p/p base sèche:eau). Les creusets sont scellés et laissés au repos à température ambiante pendant 2 h avant l'analyse. L'analyseur DSC est calibré en utilisant de l'indium et un récipient vide est pris comme référence. Les échantillons sont chauffés à 10 °C/min dans une plage de température de 25-160°C. Ainsi, les paramètres de gélatinisation tels que la température maximale (Tp), température de début de gélatinisation (To), température de conclusion (Tc) et l'enthalpie de gélatinisation (ΔHgel) sont enregistrés. La plage de température de gélatinisation (R) est calculée comme 2 (Tp-To).

II.5.11.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique où un poids de perte d'échantillon peut être mesuré en fonction du temps ou de la température. Dans cette étude, les échantillons d'amidon de chêne vert sont analysés par un analyseur thermogravimétrique. Les échantillons d'amidon sont chauffés de 20 à 500°C en utilisant des creusets en alumine ouverts. Une quantité de 8.0 mg d'échantillon est utilisée dans un courant d'air synthétique de 100 ml/min avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min **[143].**

II.6. Modification chimique de l'amidon par acétylation

Les premiers travaux de recherche sur la possibilité de modification de l'amidon par acétylation sont apparus en 1865. En 1904, Cross et Traquair **[144]** ont breveté la méthode pour la production d'une préparation modifiée de l'amidon acétylé soluble dans l'eau par chauffage de l'amidon avec de l'acide acétique glacé. Des enquêtes successives et des brevets ont abouti à la première préparation d'amidon acétylé produit à l'échelle industrielle en 1910 sous le nom commercial "Féculose"**[145].**

II.6.1. Acétylation de l'amidon de Chêne vert

L'acétylation de l'amidon de Chêne vert a été effectuée en utilisant la méthode suggérée par Mark et Mehltretter **[146]** avec quelques modifications. Vingt grammes d'amidon ont été pesés (base sèche) et mélangés avec 100 ml d'anhydride acétique dans un ballon à fond plat à

deux cols, le mélange est mis sous agitation moyenne pendant 15 min, ensuite 10 ml de solution de NaOH à 50 % (p/p) sont ajoutés. La température est augmentée à 123°C pendant 15 min, en utilisant un bain marie, une fois cette température atteinte, la réaction est stoppée après deux heures de réaction.

A la fin du temps, le ballon est retiré du bain marie et transféré dans un récipient contenant de l'eau froide jusqu'à ce que le milieu réactionnel atteigne 50 °C, puis l'amidon est précipité avec 100 ml d'éthanol absolue. Immédiatement, la solution est centrifugée (3000 g, 15 min), lavée avec l'éthanol (100 ml) et ensuite avec de l'eau distillée (100 ml) jusqu'à ce que la plus grande partie de l'anhydride acétique soit éliminée.

La pâte résultante de ces lavages est séchée à 48°C pendant 24 h. Finalement, l'amidon modifié est broyé et tamisé dans un tamis de 1mm pour obtenir une taille de particule homogène. Le processus d'acétylation d'amidon par l'anhydride acétique est présenté dans la Figure II.7.

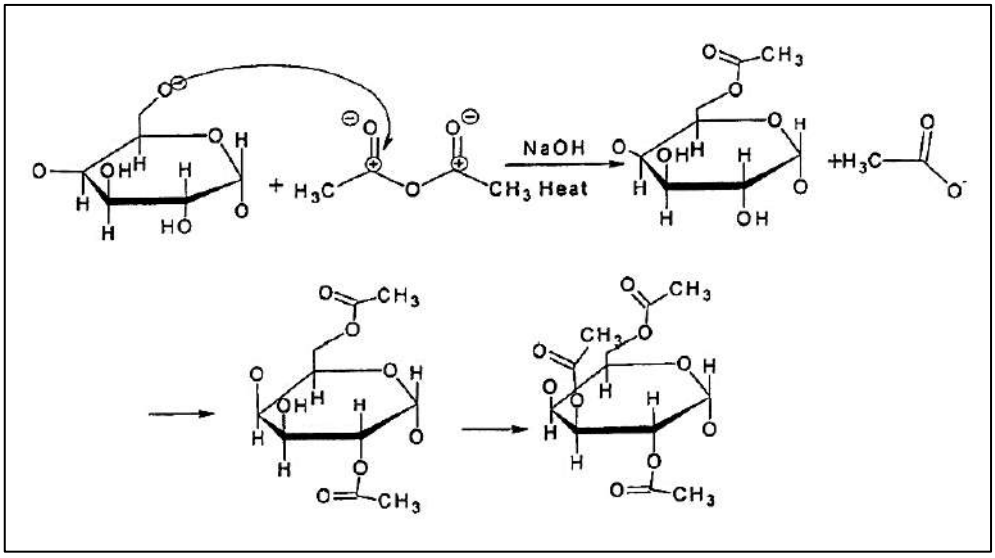


Figure II.7 : Schéma du processus d'acétylation de l'amidon **[147]**

II.6.2. Détermination du degré de substitution (DS)

La détermination du degré de substitution (DS) de l'amidon de Chêne vert acétylé (ACA) par titrage implique l'hydrolyse basique complète des liaisons d'ester et le titrage de l'alcali en excès **[148].**

Le pourcentage de groupements acétyles (% acétyle) dans le produit final et le degré de substitution (DS) atteint au cours de l'acétylation sont déterminés selon la méthode utilisée par Sanchez-Rivera **[149]**. Un échantillon de 1 g d'acétate d'amidon est mélangé avec 50 ml

d'éthanol aqueux à 75% dans un erlenmeyer de 250 ml, et chauffé à 50 °C sous agitation continue pendant 30 min. Après, le milieu réactionnel est refroidi et 40 ml de KOH à 0.5 M sont ajoutés. L'erlenmeyer est scellé pour empêcher l'évaporation de l'acétate produit pendant la réaction de saponification. Le mélange contenant l'excès d'alcali est titré avec une solution de HCl 0.5 M en utilisant 5 goutes de phénolphtaléine comme indicateur, jusqu'à ce que l'indicateur présente un changement de couleur. La solution est laissée au repos pendant 2 h, puis l'alcali lessivé de l'échantillon est titré de nouveau. Un essai à blanc utilisant de l'amidon natif est également réalisé en suivant la même méthode.

La teneur en pourcentage des groupes acétyle (% acétyle) dans l'amidon modifié (base sèche) est calculée selon l'équation II.16:

$$\text{Acétyle}(\%) = \frac{(Vb-Va)\times 10^{-3}\times molarité\ de\ HCL\ \times 43\times 100}{poids\ de\ l'échantillon} \qquad \text{(II.16)}$$

La teneur en acétyle (A) a été utilisée pour calculer le DS, selon l'équation II.17 :

$$DS = \frac{162\times\ Acétyle(\%)}{[43\times 100-(43-1)\times Acétyle(\%)]} \qquad \text{(II.17)}$$

Où Vb est le volume de 0.5 M HCl utilisé pour le titrage de l'amidon natif (le blanc), Va est le volume de 0,5 M HCl utilisé pour le titrage de l'acétate d'amidon, la molarité de Solution de HCl est 0.5 et le poids d'échantillon est 1g, 43 est le poids moléculaire du groupe acétyle, 162 est le poids moléculaire d'unité d'anhydroglucose **[150].**

II.7. Modification physique d'amidon par traitement de chaleur et humidité

La modification physique d'amidon est réalisée par la méthode de Deka **[151],** légèrement modifiée. Cette modification repose sur le traitement d'amidon par la chaleur et l'humidité (TCH) en utilisant trois types de de sources de chaleur : l'étuve à air chaud (EAC), l'autoclave (AC) et les microondes (MO). Les échantillons d'amidon sont dispersés dans suffisamment d'eau distillée pour obtenir 25% de l'humidité tout en les mélangeant mécaniquement pendant 1 h ; ensuite les échantillons sont stockés et conservés au réfrigérateur à 4°C pour atteindre l'équilibre d'humidité. Après, les échantillons d'amidon à humidité équilibré sont transférés dans des boites de Petri et bien scellées. Le traitement de l'amidon de Chêne vert est effectué par trois techniques:

1- TCH- EAC : traitement par étuve à air chaud pendant 1 h à 110°C, ensuite séchage à 45°C pendant 24 h dans le même équipement.

2- TCH- AC : traitement par autoclave pendant 1 h à 110°C, ensuite séchage à 45°C pendant 24 h dans une étuve à air chaud.

3- TCH- MO : traitement par microondes pendant 5 min à un niveau de puissance de 180 W, ensuite séchage à 45°C pendant 24 h dans une étuve à air chaud.

II.8. Caractérisation et Evaluation d'acétate d'amidon et d'amidon traité physiquement

Afin de pouvoir évaluer les amidons modifiés physiquement par TCH et chimiquement par acétylation, une caractérisation physicochimique est appliquée, elle comprend la spectroscopie infrarouge, la solubilité et gonflement, la teneur en amylose, le poids moléculaire et l'analyse structurale par diffraction des rayons X.

II.8.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier

L'analyse par spectroscopie infra-rouge d'amidon traité par TCH (EAC, AC et MO) et d'ACA est effectuée en déposant l'échantillon sur une plaque de base d'un spectrophotomètre IR (BrukerTensor II). Le spectre IR est enregistré dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scans égal à 10.

II.8.2. Teneur en amylose

La teneur en amylose des échantillons : TCH-EAC, TCH-AC, TCH-MO et d'ACA est déterminée par la même méthode décrite dans la section II.5.4.6.

II.8.3. Pouvoir de gonflement et de solubilité

La solubilité et le pouvoir de gonflement des échantillons : TCH-EAC, TCH-AC, TCH-MO et d'ACA sont déterminés par la même méthode décrite dans la section II.5.6.

II.8.4. Viscosité intrinsèque et poids moléculaire

La viscosité intrinsèque et le poids moléculaire des échantillons : TCH-EAC, TCH-AC, TCH-MO et d'ACA sont déterminés par la même méthode décrite dans la section II.5.7.

II.8.5. Analyse structurale par Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée en utilisant un diffractomètre à rayons X, en utilisant un rayonnement Cu Ka (k = 1,541 A °) et en opérant à 40 kV et 20 mA. Le rayonnement diffusé est détecté dans la plage angulaire de 5 ° (2θ) à 50 ° (2θ), avec une vitesse de balayage de 8 °.min^{-1} et un angle de pas de 0.06 °.

II.8.6. Test d'émulsification d'amidon de Chêne vert acétylé

La méthode de Shogren, R., et Biresaw, G **[152]**, a été utilisée pour réaliser le test d'émulsification avec légères modifications. Des émulsions de type H/E ont été préparé en mélangeant d'huile végétale de tourne sol dans une phase aqueuse contenant l'amidon. Les phases aqueuses d'amidon ont été préparées par dilution de la solution principale d'amidon (5g/l) en obtenant une gamme de concentrations d'amidon de 2.10^{-4} à 2g/l, sachant que la solution principale d'amidon a été préparée en mettant l'amidon en suspension dans de l'eau distillée, chauffé à 85 ° C puis refroidis à la température ambiante. Les émulsions ont été préparées par homogénéisation par Ultra Turax avec une vitesse de 22000tr/min pendant 1min. Les émulsions ont ensuite été versées dans des tubes gradués de les volumes des phases apparus ont été mesurés après, 1 heure et 7 jours. La capacité émulsionnante des amidons et la stabilité des émulsions ont été exprimées en volume de l'émulsion par rapport au volume total de l'échantillon, souvent appelé indice d'émulsification (IE) **[153]**. L'IE a été calculé comme suit:

$$IE = \frac{Volume\ de\ la\ couche\ émulsionnée}{Volume\ totale\ d'échantillon} \qquad \text{(II.18)}$$

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction

Après avoir décrit dans le chapitre précédent toutes les méthodes expérimentales utilisées, nous présentons et discutons par rapport à la littérature dans ce chapitre les résultats obtenus concernant l'extraction et la caractérisation d'amidon de quatre variétés de chêne vert. Nous présenterons également les résultats de l'étude des nouvelles fonctionnalités d'amidon après la modification chimique par acétylation et la modification physique par traitement chaleur-humidité à travers la caractérisation physicochimique, ainsi que les résultats de l'évaluation d'amidon acétylé par rapport l'amidon natif en tant qu'émulsifiant.

III.2. Extraction d'amidon de Chêne vert

Les glandes de chêne vert utilisée sans cette étude possèdent une teneur en humidité moyennes de 23.24 % avec un taux d'amidon de 67%.

III.2.1. Aspet général

Les amidons extraits à partir des glandes douces de Chêne vert des quatre variétés d'humidité de se caractérisent par une poudre très fine inodore de couleur blanche à crème, présentant un gout neutre (Figure III.1).



Figure III.1 : Photos représentant l'aspect des poudres d'amidon.

III.2.2. Rendement d'extraction en amidon

Les résultats du calcul du rendement d'extraction d'amidon sont présentés dans la Figure III.2. D'après les résultats obtenus, des différences entre les rendements d'extraction obtenus sont assez apparentes. Le meilleur rendement d'extraction d'amidon est celui de la variété d'ACTm de 30.42 %, tandis que le faible rendement est celui d'ACBr de 17.26 %. Pour les valeurs de rendement d'extraction d'amidon des variétés ACYk (27.01%) et ABn (25%), sont similaire à celles obtenus par Correia et al. **[132],** avec 27.5% pour l'amidon de Chêne vert

(*Quercus rotundifolia*) et 25 % pour l'amidon de Chêne lige *(Quercus suber)*, mais d'autre part elles sont supérieures à celles de *Quercus suber de 21%* **[154].**

Le rendement d'extraction d'amidon est influencé par plusieurs facteurs, un facteur génétique concernant la synthèse d'amidon dans la plante, un facteur botanique concernant la source végétale (espèce, variété, …etc.), et un facteur environnemental concernant les conditions climatiques de croissance **[155-158].**

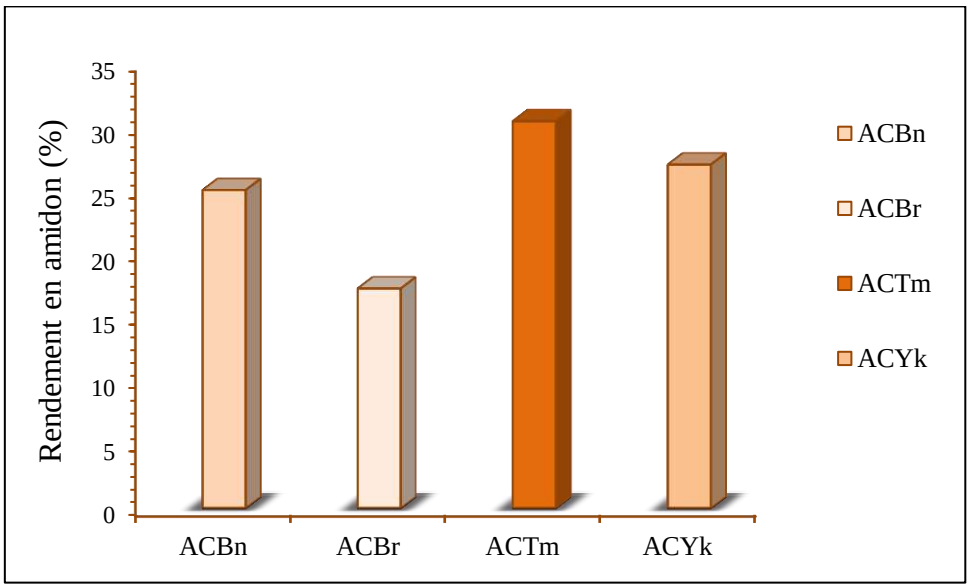


Figure III.2 : Rendement d'extraction d'amidon de glandes de Chêne vert de variétés, ACBn : Amidon de Chêne vert de Benchicao, ACBr : Amidon de Chêne vert de Berrouaghia, ACTm : Amidon de Chene vert de Tamesguida, AYk : Amidon de Chene vert de Yakouren.

III.3. Caractérisation physicochimique d'amidon de Chêne vert

III.3.1. Teneur en amidon et teneur en amylose

Rappelons que la teneur en amidon des variétés de Chêne vert a été déterminée par la méthode décrite dans la section II.5.4.1, et l'amylose contenu dans l'amidon de Chêne vert a été déterminé par la méthode colorimétrique d'affinité d'iode décrite dans la section II.5.4.6.

D'après le graphique présenté dans la Figure III.3, la teneur en amidon des quatre variétés se diffère significativement de 48.93 à 89.83 %, et cela peut être dû aux différentes origines des variétés du Chêne vert ; de plus la teneur d'amidon peut être influencée par la présence des protéines, ce qui est expliqué par la teneur la plus faible de l'amidon de Benchicao (ACBn) avec 48.93 %.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus pour la patate douce rouge qui est de l'ordre de 87% **[159]** et ceux de 48 et 49% obtenus pour Quercus rotundifolia et Quercus

suber **[29].** Pour les variétés de ACBr et ACYk, les valeurs sont considérés supérieurs à ceux des différentes variétés de céréale de blé qui varient de 66.5 à 69.7% **[160].**

L'amidon isolé à partir des glands de Chêne vert présente des valeurs différentes de teneur en amylose (Figure III.3). La valeur la plus élevée (39%) a été trouvée pour ACBn qui est considérée plus élevée que les autres sources d'amidon comme la patate douce (18%), la pomme de terre (20%), le sogou (26%), le manioc (17%), le blé (26%) et le maïs (28%) **[161].** Cependant pour les trois autres variétés de Chêne vert, les valeurs obtenues n'ont pas montré de différence significative ; ils sont de l'ordre de 20, 20.16 et 21% pour ACYk, ACBr et ACTm, respectivement. Les différences de teneurs en amylose et en amidon des quatre variétés de chêne vert sont attribuées aux différences génotypiques, aux facteurs environnementaux tels que la source botanique, les conditions climatiques, les types de sols en cours de culture, le temps de récolte et les méthodes d'extraction de l'amidon **[162,163].**

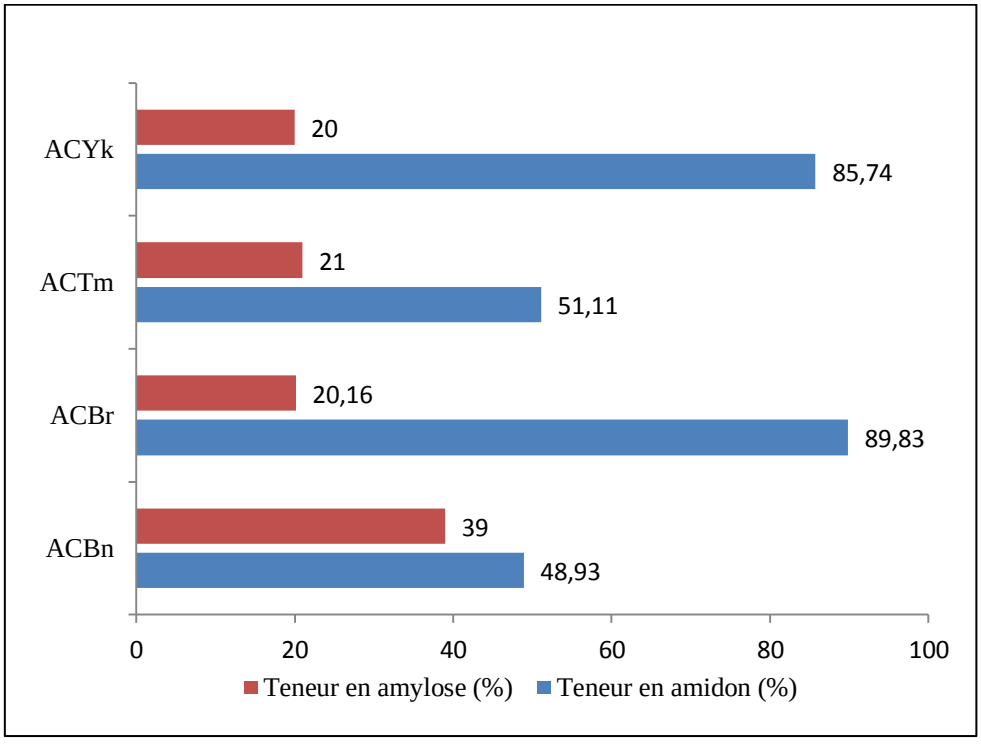


Figure III.3 : Teneur en amidon et teneur en amylose d'amidon de glandes de variétés de Chêne vert : ACBn, ACBr, ACTm et ACYk.

