République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique

Université de Médéa

Faculté des Sciences

Polycopié de cours de Biopolymères

Selon le programme pédagogique officiel de 1ère année Master

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Filière : Chimie

Domaine : Sciences de la matière

Dr. Hamida MAACHOU

Maître de conférences

Département : Sciences de la Nature et de la Vie

Validé par le conseil scientifique de la faculté des sciences à .....

Numéro de série: .....

Année universitaire 2022-2023

Fiche d'identité de la matière

Semestre *:* 2
Intitulé de l'UE : Fondamentale 2.2
Intitulé de la matière : Biopolymères
Volume Horaire Hebdomadaire : *3h cours*
Crédits : 4
Coefficients : 2

Objectifs de l'enseignement
Approfondissement des connaissances sur la structure des composés organiques, les mécanismes réactionnels et la synthèse en Chimie Organique

Connaissances préalables recommandées
Chimie Organique du niveau licence

Contenu de la matière *: en présentiel*
I. Polymères Biodégradables, Biosources Durables
1. Classifications et notions sur les biopolymères
2. Approches de la biodégradabilité
3. Biodégradabilité et Biofragmentabilité
4. Biodégradabilité, Phytotoxicité et Écotoxicité
5. Mesure de la Biodégradabilité

II. Agro-polymères : définitions et propriétés
III. Cellulose
IV. Chitine-chitosane
V. Pectine
VI. Amidon
VII. Lignines
VIII. Protéines
XI. Polyesters biodégradables : Définitions ; PHA ; PLA
Mode d'évaluation : Contrôle continu + examen

Tables des matières

Préambule
Chapitre I : Généralités sur les biopolymères 1
I.1. Introduction 1
I.2. Définition 2
I.3. Différentes familles de biopolymères 3
I.3.1. Les polysaccharides 6
I.3.2. Les protéines 8
I.3.3. Les biopolymères d'origine bactérienne 10
I.3.4. Les biopolymères synthétiques 11
I.4. Propriétés des biopolymères 12
I.4.1. La biodégradabilité et biofragmentabilité 12
I.4.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité 25
I.4.3. Perméabilité à la vapeur d'eau 26
I.4.4. Propriétés chimiques et physiques 27
I.5. Applications 29
I.5.1. Médecine et pharmacie 29
I.5.2. Agriculture 31
Références bibliographiques 31
Chapitre II : Amidon 35
II.1. Amidon, Définition 37
II.2. Source (origine) 37
II.3. Structure de l'amidon 39
II.4. Propriétés 41
II.4.1. Solubilité de l'amidon 41
II.4.2. Plastification 43
II.4.3. Hydrolyse 43
II.4.4. Autres propriétés 44
II.5. Applications 44
Références bibliographiques 45
Chapitre III : Pectines 47
III.1. Définition des pectines 47
III.2. Origine des pectines 48
III.3. Structure des pectines 49
III.4. Propriétés des pectines 52
III.4.1. Poids moléculaire 52
III.4.2. Solubilité et précipitation des pectines 54
III.4.3. Viscosité des pectines 55
III.4.4. Propriétés gélifiantes 55
III.4.5. Dégradation des pectines 57
III.5. Domaines d'application 57
Références bibliographiques 58
Chapitre IV : Cellulose 61
IV.1. Définition de la cellulose 61
IV.2. Origine de la cellulose 61
IV.3. Structure de la cellulose 62
IV.4. Propriétés de la cellulose 63
IV.4.1. Liaisons hydrogènes et conséquences sur les propriétés 64
IV.4.2. Gonflement de la cellulose 65

IV.4.3. Réactivité de la cellulose 66
IV.4.4. Autres propriétés 66
IV.5. Domaines d'application 67
IV.5.1. Dans le domine industrielle 67
IV.5.2. Peinture 68
IV.5.3. Alimentation 68
Références bibliographiques 69
Chapitre V : Lignine 70
V.1. Définition de la lignine 70
V.2. Origine de la lignine 71
V.3. Structure de la lignine 72
V.4. Propriétés de la lignine 75
V.5. Domaines d'application 76
Références bibliographiques 78
Chapitre VI : Polyesters biodégradables : PHA et PLA 80
VI.1. Polyhydroxyalcanoates (PHAs) 81
VI.1.1. Définition 81
VI.1.2. Origine des PHAs 82
VI.3. Structure des PHAs 84
VI.1.4. Propriétés des PHAs 87
VI.1.5. Domaines d'application des PHAs 88
VI.2. Acide polylactique (PLA) 89
VI.2.1. Définition 89
VI.1.2. Origine et structure du PLA 89
VI.2.3. Propriétés du PLA 91
VI.2.4. Domaines d'application du PLA 92
Références bibliographiques 93
Chapitre VII : Chitine et Chitosane 95
VII.1. Définition 96
VII.2. Origine de la chitine et du chitosane 96
VII.3. Structure de la chitine et du chitosane 98
VII.4. Propriétés de la chitine et du chitosane 99
VII.4.1. Propriétés de la chitine 100
VII.4.2. Propriétés du chitosane 100
VII.5. Domaines d'application 104
Références bibliographiques 106

Préambule

Au cours de ce dernier siècle, nous sommes confrontés à de multiples défis entre autre la disparition progressive des ressources fossiles et donc le recours à la recherche des ressources alternatives, les rejets des gaz à effet de serre et leur limitation, la pollution causée par les plastiques et la valorisation des déchets. Afin de résoudre ces problèmes, le développement des biopolymères a subi une forte accélération au cours des dernières années. Ce sont des polymères naturels issus des ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. A l'heure actuelle, les biopolymères sont devenus donc incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications. En effet leurs propriétés physicochimiques et biologiques importantes permettent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, textile, agriculture, pharmaceutique, l'électronique, environnementale et biomédicale.

Ce présent polycopié constitue un support pédagogique destiné aux étudiants de Master 1 de la spécialité Chimie Macromoléculaire. C'est le fruit d'une synthèse de six ans d'enseignement de la matière Biopolymères. En s'inspirant des ouvrages de référence et des travaux antérieurs, ce manuscrit traite l'essentiel du contenu du programme du cours Biopolymères agrée par le ministère. Pour être bien compris des étudiants, ce cours est conçu d'une manière claire et simplement expliqué en évitant tout excès d'érudition.

Ce manuscrit est structuré en sept chapitres. Le premier est consacré aux généralités sur les biopolymères notamment leurs définitions, leurs classifications, leurs propriétés physico-chimique et biologique ainsi que leur domaines d'applications. Pour les chapitres suivants, chacun est consacré à l'étude approfondie de l'un des biopolymère suivants : Amidon, Cellulose, Pectines, Lignines, Polyesters biodégradables et Chitine et Chitosane. Chaque chapitre est structuré d'une manière simple et méthodologique : définition, sources ou origines, structure chimique, propriétés et applications.

Chapitre I

Généralités sur les biopolymères

I.1. Introduction

Au cours de ce dernier siècle, nous sommes confrontés à de multiples défis entre autre la disparition progressive des ressources fossiles et donc le recours à la recherche des ressources alternatives, les rejets des gaz à effet de serre et leur limitation, la pollution causée par les plastiques et la valorisation des déchets. Afin de répondre à ces défis, le développement des biopolymères a subi une forte accélération au cours des dernières années.

La chimie des polymères a débuté par la connaissance du biopolymère courant : la cellulose plus connue sous le nom de bois. En effet, la cellulose fait partie de la famille des polysaccharides.« Les biopolymères sont donc des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables » (JarrouxN., 2012). Les polymères connaissent donc depuis plusieurs années un réel essor suite à leurs origines biologiques et surtout leur caractère biodégradable.

Citons comme exemple, les polysaccharides, biopolymères les plus répondus, peuvent être d'origine végétale (cellulose, amidon, alginates, carraghenanes), animale (chitine) ou bactérienne (xanthane, gellane). Ils ont de nombreuses applications industrielles et pharmaceutiques.

I.2. Définitions

Un polymère est un matériau constitué de macromolécules qui sont des molécules de très grande taille formée par l'enchaînement d'un très grand nombre d'unités moléculaires de base appelées motifs constitutifs ou monomères. Souvent, les termes polymère et macromolécule sont utilisés indifféremment.

Il existe deux types de polymères : homopolymères et copolymères. Un homopolymère est résultant de la polymérisation d'un seul type de monomère alors qu'un copolymère résulte de la polymérisation simultanée de deux ou plusieurs monomères. Le nombre moyen de ces monomères dans les macromolécules est appelé degré de polymérisation.

La définition du terme biopolymère est souvent sujette à controverse, il n'y a pas de distinction claire entre les « biopolymères », les « bioplastiques » et les « polymères biosourcés ». Certains auteurs considèrent uniquement les polymères biodégradables comme des biopolymères. En pratique, les bioplymères rassemblent les polymères biosourcés, c'est-à dire produits à partir de ressources renouvelables, les polymères biodégradables et même parfois également les polymères biocompatibles (Gerard T., 2013).

Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UIPAC), Les biopolymères se définissent comme étant des biomacromolécules synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables (biosources durables) de plantes, d'algues ou

d'animaux (JarrouxN., 2012). Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes.

I.3. Différentes familles de biopolymères

Les biopolymères d'origine biologique peuvent être classés en trois familles :

a) les polymères issus directement des ressources végétales et animales comme les polysaccharides, les protéines et les polynucléotides.
b) les polymères issus d'origine bactérienne comme les Polyhydroxyalcanoates (PHA).
c) les polymères obtenus indirectement par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales.

La figure I.1 résume les différentes sources des polymères biodégradables et la figure I.2 récapitule les deux voies principales d'obtention des biopolymères à partir des ressources renouvelables : la voie d'extraction directe et la voie d'hydrolyse et/ou fermentation.

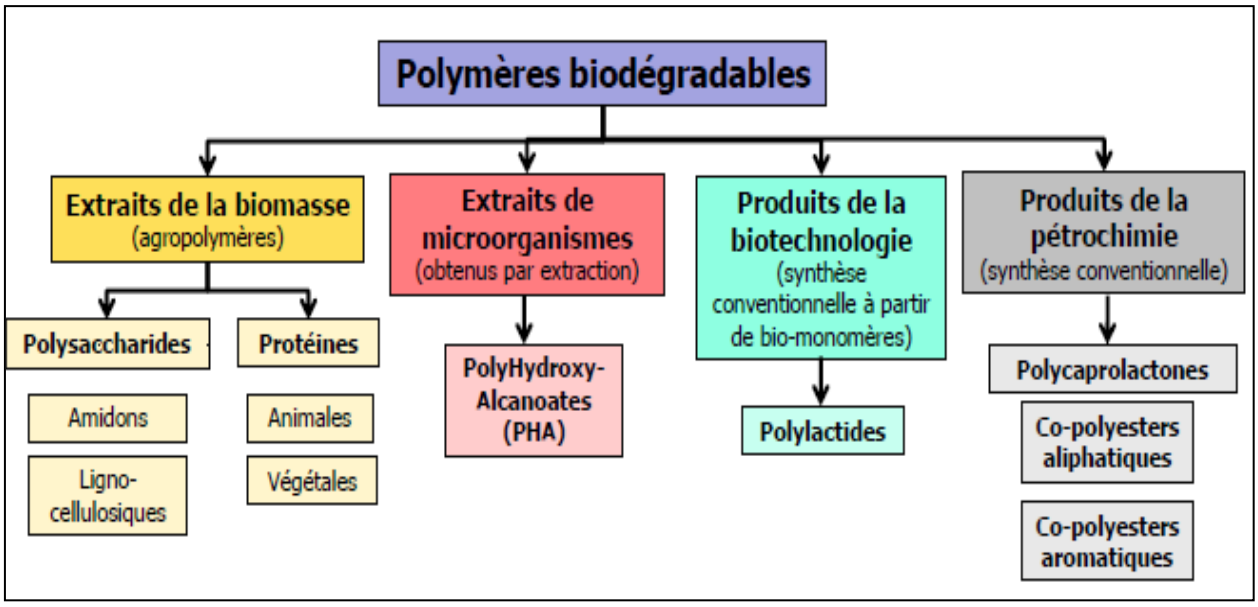


Figure I.1 : Schéma représentatif des différentes sources des polymères biodégradables (Avérous L., 2004)

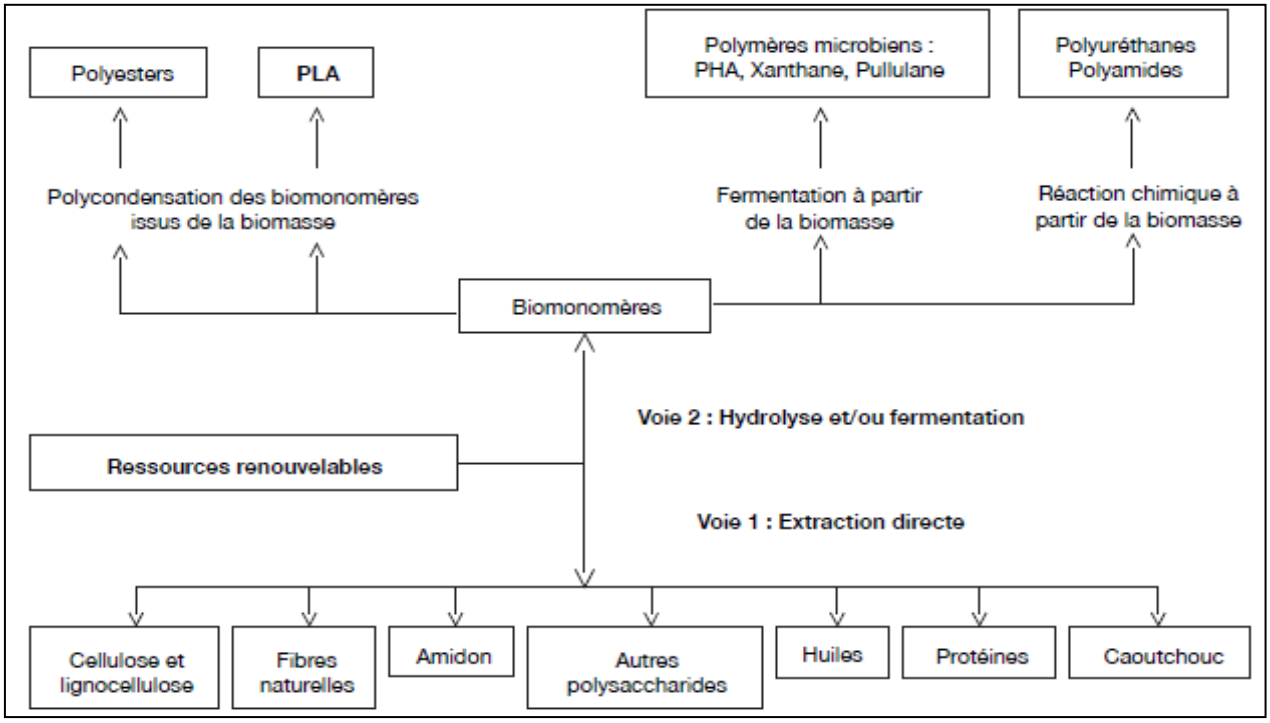


Figure I.2 : Les voies d'obtention des biopolymères végétaux (RabetafikaH. N.et al, 2006)

Le tableau (I.1) regroupe les différentes classes des biopolymères.

Tableau I.1. Grandes classes de biopolymères (JarrouxN., 2012).

Classes	**Descriptions**	**Exemples de biopolymères**
Polysaccharides (plantes/animaux)	Glucides ou sucres complexes constitués de plusieurs monosaccharides (glucides ou sucres simples) liés entre eux.	Amidon, Cellulose, Alginate,Chitosane, Agar, Pectine,Gommes, Carraghénane.
Polysaccharides (issus des bactéries)		Xanthane, Dextrane, Gellane,Curdlan, Pullulane, Elsinane.
Protéines et **polypeptides**	Macromolécules biologiques composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.	Polyacide aminé, Collagène Gluten, Caséine, Soja, Glycoprotéine, Zéine.
Polyesters (synthétisés par des bactéries)	Polymères dont les motifs répétitifs de la chaîne principale contiennent la fonction ester.	Poly (acide lactique) (PLA) Polyhydroxyalcanoate (PHA)
Polyphénols	Molécules présentant plusieurs groupements phénoliques.	Lignines, Tanins, Acides humiques
Polynucléotides et **nucléotides**	molécules composées de plusieurs nucléotides. Certains nucléotides forment la base de l'ADN et l'ARN.	Adénosine-5'-triphosphate (ATP) Adénosine-5'-monophosphate (AMP)

I.3.1. Polysaccharides

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés dans plusieurs domaines d'application. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (végétales, animales, et microbiennes). Parmi les plus connus, la cellulose, l'amidon, l'alginate, la chitine, et le chitosane occupent les premières places. Dans ce qui suit, nous allons présenter brièvement quelques polysaccharides.

a) Cellulose

La cellulose représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. C'est le constituant majoritaire du bois, du coton et des fibres textiles telles que le lin, le chanvre, le jute ou la ramie.

La cellulose est un homopolymère linéaire de résidus glucose de configuration D, connectés selon une liaison glycosidique β, (1→4) (Figure I.3). La masse molaire de la chaîne de cellulose varie de 50000 à $2{,}5 \times 10^6$ $g.mol^{-1}$, en fonction de son origine et du traitement d'extraction utilisé (Perez S. and Mazeau K., 2005).

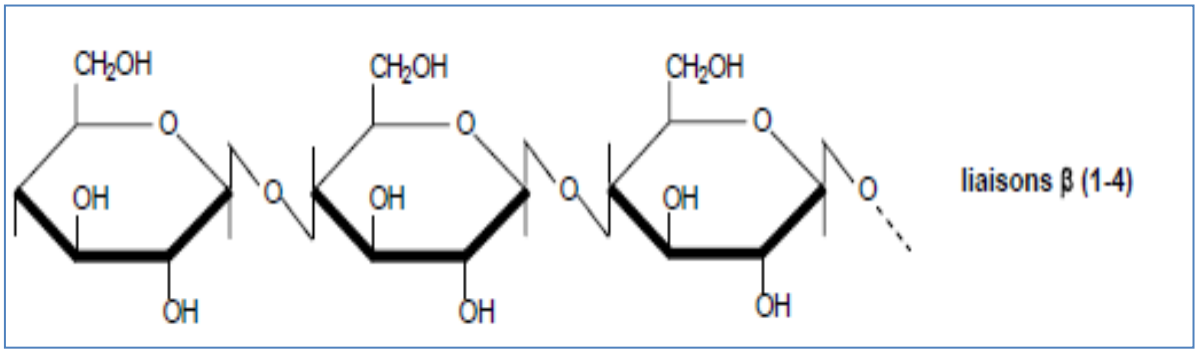


Figure I.3. Représentation schématique d'une chaîne de cellulose

Vu que la cellulose native est fortement cristalline et insoluble dans l'eau, des modifications chimiques peuvent être effectuées lui conférer de nouvelle propriétés.