III.3.2. Composition chimique d'amidon de Chêne vert

Les résultats obtenus de l'analyse chimique d'amidon des variétés de Chêne vert sont présentés dans la Figure III.4. La teneur en cendres varie entre 0.1 et 0.18%, ce qui correspond à la limite recommandée pour l'amidon industriel A (≤ 0,5%) **[164]** ; ces valeurs

ne sont pas significativement différentes les unes des autres. Cependant, la teneur obtenue pour ACBr (0.18%) est significativement plus élevée (p <0,05) ce qui est conforme à celle obtenue par Aina et al. **[165],** mais considérée inférieure à celle de l'amidon de maïs (0.78) **[166].**

La teneur d'humidité d'amidon de Chêne vert (2.2-15.91%) se situe dans la limite d'humidité (<20%) recommandée pour les amidons natifs **[167].** La teneur en humidité de ACBr (15.91%) est considérée comme significativement plus élevée (p <0,05), mais celle obtenue pour ACYk (12.44%) semble favorable à une meilleure conservation de l'amidon. La teneur en humidité pourrait être influencée par le mode et l'ampleur du dessèchement **[168].**

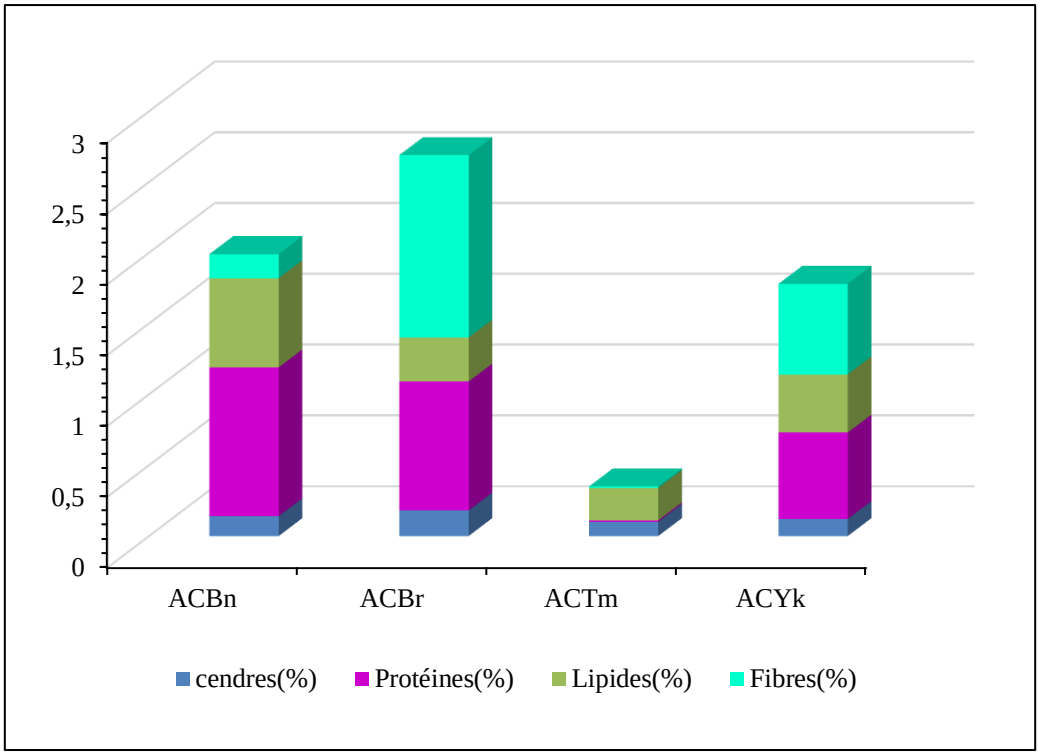


Figure III.4 : Composition chimique d'amidon extrait à partir de variétés de Chêne vert.

La teneur en lipides des amidons de variétés de Chêne vert ACTm, ACBr, ACYk et ACBn sont respectivement de 0.23, 0.31, 0.41 et 0.63%, cette dernière est en accord avec deux variétés de Châtaigne (0.62 et 0.65 %) **[169].**

La teneur en protéines des quatre variétés varie significativement de 0.01 à 1.05% (p <0.05), où ACBn possède la teneur en protéines la plus élevée (1.05%). Cette valeur est considérée comme élevée par rapport à l'amidon de châtaigne dont la teneur est comprise entre 0.13 et 0.20% **[169],** mais étant inférieur pour celle de l'amidon de sorgho (2.3%) **[170].** Cependant, La teneur obtenu pour ACYk (0.61%) est similaire de celle de curcuma (safran

des indes) **[171].** D'autre part, il a été constaté dans le cas des ACTm que seules des traces de protéines (0.01%) ont été détectées.

Les résultats de la teneur en fibres d'amidon de chêne vert se diffèrent d'une variété à une autre révélant une faible valeur pour ACTm (0.01%) et présente une valeur plus élevée de ACBr de l'ordre de 1.29% ($p < 0,05$) ; ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour l'amidon Ramon (1.27%) et l'amidon de maïs (1.24%) **[172].**

III.3.3. pH et Acidité titrable

Les valeurs de pH des amidons de Chêne vert obtenues sont de l'ordre de 6.2, 5.83, 4.73 et 6.43 pour ACBn, ACBr, ACTm et ACYk, respectivement. Ces valeurs sont significativement différentes ($p < 0.05$). Cependant, les valeurs sont en accord avec la plage de pH recommandée qui se situe entre 4.5 et 7.0.

L'acidité titrable (AT) varie entre 0.27 et 0.81 mL/g (Figure III.5). Ces valeurs sont inférieures ($p < 0.05$) à celles obtenues pour trois variétés de manioc **[173].**

Il a été constaté que les aliments à pH 4.4 – 5.0 sont des aliments moyennement acides et et résistent mieux que les aliments au-dessus de cette gamme, ce qui favorise l'activité microbienne. Cependant, la variance du niveau d'acidité dans cette étude pourrait être le résultat de la différence d'origine de l'amidon et de la différence variétale **[174].**

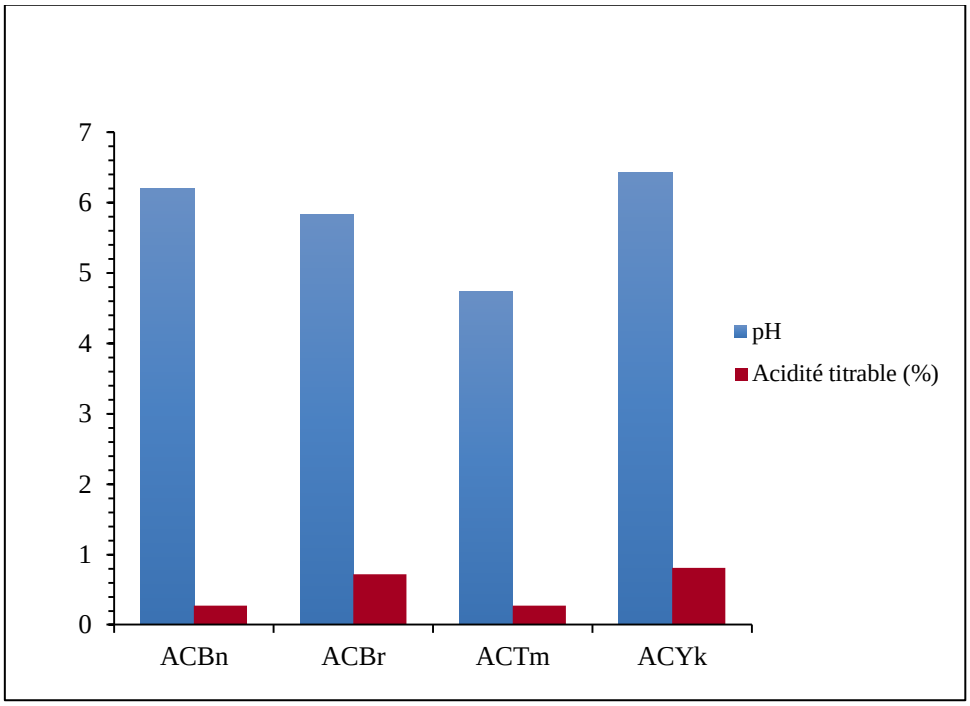


Figure III.5 : pH et Acidité titrable des amidons de variétés de Chêne vert.

III.3.4. Pouvoir de gonflement et de solubilité

Le pouvoir de gonflement et la solubilité s'expliquent dans un phénomène qui entraîne l'absorption de l'eau, qui se développe en augmentant le volume des graines jusqu'à la rupture. Leur évaluation est généralement menée pour comprendre la nature des liaisons intra-granulaires. Les résultats des mesures pour l'amidon des quatre variétés de chêne vert sont illustrés respectivement dans la Figure III.6 et la Figure III.7.

Une augmentation proportionnelle du pouvoir gonflant et de la solubilité a été remarquée avec une température allant de 60 à 90 °C. Jusqu'à 60 °C, le chauffage des suspensions d'amidon dans l'eau en excès provoque un gonflement irréversible des grains qui conduit à leur dissolution. Pour l'intervalle de température de gélatinisation (71-88.1 °C) obtenu par DSC des quatre variétés, des grains ont été gonflés, ce qui a conduit à la perte de leur structure semi-cristalline. Tous les grains gonflés à 90 °C maximum forment la pâte d'amidon obtenue sous forme de phase dispersée (grains gonflés) ; les molécules dispersées (amylose principalement) contribuent à l'épaississement de la phase aqueuse continue.

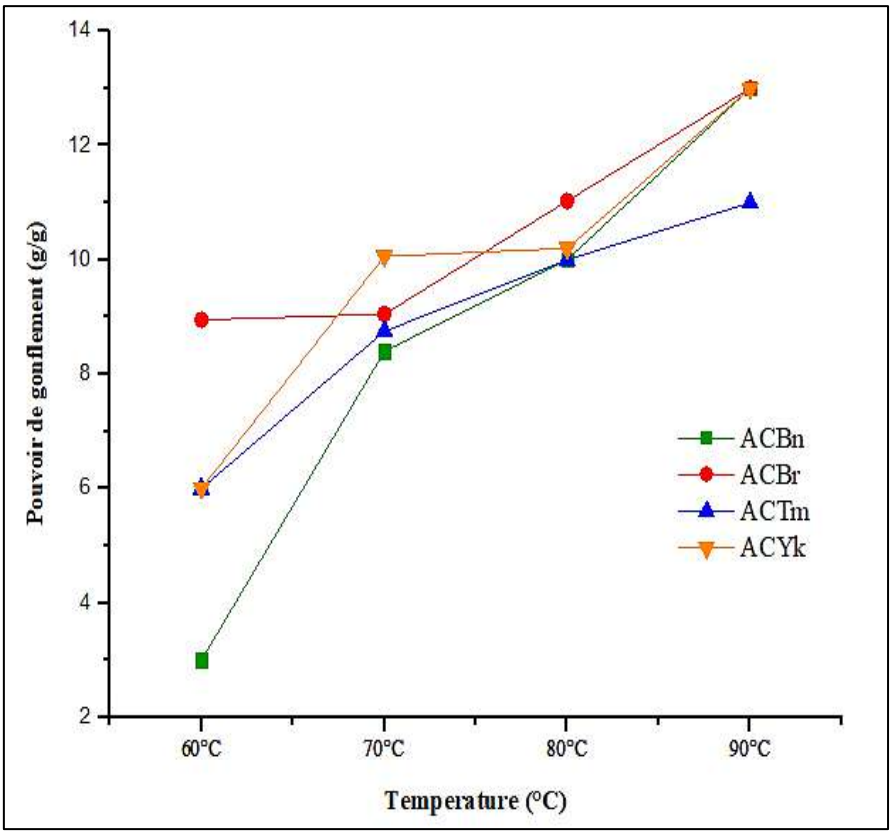


Figure III.6 : Pouvoir de gonflement des amidons de ACBn, ACBr, ACTm et ACYk.

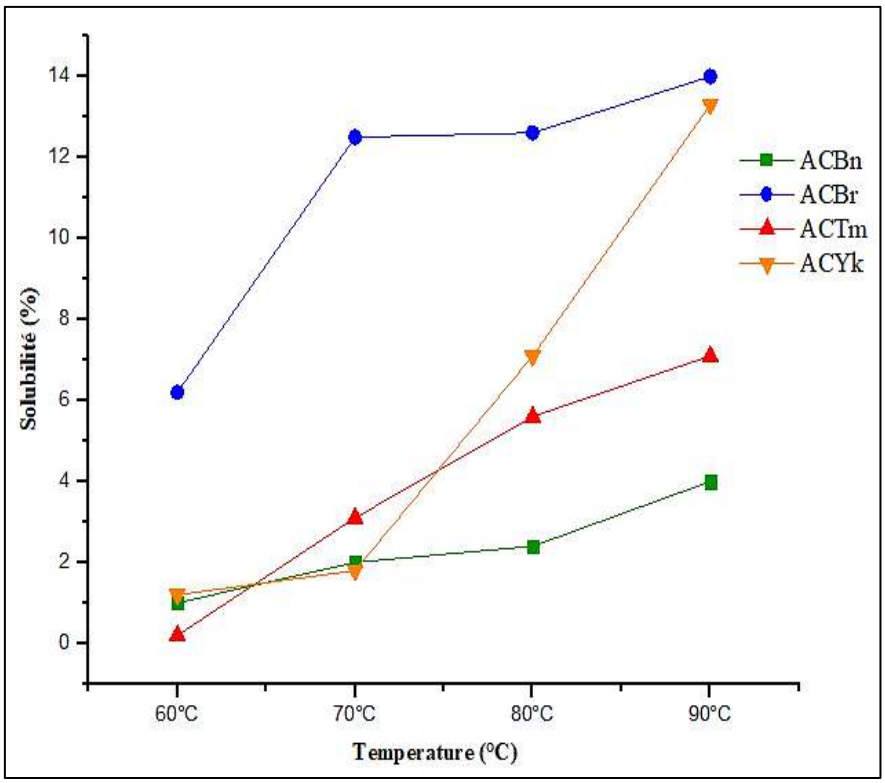


Figure III.7: Solubilité des amidons d'ACBn, ACBr, ACTm et ACYk

La plus grande valeur du pouvoir de gonflement observé à 90 °C était d'environ 13 g/g pour ACBn, ACBr et ACYk. Cette valeur est considérée comme similaire à celle de l'amidon de châtaignier qui est de l'ordre de 13.6 g/g **[175].** Cependant, le gonflement observé pour ACTm à la même température (90 °C) était significativement plus faible ($p < 0.05$), il était d'environ 11 g/g. Ces résultats sont jugés faibles par rapport à d'autres sources d'amidon telles que la patate douce qui varient de 35 à 40 g/g **[176].** La solubilité des amidons de chêne vert présentait de faibles valeurs au début du processus de chauffage ; elle varie significativement de 0.2 à 6.2% ($p < 0.05$) lorsque les grains d'amidon commencent à pénétrer dans la solution. Mais au-dessus de 60 °C, une augmentation significative ($p < 0.05$) a été observée (12.5%) pour ACBr à 70 °C. Les valeurs élevées de solubilité observées à 90 °C n'étaient pas significativement différentes ($p > 0.05$) ; elles sont de l'ordre de 13.3% et 14% pour ACYk et ACBr, tandis que les variétés ACBn et ACTm présentent des valeurs de solubilité significativement faibles de 4 et 7.1% ($p < 0.05$). Les principaux résultats de solubilité sont inférieurs à ceux de l'amidon de Ramon et supérieurs à ceux de l'amidon de maïs **[172].**

Les variations observées entre le pouvoir gonflant et la solubilité de l'amidon de chêne vert sont dues à des différences dans les forces de liaison dans les granules d'amidon entre les domaines amorphe et cristallin ; ceci est influencé par la caractérisation de l'amidon

granulaire et la dissemblance de la structure de l'amylose et de l'amylopectine, y compris la distribution des poids moléculaires, la longueur de la chaîne, le degré/ramification et le rapport amylose/amylopectine **[177,178].**

III.3.5. Viscosité intrinsèque et poids moléculaire

La viscosité intrinsèque est une mesure de la capacité d'un polymère à augmenter la viscosité d'un solvant ; elle est l'une des propriétés les plus fondamentales des polymères en solution diluée et largement utilisée comme moyen pratique pour déterminer le poids moléculaire, la taille et la topologie structurelle des polymères.

Au cours des dernières années, les progrès des techniques de synthèse ont conduit à la synthèse de nouvelles architectures de chaînes de polymères, y compris les polymères hyperbranchés et les dendrimères. Ce domaine de recherche a reçu un regain d'intérêt en raison du besoin croissant de produire et caractériser de nouveaux polymères et biopolymères comme les protéines et les polysaccharides **[179].**

Le graphique de la viscosité réduite a été tracé en fonction de la concentration des lectures obtenues à partir des solutions d'amidon de quatre variétés (Figure III.8). La relation linéaire était établie et l'extrapolation de la ligne de produit en ordonnée donnait l'ordonnée à l'origine, et la valeur de l'ordonnée à l'origine était la valeur de la viscosité intrinsèque [η]. La masse moléculaire moyenne en poids obtenue à partir de la mesure de la viscosité des solutions d'amidon des variétés de Chêne vert a été déterminée à l'aide de l'équation de Mark-Houwink.

Les valeurs de viscosité intrinsèque des amidons obtenues à partir de glands de chêne vert étaient de l'ordre de 119, 122, 132 et 140 mL/g pour ACBr, ACTm, ACBn et ACYk, respectivement. Ces résultats sont considérés comme plus élevés que ceux trouvés pour d'autres sources d'amidon telles que Sago où la viscosité intrinsèque était d'environ 114.2 et 125.3 mL/g **[180].** La viscosité intrinsèque d'une solution de polymère peut être influencée par le comportement des granules d'amidon au cours de l'écoulement en fonction de leur forme et de leur taille, y compris la distribution structurelle de l'amylose et de l'amylopectine **[181].** La masse moléculaire estimée des échantillons d'amidon était respectivement de 8.22×10^7, 5.93×10^7, 4.11×10^7 et 2.65×10^7 g/mol pour ACYk, ACTm, ACBn et ACBr. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles du sagou natif qui était d'environ 2.91×10^7 g/mol **[182].**

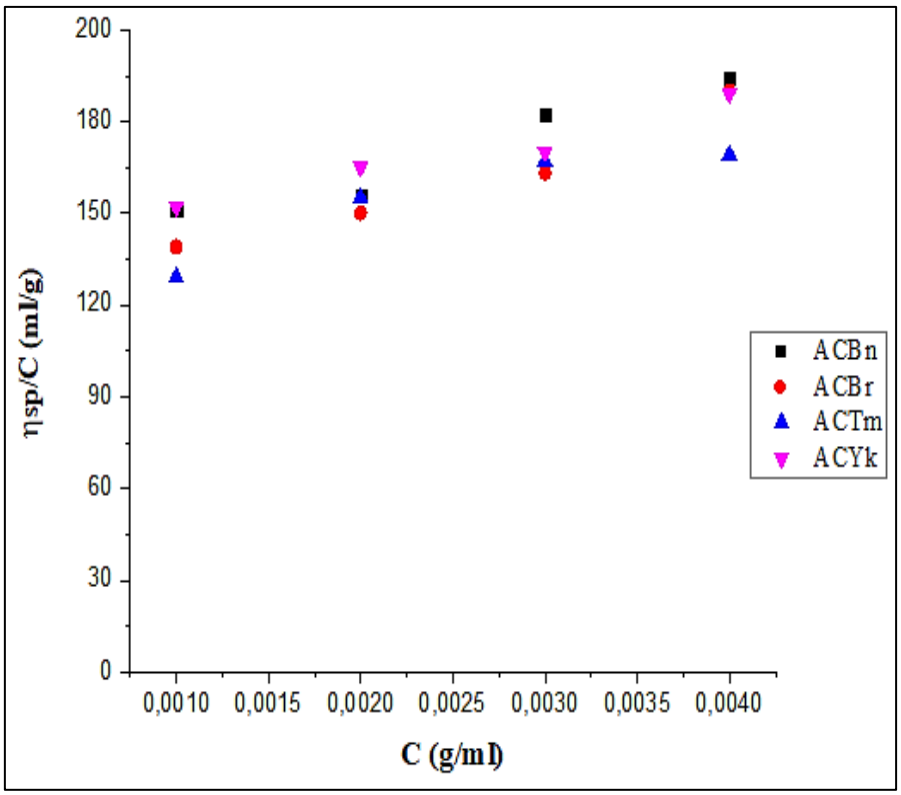


Figure III.8 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les échantillons d'ACBn, ACBr, ACTm et ACYk.

III.3.6. Analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB)

L'analyse morphologique des amidons de variétés de Chêne vert, ACBn ACBr, ACTm et ACYk par microscopie électronique à balayage sont présentés dans la Figure III.9.

Les images SEM ont montré que les granules d'amidon sont ovoïdes, irréguliers, parfois sphériques et hémisphériques. Leur surface est parfaitement lisse sans aucune rupture, et la présence de pores n'a pas été remarquée. La taille des granules était différente entre les quatre variétés de chêne vert ; elles varient respectivement de 2.5 à 22 µm, de 4 à 23 µm, de 4.4 à 24 µm et de 3.2 à 20 µm pour ACBn, ACBr, ACYk et ACTm. Ces valeurs sont supérieures à celles de l'amidon de riz qui varie de 3.3 à 8.8 µm **[183],** de l'amidon de châtaignier de 1 à 16 µm **[169]** et de l'amidon de chêne pin d'environ 17 µm **[184].** Mais elles sont inférieures à celles de l'amidon de gingembre qui varient de 5 à 40 µm et de l'amidon de curcuma qui varient de 5 à 70 µm comme rapporté par Alcazar-Alay et Meireles **[37].**

La variation de la granulométrie de l'amidon est certainement attribuée à l'origine botanique ; elle est influencée par les différences de conditions de croissance (agronomique et climatique) et de physiologie végétale **[153,168].**

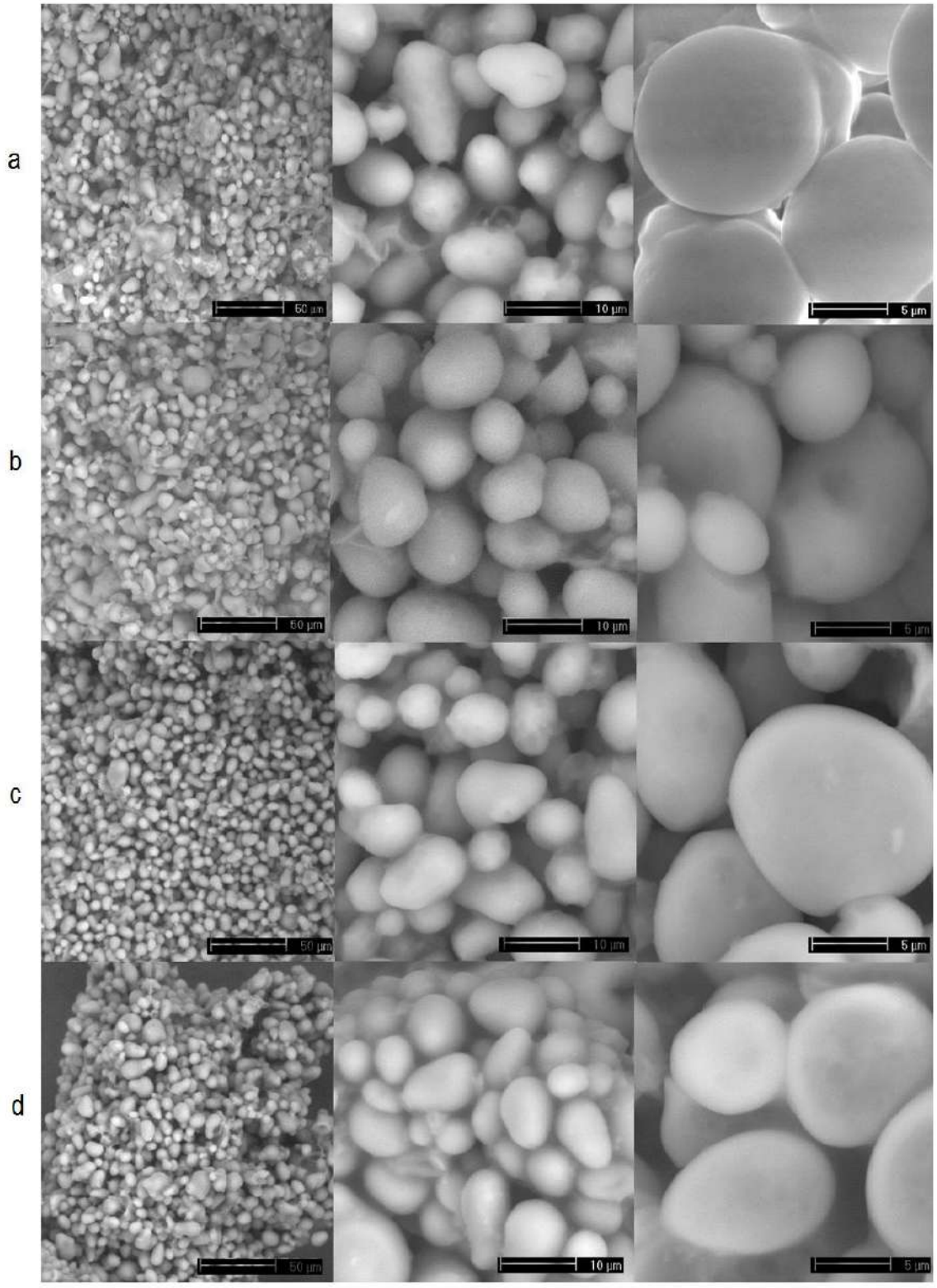


Figure III.9 : Images SEM d'amidons de Chêne vert, (a) : ACBn, (b) : ACBr, (c) : ACTm et (d) : ACYk ; × 400, × 2000, × 4000

III.3.7. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge a transformé de Fourier

L'analyse des spectres FTIR a été réalisée afin d'identifier les principaux groupes fonctionnels d'amidon isolés des glands de chêne vert sélectionnés, les spectres obtenus sont présentés dans la Figure III.10.

Les spectres observés sont similaires pour les quatre variétés avec une large bande intense de 3412 à 3435 cm^{-1} indiquant l'existence de groupes hydroxyle de l'amidon provoqués par l'étirement de la vibration de la liaison O-H.

Un pic dans la région de 2926 cm^{-1} a été attribué à la vibration d'étirement de la liaison C-H du glucose. Les pics significatifs observés à 1637 et 1647 cm^{-1} ont été attribués aux vibrations des liaisons OH des molécules d'eau absorbées (H_2O), ainsi que des pics observés à 1458, 1419, 1363 et 1342 cm^{-1} liés à la flexion des liaisons CH.

Les pics de 574 à 1161 cm^{-1} étaient généralement attribués à l'étirement de la liaison C-O correspondant à la vibration de la déformation des liaisons des liaisons glycosidiques C-O-C et C-O-H.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour l'amidon de fruits de S. lycocarpum **[181],** l'amidon de ginkgo chinois **[185],** et l'amidon d'amarante **[186].**

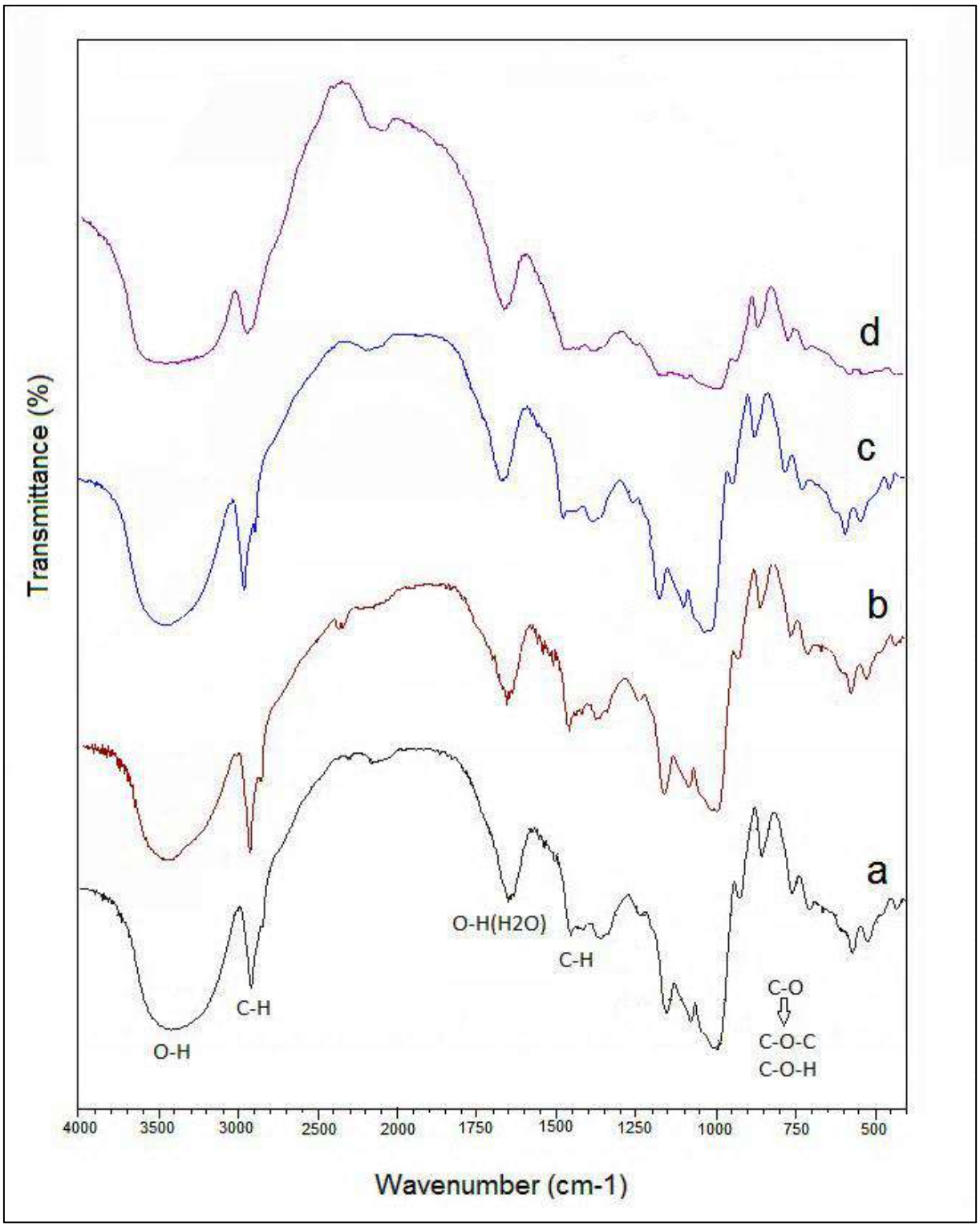


Figure III.10 : Spectre FT-IR enregistrés des variétés d'amidons de chêne vert, (a): ACBn, (b): ACBr, (c): ACYk et (d): ACTm

III.3.8. Propriétés thermiques

III.3.8.1. Analyse calorimétrique différentielle

Afin d'étudier le processus de gélatinisation de l'amidon de chêne vert, une analyse calorimétrique différentielle **(**DSC ou Differential Scanning calorimetry) a été utilisée pour les quatre échantillons dans les conditions précédemment mentionnées dans la section II.5.10.1. Les Courbes d'analyse calorimétrique différentielle obtenues des amidons issus des variétés de chêne vert sont présentées dans la Figure III.11 et les résultats des paramètres thermiques sont résumés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Propriétés thermiques des amidons de chêne vert, T_O température de début, température de pic de T_P, température de conclusion de T_C, enthalpie de gélatinisation de ΔH_G, gamme de gélatinisation de GR 2 (Tp - T_O)

Echantillon	Les Propriétés thermiques				
	T_O (°C)	T_p (°C)	T_c (°C)	GR (°C)	ΔH_G (J/g)
ACBn	75.1	85.6	120.0	21.0	15.46
ACBr	74.8	88.1	118.9	26.6	14.31
ACTm	71.3	84.0	112.3	25.4	14.96
ACYk	61.0	71.0	98.0	20.0	11.80

La température de gélatinisation de l'amidon des quatre variétés de chêne vert présente des valeurs élevées de température initiale (To) qui varie de 61 à 75.1 °C par rapport à celles du chêne-liège (Quercus Suber) et du chêne vert (Quercus Rotundifolia) qui varient entre 58.4 et 60.9 °C **[133].** La température principale de gélatinisation ou le pic de gélatinisation (Tp) était d'environ 88.1 °C pour l'ACBr qui est plus élevée que celle du chêne des marais (73.7 °C) **[184]** et de la patate douce (62.54-75.9 °C) **[168].** Le plus petit pic de température de gélatinisation était de 71.0 °C pour ACYk, une valeur similaire à celle de l'amidon de maïs (71.08 °C) **[172].** La température finale de gélatinisation (Tc) varie entre 98 et 120 °C tandis qu'une enthalpie élevée de gélatinisation a été observée pour les quatre échantillons allant de 11.80 à 15.46 J/g avec une gamme de température de gélatinisation de 20 à 26.6 °C.

Les valeurs élevées de température de transition d'enthalpie et de gélatinisation indiquent que les amidons de glands ont besoin d'une chaleur élevée pour être dissous, et exigeant plus

d'énergie pour réaliser la gélatinisation. Cela signifie que les températures de transition élevées sont liées au degré élevé de cristallinité, ce qui crée une stabilité structurelle et rend le granule d'amidon plus résistant à la gélatinisation **[133,168].** Par conséquent, les propriétés de gélatinisation diffèrent d'un type d'amidon à l'autre ; cela peut être dû à plusieurs facteurs tels que la composition minérale, le rapport amylose/amylopectine, la forme et la taille des granules d'amidon et l'architecture moléculaire de la région cristalline de l'amidon **[180,182].**

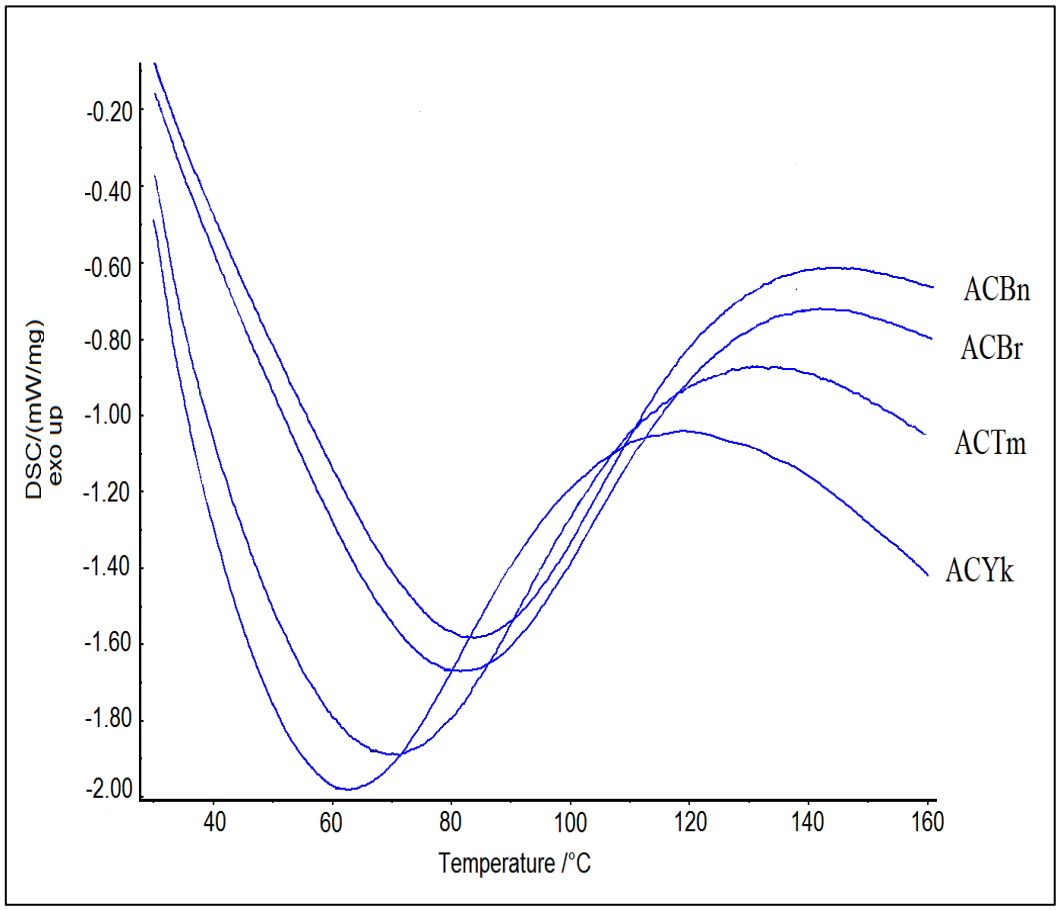


Figure III.11 : Courbes d'analyse calorimétrique différentielle d'amidon des variétés de chêne vert.