En effet, pour améliorer sa solubilité dans l'eau et lui conférer des propriétés filmogènes, la cellulose peut être estérifiée ou éthérifiée au niveau des fonctions hydroxyles libres pour aboutir à certains dérivés cellulosiques comme la carboxyméthyl cellulose (CMC), l'hydroxypropyl cellulose (HPC), l'hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC). L'une des propriétés les plus intéressantes est la possibilité de formation de films flexibles et transparents à base de cellulose, présentant des propriétés barrières à l'humidité et à l'oxygène non négligeables. L'exemple le plus connu est la cellophane qui est constituée de cellulose régénérée.

b) Amidon

L'amidon est la principale source d'énergie pour l'homme et pour la vie animale. Il représente la fraction pondérale la plus importante dans un grand nombre de matières premières agricoles. Il représente 30-80% de la matière sèche des céréales, 25-50% de la matière sèche des légumineuses et 60-90% de la matière sèche des tubercules. Son faible prix fait de l'amidon un matériau économiquement intéressant. L'amidon est un mélange d'amylose, unités glucose unies par des liaisons α-(1→4), linéaire et souvent en configuration hélicoïdale (Figure I.4) et d'amylopectine très ramifiée. L'amylopectine contient une partie linéaire formée d'unités glucose liées en α-(1→4), mais également des ramifications faisant intervenir des liaisons α-(1→6) toutes les 25 unités glucose en moyenne (Figure I.5) (GarciaM. A., 2000).

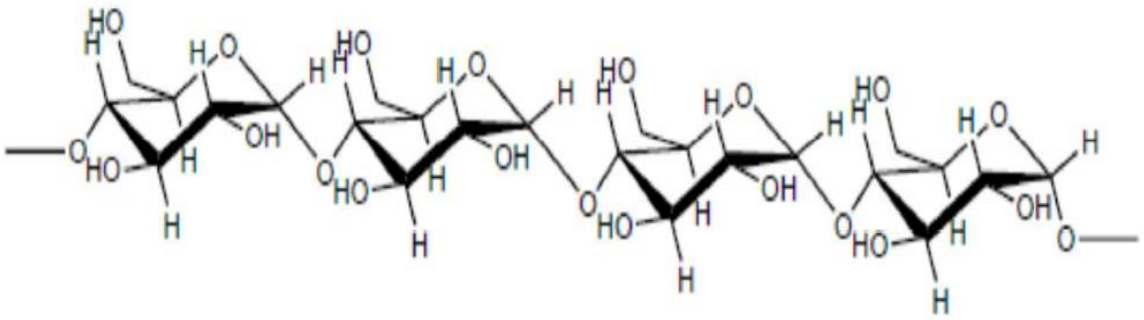


Figure I.4. Structure chimique de l'amylose

L'amylose est hydrosoluble dans l'eau bouillante alors que l'amylopectine ne l'est pas. La principale propriété des films d'amidon est leur faible perméabilité et leur dégradation en présence de micro-organismes.

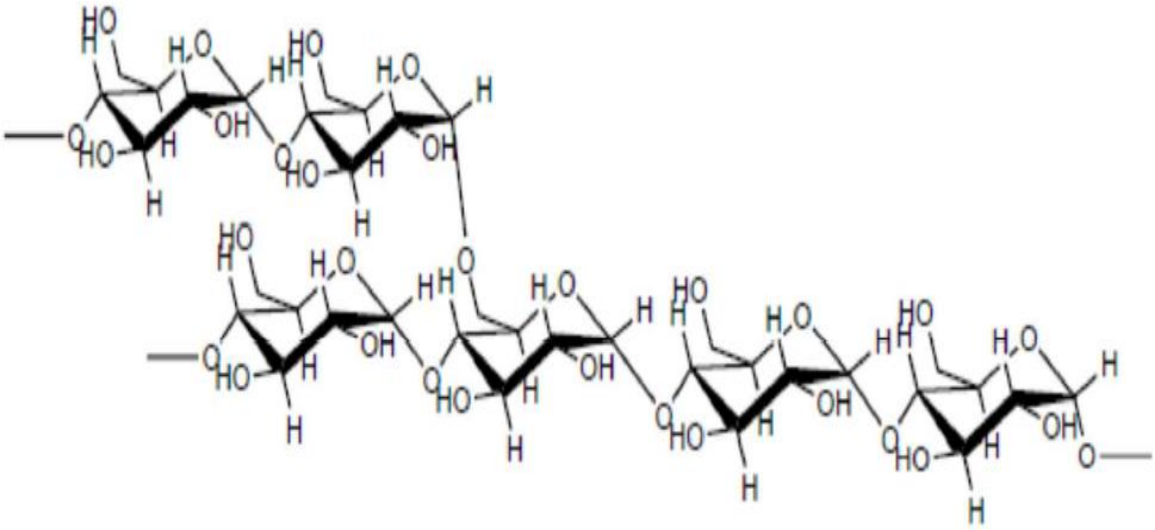


Figure I.5. Structure chimique de l'amylopectine

I.3.2. Protéines

Les protéines font partie de la composition de la matière vivante animale telle que les muscles, la peau, les cheveux, etc. Elles sont douées de plusieurs rôles biologiques entre autre le transport de l'oxygène respiratoire, la défense immunologique, la catalyse enzymatique... Ce sont des macromolécules formées

d'acides aminés reliés entre eux par une liaison peptidique qui résulte de la formation d'une fonction amide entre la fonction acide d'un premier acide aminé et la fonction amine d'un deuxième (Figure I.6).

Les protéines, telles que la caséine du lait, le gluten de blé et la gélatine, ont plusieurs applications en tant que biopolymères. Par exemple, la gélatine est utilisée pour la fabrication de gélules et de capsules dans l'industrie pharmaceutique. L'inconvénient majeur de l'utilisation des protéines comme matériaux biopolymères résident dans le prix de revient élevé des matériaux résultants.

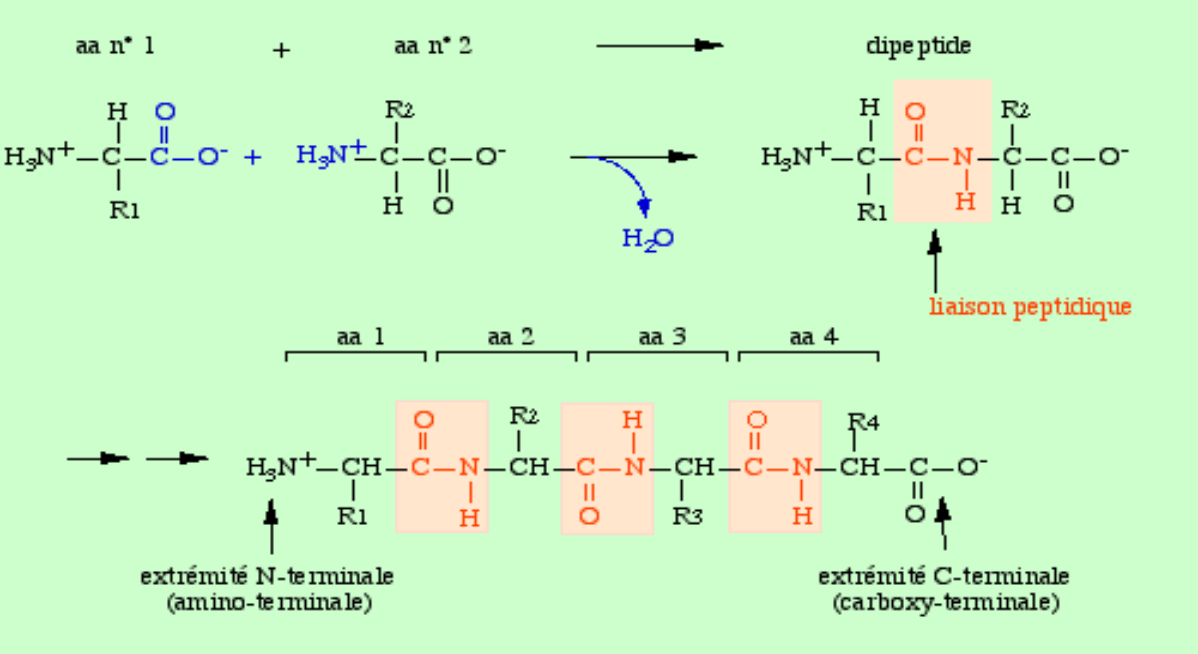


Figure I.6. Représentation des enchaînements des fonctions amides des protéines (http://mediatheque.accesmad.org/educmad/mod/page/view.php?id=31049, consulté le 13 avril 2016)

I.3.3. Biopolymères d'origine bactérienne

Les polyesters naturels, d'origine bactérienne, ont reçu une attention particulière en tant que biopolymères. Appelés également biopolyesters, se sont des polyhydroxyalcanoates (PHA) (Figure I.7) issus de la fermentation bactérienne. Certaines bactéries, placées en condition de fermentation, synthétisent « in situ » le polymère qui s'accumule dans leur cytoplasme. Les plus connus, parmi ces biopolymères, sont le Polyhydroxybutyrate (PHB), et le Polyhydroxyvalérate (PHV).

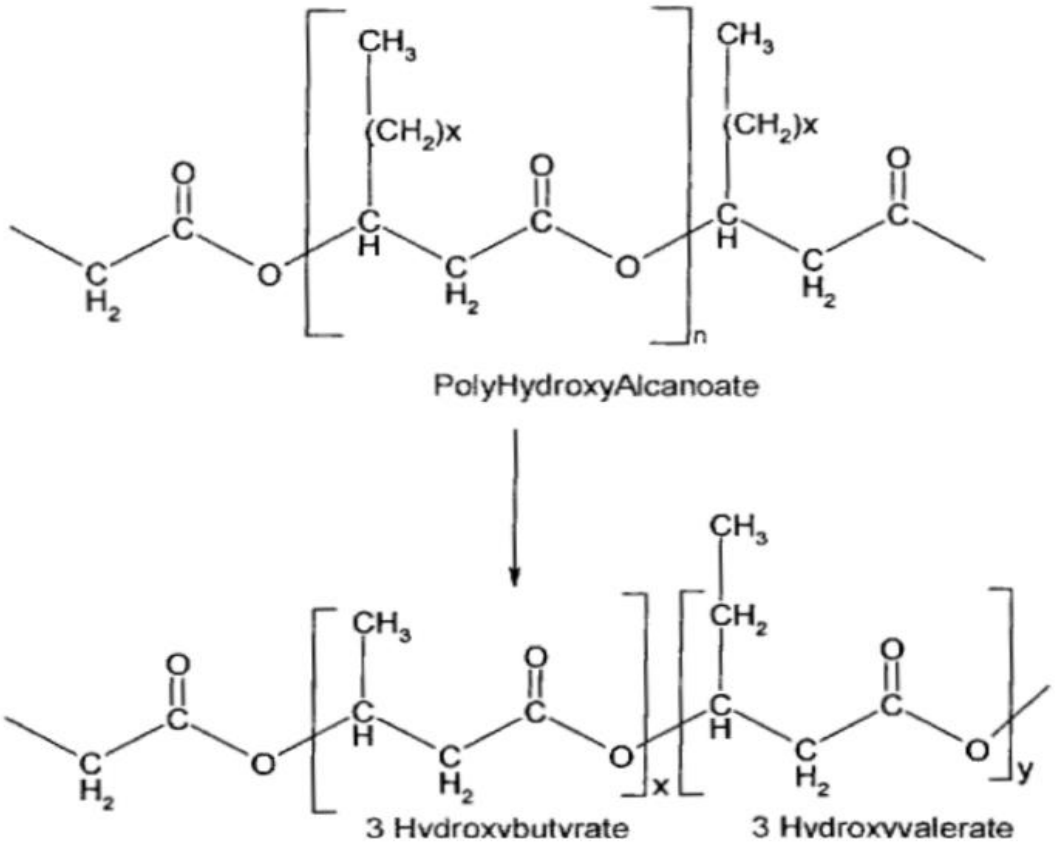


Figure I.7. Structure chimique du PHA ; PHB et PHV (ClarinvalA. M., Monfort WindelsF., 2003)

I.3.4. Biopolymères synthétiques

Les biopolymères synthétiques sont généralement obtenus par polycondensation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu de ces biopolymères est l'acide polylactique (**PLA)** résultant de la polymérisation de l'acide lactique. Ce monomère est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables (Figure I.8).

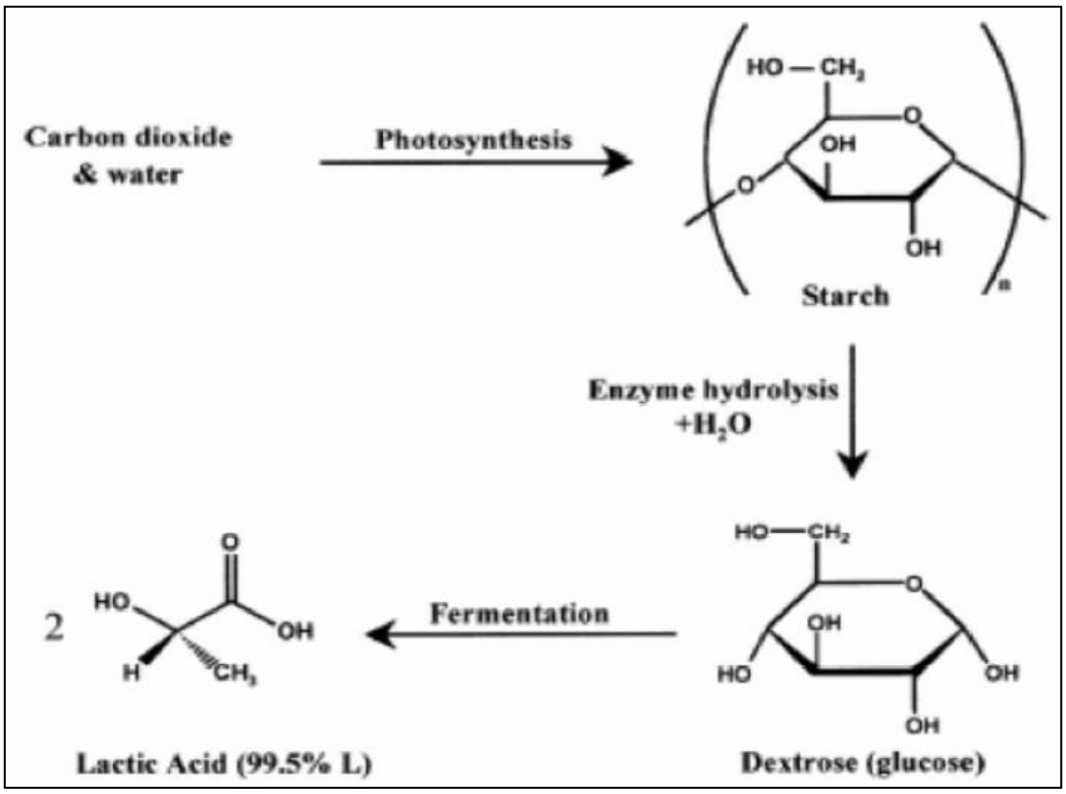


Figure I.8. Synthèse d'acide lactique à partir d'amidon(Vink E. T. H., 2003)

Le PLA peut être obtenu par deux voies de synthèse : La polycondensation de l'acide lactique ou la polymérisation d'ouverture de cycle du lactide, dimère cyclique de l'acide lactique.

Grâce à sa biocompatibilité, le PLA trouve de multiples applications dans le biomédical, telles que les fils de sutures bioabsorbables et les implants.

I.4. Propriétés des biopolymères

Suite à leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes leurs ouvrant des domaines très variés d'utilisation tels que l'emballage,l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels…).

I.4.1. Biodégradabilité et biofragmentabilité

Que signifie exactement la biodégradabilité ?

Selon le Larousse, « biodégradable se dit d'un produit industriel qui, laissé à l'abandon, est détruit par les bactéries ou autres agents biologiques ». Selon cette définition, un matériau biodégradable se prend en charge lui-même pour sa propre élimination. Toutefois, cette définition est trop générale.

Plusieurs autres définitions existent, variables en fonction des auteurs, des méthodes de mesures de la biodégradabilité ou selon que la dégradation s'effectue dans le sol, l'eau, en milieu de compostage ou en décharge. Néanmoins, un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement : un matériau est dit biodégradable s'il est dégradé par les microorganismes (bactéries, champignons), le résultat étant la formation d'eau et de CO_2 (CH_4) et, éventuellement, d'une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et l'environnement (Rutot D. and Dubois P., 2004). Les biopolymères sont synthétisés

dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique.

A ce jour, le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle c'est-à-dire réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de CO_2 et d'H_2O en présence d'oxygène (ou à la formation de CH_4, CO_2 et d'H_2O en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et pour l'environnement (Rabetafika et al., 2006). Grace aux enzymes qu'ils excrètent, les microorganismes peuvent bénéficier des biopolymères et leurs produits de dégradation comme source de carbone et d'énergie. Les bactéries et les champignons sont les principaux microorganismes impliqués dans la dégradation des biopolymères.

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications spécifiques notamment dans le domaine pharmaceutique. Il est bien évident que dans le domaine de la construction, on cherchera plutôt des matériaux non biodégradables. Les critères d'utilisation des biopolymères biodégradables sont les suivants (Rabetafika et al., 2006):

- Utilisation à courte durée de vie et jetable
- Risque de contamination des matériaux rendant difficile le triage et le recyclage des déchets
- Applications à court terme en contact avec le sol
- Applications qui nécessitent des précautions d'hygiène et de stérilisation dans le domaine médicale

- Les sacs de traitement des déchets pour compostage
- D'une manière générale pour les applications où il est difficile de contrôler les déchets.

Facteurs de Biodégradation

La biodégradation d'un biopolymère dépend de différents facteurs que l'on peut regrouper en quatre grandes catégories (Deroine M., 2014 ; Mokrani N., 2013):

- Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation : ces paramètres influent sur la croissance des micro-organismes intervenants dans la dégradation et également sur le biopolymère lui même. La température a une grande influence sur l'activité microbienne selon le type de la bactérie. On distingue les bactéries mésophiles qui se développent à des températures comprises entre 20 et 40 °C, les bactéries psychrophiles qui vivent dans les milieux froids et les bactéries thermophiles qui se prolifèrent dans les milieux chauds. Le deuxième paramètre physico-chimique est la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre la prolifération des micro-organismes et l'expression de leurs fonctions biologiques. Quant au pH du milieu, il a un double rôle : (i) sur la croissance des micro-organismes et dans ce cas on parle de bactéries acidophiles qui se prolifèrent dans un milieu acide et des bactéries basophiles qui nécessitent un milieu basique pour se vivre ; (ii) sur le biopolymère lui-même par ionisation ou non des groupements fonctionnels et dans ce cas on parle d'une dégradation purement chimique. Par ailleurs, la présence de l'oxygène est également un

paramètre déterminant pour la croissance microbienne et dans ce cas on parle de bactéries aérobies nécessitant de l'oxygène pour leur développement et de bactéries anaérobies qui se prolifèrent en absences de l'oxygène. Enfin, les rayonnements UV ont également une influence sur la dégradation physico-chimique des biopolymères. De ce fait, on peut conclure que la dégradation d'un biopolymère ne sera pas la même dans un désert, en haute montagne ou dans un marécage. Ces paramètres sont importants et peuvent conditionner par exemple la biodégradation d'un matériau enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature.

- Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation : Chaque écosystème est caractérisé par des facteurs microbiologiques qui lui sont propres et qui sont liés aux conditions climatiques et à la nature du sol. D'une manière générale, la biodégradation a lieu si des micro-organismes capables de dégrader le polymère en question sont présents et on parle de la nature et de l'abondance des micro-organismes présents sur le site. En effet, la vitesse de dégradation dépend de l'adhérence et la colonisation microbienne à la surface du matériau. Le phénomène d'adhésion est aussi dépendant des propriétés physiquo-chimiques du matériau telles que l'hydrophilie et la porosité.
- La structure chimique et la morphologie du polymère constituant le matériau: Un matériau hydrophile, poreux et possédant une faible masse molaire aura une vitesse de dégradation supérieure à celle d'un matériau massif et dense. Il est couramment admis que l'action des enzymes microbiennes est facile

sur un biopolymère de faible masse molaire qu'un biopolymère de haut poids moléculaire. La porosité détermine la diffusion de l'eau et des enzymes à travers la masse du biopolymère et le niveau de colonisation des micro-organismes : plus le matériau est poreux et plus il est accessible à la pénétration de l'eau et des micro-organismes. D'un autre côté, la cristallinité du biopolymère, qui dépend de sa structure et des conditions de mise en œuvre, a également une influence sur sa biodégradabilité ; une forte cristallinité ralenti la diffusion de l'eau et des enzymes à l'intérieur du matériau et par conséquent ralenti sa biodégradabilité. Enfin la présence des liaisons facilement hydrolysables dans le biopolymère, telles que les liaisons esters, facilite sa biodégradation.

- Le procédé de fabrication du matériau : Le procédé de fabrication envisagé (extrusion, injection, thermoformage …) ainsi que les conditions de mise en forme du matériau (température, pression, utilisation de plastifiants, d'additifs) aboutissent à des matériaux aux caractéristiques très différentes tant au niveau de leur cristallinité que de leur composition ou encore de leur comportement vis à vis de l'eau, induisant des biodégradations différentes. L'épaisseur du matériau obtenu intervient également dans la vitesse de biodégradation. Pour être conformes aux normes et respecter les temps de dégradation imposés, certains produits ne peuvent parfois pas dépasser quelques dizaines de microns d'épaisseur. En général plus le matériau est épais, plus la dégradation est lente, notamment si on considère que le mécanisme de dégradation est une érosion de surface. Cependant, des

additifs peuvent inhiber, même à faible dose, la croissance microbienne s'ils contiennent des éléments toxiques. Enfin, l'incorporation de charges biodégradables à faible masse moléculaire peut favoriser la biodégradation globale du matériau, laissant les autres constituants inertes livrés à un destin incertain. C'est le cas des mélanges amidon /polyéthylène pour lesquels l'élimination de l'amidon ne s'accompagne au mieux que d'une fragmentation du polyéthylène restant.

Processus de biodégradation

Selon RUTOT et DUBOIS (Rutot D. and Dubois P., 2004) et Deroine (Deroine M., 2014), la biodégradation se fait en deux phases. Elle peut être illustrée par les figures I.9 et 1.10.

- La première phase est une détérioration ou une fragmentation du produit. Elle aide à déclencher la chaîne globale de dégradation. La fragmentation se fait sous l'influence d'actions extérieures de natures mécanique comme le broyage, physico-chimiques comme l'irradiation par les ultra-violets ou thermiques comme la phase de pasteurisation en compostage. Durant cette étape, des champignons microscopiques et des bactéries ou d'autres êtres vivants (vers de terre, insectes) peuvent aussi fragmenter le produit : on parle alors de biofragmentation. Les champignons, les bactéries ou les algues de notre environnement disposent d'un système enzymatique capable de permettre la dégradation de macromolécules organiques incapables d'être bio-assimilé de manière directe du fait de leur poids moléculaire élevé. La

réduction de la taille du polymère, résultant en éléments beaucoup plus petits ou de faibles masses molaires, est plus que nécessaire avant d'envisager sa consommation. De plus, un certain nombre des exo-enzymes catalyse l'hydrolyse du biopolymère, c'est le cas des amylases, des protéases, des nucléases, des cellulases, des estérases et autres hydrolases. L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de plusieurs manières. Dans le premier cas, des endo-enzymes provoquent les ruptures aléatoires des liaisons esters de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible. Le deuxième cas correspond à l'action des exo-enzymes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne, libérant des monomères. Dans ce cas, la masse molaire moyenne du polymère n'en est que très peu affectée alors que l'on peut observer une perte de masse globale. Cette première étape est très utile car elle a pour résultat l'augmentation de la surface du matériau en contact avec les microorganismes intervenant dans la deuxième phase.

- La deuxième phase correspond à la biodégradation proprement dite (bio-assimilation). Les macromolécules sont hydrolysées en molécules suffisamment petites pour pouvoir pénétrer dans les cellules vivantes et être intégrées aux cycles physiologiques pour servir d'une part de matériaux constructeurs (maintien et réorganisation de la biomasse = anabolisme) et de sources d'énergie (catabolisme= minéralisation). Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés. Il y a

alors formation de gaz (CO_2, CH_4), d'eau et d'une nouvelle biomasse. La minéralisation peut être considérée comme le stade ultime de la bio-assimilation. Cette deuxième phase est souvent concomitante de la première.

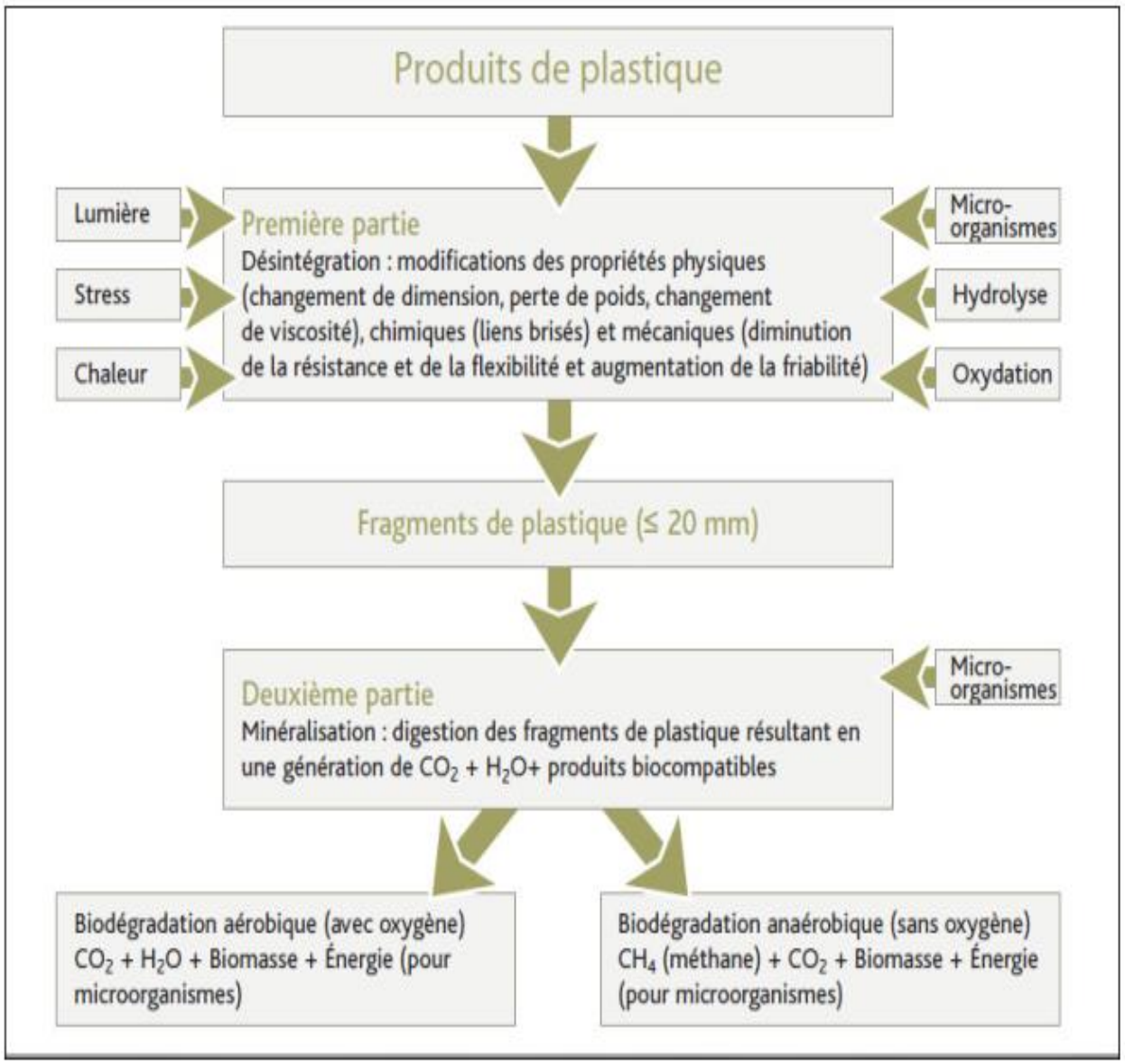


Figure I.9 : Agents extérieurs et produits de biodégradation (Recyc-Québec, 2007)

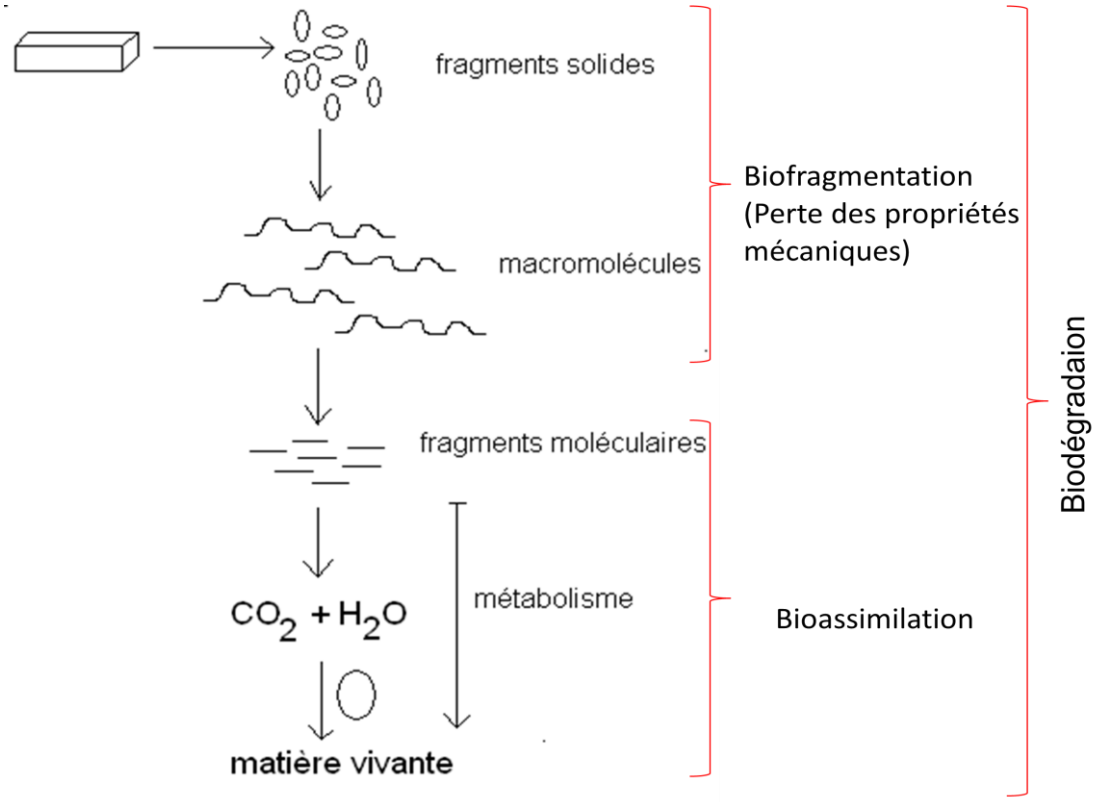


Figure I.10 : Schéma simplifié du processus de biodégradation

Mécanisme de biodégradation

La biodégradabilité des biopolymères est conditionnée par la présence de liaisons facilement clivables telle que les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de l'eau (Gu, 2003).

La dégradation des matériaux par des enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire suite à une oxydation biologique ou d'un changement chimique suite à une hydrolyse biologique. Dans le cas de l'oxydation biologique, les enzymes réagissent directement avec l'oxygène comme les cytochromoxidases qui sont des enzymes actives dans la chaine respiratoire. La plupart du temps,

l'oxygène est incorporé directement au substrat (cas des oxygénases). Parfois, il joue le rôle d'un accepteur d'hydrogène (cas des oxydases (Chandra, Rustgi, 1998). Quant à l'hydrolyse biologique, les protéases catalysent l'hydrolyse des protéines en acides aminés. Les polysaccharides, tels que les amidons, sont dégradés par des enzymes en libérant des sucres (Dierckx, Dewettinck, 2002). Les cellulases, les endo- et exo-glucanases dégradent les celluloses (Klemm *et al.*, 2002).

Les liaisons esters dans les polyesters sont facilement clivables par les estérases présentes chez les organismes vivants selon la réaction suivante :

$$R_1\text{-}COOR_2 + H_2O \rightarrow R_1\text{-}COOH + R_2OH$$

L'acide polylactique (PLA) ou polylactide est attaqué par la protéinase K, la pronase ou la bromélaine (Tsuji, 2002). Cependant, il semblerait que la dégradation enzymatique in vivo du PLA n'a lieu qu'après libération de produit de dégradation soluble et s'opère en deux étapes. La première étape est une hydrolyse des liaisons esters autocatalysée par les acides libérés conduisant à la réduction du poids moléculaire et la formation de fragments à bas poids moléculaire. La deuxième étape consiste à l'assimilation par les microorganismes de ces fragments pour une minéralisation complète en formant du CO_2, H_2O et humus (Auras *et al.*, 2004)

Mesure de l'indice de biodégradabilité et normalisation

Placés dans des conditions similaires, deux matériaux de composition différente se dégraderont selon des délais de temps très inégaux. Ce critère de durée est utilisé pour définir l'indice de biodégradabilité d'un matériau. Celui-ci est calculé en général sur 28 à 60 jours pour les tests de laboratoire en milieu liquide et 90 jours en milieu de compostage (Rutot D. et Dubois P., 2004). La biodégradation d'un

matériau donné pourra alors varier selon les conditions climatiques (température, pluviométrie) et le type de sol (pH, composition, texture).

Le dernier stade de la biodégradation, dénommé bio-assimilation se traduit « in fine » en milieu aérobie par une consommation d'O_2 et un rejet de CO_2 et en milieu anaérobie par un rejet de CH_4. Ces absorptions et ces rejets sont directement proportionnels à la quantité de nutriments carbonés mis à la disposition des microorganismes qui les bio-assimileront. Connaissant la dose initiale de nutriments carbonés mis à la disposition des microorganismes, il suffira de mesurer précisément la quantité de CO_2 (ou de CH_4) émis ou d'O_2 absorbé pour en déduire les taux de biodégradation.

Les méthodes de mesure de l'indice de biodégradabilité peuvent être divisées en deux catégories : les tests *in vitro*, ou test de Sturm, qui reposent sur une mesure de la production de CO_2, de la consommation d'oxygène ou de la croissance microbienne, dans des conditions contrôlées, et des tests *in situ*, réalisés sur sol et compost, dont les conditions sont connues mais non maîtrisées (Rutot D. et Dubois P., 2004).

Les tests de biodégradabilité et d'écotoxicité sont pour la plupart régis par les systèmes normatifs. Qu'elles soient émises au niveau international (ISO), européen (EN), américain(ASTM) ou encore national (NF), les différentes normes ont pour objectif d'assurer une certaine homogénéité des procédures de travail et ainsi des résultats obtenus. Les plus connues et les plus utilisées sont exposés dans le tableau I.2.

Tableau I.2: Tableau récapitulatif des normes concernant la biodégradation des plastiques (Deroine, 2014)

Normes	***Titres***
ISO/DIS 14 853	Determination of the ultimate anaerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous system - Method by measurement of biogas production
ISO/DIS 15 985	Plastics - Determination of the ultimate anaerobic biodegradability and disintegration under high-solids anaerobic-digestion conditions - Method by analysis of released biogas
ASTM D 5511-94	Standard test method for determining anaerobic biodegradation of plastic material under high solid anaerobic digestion conditions
ISO/DIS 17 556.2	Plastics - Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or amount of carbon dioxide evolved
NF U52-001	Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture Produits de paillage - Exigences et méthode d'essai
NF EN - 13 432	Emballages - Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation Programme d'essai et critères d'évaluation de l'acceptation finale des emballages
ASTM D 6691-09	Determining aerobic biodegradation of plastic materials in the marine environment by adefined microbial consortium or natural seawater inoculum
ASTM D 7081-05	Standard specification for non-floating biodegradation plastics in marine environment
ISO/CD 18830	Determination of aerobic biodegradation of non-floating plastics materials in seawater sediment interface - Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer

Une normalisation européenne précisant les critères de biodégradabilité des matériaux ainsi que les méthodes nécessaires pour déterminer cette biodégradabilité a vu le jour en 2000. La norme EN13432 s'applique plus particulièrement aux matériaux d'emballage et comporte entre autre les critères de biodégradation et de biofragmentation (Rutot D. et Dubois P., 2004):

- Au niveau de la *biodégradabilité*, la norme prévoit des essais en laboratoire, au moyen de méthodes aérobies, anaérobies ou par compostage. Selon la composition du matériau, les seuils acceptables de biodégradabilité, c'est-à-dire la proportion du matériau qui est réellement biodégradable, varient entre 60 et 90 % sur une période de maximum 90 jours.
- Le deuxième critère concerne la *désintégration*, c'est-à dire l'aptitude du matériau à se fragmenter sous l'effet du compostage. Pour la mesurer, on utilise un tamis de 2 mm. Si 10 % de la masse initiale du matériau restent au-dessus du tamis, il n'est pas considéré comme biodégradable selon cette norme.

De plus, nous citons la norme PrEN14046 qui détermine des critères de biodégradabilité et de désintégration pour des matériaux d'emballage en milieu de compostage et les normes PrEN14047 et PrEN14048 pour lesquelles la biodégradation est envisagée en milieu aqueux. Ces deux dernières normes diffèrent par la méthode de mesure de la biodégradabilité : dans le cas de la norme PrEN14047, celle-ci est évaluée grâce à la quantité de dioxyde de carbone dégagé tandis que pour la norme PrEN14048, la biodégradabilité est mesurée par la consommation en oxygène (Rutot D. et Dubois P., 2004).

Les indices de biodégradabilité établis avec la méthode de Sturm, pour une durée de 28 à 60 jours, sont très variables selon le type de matériaux : ils varient de 100 % pour l'amidon et les polyhydroxybutyrate/hydroxyvalérate (PHBV, initialement commercialisés sous le nom de BiopolTM par Monsanto), à 50 % pour des mélanges amidon-polycaprolactone (Mater-Bi® de Novamont), et sont presque nuls pour des acides polylactiques (PLA) ou les polyéthylènes. Les PLAs ne sont en effet biodégradables qu'en situation de compostage (rôle capital de la chaleur dégagée par le compost) (Rutot D. et Dubois P., 2004).