III.3.8.2. Analyse thermogravimétrique

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermogravimétrique différentielle (ATGD) des échantillons d'amidon de chêne vert sont présentées dans la Figure III.12 et la Figure III.13. L'ATG des amidons étudiés a montré trois étapes typiques de la perte de poids, comme indiqué dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermogravimétrique différentielle (ATGD) des échantillon (A) : ACBn, (B) : ACBr, (C) : ACYk, et (D) : ACTm, Δm : perte de poids (%), ΔT plage de température (°C), Tp : pic de température ou temperature maximale (°C).

Echantillon	Résultats de l'ATG			ATGD
	Etape	Δm (%)	ΔT (°C)	Tp (°C)
(A)	1ère	7.4	20-123	80 (endo)
	Stabilité	-	123-267	-
	2ème	76.07	267-340	324 (endo)
	3ème	16	340-500	-
(B)	1ère	6.97	20-120	88 (endo)
	Stabilité	-	120-296	-
	2ème	69.76	296-340	307 (endo)
	3ème	20.93	340-500	-
(C)	1ère	6.8	20-110	86 (endo)
	Stabilité	-	110-300	-
	2ème	67	300-347	320 (endo)
	3ème	17	374-500	-
(D)	1ère	7.93	20-122	87 (endo)
	Stabilité	-	122-268	-
	2ème	65.07	268-323	290 (endo)
	3ème	22.22	323-500	-

La première phase allant de 20 à 123 °C a été attribuée à la déshydratation, correspondant à un petit pic endothermique dans la courbe ATGD pour chaque échantillon et après, tous les échantillons ont montré une stabilité. Après cette stabilité, deux phases de perte de poids ont été observées (la deuxième et la troisième). La deuxième phase correspond à la dégradation de la matière organique (amylose et amylopectine) dans des plages de température comprises entre 267 et 347 °C. La perte de masse la plus élevée a été observée pour l'échantillon ACBn (76.07%) et la perte de masse la plus faible pour l'échantillon ACTm (65.07%) tandis que ACBr et ACYk ont montré une perte de masse de 69 et 76.67%. La troisième phase de perte de poids qui dépasse 323 °C conduit à la formation de résidus finaux (cendres). Ces résultats révèlent les caractéristiques d'un homopolysaccharide et confirment que c'est l'amidon.

Selon l'intervalle de décomposition thermique obtenu pour d'autres sources d'amidon, la phase principale de décomposition se situe entre 300 et 350 ° C **[187,188].**

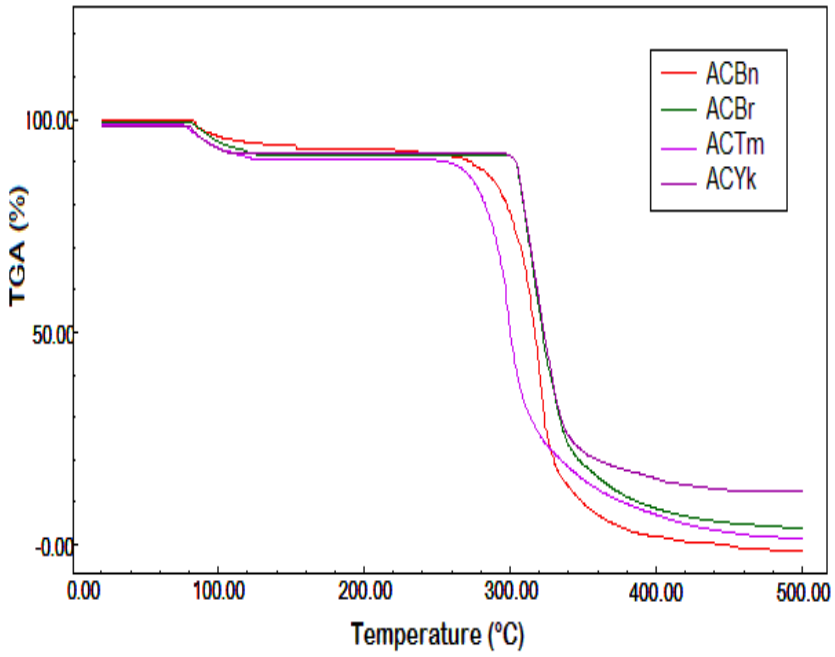


Figure III.12 : Courbes ATG des échantillons d'amidon, ACBn, ACBr, ACTm et ACYk

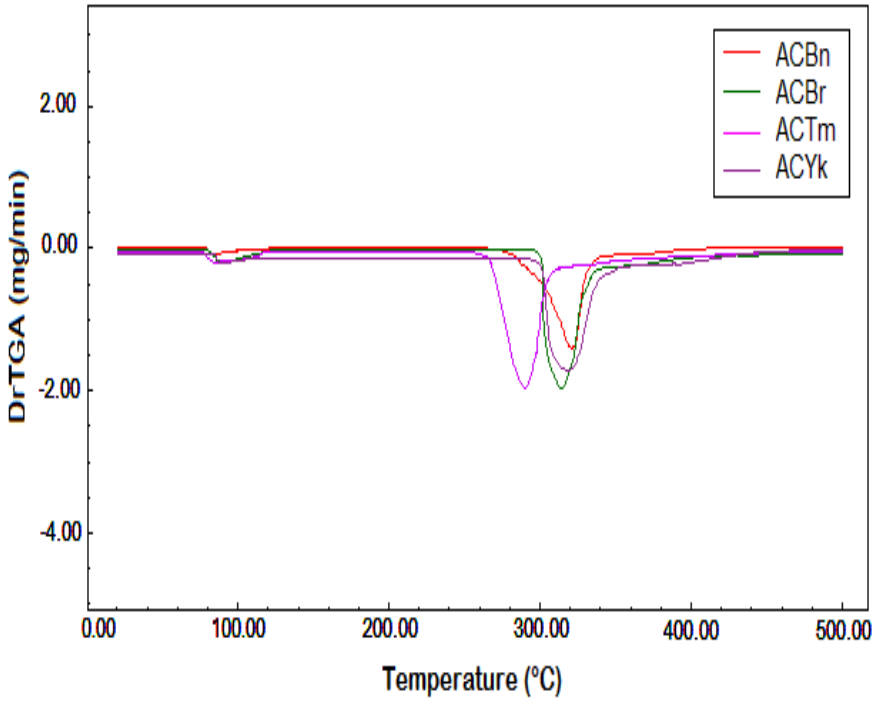


Figure III.13 : Courbes ATGD des échantillons d'amidon, ACBn, ACBr, ACTm et ACYk

III.4. Modification de l'amidon

Nous rappelons que dans cette partie, nous avons procédé à la modification chimique par estérification et la modification physique par le traitement par chaleur et humidité d'amidon extrait à partir de la variété de Benchicao afin de pouvoir étudier l'effet de ces deux modifications sur les propriétés physicochimiques ainsi que d'avoir des amidons modifiés à caractère amphiphile.

Le type d'estérification employé est une réaction d'acétylation d'amidon dans un milieu anhydre par l'acétique anhydride. Le traitement de l'amidon par chaleur et humidité a été réalisé à 25% d'humidité (p/p) et par trois types de chauffage, l'étuve, l'autoclave et les micro-ondes. Par la suite, les amidons modifiés obtenus ont subi des caractérisations physico-chimiques appropriées, concernent la teneur en amylose, la solubilité, le gonflement, la structure chimique, la cristallinité, la viscosité et le poids moléculaire.

III.4.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des amidons modifiés

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les vibrations des atomes d'une molécule. Un spectre infrarouge est généralement obtenu en faisant passer un rayonnement infrarouge à travers un échantillon et en déterminant quelle fraction du rayonnement incident est absorbée à une énergie particulière.

L'énergie à laquelle tout pic d'un spectre d'absorption apparaît correspond à la fréquence d'une vibration d'une partie d'une molécule d'échantillon.

Afin d'étudier les mécanismes des réactions chimiques, la spectroscopie infrarouge est largement utilisée dans la synthèse organique, la science des polymères, l'ingénierie pétrochimique, l'industrie pharmaceutique et l'analyse des aliments.

Les spectres infrarouges d'amidon natif de Chêne vert ACv et les amidons modifiés physiquement (traitement d'amidon par chaleur et humidité : ACv-TCH (Et) par étuve, ACv-TCH(Av) par autoclave et ACv-TCH(Mo) par microonde) sont présenté dans la Figure III.14.

En comparaison avec l'amidon natif, les amidons modifiés par TCH utilisant l'étuve, l'autoclave et les microondes, présentent des graphiques similaires. Chaque position caractéristique des pics d'absorption et leur forme ne sont pas différentes, et il n'y a pas de nouveaux pics d'absorption. Le traitement par chaleur et humidité de l'amidon n'a pas endommagé la structure originale des molécules d'amidon du Chêne vert, et aucune formation d'un nouveau composé n'a été observée.

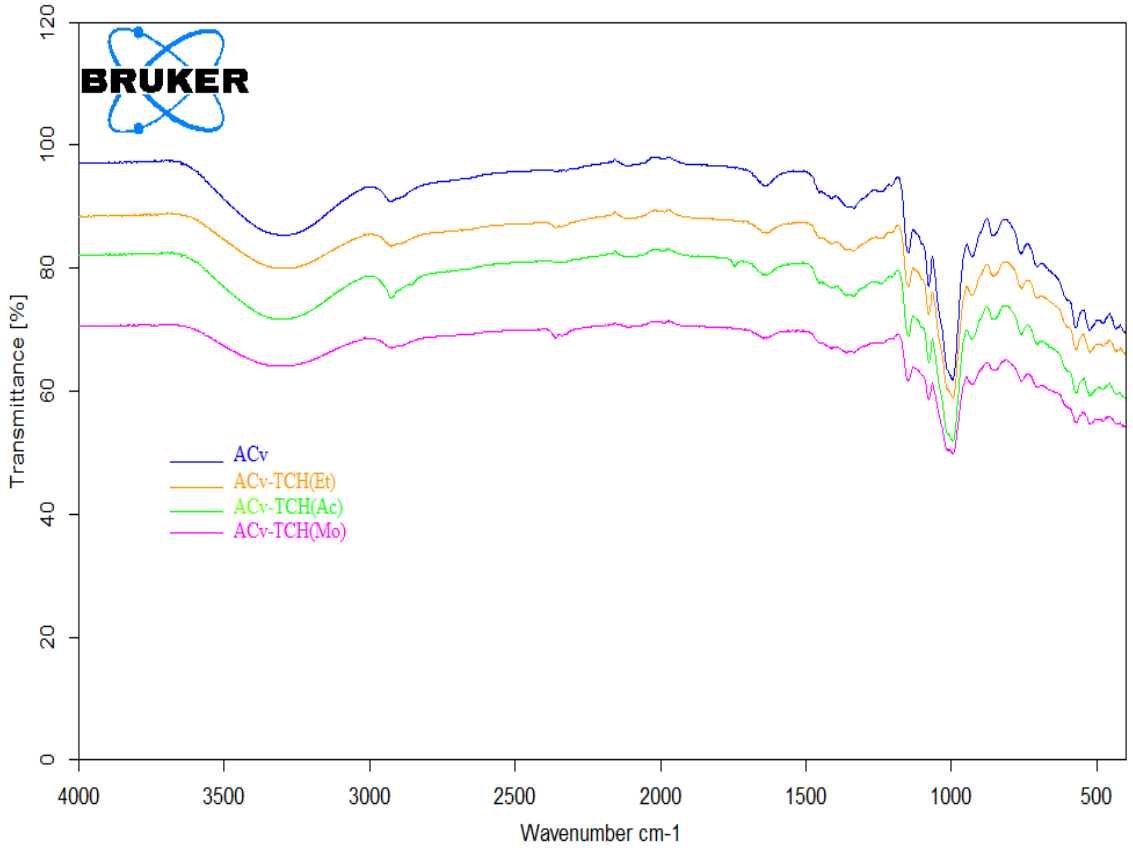


Figure III.14 : Spectres FTIR de l'amidon natif, et les amidons modifiés physiquement par TCH.

Par ailleurs, les spectres infrarouges d'amidon de chêne vert ACv et de l'amidon acétylé de chêne vert AACv sont présentés dans la Figure III.15. Dans le spectre d'ACv, plusieurs absorbances sont apparus à 1244, 1150, et 1078 cm^{-1}, qui sont dues à l'étirement des liaisons C-O et une bande s'étendant autour de 3286 cm^{-1} est attribuée au OH lié à l'hydrogène sur les molécules d'amidon. D'autre part des bandes d'absorption caractéristiques supplémentaires ont été observées à 998, 860, 762 et 573 cm^{-1} en raison de l'anneau d'anhydroglucose entière étirant les vibrations.

En comparant l'ACv et l'AACv, de nouvelles bandes à 1741, 1432, 1369 et 1216 cm^{-1} sont apparues dues à la vibration d'étirement du carbonyle C=O, à la vibration de déformation de la symétrie CH_3 et à la vibration d'étirement du carbonyle C-O. Ces nouvelles bandes confirment l'estérification d'ACv. Le degré de substitution (DS) est fortement caractérisé par l'intensité, la surface et les hauteurs de ces nouveaux pics. Avec un DS croissant de 1.5, les intensités des pics, surface et hauteur, à environ 3286 cm^{-1} et 1078 cm^{-1} notamment celles liées à la

vibration OH, s'affaiblissent progressivement et disparaissent, ce qui explique la participation des groupes hydroxyles à la réaction. En revanche, les paramètres incluant les pics associés au C=O à 1741 cm^{-1} et 1432 cm^{-1}, et les pics associés au méthyle du groupe acétyle, à 1216 cm^{-1} et 1369 cm^{-1}, indiquent une augmentation du DS **[150,189].**

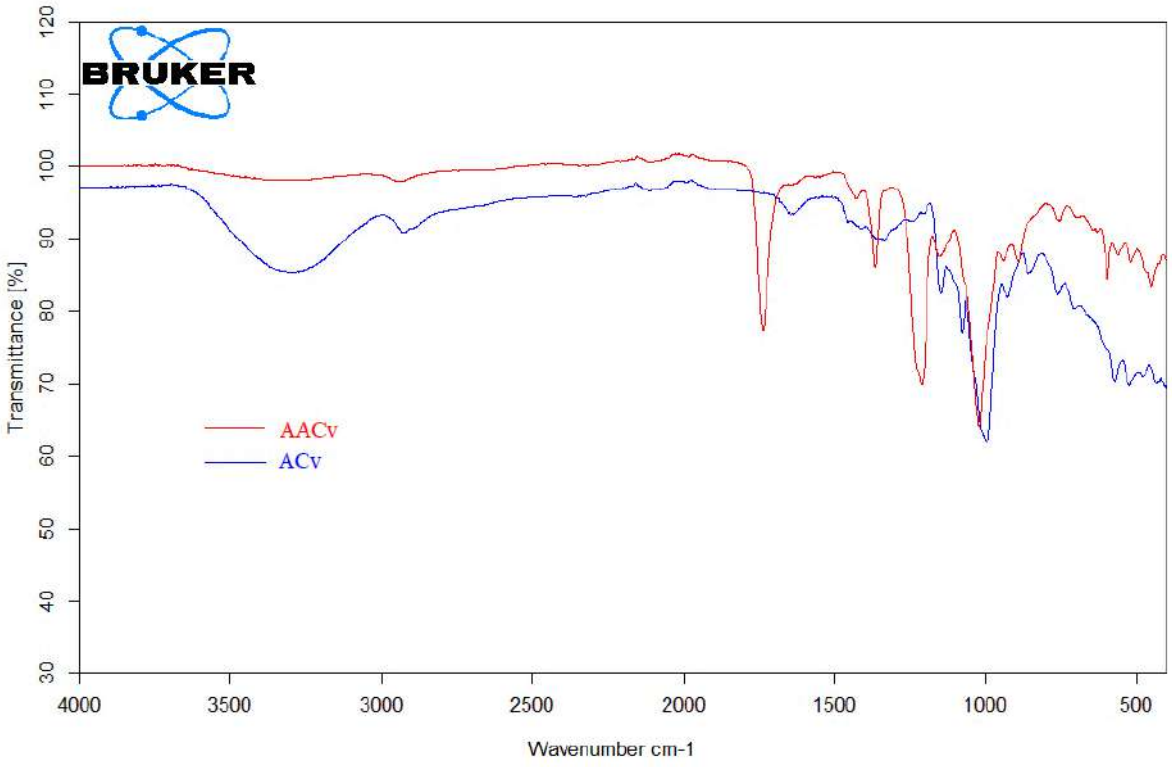


Figure III.15 : Spectres FTIR de l'amidon natif ACv et l'amidon acétylé de Chêne vert AACv.

III.4.2. Caractérisation moléculaire

Les représentations graphiques regroupant les résultats typiques obtenus après les mesures viscosimétriques réalisées pour l'amidon natif et les amidons modifiés de chêne vert sont illustrées sur la Figure III.16.

La viscosité intrinsèque prend en considération le volume hydrodynamique occupé par une macromolécule dans le solvant considéré, elle est obtenue par une extrapolation, à concentration nulle, de la viscosité réduite. Les valeurs de la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire pour chaque type d'amidon sont regroupés dans Tableau III.3.

Comme le montre la Figure III.16, la viscosité intrinsèque d'amidon a été réduite après le traitement par étuve, par autoclave et par microondes. Ces résultats pourraient être attribués aux températures élevées utilisé dans le traitement par chaleur et par humidité, ce qui a conduit à des ruptures de liaisons glycosidiques et à une polymérisation réduite.

Pour la masse moléculaire, les mêmes observations ont été remarquées par rapport à celle de la viscosité intrinsèque des amidons modifiés physiquement, cela est dû à l'allégement de la structure moléculaire.

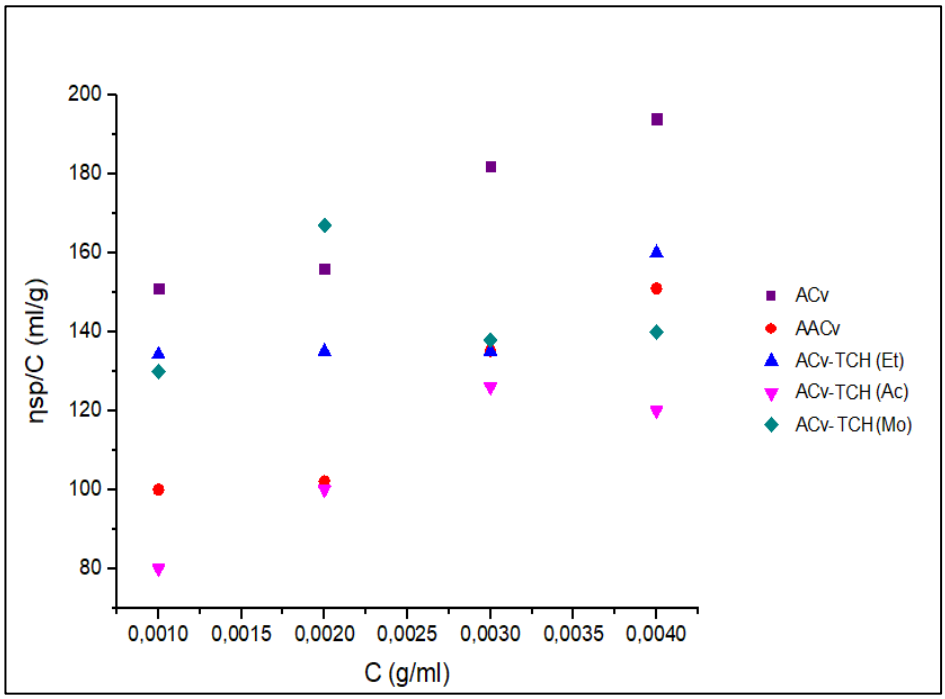


Figure III.16: Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration pour les amidons d'ACv, AACv, ACv-TCH (Et), ACv-TCH (Ac) et ACv-TCH (Mo).