I.4.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner.

Les biopolymères par leur origine naturelle, remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle (Liu *et al.*, 2001).

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques (Hasirci*et al.*, 2001). En pharmaceutique, les médicaments à libération contrôlée

sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important comme illustrée dans la figure I.11.

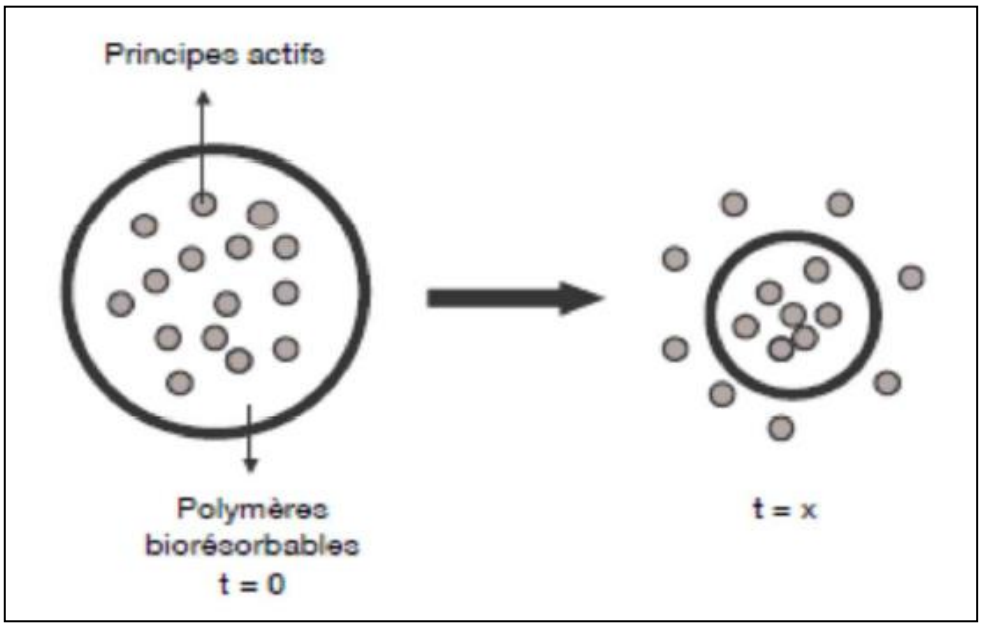


Figure I.11 : Libération contrôlée des principes actifs (Rabetafika et al., 2006)

I.4.3. Perméabilité à la vapeur d'eau

La plupart des biopolymères sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes (Auras *et al.*, 2004); ce qui leur confère aussi une propriété antistatique. La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée. Cette propriété trouve également une

application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport (Rabetafika et al., 2006).

I.4.4. Propriétés chimiques et physiques

La présence de fonctions chimiques (ou de groupements fonctionnels) sur les molécules leur confère des propriétés particulières et facilite leur réaction avec d'autres molécules.

La réactivité des biopolymères est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters (Okada, 2002). Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications. Dans l'exemple du PLA, suivant la proportion des formes L et D (Figure I.12), la structure du polymère est différente. Un PLA à plus de 93 % de la forme L présente une structure semi-cristalline par exemple tandis qu'un PLA contenant moins de 93 % de forme L possède une structure amorphe (Vert, 2002).

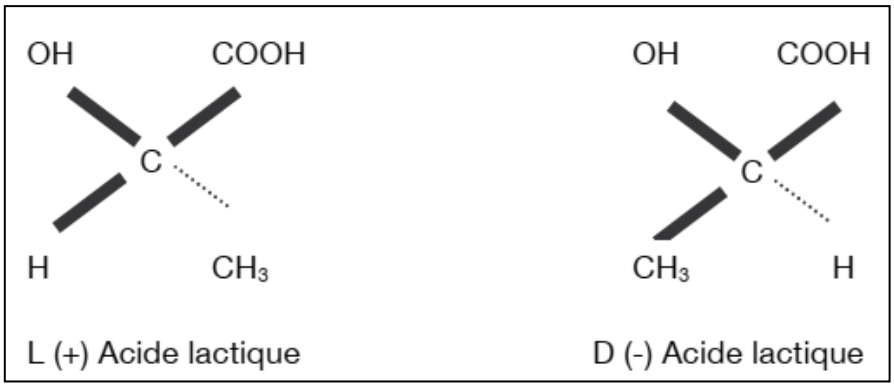


Figure I.12 : Les deux formes stéréoisomères de l'acide lactique (Rabetafika et al., 2006)

Le tableau I.3, regroupe quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des biopolymères et les applications potentielles.

Tableau I.3 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications attendues (Rabetafika et al., 2006)

Biopolymères	**Propriétés particulières**	**Applications ciblées**
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant, emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz, grandes diversités chimiques des acides aminés	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau Ostéosynthétique, emballages rigides

I.5. Applications

Plusieurs domaines d'applications sont identifiés suite aux propriétés des biopolymères: la médecine, la pharmacie, l'agriculture, l'environnement, les emballages...

I.5.1. Médecine et pharmacie

Les biopolymères ont connu leurs premières applications dans le domaine médical. Leurs coûts élevés de départ se justifient dans leurs applications à haute valeur ajoutée. Leurs fonctions, recherchées dans ce domaine, sont assurées par le biais de leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité ainsi que leur résistance mécanique. Les propriétés de quelques biopolymères utilisés dans des applications médicales sont résumées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Propriétés de quelques polyesters typiques à usage médical (Chen, Lu, 2004).

Polymères	Température de fusion (Tf, °C)	Température de transition vitreuse (Tg, °C)	Module de traction (MPa)	Temps de dégradation (Mois)
Polymère d'acide glycolique (PGA)	225-230	35-40	7.0	6-12
Polymère d'acide lactique (L-PLA)	173-178	60-65	2.7	>24
Polymère d'acide lactique (DL-PLA)	amorphe	55-60	1.9	12-16
85/15 Poly (DL-lactide-co-glicolide)	amorphe	50-55	2.0	5-6

Plusieurs variétés de biopolymères sont actuellement employées dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs co-polymères polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour la fabrication des fils de suture et des implants médicaux. Ces biopolymères sont biocompatible et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose, le chitosane, l'amidon ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales. Le tableau I.5 résume les principales applications des biopolymères dans le domaine médical.

Tableau I.5 : Applications médicales des biopolymères (Rabetafika et al., 2006).

Biopolymères	Applications biomédicales
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtements et accessoires médicaux, ostéosynthèse
Polyglicolides (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe et adhésif
Polylactides (PLA) PLLA	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiels, matrice de régénération de tissu, galénique
Polyglactine (PLA-PGA) Polydioxanone	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiels
Cellulose	Encapsulation des médicaments, membrane d'hémodialyse
Alginates	Encapsulation des médicaments, implantation cellulaire
Polyaspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly-lysine	Encapsulation des médicaments, biosenseur, bactiricides

I.5.2. Agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans de telles applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels (Chiellini*et al.*, 2003). Ces derniers ont comme objectif principal de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Non biodégradables, des opérations d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Cependant, l′utilisation des paillis en polymères biodégradables supprime les opérations de ramassage et de traitement des déchets puisqu'ils se dégradent *in situ*. Par conséquent, des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre.

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures (Mazollier, Taullet, 2003).

Références bibliographiques

Avérous L. (2004). Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C:Polymer Reviews*. **44**, p. 231-274

Auras R., Harte B., Selke S. (2004). An overview of polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* **4**, p. 835–864.

Chandra R., Rustgi R. (1998). Biodegradable polymers, *Prog. Polym. Sci.* **23**, p. 1273–1335.

Chen SC., Lu Y. (2004). Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery. *Adv. Drug Delivery Rev.* **56**, p. 1621–1633

Clarinval A. M., Monfort Windels F. (2003). Les polymères biodégradables, CRIF p.79.

Deroine M. (2014). Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin. *Thèse de Doctorat*, Université de Bretagne Sud.

Dierckx S., Dewettinck K. (2002). Seed gums. In Vandamme EJ., De Baets S., Steinbüchel A. (eds.). Biopolymers, vol. 6. Polysaccharides II. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 321–343.

Garcia M. A., Martino M. N., Zaritzky N. E. (2000). Microstructural characterization of plasticized starch based films, *Starch/Staerke*.**52**, p. 118-124.

Gerard T. (2013). Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA), *Thèse de doctorat*, l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Gu JD. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *Int. Biodeter. Biodegr.* **52**, p. 69–91.

Hasirci V., Lewandrowski K., Gresser JD., Wise DL., Trantolo DJ. (2001). Versatility of biodegradable biopolymers: degradability and an *in vivo* application. *J. Biotechnol.* **86**, p. 135–150.

Jarroux N. (2012). Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications, *Techniques de l'ingénieur.* Traité AM 3580.

Klemm D., Schmauder HP., Heinze T. (2002). Cellulose. *In* Vandamme EJ., De Baets S., Steinbüchel A. (ed.). *Biopolymers, vol. 6. Polysaccharides II.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH, p. 275–319.

Liu JW., Zhao Q., Wan CX. (2001). Research progresses on degradation mechanism *in vivo* and medical applications of polylactic acid. *Space Med. Eng.* **14**, p. 308–312.

Mokrani N. (2013). Préparation et étude du comportement de membranes biopolymeres alginate de sodium/chitosane. *Mémoire de Magister*. Université de Boumerdes.

Okada M. (2002). Chemical synthesis of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* **27**, p. 87–133

Perez S., Mazeau K. (2005). Conformations, structures, and morphologies of celluloses", in Polysaccharides (2nd Edition), Ed. SEVERIAN, D., Marcel Dekker, Inc, New York. p. 41-68.

Rabetafika H. N., Paquot M., Dubois P. (2006). Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **10**, p. 185 – 196.

Recyc-Québec (2007). Avis sur les sacs d'emplettes-Évaluation de leur impact environnemental. *In* Recyc-Québec. *Site de Recyc-Québec*. http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/Upload/Publications/MICI/AvisSacsEmplettes-RQ-2007.pdf (consultée le 31 juillet 2012).

Rutot D., Dubois P. (2004). Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? *Chimie nouvelle*. **86**, p. 66-75.

Tsuji H. (2002). Polylactides. *In* Doi Y., Steinbüchel A. (eds.). *Biopolymers. Vol. 4. Polyesters III, Applications and Commercial Products.* Weinheim, Germany: WileyVCH, p. 129–177.

Vert M. (2002). Polymères de fermentation. Les polyacides lactiques et leurs précurseurs, les acides lactiques. *Actual. Chim.* **11-12**, p. 79–82.

Vink E. T. H., Rabago K. R., Glassner D. A., Gruber P. R. (2003). Applications of life cycle assessment to Nature Works polylactide (PLA) production, *Polym. Deg. Stab*. **80**, p. 403-419.

Chapitre II

Amidon

L'amidon est un polysaccharide faisant partie de la classe des agropolymères. Avant de traiter ce chapitre relatif à l'amidon (définition, sources, structure, propriétés et applications), nous allons aborder une brève description des agropolymères et des polysaccharides.

En effet les agropolymères constituent un sous ensemble des plastiques bio-sourcés (dérivés de ressources renouvelables), ils sont principalement extraits de plantes. Ils sont généralement des biopolymères biodégradables. Ils englobent différentes familles telles que les polysaccharides, les protéines, les lignines, les tanins..., ayant en commun un caractère relativement hydrophile.

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Ils sont les principaux éléments structurels des plantes et animaux exosquelettes (cellulose, carraghénane, chitine...). Ce sont des biomacromolécules constituées d'un très grand nombre de monosaccharides (oses simples) liés entre eux par des liaisons glycosidiques. La longueur de la chaine, le nombre et le type d'unités constitutifs influent sur les propriétés fonctionnelles comme la solubilité, la viscosité, la capacité de rétention de l'eau, la réticulation et la possibilité de la modification chimique. Les polyosides les plus répandus du règne végétal sont la cellulose et l'amidon, tous deux polymères du glucose. La figure II.1 représente la structure de l'amidon comme exemple de polysaccharide.

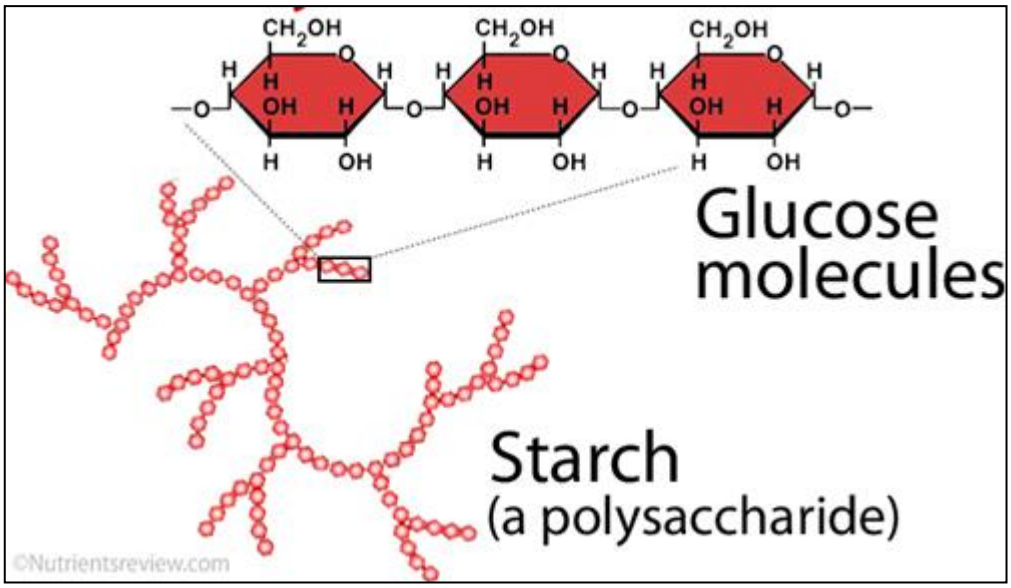


Figure II.1 : Structure d'un polysaccharide : Amidon

(http://www.mabiologie.com/2017/10/les-polysaccharides.html. consulté le 6 avril 20023)

On distingue deux catégories de polysaccharides :

- Les homopolysaccharides (ou homoglycanes) constitués du mêmemonosaccharide (monomère): fructanes, glucanes, galactanes, mannanes ;
- Les hétéropolysaccharides (ou hétéroglycanes) formés de différents monosaccharides : hémicelluloses, pectine.

Selon l'architecture de leur chaîne, les polysaccharides peuvent être :

- linéaires : cellulose, chitosane ;
- ramifiés : hémicelluloses, pectine.
- mixtes : amidon

Les polysaccharides sont des biomacromolécules d'intérêt industriel, ils sont utilisés comme épaississant, stabilisants, agents de suspension, agents gélifiants, agents filmogènes, liants, émulsifiants, lubrifiants…

II.1. Amidon, Définition

L'amidon (du latin *amylum*, non moulu) est, après la cellulose, le second composé glucidique biosynthétisé par les végétaux. C'est un glucide complexe (polysaccharide) composé de chaînes de molécules de D-glucose. Il s'agit d'une molécule de réserve pour les végétaux supérieurs et de la principale source d'énergie pour la vie animale humaine. De ce fait, l'amidon a été utilisé en alimentation tant ménagère qu'industrielle. Aujourd'hui, toujours employés dans l'alimentation, 50 %environ va à l'alimentation humaine et animale (Rutot D., Dubois P., 2004).

II.2. Source (origine)

L'amidon se trouve dans les organes de réserves de nombreuses plantes :

- les graines (en particulier les céréales et les légumineuses),
- les racines,
- les tubercules (pomme de terre, etc.) ; dans ce cas il est appelé fécule,
- les fruits (banane).

La préparation microscopique de la figure II.2 montre les grains d'amidon dans des cellules des tubercules de pomme de terre.

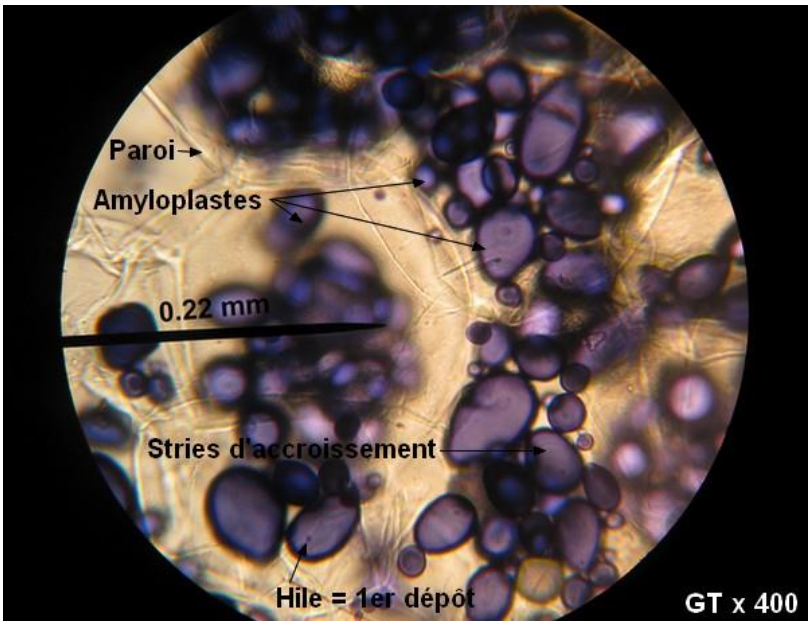


Figure II.1 : Vue microscopique des grains d'amidon dans les cellules de pomme de terre (http://eric.lacouture.free.fr/lycee/termS_spe/TermS_spe_2002/synthese_amidon.html; consulté le 6 avril 2023)

L'amidon représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles telles que les céréales (30-70% de la matière sèche), les légumineuses (25-50% de la matière sèche) et les tubercules (60-90% de la matière sèche) (Boursier B., 2005). Son faible prix fait de l'amidon un matériau économiquement intéressant.

Les principales sources d'amidon sont le maïs, la pomme de terre, le blé, le manioc et le riz (Linden & Lorient, 1994). Etant d'origine végétale, l'amidon est obtenu par séparation des constituants de la plante (amidon, protéines, enveloppe cellulosique, fractions solubles...). L'amidon ainsi extrait, sous sa forme la plus pure, sera valorisé après séchage en tant qu'amidon natif ou bien sera modifié chimiquement afin d'améliorer ses propriétés.

II.3. Structure de l'amidon

L'hydrolyse enzymatique de l'amidon par une amylase conduit à la formation du maltose. L'amidon est donc un biopolymère formé d'unités α-glucose reliées entre elles par des liaisons α-(1→4) comme le montre la figure II.3. Ces liaisons sont appelées liaisons glycosidiques. Sa formule générale est $(C_6H_{10}O_5)_n$.