L'amidon acétylé (DS = 1.5) a révélé une viscosité intrinsèque inférieure par rapport à l'amidon natif. Au cours du processus d'acétylation, la dépolymérisation de l'amidon est susceptible de se produire, ce qui se manifeste par des changements du poids moléculaire moyen de l'amidon. Une diminution significative du poids moléculaire (dépolymérisation) de l'amidon acétylé de 3.6×10^{7} g/mol par rapport à l'amidon natif a été observée. D'autre part, Zhang et al. **[190]** ont rapporté que parfois l'augmentation de viscosité intrinsèque est proportionnelle à l'augmentation de degré de substitution. Cela pourrait être dû aux groupes acétyle introduits, qui ont créé plus de "points de ramification" sur le squelette de l'amidon, conduisant ainsi à des molécules d'amidon avec des géométries moléculaires complexes.

Tableau III.3 : Viscosités intrinsèques et poids moléculaires des amidons d'ACv, AACv, ACv-TCH (Et), ACv-TCH (Ac) et ACv-TCH (Mo).

Type d'amidon	[η] (ml/g)	Mv (g/mol)
ACv	132	4.11×10^7
AACv	130	3.60×10^7
ACv-THC(Et)	122	4.10×10^7
ACv-THC(Ac)	70	2.20×10^7
ACv-THC(Mo)	76	2.40×10^7

III.4.3. Teneur en amylose

Les résultats de la teneur en amylose le l'amidon natif ACv et les amidons modifiés AACv, ACv-TCH(Et), ACv-TCH(Ac) et ACv-TCH(Mo) sont présentés dans la Figure III.17.

Une augmentation de la teneur en amylose dans l'amidon a été observée après traitement THC par étuve, par autoclave et par microondes. Cette augmentation peut être attribuée à la nature sévère des traitements thermiques par microondes, autoclave et étuve.

Dans les micro-ondes, les granules d'amidon ont été chauffés instantanément et ont absorbé beaucoup d'énergie en très peu de temps, ce qui peut provoquer la dégradation des chaînes d'amylopectine, entraînant la formation de chaînes linéaires d'amylose. De même en autoclave et en étuve, outre la température élevée et la haute pression pourraient avoir causé la rupture de certaines chaînes d'amylopectine.

L'amidon acétylé ACv a révélé une teneur en amylose inférieure à celle de l'amidon natif, Cela pourrait être dû à l'introduction de groupes acétyle dans les chaînes d'amidon qui empêchent la formation de la structure hélicoïdale de l'amylose dans certaines régions par encombrement stérique entraînant une sous-estimation de la teneur en amylose **[191].**

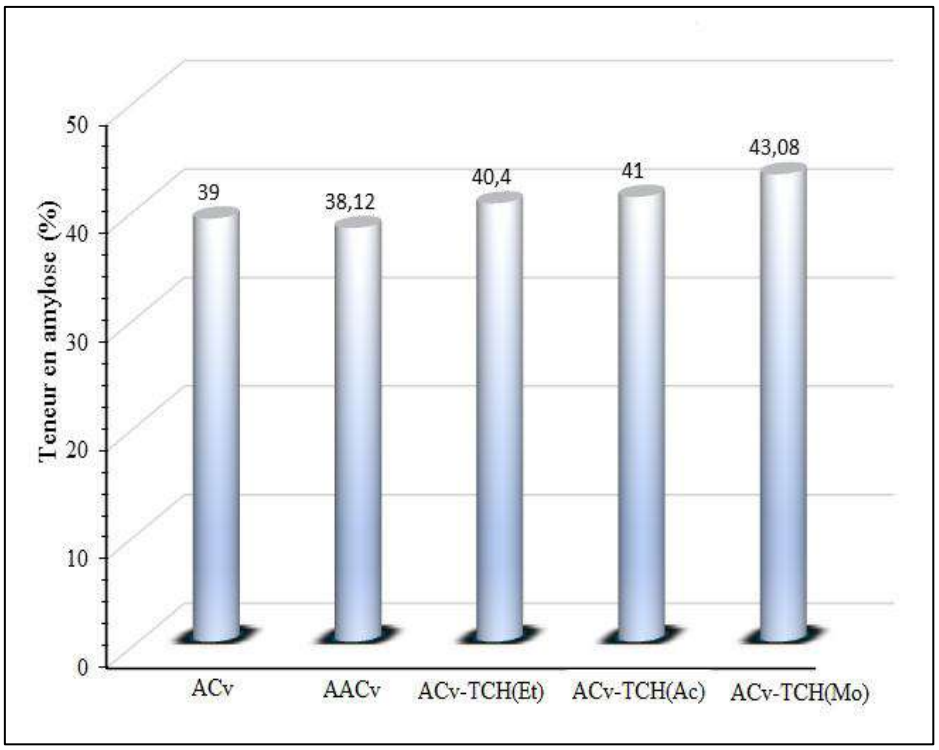


Figure III.17 : Teneur en amylose de l'amidon natif et les amidons modifiés de Chêne vert

III.4.4. Solubilité et gonflement

Le pouvoir gonflant et la solubilité des amidons acétylés ont augmenté avec la température, cela est due effectivement à l'affaiblissement des interactions des liaisons hydrogènes entre les granules d'amidon qui est proportionnelle à l'augmentation de la température **[192].** Les valeurs du pouvoir de gonflement variaient de 5 à 15 g/g entre 60 et 90°C. Les valeurs de solubilité variaient de 10 à 20.2 % entre 60 et 90 °C. Une tendance croissante similaire a été observée en ce qui concerne le pouvoir de gonflement et la solubilité des amidons de lotus acétylés **[193].**

Comme le montre la Figure III.18 et la Figure III.19, les valeurs du pouvoir gonflant et de la solubilité des amidons modifiés étaient beaucoup plus grandes que celles d'amidon natif. Sun et al. **[193]** ont expliqué que le comportement d'amidon acétylé envers le gonflement et la solubilité peut être provoqué par l'introduction de groupes acétyle dans l'amidon, qui pourrait par la suite désorganiser la structure intra granulaire et perturber les liaisons hydrogène dans les granules d'amidon, et par conséquence faciliter l'accès de l'eau aux domaines amorphes des amidons acétylés. Par ailleurs la dépolymérisation de l'amidon qui s'est produite pendant l'acétylation facilite aussi le gonflement et la solubilité de l'amidon dans l'eau.

Le pouvoir gonflant et la solubilité des amidons modifiés par TCH des trois méthodes ont augmenté avec la température. Les valeurs de pouvoir de gonflement variaient de 7.2 à 16 g/g pour ACv-TCH(Et), de 6 à 11g/g pour ACv-TCH(Ac) et de 8 à 16 g/g pour ACv-TCH(Mo) entre 60 et 90°C.

Les valeurs de solubilité variaient de 4.4 à 20 %, de 6 à 18 % et de 13.2 à 34 % pour ACv-TCH(Et), ACv-TCH(Ac) et ACv-TCH(Mo) respectivement entre 60 et 90 °C.

L'augmentation du pouvoir de gonflement pourrait être due aux traitements intenses par la chaleur qui ont provoqué des changements structurels dans les molécules d'amylopectine entraînant la formation de chaînes d'amylopectine plus longues dues à la fusion des granules et ont également exposé plus de groupes hydroxyles augmentant ainsi la solubilité **[151].**

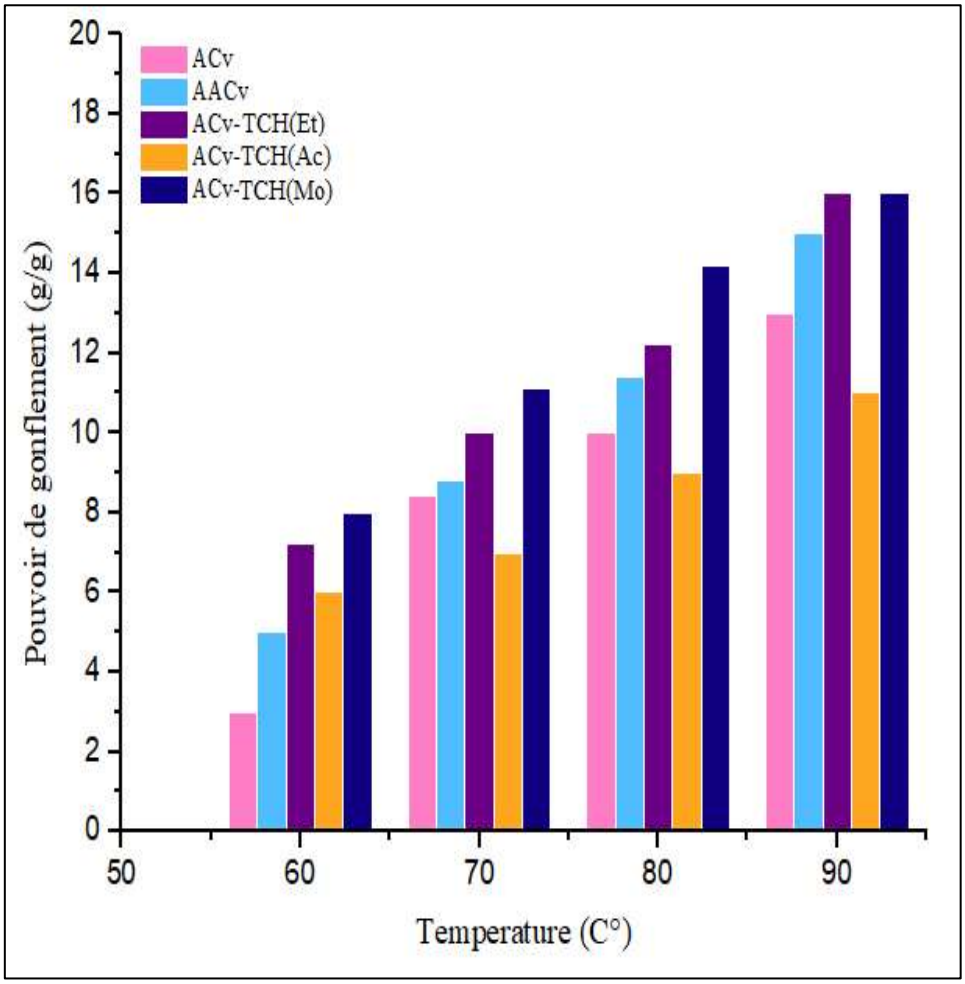


Figure III.18 : Pouvoir de gonflement des amidons étudiés (natif et modifiés)

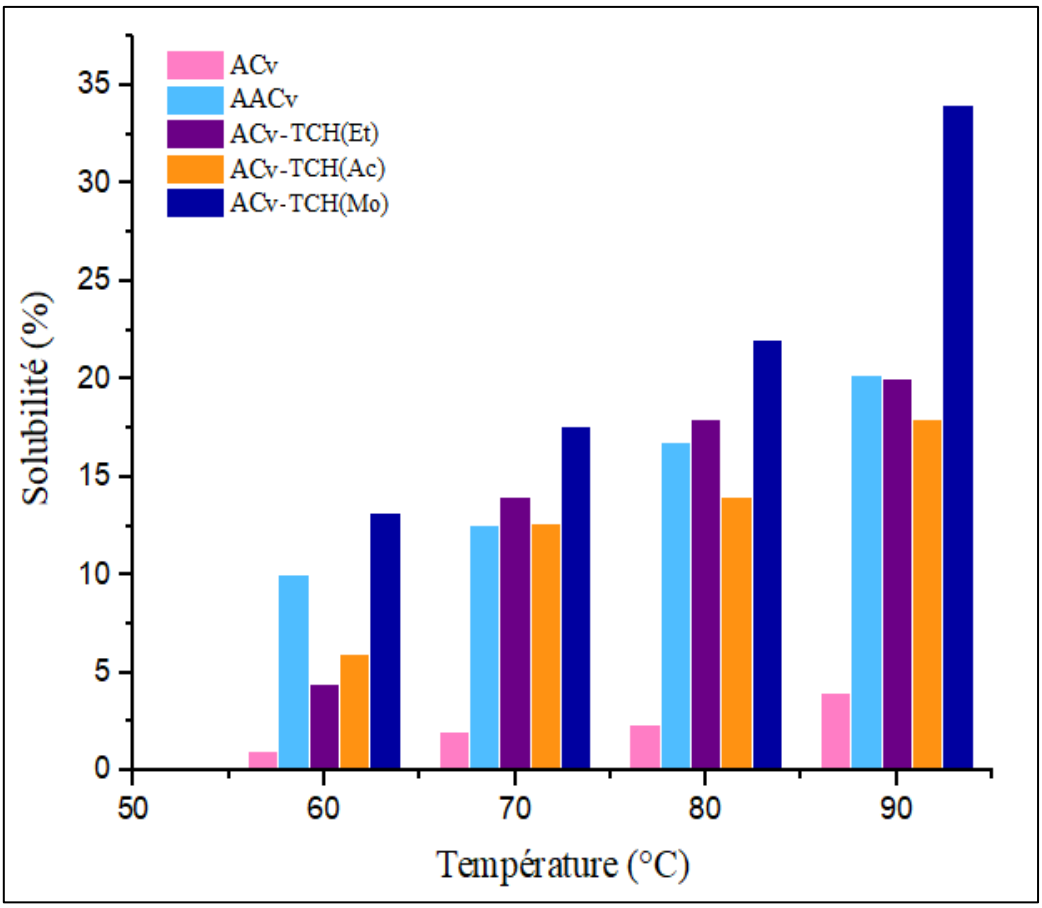


Figure III.19 : Solubilité des amidons étudiés (natif et modifiés)

III.4.5. Cristallinité

La cristallinité d'amidon natif de chêne vert ACv et ces modifications, chimique par acétylation et physique pat TCH a été déterminé selon la méthode décrite dans la section II.8.5. Les Diffractogrammes de rayons X des échantillons sont présentés dans la Figure III.20.

L'amidon natif ACv présente un diagramme typique de diffraction pour une structure de type B avec quatre pics de haute intensité à 2ɵ = 16°, 19°, 22° et 25°. Cependant, l'amidon acétylé AACv présente un pic large qui est attribué à la diminution de la cristallinité avec l'estérification. L'introduction de groupes acétyle affaiblit la formation de liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires et provoque la disruption de la structure originale à double hélice **[194]**. Han et al. **[150]** ont suggéré que la division des chaînes d'amidon dans les régions cristallines est plus facilement affecté lorsque plus de groupes acétyles sont introduits.

Les amidons obtenus après traitement TCH présentent une structure d'amidon de type A, caractérisés par des pics à 19°, 22°, 26° et un doublet à 17°, ce qui explique que le traitement par TCH a provoqué un changement de type d'amidon de B à A. Ces résultats ont été

observés aussi pour l'amidon de pomme de terre **[195],** et cela peut être aussi lié aux différentes origines d'amidon **[196]** ; les différences entre les polymorphes A et B proviennent de la teneur en eau et de la manière dont les paires de doubles hélices sont emballées dans les cristaux. Le réseau de type B a un grand vide où 36 molécules d'eau sont logées. Ce vide n'est pas présent dans la structure de type A qui contiennent huit molécules d'eau. L'emballage des doubles hélices dans l'amidon de type B est moins compact et donc, pendant le traitement, ils seraient plus mobiles et plus susceptibles d'être perturbés que ceux de l'amidon de type A **[197].** Puisque la structure de l'amidon natif de chêne vert ACv de type B est moins stable, elle a subi une déshydratation des molécules d'eau et un déplacement d'une paire d'hélices doubles vers le centre du canal des cristallites, ce qui a permis de passer à une structure plus stable dite type A **[198,199].**

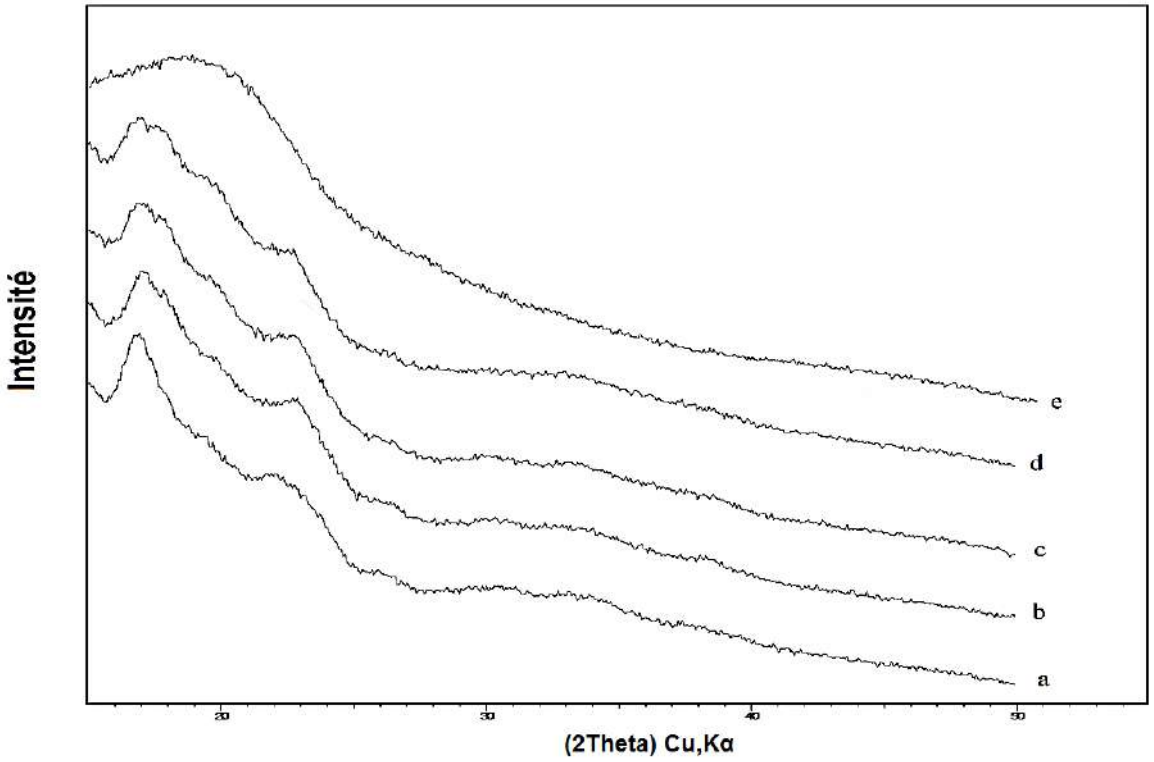


Figure III.20 : Diffractogrammes des rayons X pour les amidons (a : ACv, b : ACv-TCH(Et), c : ACv-TCH(Ac), d : ACv-TCH(Mo) et e : AACv.

III.4.6. Test d'émulsification

L'aspect des émulsions huile-dans-eau préparées à partir de différentes concentrations d'amidon natif et modifié de chêne vert est présenté respectivement dans la Figure III.21 et la Figure III.22. Cependant, l'évaluation de l'index d'émulsification (IE) est présentée dans la Figure III.23 et la Figure III.24, sachant que les émulsions ont été stockées pendant 1 heure et 7 jours à température ambiante.