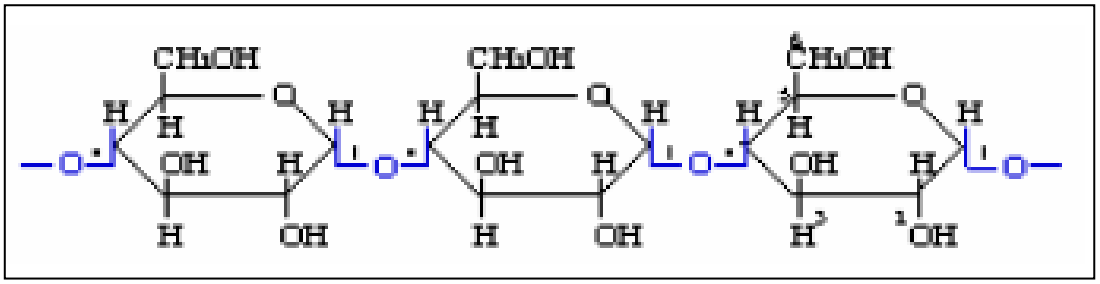


Figure II.3 : Représentation des liaisons glycosidiques dans l'amidon (http://biotec.ac-dijon.fr/IMG/pdf/glucides.pdf (consulté le 20 février 2017)).

L'étude structurale de l'amidon a permis de mettre en évidence deux constituants : l'amylose et l'amylopectine.

L'amylose est formée de chaînes de 250 à 600 résidus d'α- glucose associés par des liaisons osidiques α-(1→4). Cette chaîne possède une structure spatiale hélicoïdale. La figure II.4 montre une représentation shématique de l'amylose.

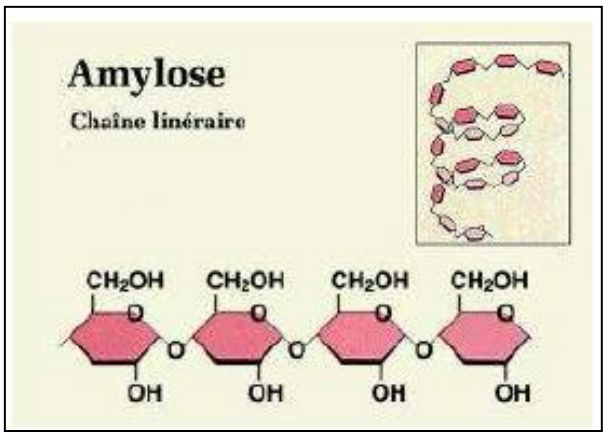


Figure II.4 : Structure de l'amylose

(http://biotec.ac-dijon.fr/IMG/pdf/glucides.pdf (consulté le 20 février 2017))

L'amylopectine (Figure II.5) présente une structure ramifiée et elle est plus abondante que l'amylose. C'est une macromolécule formée de résidus de glucose liés de manière linéaire par des liaisons α-(1 →4). Des ramifications apparaissent avec une liaison α-(1 →4) toutes les 24 à 30 unités glucose.

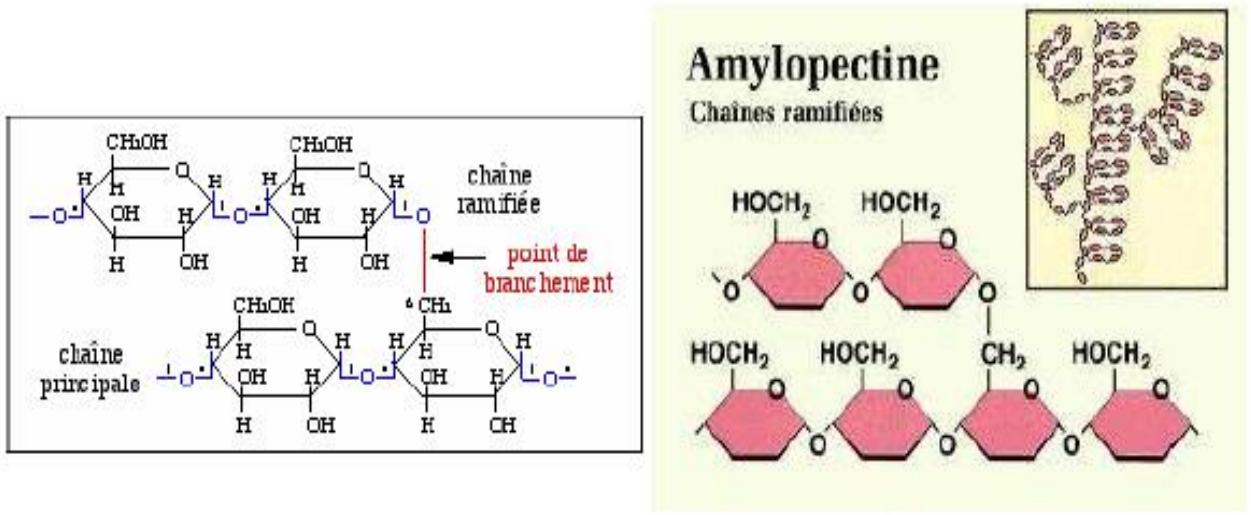


Figure II.5 : Structure de l'amylopectine

(http://biotec.ac-dijon.fr/IMG/pdf/glucides.pdf (consulté le 20 février 2017))

La composition, en amylose et en amylopectine, du grain d'amidon est variable selon l'origine botanique et il est plus correct de parler des amidons plutôt que de l'amidon. La teneur en amylopectine est toujours dominante (70 à 80 %) (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Teneur en amylose et en amylopectine des amidons de différentes sources botaniques (Chene C., 2004)

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

II.4. Propriétés

II.4.1. Solubilité de l'amidon

Malgré sa propriété hydrophile, l'amidon est insoluble dans l'eau froide. Mis dans l'eau sous agitation, il forme une suspension instable appelée lait d'amidon. Lors de la cuisson à environ 65 °C, le lait d'amidon subi un phénomène d'empesage et se transforme en une solution colloïdale appelée empois d'amidon. Les grains d'amidon absorbent plusieurs fois leur poids en eau, ils gonflent et forment un gel épais. En effet, l'amylopectine et l'amylose se déroulent et s'entremêlent conduisant à un réseau réticulé renfermant la phase aqueuse.

a. Gélatinisation – Empesage

Le chauffage des grains d'amidon, à une température suffisante et en présence d'un excès d'eau, permet la pénétration de l'eau dans les grains ce qui entraîne un gonflement de ceux-ci : c'est le phénomène de gélatinisation. Un chauffage

prolongé conduit à la solubilisation de l'amylose amorphe. Cette solubilisation se manifeste par une libération facile des petites molécules d'amylose. La dispersion totale de l'amylose dans le milieu aqueux nécessite des températures plus élevées pouvant atteindre 90 °C. La température à laquelle débute la dispersion des amyloses dépend de l'origine botanique. Pendant cette dispersion, une perte de cristallinité au sein du grain, appelée empesage, se produit. L'état final est appelé empois d'amidon. L'obtention d'empois d'amidon est donc une déstructuration irréversible du grain conduisant à une solution comprenant des granules gonflés et des macromolécules solubilisées (Wertz J.L., 2011).

b. R**étrogradation**

La gélatinisation correspond au passage d'un état cinétiquement métastable à un état instable, où les chaînes se réorganisent (Monnet D., 2008). La recristallisation de l'amidon gélatinisé est appelée rétrogradation. En effet, en diminuant la température le l'amidon gélatinisé, il se réorganise pour atteindre un état énergétiquement plus stable. Les chaînes de l'amylose et de l'amylopectine se recombinent sous forme de double hélice mais de manière aléatoire et la solubilité de l'empois diminue pour finalement donner un gel blanc et opaque, mélange d'amylose et d'amylopectine. Dans le gel d'amidon, l'amylose recristallise plus vite que l'amylopectine (Wertz J. L., 2011).

Remarque : ces deux caractéristiques (gélatinisation et rétrogradation sont utilisées pour la fabrication de **films**.

II.4.2. Plastification

L'amidon commercial se trouve sous forme de poudre. Il ne possède pas de bonnes propriétés mécaniques à la rupture ce qui rend sa plastification indispensable.

L'amidon peut être converti en un matériau thermoplastique par traitement à haute température en présence d'un agent plastifiant tel que le glycérol ce qui facilite sa mise en œuvre par extrusion.

Lors de l'extrusion, la cuisson de l'amidon est réalisée en injectant dans le système à la fois une énergie thermique et une énergie mécanique. De ce fait, trois phénomènes se produisent à des niveaux de structure différents : la fragmentation des granulés d'amidon, le clivage des liaisons hydrogène entre les molécules d'amidon, conduisant à une perte de cristallinité et enfin la dépolymérisation partielle (dextrinisation) des polymères constitutifs de l'amidon (Rutot D., Dubois P., 2004).

II.4.3. Hydrolyse

Les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrines.

Les enzymes qui hydrolysent l'amidon en sucres simples sont connues sous le nom d'amylases (https://en.wikipedia.org/wiki/Amylase. consulté le 6 avril 2023):

- L'α-amylase, qui agit au hasard sur la chaîne macromoléculaire, est présente dans les plantes et dans les animaux. La salive humaine est riche en amylase, et le pancréas aussi sécrète l'enzyme.
- La β-amylase, qui agit à partir de l'extrémité non-réductrice de la chaîne, coupe l'amidon en unités maltose, un disaccharide.
- La γ-amylase (ou amyloglucosidase ou encore glucoamylase) coupe la chaîne à la dernière liaison glucosidique-α à l'extrémité non-réductrice, et conduit au monosaccharide glucose. La γ-amylase scinde aussi les liaisons α (1→6).

II.4.4. Autres propriétés

- Possibilité de modification chimique : réticulation et substitution.
- modifications biologiques : hydrolyse contrôlée par des systèmes enzymatiques.

II.5. Applications

Les utilisations industrielles de l'amidon sont très variées : alimentaires d'abord, mais aussi, en profitant de ses propriétés colloïdales, pour la fabrication de colles, d'épaississants, de produits cosmétiques, de papiers ou de films biodégradables.

Les débouchés industriels de l'amidon sont essentiellement (http://fr.wikipedia.org/wiki/Amidon, consulté le 6 avril 2023):

- l'agroalimentaire à travers l'industrie des boissons, confiseries et boulangeries ;

- l'industrie chimique qui l'utilise dans les procédés de fermentation pour la production de bioéthanol, les traitements de surface, la formulation de colles, l'emballage, l'encapsulation de produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la papeterie et les matières plastiques biodégradables.

Ses principales limitations demeurent son affinité avec l'eau, ses faibles propriétés mécaniques et une variation importante de ses propriétés après fabrication.

Références bibliographiques

Linden G., Lorient D. (1994). Biochimie agro-industrielle: Valorisation alimentaire de la production agricole. Paris, Milan, Barcelone: MASSON.

Rutot D., Dubois P. (2004). Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? *Chimie nouvelle*. **86**, p. 66-75.

Boursier B. (2005). Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, Techniques de l'Ingénieur, dans : http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agroth2/agroalimentaire-ti700/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentaires-f4690/amidons-modifiesphysiquement-f4690niv10004.html

Chene C. (2004). Les Amidons, *Journal de l'ADRIANOR, Agro-Jonction*. **34**, dans http://www.adrianor.com/adrianor/les%20dossiers%20techniques%20CEAI_fichiers/Amidons%201%E8re%20partie.pdf

Monnet D. (2008). Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amylacés par sélection et/ou modifications structurales dirigées, Université de Reims Champagne-Ardenne.

Wertz J.L.(2010). L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché, *Note de synthèse 28 janvier 2011*, Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4 Réf.

Chapitre III

Pectines

III.1. Définition des pectines

Le mot « pectine » vient du mot grec «pêktós», signifiant « épaissi ou coagulât ». Les pectines sont des macromolécules de nature glucidique ou des hétéropolysaccharides, d'origine exclusivement végétale (https://fr.wikipedia.org/wiki/Pectine (Consulté le 04 mai 2023)).

De nature exclusivement végétale, les substances pectiques sont présentes dans tous les végétaux. Elles sont localisées principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules (Figure III.1). Le rôle des substances pectiques est de lier les fibres cellulosiques des cellules végétales entre elles. De ce fait, on peut les considérer comme un ciment intercellulaire, et par conséquent, elles sont responsables de la rigidité et de la cohésion cellulaire. Elles sont associées à d'autres composants chimiques membranaires tels que la cellulose, les hémicelluloses, les lignines, par des liaisons physiques et/ou chimiques (Goycoolea F.M. and Cárdenas A., 2003).

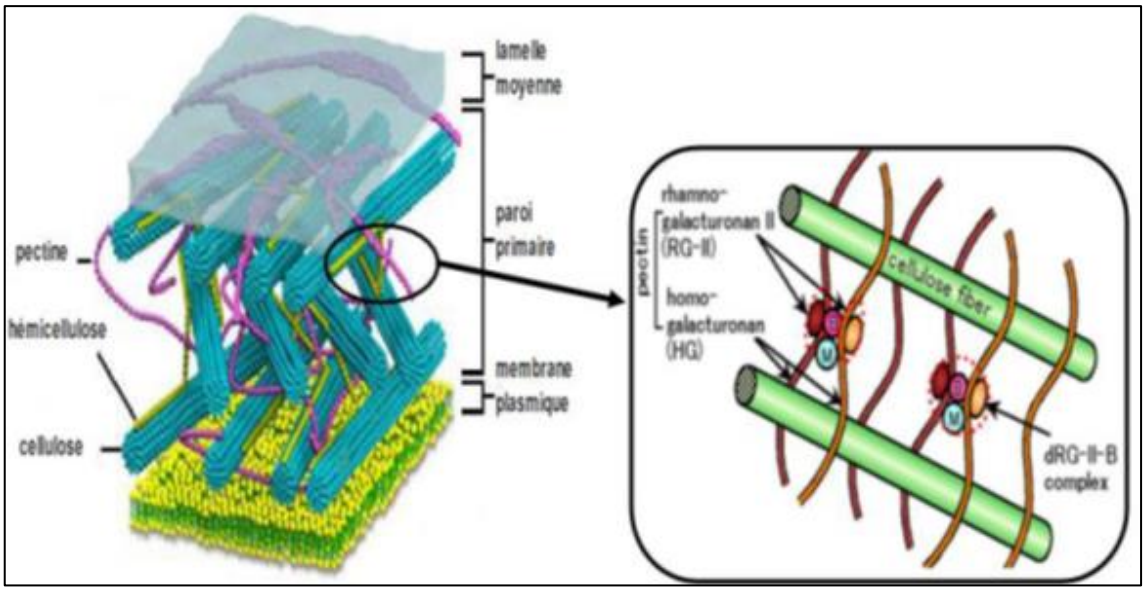


Figure III.1 : Schéma représentatif de la localisation de pectine dans la paroi (Mc Cann M.C. and Roberts K., 1991)

III.2. Origine des pectines

Malgré que les substances peptiques soient très abondantes dans les tissus végétaux, les sources naturelles qui peuvent être utilisées pour la production industrielle sont limitées. La grande teneur en pectines d'une source végétale n'est pas un argument suffisant pour que ces pectines puissent être valorisées à une échelle industrielle. Ceci est du aux propriétés physico-chimiques, notamment de gélification, des pectines qui conditionnent leur utilisation. Par exemple, le degré d'acétylation des fonctions alcools secondaires des acides galacturoniques des pectines de betteraves s'oppose à leur gélification. Les marcs de pomme (teneur en pectines 15-20%) et les écorces des agrumes (30-35%) constituent les principales sources des pectines industrielles (Hojgaard Christensen S., 1986).

La teneur en pectines d'un tissu végétal varie selon l'origine botanique et anatomique de ce végétal. Le Tableau III.1 donne la teneur en substances pectiques de quelques végétaux.

Tableau III.1 : Teneur en substances pectiques de quelques végétaux (Hojgaard Christensen S., 1986)**.**

Origine	**Teneur en pectines (% de la matière sèche)**
Pomme	4.5
Carotte	10
Raifort	15
Tomate	3
Marc de pomme	15-20
Capitules de tournesol	25
Marc de betterave	15-20
Albédo des agrumes	30-35
Ecorces de citron	32
Pulpe de citron	25

III.3. Structure des pectines

La structure de base des pectines est un enchaînement linéaire d'unités acide D-galacturonique (ou homogalacturonane (HG)) reliées entre eux par des liaisons glycosidiques α (1→4) (Figure III.2). Ces unités sont plus ou moins estérifiés (introduction des groupements méthyles) et/ou partiellement acétylés en O-2 ou O-3. Dans certaines pectines, la chaîne principale peut être interrompue par des enchaînements alternés de résidus rhamnose lié en (1→2) et acide D-galacturonique (rhamnogalacturonanes (RG)) (May C.D., 2000). Ces derniers enchaînements

peuvent être ramifiés par des chaînes latérales riches en unités arabinose et galactose (arabinanes, galactanes et arabinogalactanes) (Ralet M.C. et al., 2002).

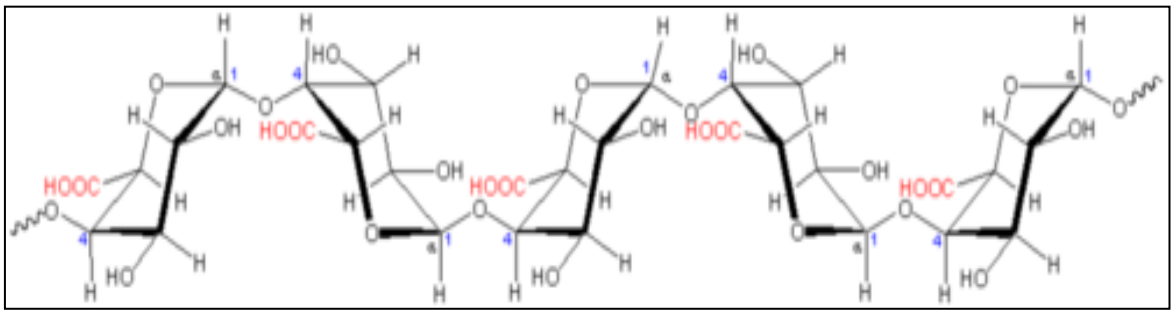


Figure III.2 : Schéma de la structure principale de la pectine (https://fr.wikipedia.org/wiki/Pectine. (Consulté le 04 mai 2023)).

Les zones de ramification ayant une teneur élevée en sucres neutres (L-arabinose, D-galactose, D-xylose, D-glucose, D-mannose, L-fucose et D-acide glucuronique) sont appelées « zones hérissées », alors que les zones linéaires qui sont constituées uniquement d'unités acide D-galacturonique sont appelées « zones lisses » (Figure III.3).