Toutes les émulsions préparées présentent un aspect laiteux homogène après 1 heure. Les formulations préparées par l'amidon acétylé de chêne vert présentent des valeurs d'IE supérieures à celle des formulations préparées avec l'amidon natif de chêne vert. Le meilleur IE observé pour AACv est d'environ 0.99 ≈ 1 pour la concentration de 1.4 g/l tandis que pour ACv, le meilleur IE est de l'ordre de 0.84 pour la concentration de 1.6 g/l (Figure III.23).

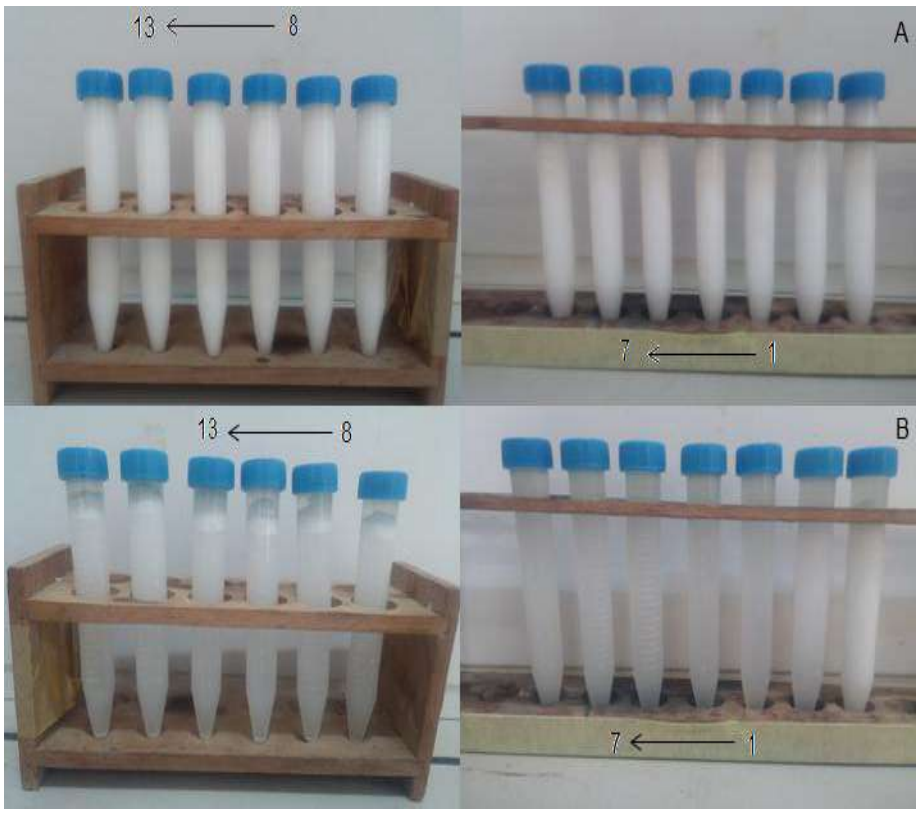


Figure III.21 : Apparence des émulsions préparées à partir de différentes concentrations de solutions aqueuses d'amidon natif de chêne vert (1 à 7 : 2.10^{-4} à 0.8g/l) et (8 à 13 : 1 à 2 g/l), A : après 1 heure, B : après 7 jours.

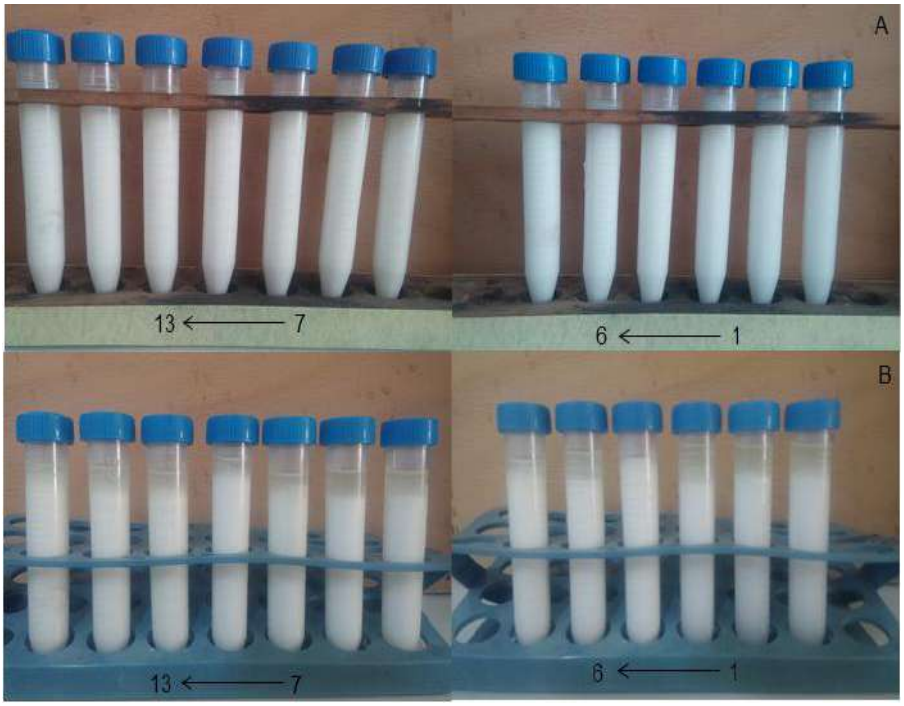


Figure III.22 : Apparence des émulsions préparées à partir de différentes concentrations de solutions aqueuses d'amidon acétylé de chêne vert (DS=1.5), (1 à 6 : 2.10^{-4} à 0.6 g/l) et (7 à 13 : 0.8 à 2 g/l), A : après 1 heure, B : après 7 jours

Après un temps de 7 jours, les formulations émulsifiées par l'amidon natif de chêne vert ACv (Figure III.21-B) présentent un phénomène de crémage pour des concentrations de 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 et 2g/l où l'index d'émulsification est inférieur à 0.2, tandis que pour les faibles concentrations de 0.002, 0.02, 0.2, 0.4, 0.6 et 0.8 g/l on observe une rupture d'émulsion et séparation des deux phases huileuse et aqueuse avec un index d'émulsification nul ; cela est peut être influencée par la structure hélicoïdale de la chaîne de glucose dans l'amidon natif qui tend à forcer les trois groupes hydroxyle de l'unité anhydroglucose à s'orienter à l'extérieur de l'hélice et à le rendre hydrophile **[200]**. Cependant pour la concentration de 2.10^{-4}, on observe que l'émulsion présente une certaine stabilité avec un index d'émulsification proche de 0.8.

D'autre part, pour les préparations émulsifiées par l'amidon acétylé de chêne vert AACv, (Figure III.22-B), on remarque après 7 jours que dans la plupart des tubes, la phase d'émulsion occupait presque tout l'échantillon avec une petite quantité d'huile séparée en haut avec un IE variant entre 0.8 et 1 pour les concentrations comprises entre 2.10^{-4} et 2 g/l

(Figure III.24). La présence d'un groupe hydrophobe dans la molécule d'amidon acétylé AACv lui permet d'émulsifier les phases huileuses dues aux interactions hydrophobes-hydrophobes. Cela est dû aussi à la diminution du poids moléculaire causée par la rupture des granules d'amidon lors de la modification dans le milieu organique d'anhydride acétique **[201]** qui conduit à des viscosités intrinsèques plus faibles de l'AACv par rapport l'ACv natif qui améliorent la solubilité de l'AACv impliquant sa diffusion à l'interface huile/eau **[152].** Mais concernant la concentration et le degré de substitution, Viswanathan **[201]** a trouvé que l'augmentation du DS n'améliore pas nécessairement l'activité d'émulsification, ainsi que la concentration n'est pas un facteur important lorsqu'il n'y a pas un grand changement dans la structure granulaire. Le meilleur échantillon présentant une stabilité avait une concentration de 0.2 g/l avec un index d'émulsification IE de 0.96. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Timgren et al. **[153]** pour l'amidon acétylé par l'anhydride octenyl succinique.

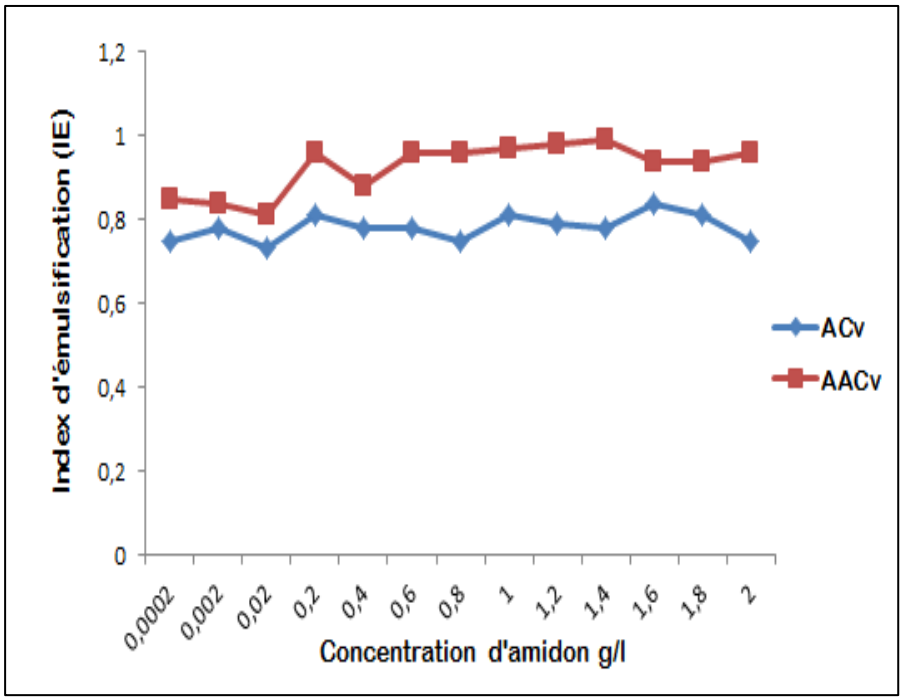


Figure III.23 : Index d'émulsification pour les différentes concentrations d'amidon de chêne vert ACv et de l'amidon acétylé de chêne vert AACv après 1 heure

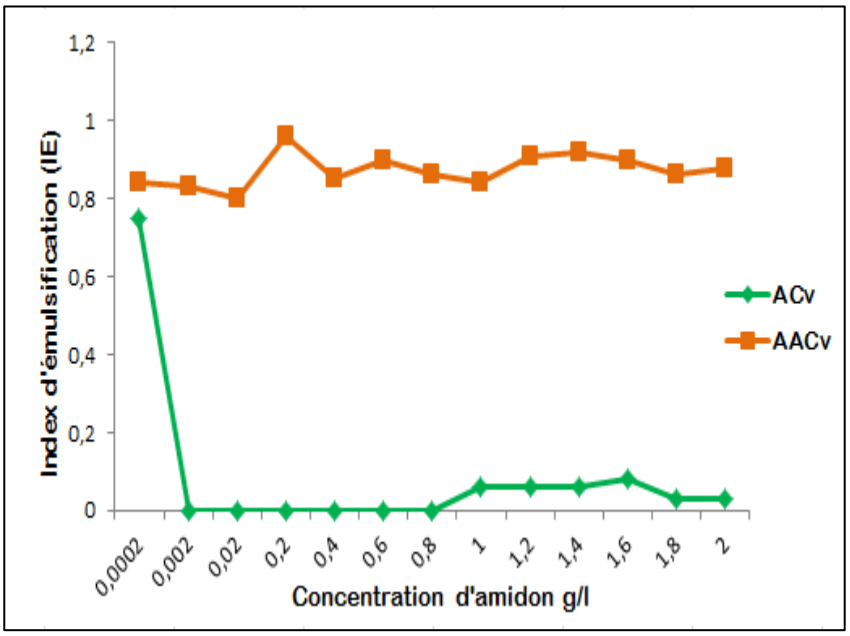


Figure III.24 : Index d'émulsification pour les différentes concentrations d'amidon de chêne vert ACv et de l'amidon acétylé de chêne vert AACv après 7 jours.

III.4.8. Conclusion

Dans le présent chapitre, on a observé que l'amidon isolé à partir des variétés de chêne vert possède des propriétés physicochimiques et fonctionnelles intéressantes, parfois différentes de celles précédemment décrites dans la littérature. Des variations des propriétés physicochimiques et fonctionnelles des quatre variétés d'amidon de chêne vert ont été observées. Ces variations sont directement influencées par leurs propriétés écologiques. Les résultats obtenus démontrent des propriétés spécifiques de l'amidon de chêne de gland doux cultivé en Algérie par rapport à d'autres sources étudiées, ce qui en fait une ressource alternative pour son utilisation dans des applications diverses et en particulier dans l'industrie agroalimentaire. En revanche, la modification d'amidon de chêne vert par voie chimique et par vois physique conduit à une amélioration de quelques propriétés pour d'autres applications, tel que le caractère émulsifiant et stabilisant d'amidon acétylé de chêne vert obtenus, après l'amélioration de son hydrophobicité.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce manuscrit avait pour objectif la valorisation d'une biomasse locale (Chêne vert) issue de quatre différentes régions montagneuses, à savoir Benchicao (ACBn), Berrouaghia (ACBr), Tamesguida (ACTm) et Yakouren (ACYk).

L'extraction de l'amidon à partir de cette biomasse a été réalisée selon des protocoles expérimentaux connus et améliorés, suivie par une caractérisation physicochimique et structurale des amidons extraits, appelés amidons natifs.

A la lumière des résultats obtenus, les amidons isolés de quatre variétés de glands doux de chêne vert ont montré des propriétés physicochimiques et fonctionnelles intéressantes qui sont parfois différentes de celles précédemment décrites dans la littérature.

Des variations dans la composition chimique ont été observées dont l'humidité, les cendres, les protéines, les lipides et les fibres avec des valeurs moyennes de 10.19, 0.14, 0.65, 0.40 et 0.53%, respectivement. Un degré de pureté élevé a été obtenu pour ACBr (89.83%) et ACYk (85.74%), tandis qu'une teneur élevée en amylose a été observée pour ACBn (39%). Les amidons extraits présentent une faible solubilité avec une enthalpie de gélatinisation élevée de 15.46 J/g et une température de gélatinisation de 88.1°C qui fournissent un haut degré de cristallinité. L'analyse morphologique a montré une variété de granules d'une taille allant de 2.5 à 24 μm. Les principaux groupes chimiques observés, le poids moléculaire (8.22×10^7 g/mol) et l'analyse thermogravimétrique ont confirmé la nature polysaccharidique de l'amidon.

Ces variations dans les propriétés physicochimiques et fonctionnelles de quatre variétés d'amidon de chêne vert ont été influencées par un facteur génétique concernant la synthèse d'amidon dans la plante, un facteur botanique concernant la source végétale (espèce et variété), et un facteur environnemental concernant les conditions climatiques de croissance.

Dans le deuxième volet, l'accent a été mis sur la modification de l'amidon. L'amidon du gland de chêne vert a été physiquement modifié par un traitement d'amidon par chaleur et humidité (TCH) et chimiquement par acétylation (ACv). Le traitement de l'amidon par chaleur et humidité a été effectué par un four à micro-ondes, un four à air chaud et par autoclave avec des échantillons conditionnés à 25% d'humidité (p/p). L'acétylation de l'amidon a été réalisée en milieu anhydre par l'anhydride acétique.

L'acétylation et le traitement d'amidon par chaleur et humidité augmentent la solubilité, le pouvoir gonflant et la teneur en amylose de l'amidon de chêne vert, tandis que la viscosité intrinsèque et le poids moléculaire de l'amidon modifié par TCH et l'acétylation diminuent.

Dans l'analyse FT-IR, aucun effet n'a été observé sur la composition moléculaire (groupes fonctionnels) après modification physique mais dans les spectres AACv, l'incorporation des groupes acétyles dans la molécule d'amidon a conduit à l'apparition de pics d'absorption de 1741 cm^{-1} et 1216 cm^{-1} liés à la déformation axiale de C = O et C (= O) -O des groupes acétyle introduits, respectivement.

L'étude par diffraction des rayons X a révélé un type B d'amidon natif de gland moins stable qui est transformé à un type A stable après le traitement par chaleur et humidité. Cependant, des différences ont été observées dans leurs intensités de pics. Alors qu'il y avait une diminition de la région cristalline dans l'amidon acétylé à cause de l'affaiblissement des liaisons d'hydrogène et la perturbation de la structure originale à double hélice.

La modification physique de l'amidon a conduit à une amilioration de ces propriétés fonctionnelles en particulier la solubilité et la viscosité. D'autre part la modification chimique par introduction de groupement acétyle offre une possibilité de caractère amphiphile d'amidon qui lui confère un comportement biotensioactif.

Les perspectives qui peuvent être proposées pour la poursuite de ce travail de recherche sont :

- ✓ Procéder à l'extraction par voie enzymatique de l'amidon de Chène vert afin de pouvoir comparer les résultats avec l'extraction alcaline qui a été appliqué dans ce travail.
- ✓ Réaliser d'autres modifcations physique, chimique ou enzymatique ou bien la combinaison de deux modifications dans le but d'amiliorer certaines propriétés de l'amidon de chêne vert pour élargir son domaine d'usage surtout dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique.
- ✓ Se developper dans la filiere du biocarburant en tant qu'énergie renouvelable en effectuant la bioconversion de l'amidon de chêne vert en bioéthanol par saccharification et fermentation simultanées.
- ✓ La production d'un bioadsorbant pour la récupération des métaux lourds à partir de solutions aqueuses en utilisant l'amidon natif et/ou l'amidon modifié

physiquement de chêne vert comme biosorbant et, en évaluant le concept de la chimie verte.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Bonechi, M. Consumi, A. Donati, G. Leone, A. Magnani, G. Tamasi, C. Rossi., Biomass: An overview in Bioenergy Systems for the Future, University of Siena, Italy, Woodhead Publishing (2017), pp. 3-42.

[2] Jaya Shankar Tumuluru, Shahab Sokhansanj, Christopher T. Wright, Richard D. Boardman and Neal A. Yancey., A Review on Biomass Classification and Composition, Co-firing Issues and Pretreatment Methods, ASABE Annual International Meeting (2011), pp.1-33.

[3] Demura, T., & Ye, Z. H. Regulation of plant biomass production. Current Opinion in Plant Biology 13 (2010) 298-303.

[4] Clark, J. H., & Deswarte, F. (2nd Eds.). Introduction to chemicals from biomass. John Wiley & Sons (2015).

[5] Garcia-Maraver, M., & Carpio, M., Factors Affecting Pellet Quality in Biomass Pelletization Standards and Production, University of Granada, Spain, WIT Press (2015), Vol 85, pp. 21-35.

[6] Kherbouche, D., Contribution à la valorisation énergétique de la biomasse. Thèse de Doctorat en Physique Energétique et Matériaux. Université de Tlemcen (2011).

[7] Thomas B. Reed and Agua Das, Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems, 2nd Ed., The Biomass Energy Foundation Press (1998).

[8] Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.H., An overview of the chemical composition of biomass. Fuel 89 (2010) 913-933.

[9] Chen, W.H., Lin, B.J., Huang, M.Y., Chang, J.S., Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. Bioresource Technology 184 (2015) 314-327.

[10] Sheng, C., Azevedo, J.L.T., Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. Biomass and Bioenergy 28 (2005) 499–507.

[11] Friedl, A., Padouvas, E., Rotter, H., Varmuza, K., Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. Analytica Chimica Acta 544 (2005) 191–198.

[12] Demirbas, A., Combustion characteristics of different biomass fuels. Progress in Energy and Combustion Science 30 (2004) 219–230.

[13] Simoneit, B.R.T., Biomass burning: a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. Applied Geochemistry, 17 (2002) 129–162.

[14] Rosillo-Calle, F., De Groot, P., Hemstock, S.L., Woods, J., The Biomass Assessment Handbook: Energy for a sustainable environment. 2nd Ed., Routledge, New York (2015), p 52.

[15] McKendry, P., Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology 83 (2002) 37–46.

[16] Quaak, P., Knoef, H., Stassen, H.E., Energy from Biomass: A Review of Combustion and Gasification Technologies, Volumes 23 à 422, World Bank Publications, Washington, D.C. (1999), pp.2-6.

[17] Hinchee M.A.W., Mullinax L.N., Rottmann W.H., Woody Biomass and Purpose-Grown Trees as Feedstocks for Renewable Energy. In: Mascia P., Scheffran J., Widholm J. (eds) Plant Biotechnology for Sustainable Production of Energy and Co-products. Biotechnology in Agriculture and Forestry, Vol 66. Springer, Berlin, Heidelberg (2010), pp.155-208.

[18] Tullus, A., Mandre, M., Soo, T., and Tullus, H., Relationships between cellulose, lignin and nutrients in the stemwood of hybrid aspen in Estonian plantations. Cellulose Chemistry and Technology 44 (2010) 101-109.

[19] Flórez Pardo L.M., López Galán J.E., Lozano Ramírez T. Saccharide Biomass for Biofuels, Biomaterials, and Chemicals. In: Vaz Jr. S. (eds) Biomass and Green Chemistry. Springer, Cham (2018), pp.11-30.

[20] ADEME, Valorisation de la biomasse, Guide d'information à l'attention des administrations et des établissements publics (2007).

[21] Barbero, M., & Quézel, P. Structures, architectures forestières à sclérophylles et prévention des incendies. Bulletin d'Ecologie 20, (1989) 7-14.

[22] Leiva, M. J., & Díaz-Maqueda, A., Fast-growing seeds and delayed rodent predatory activity in the seeding season: A combined mechanism to escape and survive rodent predation in Quercus ilex subsp. ballota L. acorns and seedlings. Forest Ecology and Management 380 (2016) 23-30.

[23]https://plants.usda.gov/java/ClassificationServlet?source=display&classid= QUERC consulté le 28/3/2018

[24] De Rigo, D., & Caudullo, G., Quercus ilex in Europe: Distribution, habitat, usage and threats. European Atlas of Forest Tree Species; European Union: Luxembourg, (2016), pp. 130-131.

[25] Boudy, P., Guide du forestier en Afrique du nord, Maison Rustique, Paris (1952), pp. 159–505.

[26] Rakić, S., Povrenović, D., Tešević, V., Simić, M., & Maletić, R., Oak acorn, polyphenols and antioxidant activity in functional food. Journal of Food Engineering 74 (2006) 416-423.

[27] Vinha, A. F., Barreira, J., Costa, A. S., & Oliveira, M. B. P. P., A New Age for Quercus spp. Fruits: Review on Nutritional and Phytochemical Composition and Related Biological Activities of Acorns. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 15 (2016) 947-981.

[28] Silva, S., Costa, E. M., Borges, A., Carvalho, A. P., Monteiro, M. J., and Pintado, M. M. E., Nutritional characterization of acorn flour (a traditional component of the Mediterranean gastronomical folklore). Journal of Food Measurement and Characterization 10 (2016) 584-588.

[29] Correia, P., Leitão, A., Beirão-da-Costa, M.L., The effect of drying temperatures on morphological and chemical properties of dried chestnuts flours, International Journal of Food Science and Technology 44 (2009) 1729–1736.

[30] Rodà, F. (Ed.). Ecology of Mediterranean evergreen oak forests. Springer Science & Business Media, Vol.37 (1999)

[31] Alatou D., Younsi S., Chouiel M., Kanouni M. et Benderradji M.E., Essai de la régénération assistée du chêne liège (Quercus suber L.) : par semis direct et par transplantation. Annales de la Recherche Forestière en Algérie, **13**, (2007) 48–63.

[32] Dahmani-Megrerouche, M. The holm oak (Quercus rotundifolia) in Algeria: climate vegetation relations. Phytocoenologia 32 (2002) 129-141.

[33] DGF, Direction Générale des Forêts - rapport sur la politique forestière et stratégique d'aménagement et de développement durable des ressources forestières et alfatières, Alger (2007), pp 81.

[34] Derbal, W., Zerizer, A., Gérard, J., & Guibal, D. Caractérisation d'aboutages à entures multiples pour trois essences d'Algérie. BOIS & FORETS DES TROPIQUES, 325(2015), 59-70.

[35] Lemouissi, S., Rached-Kanouni, M., Hadef, A., Khoja, M. A., and Alatou, D., Adaptation of Holm Oak (Quercus Ilex L.) to Seasonal Climate Variations (May 10, 2014). International Journal of Management Sciences and Business Research 3 (2014) 2226–8235.

[36] Dahmani-Megrerouche, M. Typologie et dynamique des chênaies vertes en Algérie. Forêt Mediterranéenne 23 (2002) 117-132.

[37] S.C. Alcazar-Alay, M.A.A. Meireles, Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. Food Science and Technology 35 (2015) 215–236.

[38] Smith, A. M. The Biosynthesis of Starch Granules. Biomacromolecules 2 (2001) 335-341.

[39] Shannon, J.C., Garwood, D.L., and Boyer, C.D., Genetics and Physiology of Starch Development, in Starch: chemistry and technology, Edited by James BeMiller and Roy Whistler, Academic Press, Elsevier, USA (2009), p. 24.

[40] Pfister, B., Zeeman, SC., Formation of starch in plant cells. Cellular and Molecular Life Science 73 (2016) 2781-807.

[41] Correia, P.R., Nunes, M.C., Beirão-da-Costa, M.L., The effect of starch isolation method on physical and functional properties of Portuguese nut starches. II. Q. rotundifolia Lam. and Q. suber Lam. acorns starches. Food Hydrocolloids 30 (2013) 448–455.

[42] Stevenson, D.G., Jane, J.L., Inglett, G.E., Physicochemical Properties of Pin Oak (*Quercus palustris* Muenchh.) Acorn Starch. Starch/Stärke 58 (2006) 553– 560.

[43] Jacques, K.A., Lyons, T.P., Kelsall, D.R., The Alcohol Textbook, 4th Ed., A reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries, Nottingham University Press, UK (2003).

[44] Bertolini, A.C., Trends in Starch applications, in Starches: Characterization, Properties, and Applications, CRC Press Taylor & Francis Group, USA (2010), p 4.

[45] Déborah Le Corre. Starch nanocrystals: preparation and application to bio-based exible packaging. Thèse de doctorat en Matériaux, Université de Grenoble (2011).

[46] Niba, L.L., Carbohydrates: Starch, in Handbook of food science, technology, and engineering, Vol 1, ed by Hui, Y.H., CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2006), pp.43-56.

[47] Carvalho, A.J. Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials. In Monomers, polymers and composites from renewable resources ed by M N Belgacem, M. N., Gandini, A., Elsevier Ltd. (2008), pp. 321-342.

[48] Pérez, S. Structure et morphologie du grain d'amidon. Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, GFP (2000), pp. 41-86.

[49] Ghafour, N.H., and Baban, M.M.R., Primary Metabolites and Energy of Oak Fruits (*Quercus spp.*) in Khamza Mountain Oak Forest in Sulaimani/Iraqi Kurdistan Region. Journal of Chemistry and Chemical Engineering 4 (2010) 15-21.

[50] Saffarzadeh, A., Vincze, L., and Csapo, J., Determination of the Chemical composition of Acorn (*Quercus branti*), *Pistacia atlantica* and *Pistacia khinjuk* seeds as non-conventional feedstuffs. Acta Agraria Kaposváriensis 3 (1999) 59-69.

[51] Molavi, H., Razavi, S.M.A., and Farhoosh, R., Impact of hydrothermal modifications on the physicochemical, morphology, crystallinity, pasting and thermal properties of acorn starch. Food Chemistry 245 (2018) 385–393.

[52] Gidley, M.J., Hanashiro, I., Hani, N.M., Hill, S. E., Huber, A. Jane, J-L., Liu, Q., Morris, G. A., Rolland-Sabaté, A., Striegel, A. M., Gilbert, R. G., Reliable measurements of the size distributions of starch molecules in solution: Current dilemmas and recommendations. Carbohydrate Polymers, 79 (2010) 255-261.

[53] Cauvain, S. P., Bread making: Improving quality, Woodhead publishing limited, CRC press LLC (2003).

[54] Zobel, H.F., Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. Starch/Stärke, 40 (1988) 44-50.

[55] Hoover, R., Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. Carbohydrate Polymers, 45 (2001) 253-267.

[56] Hanashiro, I., Fine Structure of Amylose, In Starch: Metabolism and Structure ed by Nakamura Y., Springer, Tokyo (2015), pp. 41-60.

[57] Bertoft E., Fine Structure of Amylopectin. In Starch: Metabolism and Structure ed by Nakamura Y., Springer, Tokyo (2015), pp. 3-40.

[58] Zeeman, S.C., Kossmann, J., and Smith, A.M., Starch: Its Metabolism, Evolution, and Biotechnological Modification in Plants. Annual Review of Plant Biology 61 (2016) 209-34.

[59] Lourdin, D., Putaux, JL., Potocki-Véronèse, G., Chevigny, C., Rolland-Sabaté, A., Buléon, A., Crystalline Structure in Starch. In Starch: Metabolism and Structure ed by Nakamura Y., Springer, Tokyo (2015), pp. 61-90.

[60] Pérez, S., and Bertoft, E., The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. Starch/Stärke 62 (2010) 389–420.

[61] Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., and Ball, S., Starch granules: structure and biosynthesis. International Journal of Biological Macromolecules 23 (1998) 85–112.

[62] Frost, K., Kaminski, D., Kirwan, G., Lascaris, E., & Shanks, R. Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering. Carbohydrate Polymers 78 (2009) 543-548.

[63] Raguin, A., and Ebenhöh, O., Design starch: stochastic modeling of starch granule biogenesis. Biochemical Society Transactions 45 (2017) 885–893.

[64] Angellier, H., Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble 1 (2005).

[65] Jane, J.L., Starch: Structures and properties, In: Chemical and functional properties of food saccharides. Ed by Piotr Tomasik, CRC Press LLC (2004), pp. 81-101.

[66] Lovegrovea, A., Edwardsb, C. H., De Nonic, I., Patelb, H., Eld, S.N., Grassbyb, T., Zielkee, C., Ulmiusf, M., Nilssone, L., Butterworthb, P.J., Ellisb, P.R, & Shewryag, P.R., Role of Polysaccharides in Food, Digestion and Health. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 57 (2017) 237-253.

[67] Oyeyinka, S.A., Oyeyinka, A.T., Kayode, R.M., Olagunju, O.F., Karim, O.R., and Joseph, J.K., A review on functionality and potential applications of Bitter yam starch, Annals. Food Science and Technology,18 (2017) 364-375.

[68] Vasanthan, T., Li, J., Bressler, D., and Ratnajothi, H., Starch as Gelling Agent. In: Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites, Ed by Ahmed, J., Tiwari, B.K., Imam, S.H., and Rao, M.A., CRC press, Taylors and Francis Group (2012), pp.33-68.

[69] Ai, Y., Gong, L., Reed, M., Huang, J., Zhang, Y., & Jane, J. L. Characterization of starch from bamboo seeds. Starch/Stärke 68 (2016) 131-139.

[70] Ai, Y., and Jane, J. l., Gelatinization and rheological properties of starch. Starch/Stärke 67 (2015) 213–224.

[71] Liu, Q., Understanding Starches and Their Role in Foods, In: Food Carbohydrates, Ed by Cui, S.W., CRC Press, Taylor & Francis Group (2005), pp.309-355.

[72] Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu, Q. and Wang, S., Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. Comprehensive Reviews in Food Science and Safety 14 2015) 568–585.

[73] Hoover, R., Starch retrogradation. Food Reviews International 11 (1995) 331-346.

[74] Vaclavik V.A., Christian E.W. Starches in Food In: Essentials of Food Science, Springer, New York (2014), pp. 39-51.

[75] Bahrani, S.A., Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques : Contribution à l'étude des transferts couples chaleur-masse. Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle (2012).

[76] Sablani, S.S., Syamaladevi, R.M., and Swanson, B.G., A Review of Methods, Data and Applications of State Diagrams of Food Systems. Food Engineering Reviews 2 (2010) 168–203.

[77] Zhu, F., Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. Carbohydrate Polymers 122 (2015) 456–480.

[78] Lelièvre, J., and Liu, H., A review of thermal analysis studies of starch gelatinization. Thermochimica Acta 246 (1994) 309-315.

[79] Louaer, W., Meniai A.H., and Grolier, J. P. E., Thermal analysis of the influence of water content on glass transitions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 93 (2008) 605–610.

[80] Liu, P., Yu, L., Wang, X., Li, D., Chen, L., & Li, X. Glass transition temperature of starches with different amylose/amylopectin ratios. Journal of Cereal Science 51 (2010) 388-391.

[81] Vasanthan, T., Overview of Laboratory Isolation of Starch from Plant Materials, Current Protocols in Food Analytical Chemistry (2001) E2.1.1-E2.1.6.

[82] Fakir, M. S. A., Jannat, M., Mostafa, M.G., and Seal, H., Starch and flour extraction and nutrient composition of tuber in seven cassava accessions. Journal of the Bangladesh Agricultural University 10 (2012) 217–222.

[83] Surendra-Babu, A., and Parimalavalli, R., Effect of Starch Isolation Method on Properties of Sweet Potato Starch. The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati Fascicle VI Food Technol 38 (2014) 48–63.

[84] Oyeyinka, S.A., Oyeyinka, A.T., A review on isolation, composition, physicochemical properties and modification of Bambara groundnut starch. Food Hydrocolloids 75 (2018) 62-71.

[85] Suksomboon, A., and Naivikul, O., Effect of Dry-and Wet-Milling Processes on Chemical, Physicochemical Properties and Starch Molecular Structures of Rice Starches. Kasetsart Journal - Natural Science 40 (2006) 125-134.

[86] Hoover, R., Hughes, t., Chung, H.J., and Liu, Q., Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. Food Research International 43 (2010) 399–413.

[87] Bradley, R.L., Moisture and Total Solids Analysis. In: Food Analysis. Ed by Nielsen, S.S., Springer, Boston, MA (2010), pp.85-104.

[88] Marshall, M.R., Ash Analysis. In: Food Analysis. Ed by Nielsen, S.S., Springer, Boston, MA (2010), pp.105-115.

[89] Lyne, F. A., Chemical Analysis of Raw and Modified Starches. In: Examination and Analysis of Starch and Starch Products, Ed by Radley, J. A., Applied Science Publishers Ltd. (1976), pp.133-164.

[90] AOAC International, Official Methods of Analysis, 18th ed., Gaithersburg, MD. (2007).

[91] Mahmood, T., Turner, M. A. and Stoddard, F. L., Comparison of Methods for Colorimetric Amylose Determination in Cereal Grains. Starch/Stärke 59 (2007) 357–365.

[92] Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Analytical Chemistry 28 (1956) 350–356.

[93] Sadler G.D., Murphy P.A., pH and Titratable Acidity. In: Food Analysis. Ed by Nielsen, S.S., Springer, Boston, MA (2010), pp.2019-238.

[94] Capron, I., Robert, P., Colonna, p., Brogly, m., and Planchot, V., Starch in rubbery and glassy states by FTIR spectroscopy. Carbohydrate Polymers 68 (2007) 249–259.

[95] Zobel, H. F., and Stephen, A. M., Starch: Structure, Analysis, and Application. In: Food Polysaccharides and Their Applications. Ed by Stephen, A. M., Phillips, G. O.,Williams, P.A., CRC Press, Taylor & Francis Group (2006), pp.25-59.

[96] Bele, A. A., & Khale, A. An overview on thin layer chromatography. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research 2 (2011) 256-267.

[97] Tizzotti, M. J., Sweedman, M. C., Tang, D., Schaefer, C., & Gilbert, R. G. New 1H NMR procedure for the characterization of native and modified food-grade starches. Journal of Agricultural and Food Chemistry 59 (2011) 6913-6919.

[98] Marimuthu, M., Sundaram, U., & Gurumoorthi, P. X-ray diffraction and starch analysis of nano sized seed powder of velvet bean (Mucuna pruriens). Indo American Journal of Pharmaceutical Research 3 (2013) 4319-4329.

[99] Moss, G. E., The Microscopy of Starch. In: Examination and Analysis of Starch and Starch Products, Ed by Radley, J. A., Applied Science Publishers Ltd. (1976), pp.1-32.

[100] Chiu, C. W., and Solarek, D., Modification of Starches. In: Starch: Chemistry and Technology, Academic Press, 3rd Ed., Elsevier Inc. (2009), pp.629-655

[102] Masina, N., Choonara, Y. E., Kumar, P., du Toit, L. C., Govender, M., Indermun, S., and Pillay, V., A review of the chemical modification techniques of starch. Carbohydrate Polymers 157 (2017) 1226-1236.

[103] Pal, J., Singhal, R. S., & Kulkarni, P. R. Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. Carbohydrate Polymers 48 (2002) 49–53.

[104] Ashogbon, A. O. and Akintayo, E. T., Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. Starch/Stärke 66 (2014) 41–57.

[105] Neelam, K., Vijay, S., and Lalit., S., Various techniques for modification of starch and applications of its derivatives. International Research Journal of Pharmacy 3 (2012) 25-31.

[106] Elomaa, M. Determination of the degree of substitution of acetylated starch by hydrolysis, 1H NMR and TGA/IR. Carbohydrate Polymers 57 (2004) 261–267.

[107] Hong, J., Zeng, X. A., Brennan, C. S., Brennan, M., & Han, Z. Recent advances in techniques for starch esters and the applications: a review. Foods 5 (2016) 1-15.

[108] Luo, Z.-G. and Shi, Y.-C. Preparation of acetyated waxy, normal and high-amylose maize starches with intermediate degrees of substitution in aqueous solution and their properties. Journal of Agriculture and Food Chemistry 60 (2012) 9468–9475.

[109] Golachowski, A., Zięba, T., Kapelko-Żeberska, M., Drożdż, W., Gryszkin, A., and Grzechac, M., Current research addressing starch acetylation. Food Chemistry 176 (2015) 350-356.

[110] Huang, J., Schols, H., Jin, Z., Sulmann, E. and Voragen, A..G..J. Pasting properties and (chemical) fine structure of acetylated yellow pea starch is affected by acetylation reagent type and granule size. Carbohydrate Polymers 68 (2007) 397–406.

[111] Shrestha, A. K., and Halley, P. J., Starch modification to develop novel starch-biopolymer blends: state of art and perspectives. In: Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications. Ed by Halley, P. J., and Avérous, L. R., Burlington, MA, USA: Elsevier (2014), pp. 105-137.