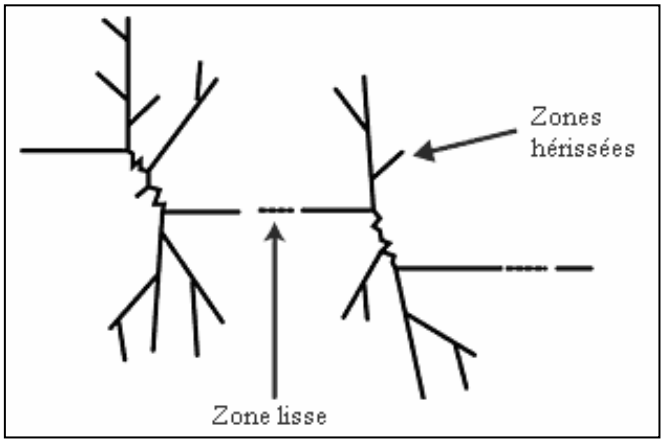


Figure III.3 : Illustration schématique des zones lisses et hérissées de la pectine (Choi J.K. et al., 2004)

Les monomères acides D-galacturoniques présents dans les endroits homogalacturonique et rhamnogalacturonique peuvent subir une méthyle-estérification, une amidification (Figure III.4), une salification par des ions monovalents tels que K^+, Na^+ou divalents tels que Ca^{2+}à la position 6 (May C.D., 2000), ou une acétylation aux positions 2 et/ou 3 (Ralet M.C. et al., 2002).

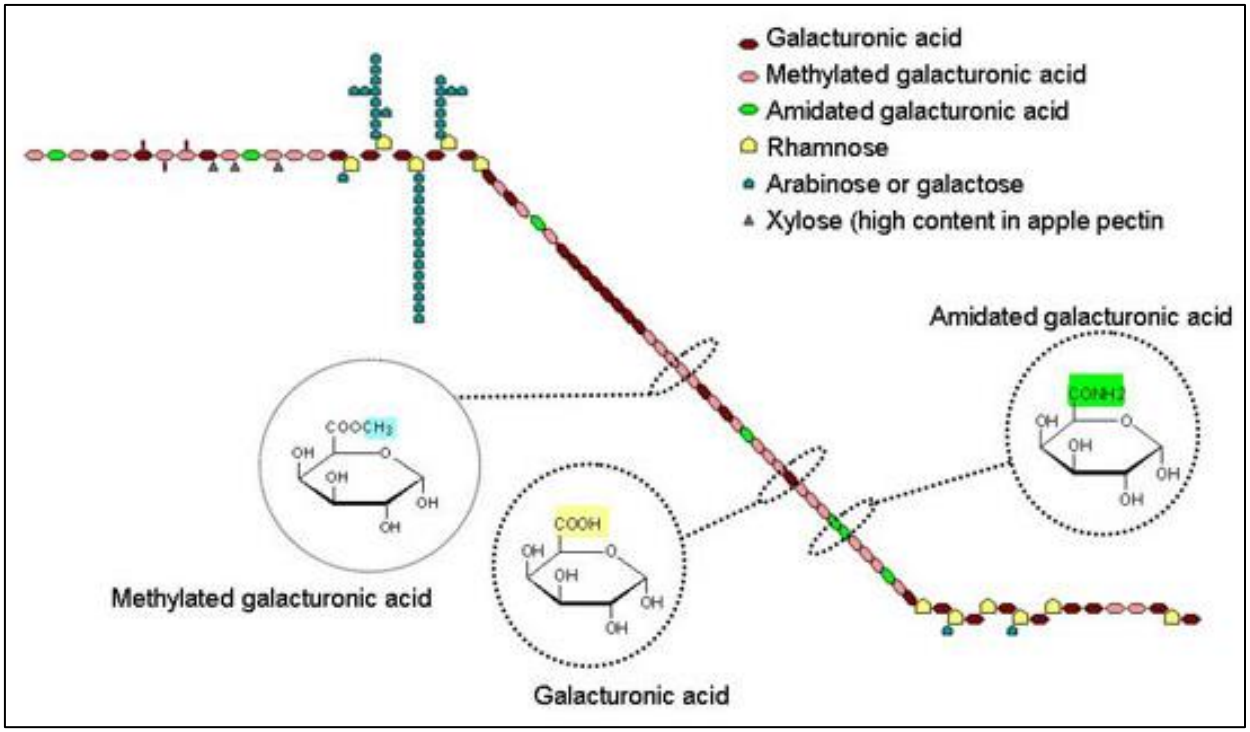


Figure III.4 : Modèle de structure des pectines (Scheller H.V. et al., 2007)

En référence à leur degré de méthylation, les pectines sont classifiées en deux catégories (Thibault JF., 1980):

- **Les pectines hautement méthylées ou HM (High Methoxyl) :** ce sont des pectines dont plus de 50% des groupements carboxyles sont estérifiés avec le méthanol.
- **Les pectines faiblement méthylées ou LM (Low Methoxyl) :** ce sont des pectines dont moins de 50% de groupements carboxyles sont estérifiés.

Les fonctions acides des pectines LM sont parfois neutralisées par de l'ammoniac (NH_3) et forment une fonction amide. Ce sont les pectines amidées ou pectines LMA (Low MethylatedAmidatedPectins).

III.4. Propriétés des pectines

III.4.1. Poids moléculaire

L'une des caractérisations principales des biopolymères est la détermination du poids moléculaire. Cependant, pour les pectines il est difficile de déterminer leurs poids moléculaire pour les trois raisons suivantes (Ralet M.C. et al., 2002):

- Les pectines sont par définition des molécules hétérogènes ;
- Une fois extraites et purifiées, elles deviennent parfois insolubles dans l'eau qui est pourtant le solvant qui a servi à leur extraction ;
- Molécules polyanioniques par définition, les pectines forment, à la suite d'interactions électrostatiques, des agrégats multimoléculaires

Pour ces raisons, il est souhaitable de déterminer le poids moléculaire des pectines en utilisant plusieurs méthodes physico-chimiques complémentaires. La convergence des résultats obtenus permettra d'établir une valeur significative du poids moyen des pectines.

D'après la littérature (Hojgaard Christensen S., 1986), le poids moléculaire moyen de la pectine commerciale, déterminé par viscosimétrie, varie entre 50 000 et 150 000 daltons. La première relation dite de « Mark-Houwink-Sakurada » a été établie en 1946 pour des pectines dans une solution de NaCl (Owens et al., 1946).

La masse moléculaire (M) peut êtrecalculée doncen fonction de la viscosité intrinsèque [η], en utilisant la relation de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) :

$$[\eta] = K.\ M^{a}$$

K et a sont les constantes de MHS.

Il existe d'autres techniques, plus précises que la méthode viscosimétrique, pour déterminer le poids moléculaire moyen. Des méthodes de chromatographie par perméation de gel ou par détecteur de diffusion de lumière (laser light scattering detector) mènent à une amélioration sensible des caractérisations du poids moléculaire des pectines, bien que les phénomènes d'agrégation perturbent toujours les résultats. Le tableau III.2 résume les poids moléculaires moyens des pectines provenant de différentes sources et en utilisant différentes techniques de mesure.

Tableau III.2 : Poids moléculaires moyens mesurés pour différentes pectines (Zouambia Y., 2012)

Origine	**M_w (kDa)**	**Technique analytique**	**Source**
Betterave	10 à 25	SEC	Courtois et al. [29]
Pomme	70	Diffusion de la lumière	Malovikova et al. [30]
Pomme	34,8	SEC	Malovikova et al. [30]
Pomme	5330	SEC – MALLS	Raletet al. [13]
Citron	21 à 250	Diffusion de la lumière	Ousalem et al. [31]
Citron	32 à 336	SEC	Ousalem et al. [31]
Citron	178	SEC- viscosimétrie	Raletet al. [13]
Orange	84,5 à 102,8	Diffusion de la lumière	Kar et Arslan. [32]

III.4.2. Solubilité et précipitation des pectines

Suite à la présence de nombreux groupements carboxyliques sur les chaines polymériques des pectines, ces derniers se comportent comme des polyélectrolytes. De ce fait, la solubilité des pectines dans l'eau est conditionnée par l'état d'ionisation des groupements carboxyles, de leur nombre et donc du degré de polymérisation et de leur distribution le long de la chaine polymérique. Etant donné que le pKa intrinsèque des unités acides galacturoniques est de l'ordre de 3, alors lorsque le pH des solutions est supérieur à 3, les groupements acides carboxyliques libèrent un proton et deviennent chargés négativement et les pectines se trouvent sous leur forme ionique. En effet, les répulsions électrostatiques entre les charges des fonctions carboxyliques ionisées provoquent l'individualisation des chaînes et leur libération dans l'eau et on parle donc de la solubilisation du polymère (Thakur B.R., 1997). En milieu aqueux, on assiste d'abord à un gonflement des chaînes suite à l'absorption de l'eau, puis une individualisation des chaines et une solubilisation proprement dite. Par conséquent, la viscosité du milieu augmente (Donato L., 2004).

La pectine est donc généralement soluble dans l'eau et insoluble dans la plupart des solvants organiques tels que le formamide, le diméthylformamide (DMF) et le dimethylsulfoxide (DMSO). La solubilité dans l'eau augmente avec la diminution du poids moléculaire et l'augmentation de degré de distribution des groupes carboxyliques. Les substances pectiques peuvent être facilement précipitées par les solvants organiques tels que l'isopropanol, l'éthanol et l'acétone, par les

cations (Na^{+}, Ca^{2+}, Al^{3+} et NH^{4+} quaternaires) et par les polymères cationiques tels que les protéines et les polyamides (Thibault J.F., 1980 ; Brillouet J.M. et al., 1990).

III.4.3. Viscosité des pectines

Comme mentionné précédemment, la viscosité des substances peptiques est une fonction de leur solubilité et par conséquent de leur concentration, de leur poids moléculaire. Cependant, le caractère polyélectrolytique des pectines leur confère un comportement particulier : la viscosité dépend également du degré de méthylation (DM), de la présence d'électrolyte et du pH (Thibault J.F., 1980)**.**

Les solutions diluées sont newtoniennes, mais à une concentration modérée, elles présentent des caractéristiques de comportement non newtoniennes, pseudo-plastiques (SalahN., 2022).

III.4.4. Propriétés gélifiantes

Pour parler d'un phénomène de gélification on doit passer par la solubilisation. La première étape d'un procédé de gélification des pectines est donc une bonne solubilisation. Une fois les chaines des pectines individualisées et libérées dans la solution (solubilisées), elles peuvent se gélifier par des associations inter-chaînes. Ces associations sont le résultat de l'établissement des liaisons hydrogènes, des interactions hydrophobes ou des liens ioniques entre les chaines polymériques suite à la présence de nombreux groupements hydroxyles libres et des fonctions carboxyliques méthylées ou amidées (Ralet M.C. et al., 2002 ; Voragen A., 1995).

Les substances pectiques peuvent former des gels qui sont par définition des réseaux macromoléculaires tridimensionnels**.** La gélification des substances pectiques hautement méthylées (HM) (Figure III. 5) peut avoir lieu dans un milieu acide (pH < 3,5) tandis que celle des pectines faiblement méthylées (FM) (Figures III.6 et III.7) peut avoir lieu dans une gamme large de pH (2 – 6) (Zouambia Y. 2012).

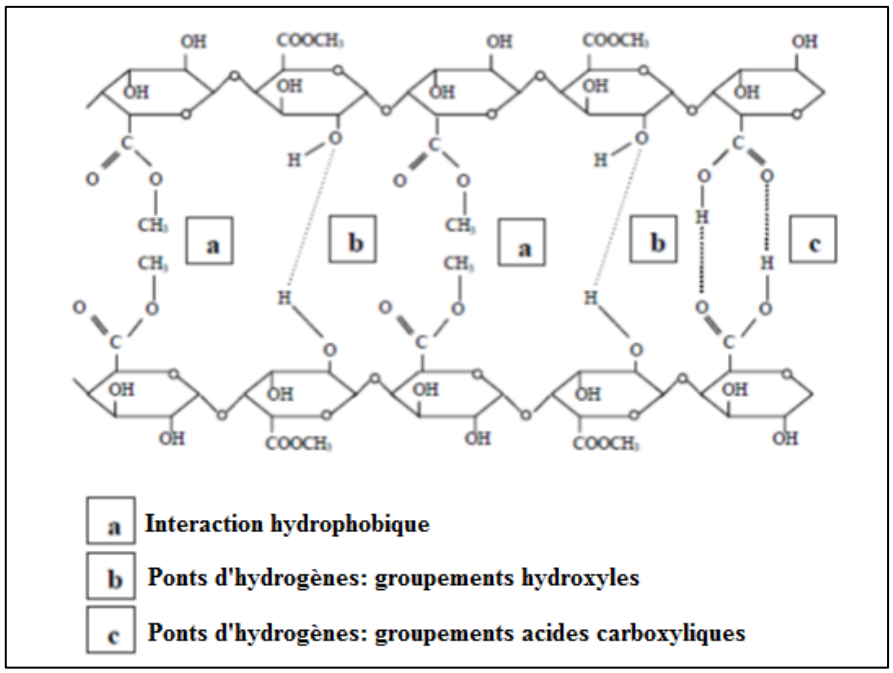


Figure III.5: Mécanisme de gélification des pectines HM (Hoefler A.C., 2003)

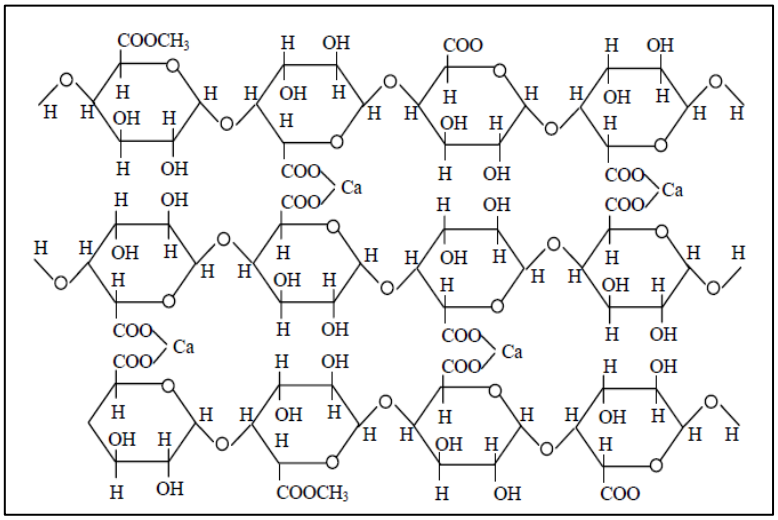


Figure III.6 : Mécanisme de gélification des pectines FM (Hoefler A.C., 2003)

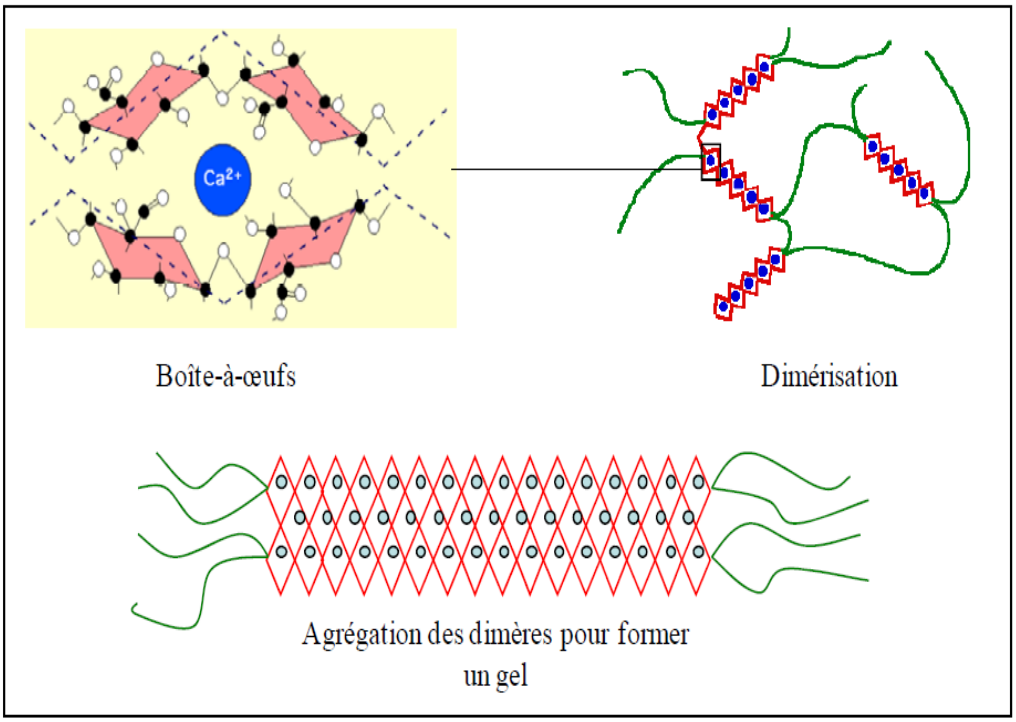


Figure III.7 : Modèle de la boite à œuf (Axelos M.A. and Thibault J.F., 1991)

III.4.5. Dégradation des pectines

Les pectines mises en solution peuvent se dégrader selon les deux principaux types de dégradation : des dépolymérisations et des déestérifications chimiques ou enzymatiques (ThibaultJ. F., 1980).

III.5. Domaines d'application

Les pectines ont connu leurs applications traditionnelles dans le domaine alimentaire. Elles ont été utilisées largement comme un constituant naturel de l'alimentation humaine. Les pectines jouent des rôles primordiaux dans différents aliments. Elles ont été utilisées comme gélifiant, épaississant, texturant, émulsifiant

et stabilisant. Les pectines ont été utilisées également comme substituts de graisse ou de sucres dans aliments à faible teneur en calories (May C., 1990 ; Thakur B.R., 1997 ; Yamada H., 1996)**.**

Dans les industries pharmaceutique et biomédicale, les pectines contribuent aux activités anti-ulcère, anti-néphrétique, anti-typhoïde, anti-diarrhée, anti-cholestérol. Elles sont aussi utilisées comme liant dans les comprimés ou émulsifiants et pour la libération contrôlée de médicaments (Thakur B.R., 1997 ; Yamada H., 1996).

Références bibliographiques

Axelos M.A. and Thibault J.F. (1991). The chemistry of low methoxyl pectin gelation. In: The chemistry and technology of pectin.Walter, R.H., Ed, Academic Press, New York. p. 109.

Brillouet J.M., Bosso C. and Moutonet M.(1990). Isolation, purification and characterization of an arabinogalactan from a red wine.*American Journal of Enology and Viticulture*. **41**, p. 29-36.

Choi J.K., Lee B.H., Chae C.H. and Shin W.(2004). Computer Modeling of the Rhamnogalacturonase –Hairy- Pectin Complex. *Proteins*.**55**, p. 22-33.

Donato L.(2004).Gélification et séparation de phase dans les mélanges protéines globulaires/pectines faiblement méthylées selon les conditions ioniques. *Thèse doctorat*.Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, France.

Goycoolea F.M. and Cárdenas A. (2003). Pectins from Opuntia spp: A Short Review.*J. PACD.* P. 17-29.https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/additifs-et-adjuvants-alimentaires-42426210/pectines-f5000/presentation-f5000niv10001.html(consulté le 13 décembre 2017).

Hoefler A.C.(2003). Effect of calcium concentration, degree of amidation, soluble solids, and carbohydrate type on the gel strength of low ester citrus pectin.University of Delaware.

Hojgaard Christensen S.(1986). Pectins in Food Hydrocolloids Vol.III, Ed, Martin Glicksman.p. 205-229.

May C. (1990). Industrial pectins: sources, production and applications.*Carbohydrate polymers*.**12**, p. 79-99.