[112] Zia-ud-Din, H. X., and Fei, P., Physical and chemical modification of starches: A review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 57 (2017) 2691-2705,

[113] Jayakody, I., and Hoover, R., Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical sources: A review. Carbohydrate Polymers 74 (2008) 691–703.

[114] Singh, A., and Singh, n., Studies on the morphological and rheological properties of granular cold water-soluble corn and potato starches. Food Hydrocolloids 17 (2003) 63-72,

[115] Manchun, S., Nunthanid, J., Limmatvapirat, S., and Sriamornsak, P., Effect of ultrasonic treatment on physical properties of tapioca starch. In: Advanced materials research. Ed by Tunkasiri, T., Switzerland: Trans Tech Publications (2012), pp. 294–297.

[116] Majid, I., Nayik, G. A., and Nanda, V., Ultrasonication and food technology: A review. Cogent Food & Agriculture 1 (2015) 107-122.

[117] Bertolini, A. C., Mestres, C., Colonna, P., and Raffi, J., Free radical formation in UV- and gamma-irradiated cassava starch. Carbohydrate Polymers 44 (2001) 269–271.

[118] Hu, X.T., Xu, X.M., Jin, Z.Y., Tian, Y.Q., Bai, Y.X., and Xie, Z.J., Retrogradation properties of rice starch gelatinized by heat and high hydrostatic pressure (HHP). Journal of Food Engineering 106 (2011) 262-266.

[119] BeMiller, J. N., and Huber, K. C., Physical modification of food starch functionalities. Annual Review of Food Science and Technology 6 (2015) 19-69.

[120] Pepe, L.S., Jaqueline, M., Albano, K.M., Telis, V. R. N., and Franco, C. M. l., Effect of heat-moisture treatment on the structural, physicochemical, and rheological characteristics of arrowroot starch. Food Science and Technology International 22 (2016) 256 – 265.

[121] Pratiwi, M., Faridah, D. N. and Lioe, H. N., Structural changes to starch after acid hydrolysis, debranching, autoclaving-cooling cycles, and heat moisture treatment (HMT): A review. Starch/Stärke 70 (2018), http://doi.org/10.1002/star.201700028.

[122] Deka, H., and Sit, N., Dual modification of taro starch by microwave and other heat moisture treatments. International Journal of Biological Macromolecules 92 (2016) 416-422.

[123] *Adebowalea, K. O., Olu-Owolabi, B. I., Olayinka, O. O., and Lawal, O.S.,* Effect of heat moisture treatment and annealing on physicochemical properties of red sorghum starch. African Journal of Biotechnology 4 (2005) 928-933.

[124] Tan, X., Li, X., Chen, L., Xie, F., Li, L., and Huang, J., Effect of heat-moisture treatment on multi-scale structures and physicochemical properties of breadfruit starch. Carbohydrate Polymers 161 (2017) 286-294.

[125] Khatoon, S., Sreerama, Y. N., Raghavendra, D., Bhattacharya, S., & Bhat, K. K. Properties of enzyme modified corn, rice and tapioca starches. Food research international 42 (2009) 1426-1433.

[126] Regina, A., Li, Z., Morell, M. K., and Jobling, S. A., (2014). Genetically Modified Starch: State of Art and Perspectives. In: Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications. Ed by Halley, P. J., and Avérous, L. R., Burlington, MA, USA: Elsevier (2014), pp.13-29.

[127] Salwa, A., Hanan, A., & Nesserien, N., Physicochemical properties of starch extracted from different sources and their application in pudding and white sauce. World Journal of Dairy & Food Science 5 (2010) 173-182.

[128] Singh, J., Kaur, L., and McCarthy, O. J., Factors influencing the physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review. Food Hydrocolloids 21 (2007) 1-22.

[129] Singh, A. V., Nath, L. K., and Singh, A., Pharmaceutical, food and non-food applications of modified starches: a critical review. Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry 9 (2010) 1214-1221.

[130] Santana, Á. L., & Meireles, M. A. A., New starches are the trend for industry applications: a review. Food and Public Health 4 (2014) 229-241.

[131] AOAC, Official methods of analysis.17th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington (2000).

[132] Correia, P. R., and Beirão-da-Costa, M. L., Chestnut and acorn starch properties affected by isolation methods. Starch/Stärke 62 (2010) 421-428.

[133] Correia, P. R., Nunes, M. C., and Beirão-da-Costa, M. L., The effect of starch isolation method on physical and functional properties of Portuguese nut starches. II. Q. rotundifolia Lam. and Q. suber Lam. acorns starches. Food Hydrocolloids 30 (2013) 448-455.

[134] Ratnayake, W. S., Wassinger, A. B., and Jackson, D. S., Extraction and characterization of starch from alkaline cooked corn masa. Cereal Chemistry 84 (2007) 415-422.

[135] Ido, A., Niikawa, M., Ishihara, S., Sawama, Y., Nakanishi, T., Monguchi, Y., and Nagase, H., Practical remediation of the PCB-contaminated soils. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 13 (2015) 1-11.

[136] Goussanou, J. E. E., Etude de quelques alternatives technologiques pour la production d'amidon de Manioc : Evaluation des procédés et caractérisation physico-chimique des produits obtenus, thèse pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur Agronome. Université d'Abomey-Calavi, Bénin (2003).

[137] Ocloo, F. C., Okyere, A. A., and Asare, I. K., Physicochemical, functional and pasting properties of flour produced from gamma irradiated tiger nut (Cyperus esculentus L.). Radiation Physics and Chemistry 103 (2014) 9-15.

[138] Crosbie, G. B., The relationship between starch swelling properties, paste viscosity and boiled noodle quality in wheat flours. Journal of Cereal Science 13 (1991) 145-150.

[139] Tara, A., Berzin, F., Tighzert, L., & Vergnes, B., Preparation of cationic wheat starch by twin-screw reactive extrusion. Journal of Applied Polymer Science 93 (2004) 201-208.

[140] Tara, A., Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive, Thèse de doctorat Génie des procédés, ESIEC, Reims (2005).

[141] Huggins, M. L., The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration. Journal of the American Chemical Society 64 (1942) 2716-2718.

[142] Krueger, B. R., Knutson, C. A., Inglett, G. E., and Walker, C. E., A differential scanning calorimetry study on the effect of annealing on gelatinization behavior of corn starch. Journal of Food Science 52 (1987) 715-718.

[143] Wendlandt, W.W., The development of thermal analysis instrumentation. Thermochimica Acta 100 (1986) 1-22.

[144] Cross C. F., & Traquair J. Soluble product from starch and process of making same. U.S. Patent (1904), 778, 173.

[145] Golachowski, A., Zięba, T., Kapelko-Żeberska, M., Drożdż, W., Gryszkin, A., and Grzechac, M., Current research addressing starch acetylation. Food Chemistry 176 (2015) 350-356.

[146] Mark, A. M., and Mehltretter, C. L., Facile preparation of starch triacetates. Starch/Stärke 24(1972) 73-76.

[147] Miyazaki, M., Van Hung, P., Maeda, T., and Morita, N., Recent advances in application of modified starches for breadmaking. Trends in Food Science and Technology 17(2006) 591-599.

[148] Han, F., Liu, M., Gong, H., Lü, S., Ni, B., and Zhang, B., Synthesis, characterization and functional properties of low substituted acetylated corn starch. International journal of biological macromolecules 50 (2012) 1026-1034.

[149] Sánchez-Rivera, M. M., Almanza-Benitez, S., Bello-Perez, L. A., Mendez-Montealvo, G., Núñez-Santiago, M. C., Rodriguez-Ambriz, S. L., and Gutierrez-Meráz, F., Acetylation of banana (Musa paradisiaca L.) and corn (Zea mays L.) starches using a microwave heating procedure and iodine as catalyst: II. Rheological and structural studies. Carbohydrate Polymers 92 (2013) 1256-1261.

[150] Han, F., Gao, C., Liu, M., Huang, F., and Zhang, B., Synthesis, optimization and characterization of acetylated corn starch with the high degree of substitution. International Journal of Biological Macromolecules 59 (2013) 372-376.

[151] Deka, D., and Sit, N., Dual modification of taro starch by microwave and other heat moisture treatments. International Journal of Biological Macromolecules 92 (2016) 416-422.

[152] Shogren, R., & Biresaw, G. Surface properties of water soluble maltodextrin, starch acetates and starch acetates/alkenylsuccinates. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 298 (2007), 170-176.

[153] Timgren, A., Rayner, M., Dejmek, P., Marku, D., & Sjöö, M. Emulsion stabilizing capacity of intact starch granules modified by heat treatment or octenyl succinic anhydride. Food science & nutrition, 1(2013), 157-171.

[154] Irinislimane, H., & Belhaneche-Bensemra, N., Extraction and Characterization of Starch from Oak Acorn, Sorghum, and Potato and Adsorption Application for Removal of Maxilon Red GRL from Wastewater. Chemical Engineering Communications, 204(2017) 897-906.

[155] Meuser, F., Pahne, N., & Möller, M. Yield of starch and by-products in the processing of different varieties of wrinkled peas on a pilot scale. Cereal chemistry, 74, (1997) 364-370.

[156] Olomo, V., & Ajibola, O., Processing factors affecting the yield and physicochemical properties of starch from cassava chips and flour. Starch/Stärke, 55(2003) 476-481.

[157] Rababah, T. M., Ereifej, K. I., Al-Mahasneh, M. A., Alhamad, M. N., Alrababah, M. A., & Al-u'datt, M. The physicochemical composition of acorns for two mediterranean Quercus species. Jordan Journal of Agricultural Sciences, 4(2008) 131-137.

[158] Sindic, M., Valorisation de l'amidon de blé : incidences des modalités de culture sur les propriétés techno-fonctionnelles, Presses agronomiques de Gembloux, Belgique (2010), pp. 27-41.

[159] Osundahunsi, O. F., Fagbemi, T. N., Kesselman, E., & Shimoni, E. Comparison of the physicochemical properties and pasting characteristics of flour and starch from red and white sweet potato cultivars. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(2003) 2232-2236.

[160] Bruening, B., Varietial differences in wheat grain starch, protein and fiber content. https://wheatscience.ca.uky.edu/sites/wheatscience.ca.uky.edu/files/bruening_varietal_differences_in_wheat_grain_starch_-_rr_09-10.pdf

[161] M. Satin, FAO Agricultural and Food Engineering Technologies Service (2000), http://www.academia.edu/6487967/ Functional_Properties_of_Starches.

[162] Noda, T., Kobayashi, T., & Suda, I. Effect of soil temperature on starch properties of sweet potatoes. Carbohydrate Polymers, 44 (2001) 239-246.

[163] Kaur, A., Singh, N., Ezekiel, R., & Guraya, H. S. Physicochemical, thermal and pasting properties of starches separated from different potato cultivars grown at different locations. Food Chemistry, 101 (2007) 643-651.

[164] J.A. Radley, Starch production technology. Applied Science Publishers Ltd, London, (1976), pp. 189–229

[165] Aina, A. J., Falade, K. O., Akingbala, J. O., & Titus, P. Physicochemical properties of Caribbean sweet potato (Ipomoea batatas (L) Lam) starches. Food and Bioprocess Technology, 5 (2012) 576-583.

[166] Yousif, E. I., Gadallah, M. G. E., & Sorour, A. M. Physico-chemical and rheological properties of modified corn starches and its effect on noodle quality. Annals of Agricultural Sciences, 57 (2012) 19-27.

[167] Soni, P. L., Sharma, H., Dun, D., & Gharia, M. M. Physicochemical properties of Quercus leucotrichophora (Oak) starch. Starch/Stärke, 45 (1993) 127-130.

[168] Abegunde, O. K., Mu, T. H., Chen, J. W., & Deng, F. M. Physicochemical characterization of sweet potato starches popularly used in Chinese starch industry. Food Hydrocolloids, 33 (2013) 169-177.

[169] Liu, C., Wang, S., Chang, X., & Wang, S. Structural and functional properties of starches from Chinese chestnuts. Food Hydrocolloids, 43 (2015) 568-576.

[170] Emmambux, M. N., & Taylor, J. R. N. Morphology, physical, chemical, and functional properties of starches from cereals, legumes, and tubers cultivated in Africa: a review. Starch/Stärke, 65 (2013) 715-729

[171] Braga, M. E. M., Moreschi, S. R. M., & Meireles, M. A. A. Effects of supercritical fluid extraction on Curcuma longa L. and Zingiber officinale R. starches. Carbohydrate Polymers, 63 (2006) 340-346.

[172] Pérez-Pacheco, E., Moo-Huchin, V. M., Estrada-León, R. J., Ortiz-Fernández, A., May-Hernández, L. H., Ríos-Soberanis, C. R., & Betancur-Ancona, D. Isolation and characterization of starch obtained from Brosimum alicastrum Swarts Seeds. Carbohydrate Polymers, 101 (2014) 920-927.

[173] Ladeira, T., Souza, H., & Pena, R. Characterization of the roots and starches of three cassava cultivars. Journal of Agriculture Science and Research, 2 (2013) 12-20.

[174] Eke-Ejiofor, J. Functional properties of starches, physico-chemical and rheological properties of glucose syrup made from cassava and different potato varieties. International journal of current research, 6 (2015) 4400-4406.

[175] Correia, P. R., Nunes, M. C., & Beirão-da-Costa, M. L. The effect of starch isolation method on physical and functional properties of Portuguese nuts starches. I. Chestnuts (Castanea sativa Mill. var. Martainha and Longal) fruits. Food Hydrocolloids, 27 (2012) 256-263.

[176] Singh, J., McCarthy, O. J., & Singh, H. Physico-chemical and morphological characteristics of New Zealand Taewa (Maori potato) starches. Carbohydrate Polymers, 64 (2006) 569-581.

[177] Cruz, B.R., Abraão, A.S., Lemos, A.M., & Nunes, F.M. Chemical composition and functional properties of native chestnut starch (Castanea sativa Mill). Carbohydrate Polymers, 94 (2013) 594-602.

[178] Walter, W. M., Truong, V. D., Wiesenborn, D. P., & Carvajal, P. Rheological and physicochemical properties of starches from moist-and dry-type sweetpotatoes. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48 (2000) 2937-2942.

[179] Yan, D. Intrinsic viscosity of polymer solutions: fresh ideas to an old problem. Science China Chemistry, 58 (2015) 835-838.

[180] Kaur, B., Fazilah, A., & Karim, A.A. Alcoholic-alkaline treatment of sago starch and its effect on physicochemical properties. Food and Bioproducts Processing, 89 (2011) 463-471.

[181] Pascoal, A.M., Di-Medeiros, M.C.B., Batista, K.A., Leles, M.I.G., Lião, L.M., & Fernandes, K.F. Extraction and chemical characterization of starch from S. lycocarpum fruits. Carbohydrate Polymers, 98 (2013) 1304-1310.

[182] Sudut, G.S.C.L.P., Othman, Z., Al-Assaf, S.A.P., & Hassan, O. Molecular characterisation of sago starch using gel permeation chromatography multi-angle laser light scattering. Sains Malaysiana, 39 (2010) 969-973.

[183] Ali, A., Wani, T.A., Wani, I.A., & Masoodi, F.A. Comparative study of the physico-chemical properties of rice and corn starches grown in Indian temperate climate. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, 15 (2016) 75-82.

[184] Stevenson, D.G., Jane, J.L., & Inglett, G.E. Physicochemical properties of pin oak (Quercus palustris Muenchh.) acorn starch. Starch/Stärke, 58 (2006) 553-560.

[185] Miao, M., Jiang, H., Jiang, B., Cui, S. W., Jin, Z., & Zhang, T. Structure and functional properties of starches from Chinese ginkgo (Ginkgo biloba L.) nuts. Food Research International, 49 (2012) 303-310.

[186] Gordillo, C.A.S., Valencia, G.A., Zapata, R.A.V., & Henao, A.C.A. Physicochemical Characterization of Arrowroot Starch (Maranta arundinacea Linn) and Glycerol/Arrowroot Starch Membranes. International Journal of Food Engineering, 10 (2014) 727-735.

[187] da Costa, F. J. O. G., Leivas, C. L., Waszczynskyj, N., de Godoi, R. C. B., Helm, C. V., Colman, T. A. D., & Schnitzler, E. Characterisation of native starches of seeds of Araucaria angustifolia from four germplasm collections. Thermochimica Acta, 565 (2013) 172-177.

[188] Pumacahua-Ramos, A., Demiate, I. M., Schnitzler, E., Bedin, A. C., Telis-Romero, J., & Lopes-Filho, J.F. Morphological, thermal and physicochemical characteristics of small granules starch from Mirabilis jalapa L. Thermochimica Acta, 602 (2015) 1-7.

[189] Zhou, J., Ren, L., Tong, J., Xie, L., & Liu, Z. Surface esterification of corn starch films: Reaction with dodecenyl succinic anhydride. Carbohydrate Polymers, 78 (2009) 888-893.

[190] Zhang, H., Wang, R., Wang, J., & Dong, Y. Microwave-assisted synthesis and characterization of acetylated corn starch. Starch/Stärke, 66 (2014) 515-523.

[191] Gonzalez Z, Perez E. Effect of acetylation on some properties of rice starch. Starch/Stärke, 54 (2002) 148-154

[192] Lawal, O. S., & Adebowale, K. O. Physicochemical characteristics and thermal properties of chemically modified jack bean (Canavalia ensiformis) starch. Carbohydrate Polymers, 60 (2005) 331-341.

[193] Sun, S., Zhang, G., & Ma, C. Preparation, physicochemical characterization and application of acetylated lotus rhizome starches. Carbohydrate Polymers, 135 (2016) 10-18.

[194] Xu, Y., Miladinov, V., & Hanna, M.A. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. Cereal Chemistry, 81 (2004) 735-740.

[195] Vermeylen, R., Goderis, B., & Delcour, J. A. An X-ray study of hydrothermally treated potato starch. Carbohydrate Polymers, 64 (2006) 364-375.

[196] Majzoobi, M., Roushan, F., Kadivar, M., Farahnaky, A., & Seifzadeh, N. Effects of heat-moisture treatment on physicochemical properties of wheat starch. Iran Agricultural Research, 36 (2017) 1-6.

[197] Pepe, L. S., Moraes, J., Albano, K. M., Telis, V. R., & Franco, C. M. Effect of heat-moisture treatment on the structural, physicochemical, and rheological characteristics of arrowroot starch. Food Science and Technology International, 22 (2016) 256-265.

[198] da Rosa Zavareze, E., & Dias, A. R. G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. Carbohydrate Polymers, 83 (2011) 317-328.

[199] Chen, X., He, X., Fu, X., & Huang, Q. In vitro digestion and physicochemical properties of wheat starch/flour modified by heat-moisture treatment. Journal of Cereal Science, 63 (2015) 109-115.

[200] Królikowska, K., Fortuna, T., Pietrzyk, S., & Gryszkin, A. Effect of modification of octenyl succinate starch with mineral elements on the stability and rheological properties of oil-in-water emulsions. Food hydrocolloids, 66 (2017) 118-127.

[201] Viswanathan, A. Effect of degree of substitution of octenyl succinate starch on the emulsification activity on different oil phases. Journal of Environmental Polymer Degradation, 7 (1999) 191-196.