May C.D. (2000). Pectins. In Handbook of Hydrocolloids, Phillips, G.O. and Williams, P.A., Ed, CRC Press, Boca Raton. p. 169-188.

Mc Cann M.C. and Roberts K.(1991). Architecture of the primary cell wall. In: The Cytoskeletal Basis of Plant Growth and Form. Lloyd, C.W., Ed, Academic Press,London.p. 109-129.

Owens, Lotskar, Schultz &Maclay .(1946). *J .Ain .Chein . Soc.* **68**, p. 1628 dans JouxJ. L . (1957). Sur quelques méthodes utilisées pour l'étudedes matières pectiques et des enzymes pectolytiques des abricots et des conserves d'abricots.*Fruits*. **12**.

Ralet M.C., Bonnin E. and Thibault J.F. (2002).Pectins. In: Biopolymers vol.8, Polysaccharides II. Steinbüchel A., Ed, Wiley-VCH Verlag Gmbh, Weinheim, p. 345-380.

Salah N.(2022). Etude de la potentialisation de la curcumine par des nanoparticules pour traiter les maladies inflammatoires chroniques de l'intestin.*Thèse de doctorat*. Université de Lille.

Scheller H.V., Jensen J.K., Sørensen S.O., Harholt J. and Geshi N. (2007). Biosynthesis of pectin. *Physiologia Plantarum*.**129**, p. 283–295.

Thakur B.R., Singh R.K. and Handa A.K.(1997).Chemistry and uses of pectin - a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. **37**, p. 47-73.

Thibault JF**.**(1980). Les polymères végétaux, polymères pariétaux et alimentaires non azotés. ed. Gauthier-Villars. Bordas. Paris. P. 232-251.

Voragen A., Thibault J.F. Pilnik, W. Axelos M.A.V., Renard C.M.G.C. (1995). Pectins: in Food polysaccharides and their applications. Stephen, A.M., Ed, New York, Marcel Dekker. p. 287-339.

Yamada H. (1996).Contribution of pectins on health care. In: Pectins and Pectinases. Visser J. and Voragen A. G. J., Eds, Elsevier Science B.V. p. 173.

Zouambia Y. (2012). Fonctionnalisation des polysaccharides en vue de la préparation des dérivés amphiphiles associatifs. Etude comparative des propriétés physicochimiques, *Thèse de doctorat*, université de Blida.

Chapitre IV

Cellulose

IV.1. Définition de la cellulose

La cellulose, un homopolymère de glucose, est la macromolécule organique la plus abondante sur notre planète (plus de 50 % de la biomasse). Elle représente l'élément structural de très nombreuses espèces végétales. Elle est le principal constituant de la paroi cellulaire des plantes et du bois (jusqu'à 95% dans les fibres de coton et de 40 à 55% dans le bois). La quantité synthétisée par les végétaux est estimée à 50-100 milliards de tonne par an (Mazza M., 2009).

IV.2. Origine de la cellulose

Essentiellement végétales, les macromolécules de cellulose s'associent pour former des microfibrilles, qui elles-mêmes s'associent en couches, formant les parois des fibres végétales (Figure IV.1).

- Le coton est une source importante de cellulose (jusqu'à 95 %)
- Le bois est constitué principalement de cellulose (40 à 55 %)
- Le chanvre contient 70 % de cellulose et en contient 80 %
- Le bambou est constitué de 40-50 % de cellulose
- Le Maïs présente une faible teneur (17-20 %) en cellulose que les sources précédentes.
  (https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_282; https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulose ; consulté le 6 avril 2023)

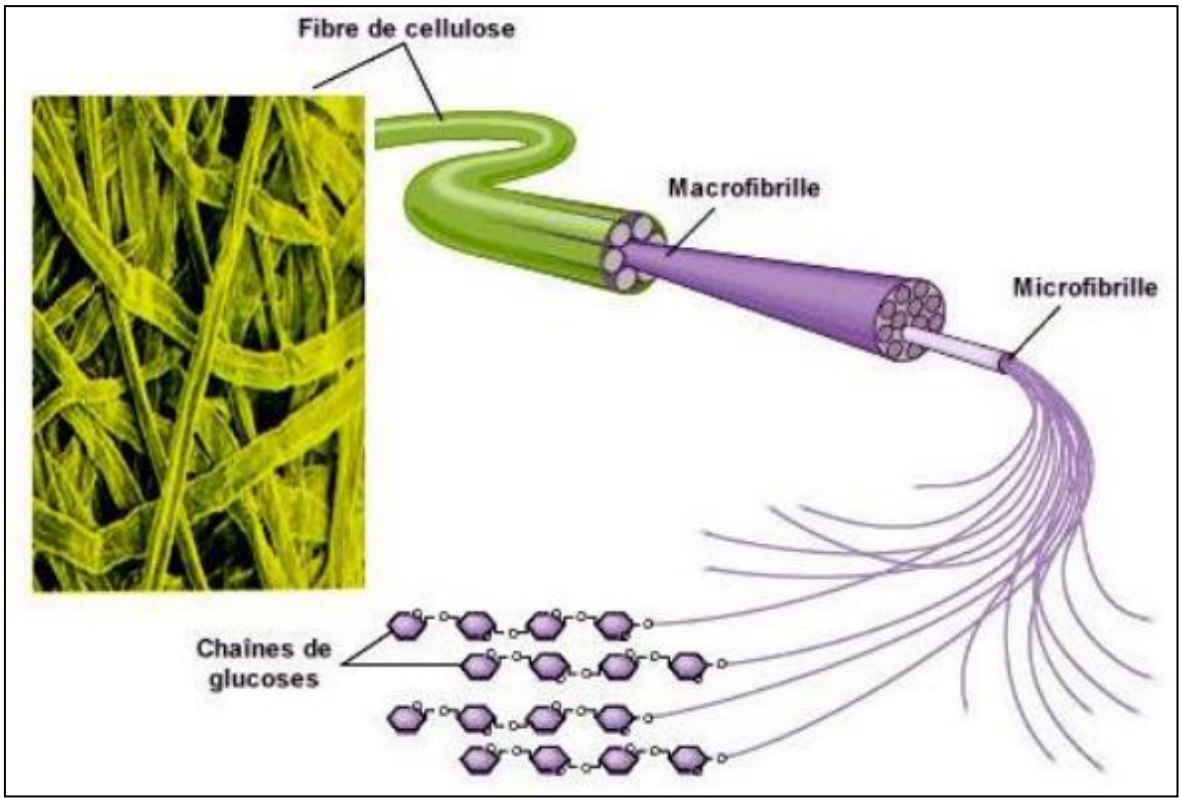


Figure IV.1 : Organisation structurale de la fibre de cellulose (https://cellulosetpelakanal.pagesperso-orange.fr/Organisation%20de%20la%20cellulose.htm; consulté le 6 avril 2023)

Les champignons filamenteux, comme ceux du genre Trichophyton (dermatophyte), possèdent une membrane qui peut être constituée de cellulose. Certaines bactéries comme *Acetobacter xylinum* produisent de la cellulose bactérienne (https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulose ; consulté le 6 avril 2023).

IV.3. Structure de la cellulose

La cellulose (Figure IV.2) est un polysaccharide linéaire composé de très nombreuses unités de D-Anhydroglucopyranose (AGU) liées entre elles par des liaisons glycosidiques β-(1→4). Son motif de répétition est le dimère cellobiose. Les AGU se trouvent en conformation chaise et possèdent 3 fonctions hydroxyles:

2 alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Ces fonctions hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques, se situent en position équatoriale par rapport au plan du cycle ce qui entraîne donc que les hydrogènes du cycle se trouvent en position axiale (https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulose ; consulté le 6 avril 2023).

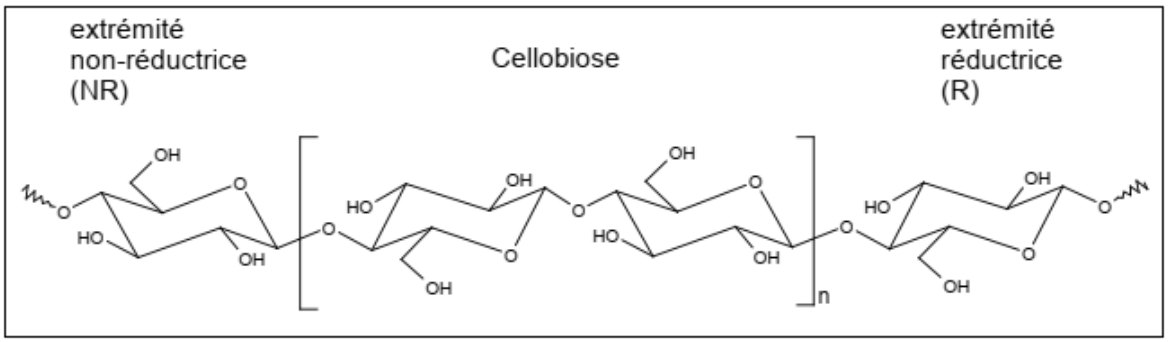


Figure IV.2: Structure moléculaire de la cellulose (Mazza M., 2009).

L'extrémité réductrice du biopolymre correspond à l'unité AGU dont le carbone anomérique est libre. L'unité glucose située à l'autre bout de la chaîne cellulosique est appelée extrémité non-réductrice car le carbone anomérique est engagé dans la liaison glycosidique (Perez S. and Mazeau K., 2005).

Le degré de polymérisation de la cellulose diffère énormément selon son origine; sa valeur peut varier de quelques centaines à quelques dizaines de milliers (400 à 14000).

IV.4. Propriétés de la cellulose

Les propriétés de la cellulose varient en fonction de la source botanique, du mode d'extraction et du degré de polymérisation. La cellulose possède des régions cristallines et des régions amorphes. Les liaisons hydrogènes étant beaucoup plus

nombreuses dans la première. Le taux de cristallinité de la cellulose est de 40 à 50 % pour le bois, 60 % pour le coton et supérieur à 70 % pour certaines algues marines (Lin J.S et al, 1987).

IV.4.1. Liaisons hydrogènes et conséquences sur les propriétés

À chaque unité AGU de la cellulose, on a une rotation de 180° qui permet de faire un réseau de liaisons hydrogènes entre l'oxygène du cycle et le OH en position 3 (Figure IV.3), conférant ainsi une structure fibreuse à la cellulose.

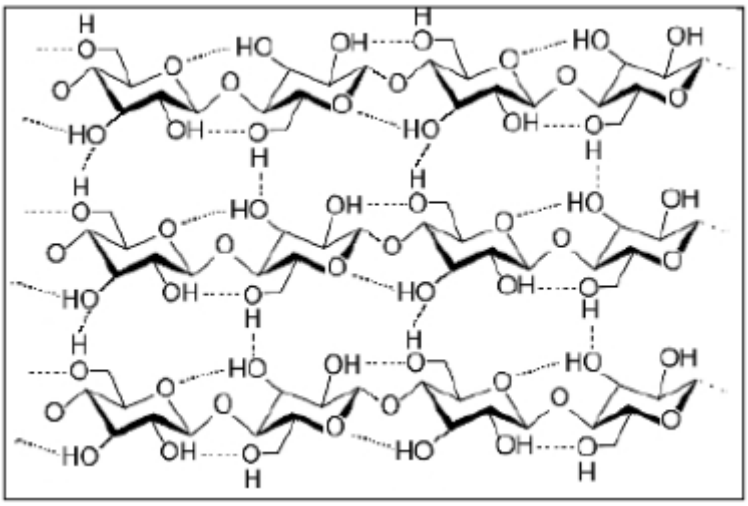


Figure IV.3: Liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires.

L'association de 6 chaines de cellulose forme une microfibrille de cellulose. L'association de 6 micro-fibrilles de cellulose forme une macro-fibrille et un agencement de plusieurs macrofibrilles forme ce qui est généralement appelé une fibre de cellulose (environ 1500 molécules par fibre).

La structure fibrillaire de la cellulose est assurée par le très grand nombre des liaisons hydrogènes et de leur agencement. Ces dernières confèrent aux fibres de cellulose une très grande résistance mécanique. « *Le taux de cristallinité joue un rôle majeur dans la réactivité de la cellulose. En effet, il est lié à l'accessibilité des*

fonctions hydroxyles aux différents réactifs. Afin d'amener plus facilement les réactifs au cœur de la fibre cellulosique, des traitements de gonflement ou de dissolution de la cellulose sont utilisés » (Mazza M., 2009).

IV.4.2. Gonflement de la cellulose

Du fait que la cellulose est à la fois cristalline et amorphe, ce double caractère induit une pénétration en deux étapes d'un composé au sein de la cellulose. En premier lieu, une pénétration facile des composés dans la zone amorphe ce qui provoque un gonflement inter-cristallin. La deuxième étape correspond à une pénétration dans les régions cristallines ce qui induit un gonflement intra-cristallin. Cependant, suite à l'arrangement très ordonné de zone cristalline, tous les composés ne peuvent pas atteindre l'intérieur de cette zone. L'eau par exemple n'entraine qu'un gonflement inter-cristallin de la fibre (Valentine L., 1958). Comparés à l'eau, des solvants aussi bien protiques qu'aprotiques tels que le formamide, le diméthylsufoxide et l'éthanolamine présentent des pouvoirs gonflants plus importants que l'eau alors que les alcools gonflent beaucoup moins la cellulose. Les produits engendrant un gonflement inter- et intra-cristallin de la cellulose sont utilisés pour des réactions en phase hétérogène. Pour mener des réactions en phase homogène, il faut solvater la cellulose en utilisant des solvants plus appropriés (Mazza M., 2009).

IV.4.3. Réactivité de la cellulose

La cellulose peut subir toutes les modifications chimiques applicables aux groupements alcools primaire et secondaires. Les modifications les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification. La figure IV.4 résume les modifications que peut subir une molécule de cellulose.

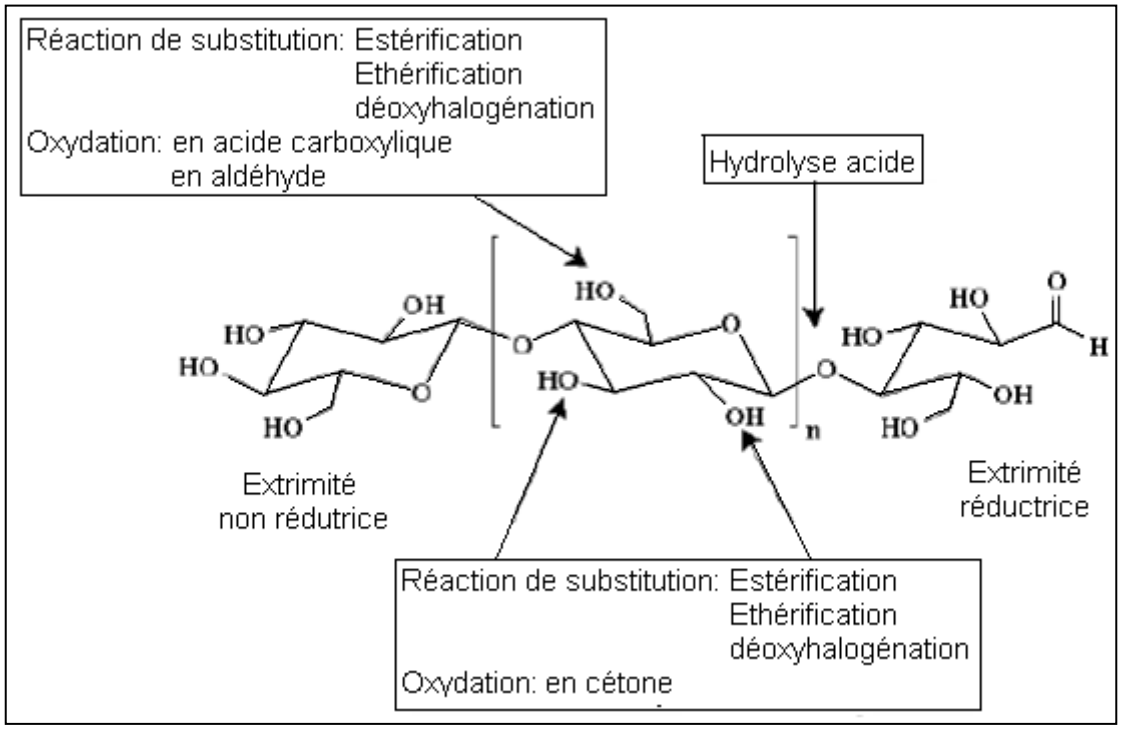


Figure IV.4 : Modifications chimiques de la cellulose (Isogai A. 2000)

IV.4.4. Autres propriétés

- Les fibres de cellulose possèdent un diamètre moyen qui varie de 15 à 30 µm selon leur origine et leur mode de fabrication. Elles sont très rigides et sont considérées comme de bons isolants thermiques et acoustiques.
- La cellulose est insoluble à la fois dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. Elle présente également une bonne résistance aux acides dilués,

aux alcalins ainsi qu'aux huiles et graisses. Elle résiste à la corrosion, à la vermine et aux moisissures (notamment lors de l'ajout de sels boriques) (https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_282&section=caracteristiques ; consulté le 6 avril 2023).

- Il existe deux types d'eau en interaction avec la cellulose : l'eau libre et l'eau liée : L'eau libre correspond à l'eau retenue par capillarite par les fibres de cellulose, elle se comporte comme de l'eau pure et se vaporise pour une quantité de chaleur de 2250 kJ/kg. L'eau liée est en plus forte interaction avec la cellulose, son évaporation est plus difficile et demande une quantité d'énergie plus importante.

IV.5. Domaines d'application

Les fibres de cellulose sont utilisées pour la fabrication de différents produits à large usage tel que le papier, les textiles et le carton. La cellulose extraite de ces fibres est utilisée dans l'industrie alimentaire en tant qu'agent antiagglomérant, émulsifiant, adjuvant de formulation, stabilisant, épaississant et texturisant, ainsi que dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique où elle assure un rôle similaire.

IV.5.1. Dans le domaine industriel

La cellulose est une importante matière première industrielle, Elle sert :

- soit sous forme de fibres brutes à la fabrication de pâte à papier.
- soit, après transformation, à la fabrication de fibres textiles artificielles : acétate de cellulose, viscose, rayonne, modal…

- d'explosifs : nitrate de cellulose (nitrocellulose).
- elle peut servir également d'isolant thermique, soit en panneaux, soit en vrac (ouate de cellulose).
- elle est aussi utilisée pour la fabrication de feuilles à rouler transparentes, ressemblant à du film plastique (https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulose; consulté le 6 avril 2023).

IV.5.2. Peinture

L'hydroxyéthylcellulose est utilisée comme gélifiant et épaississant pour produire la peinture dite « sans éclaboussures » (https://www.atamanchemicals.com/hidroxyethyl-cellulose_u25946/?lang=FR ; consulté le 16 mai 2018). L'hydroxyéthylcellulose se lie facilement à l'eau. Toute fois, la force de la liaison est relativement faible, ce qui permet de l'utiliser dans la fabrication de liquides moins épais.

IV.5.3. Alimentation

La carboxyméthylcellulose (CMC) qu'on peut considérer comme un acide faible est très largement utilisée dans le secteur de la boulangerie-pâtisserie pour améliorer l'aspect moelleux des préparations. Dans le secteur de la confiserie et des crèmes glacées la CMC est utilisée pour le contrôle de la cristallisation des saccharides alors que dans le cas des sauces et des boissons renfermant des protéines, la CMC permet la fabrication d'un complexe soluble ce qui empêche la précipitation des protéines. Dans le secteur des produits laitiers la CMC permet d'obtenir une

structure onctueuse (https://biochim-agro.univ-lille.fr/polysaccharides/co/Contenu_1_3.html; consulté le 8 avril 2023).

Référencesbibliographiques

IsogaiA.(2000). Wood and cellulosic chemistry, 2nd Ed, revised and expanded. Ed. DNS Hon; N Shiraishi, chap 14, Chemical modification of cellulose. p. 599-625**.**

Lin J.S, Tang M.Y, et Fellers J.F. (1987). The structures of cellulose. *ACS Symposium Series*. **340**, p. 233-254.

MazzaM.(2009). Modification chimique de la cellulose en milieu liquide ionique et CO supercritique, *Thèse de doctorat*, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE.

Perez S. and Mazeau K.(2005). Conformations, structures, and morphologies of celluloses.In*Polysaccharides (2nd Edition)*, Ed. SEVERIAN, D., Marcel Dekker, Inc, New York. p. 41-68

Valentine L. (1958). Sorption of moisture by polymers. I. Effect of crystallinity. *Journal of polymerScience*. 27, p. 313-333.

https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_282&section=caracteristiques ; consulté le 6 avril 2023

https://fr.wikipedia.org/wiki/Cellulose ; consulté le 6 avril 2023

https://www.atamanchemicals.com/hidroxyethyl-cellulose_u25946/?lang=FR ; consulté le 16 mai 2018)

https://biochim-agro.univ-lille.fr/polysaccharides/co/Contenu_1_3.html ; consulté le 8 avril 2023)

Chapitre V

Lignine

V.1. Définition de la lignine

La lignine est le polymère naturel le plus abondant dans le monde après la cellulose. Sa biosynthèse dépend des conditions physico-chimiques de l'environnement dans lequel le végétal croît. Par conséquent, du fait de sa grande variabilité au sein même d'une espèce donnée, On ne s'accorde toujours pas sur une définition unique et précise de la lignine (https://fr.wikipedia.org/wiki/Lignine; consulté le 13 mars 2018). Il serait donc préférable de parler des lignines plutôt que de la lignine. La lignine est le terme qui désigne un groupe vaste de polymères aromatiques. Elle constitue le principal groupe de polymères biosynthétisés à squelette aromatique.

« D'une manière générale, la lignine peut être définie comme un réseau polymérique tridimensionnel amorphe et aléatoire, qui ne possède pas une structure uniforme et homogène bien définie, avec des unités répétitives établies » (BerrimaB., 2015).

La production mondiale annuelle de la biomasse est d'environ 172 milliards de tonnes de matière sèche (Didderen I., 2009). C'est l'équivalent en énergie primaire de 15 fois l'énergie fossile consommée. Le potentiel de cette molécule renouvelable est gigantesque puisqu'elle représente entre 15 et 25 % du végétal. Cependant, elle est trop peu exploitée à l'heure actuelle par rapport à la cellulose utilisée pour la pate à papier (Delmas G. H., 2011).

V.2. Origine de la lignine

La lignine est présente principalement (en association avec la cellulose et les hémicelluloses) dans les plantes vasculaires et dans quelques algues (MartoneP. T. et al., 2009). Ses principales fonctions sont d'apporter une rigidité, une imperméabilité à l'eau et une grande résistance à la décomposition (Paulo Henrique et al., 2015). Toutes les plantes vasculaires, ligneuses et herbacées, fabriquent de la lignine. La figure V.1 montre la structure de la matière végétale et la localisation de la lignine dans la paroi végétale.

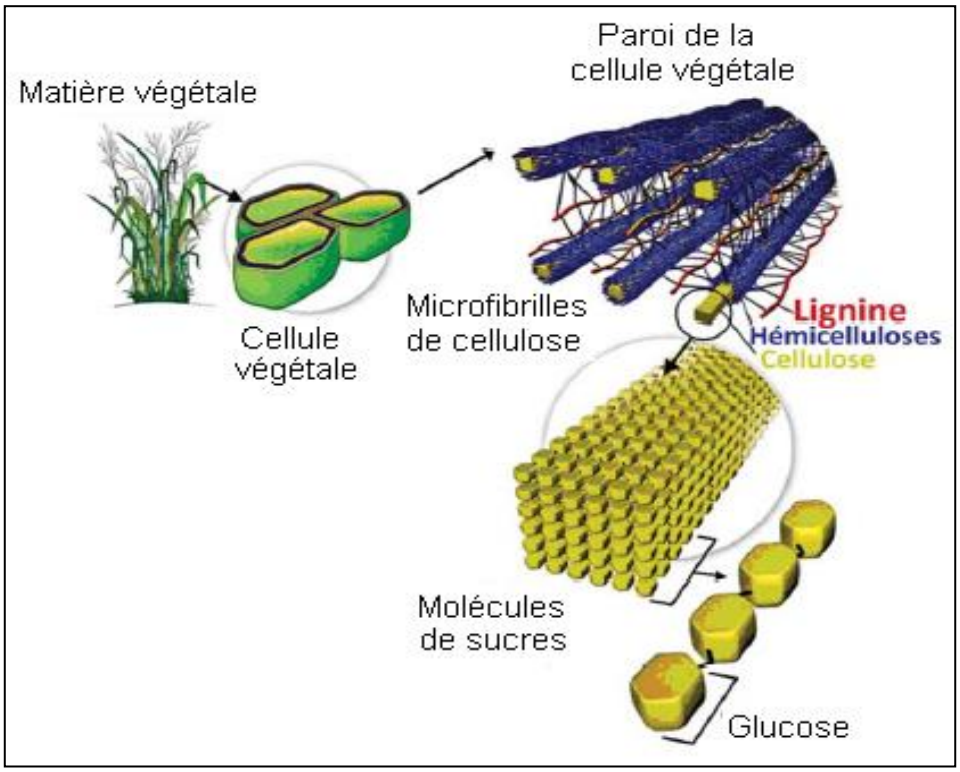


Figure V.1 : Structure de la matière végétale (Delmas G. H., 2011)

Quantitativement, la teneur en lignine est de 3 à 5 % dans les feuilles, 5 à 20 % dans les tiges herbacées, 15 à 35 % dans les tiges ligneuses. Elle est moindre pour les plantes annuelles que pour les vivaces, elle est maximum chez les arbres (https://fr.wikipedia.org/wiki/Lignine; consulté le 13 mars 2018). La lignine est

principalement localisée entre les cellules (Figure V.1), mais on en trouve une quantité significative à l'intérieur même de celles-ci.

V.3. Structure de la lignine

Comme décrit précédemment, la biosynthèse de la lignine dépend de la nature du végétal et des conditions physico-chimiques de l'environnement dans lequel le végétal croit. En outre, son mode d'extraction entraine nécessairement des modifications chimiques voire une dégradation de la lignine. Par conséquent, il est délicat d'envisager une structure précise de la lignine sous sa forme native (Delmas G. H., 2011). La figure V.2 montre une représentation d'une structure d'une lignine.

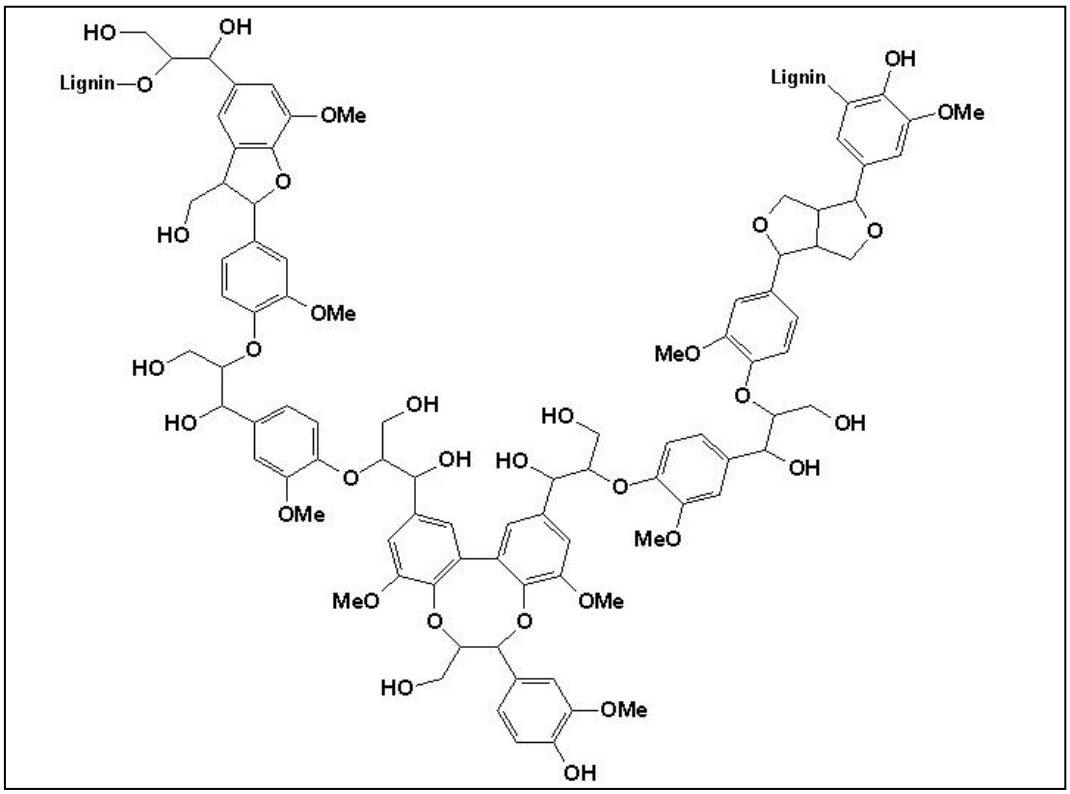


Figure V.2 : Structure d'un fragment de lignine (https://orbi.uliege.be/bitstream/2268/182162/1/150331_ValBiom_Valorisation-de-la-lignine.pdf; consulté le 9avril 2023)

Les lignines sont donc des polymères aromatiques formés de monolignols. L'unité de base se résume essentiellement à une unité de phénylpropane. Il existe au moins trois types de monomères différents (Figure V.3) qui entre dans la composition des lignines.

- L'alcool coumarylique, appelé unité H (hydroxyphényle), sans groupe méthoxy ;
- L'alcool conifférylique, appelé unité G (guaïacyle), à un seul groupe méthoxy ;
- l'alcoolsinapylique, appelé unité S (syringyle), à deux groupes méthoxy.

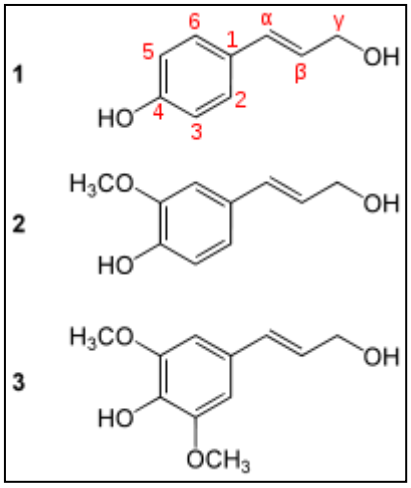


Figure V.3 : Structure des trois monolignols : (1) alcool paracoumarylique ; (2) alcool conifférylique ; (3) alcool sinapylique

Comme annoncé précédemment, la lignine n'a pas une structure unique car la fraction de chaque monomère varie de façon importante en fonction de la nature du végétale (gymnosperme, angiosperme monocotylédone, angiosperme dicotylédone), de l'espèce, de l'organe et du tissu. Les gymnospermes, qui sont présents dans les arbres conifères feuillus et/ou résineux comme le pin et le chêne, contiennent presque exclusivement l'unité G. Les angiospermes, présents dans les

plantes à fleurs comme les céréales, les légumes, les fruits etc…, sont de deux types : les angiospermes dicotylédones contiennent presque exclusivement les deux unités G et S et les angiospermes monocotylédones contiennent les trois unités G, S et H (https://fr.wikipedia.org/wiki/Lignine; consulté le 13 mars 2018). Alors il est à noter que l'unité G (alcool conifférylique) est toujours présente dans toutes les plantes vasculaires, ligneuses et herbacées.

Les unités phénylpropane dans la molécule de la lignine sont liées par plusieurs types de liaisons telle que les liaisons carbone-carbone et les liaisons éther. La figure V.4 rapporte les liaisons les plus fréquentes. Ces liaisons peuvent être affectées par le mode d'extraction de la lignine.

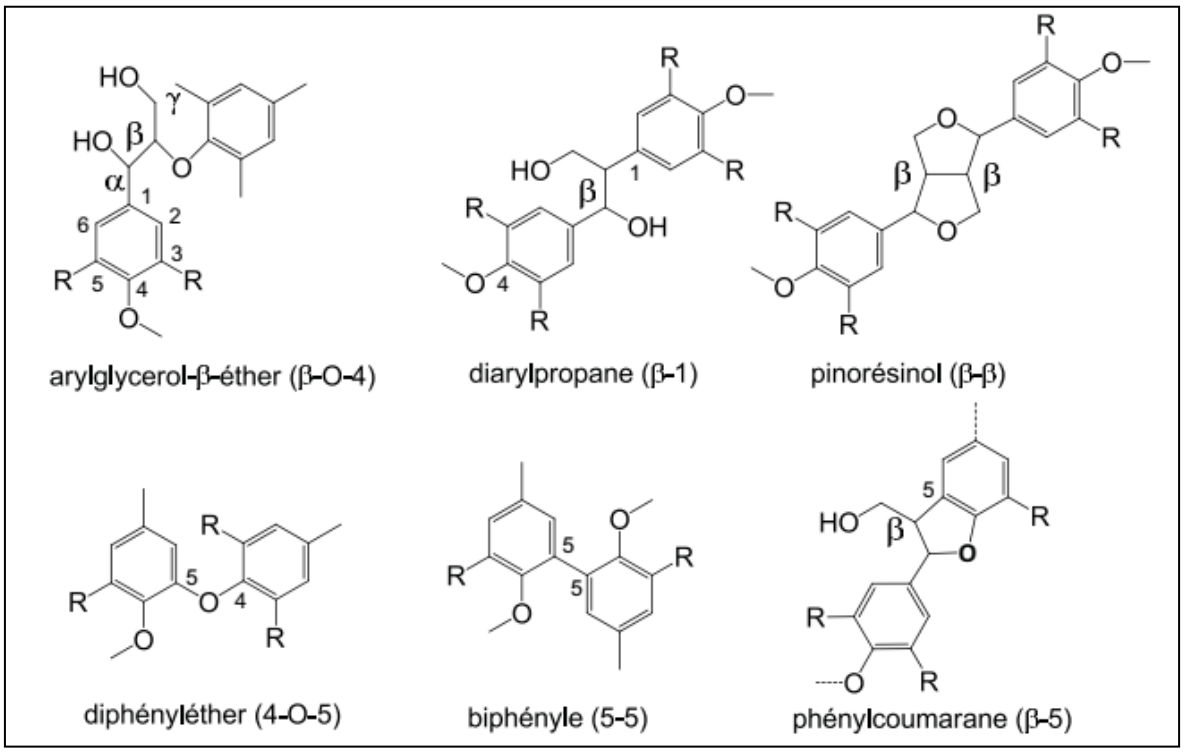


Figure V.4 : Principales liaisons inter-monomériques rencontrées dans les lignines (BuranovA.U. et Mazza G., 2008)

V.4. Propriétés de la lignine

- Les groupements fonctionnels les plus importants responsables de la réactivité de la lignine sont les groupements hydroxyles aliphatiques et phénoliques. La réactivité de la lignine peut être améliorée ou modifiée par plusieurs procédés entre autre la méthylation, la démétylation, l'acétylation etc...
- La lignine joue le rôle de lien entre les molécules de cellulose et d'hémicellulose (colle qui maintient les parois cellulaires ensemble). La figure V.5 montre les principales liaisons covalentes (de types éther et ester) qui assurent ces liens. La lignine assure donc la rigidité et la protection contres les dégradations biologiques de la matière végétale.

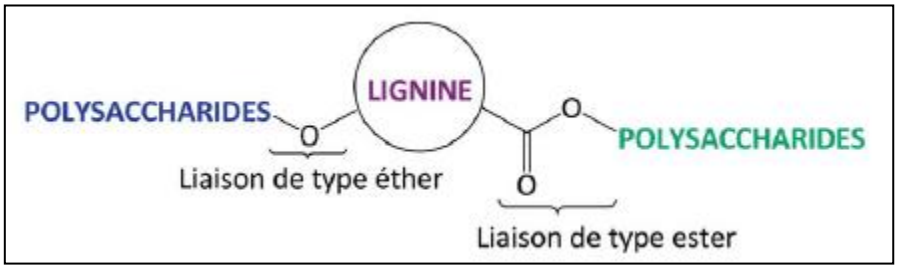


Figure V.5 : Principales liaisons covalentes entre la lignine et les polysaccharides (Delmas G. H., 2011)

- La lignine est la seule source de carbone aromatique généré dans la Nature (Meier D., 2008).
- La lignine est un polymère amorphe tridimensionnel et thermoplastique. Cette propriété permet la mise en œuvre de la lignine avec la plupart des thermoplastiques pour faire des composites.
- Généralement, les lignines de bois tendre ont un Tg (température de transition vitreuse) légèrement supérieur à celle du bois de feuillu, ce qui

peut s'expliquer par une structure plus réticulée dans les bois tendres (Brodin I., 2009).

- Les lignines isolées ont généralement un poids moléculaire d'environ 2000 à 5000.
- Les thiolignines sont enrichies en groupements phénoliques libres lui conférant une forte solubilité en milieu alcalin du fait de l'ionisation des fonctions phénol, dont les pKa se situent entre 7,5 et 12 (Berrima B., 2015).
- Les lignosulfonates sont des polyélectrolytes anioniques très solubles dans l'eau. Ils présentent des propriétés tensioactives (Lora J., 2008).

V.5. Domaines d'application

La lignine, en tant que biopolymère, est utilisée dans plusieurs applications industrielles. Elle provient principalement des liqueurs noires issues des deux principaux procédés de fabrication de pâtes à papiers. Le premier procédé est le procédé au sulfate dit aussi procédé kraft, en utilisant du sulfure de sodium Na_2S obtenu par chauffage de Na_2SO_4. Dans ce cas, la lignine obtenue est dite lignine kraft ou thiolignine. Le deuxième procédé est le procédé au sulfite en utilisant l'ion HSO_3^- et la lignine obtenue est dite lignosulfonates (Reguant J. et Rinaudo M., 1999). D'autres lignines existent encore comme celles qui proviennent des procédés "Organosolv" mais les capacités sont beaucoup plus réduites.

Outre l'utilisation de la lignine comme source de l'énergie pour les usines de pâte à papier, ses fonctionnalités et ses propriétés intéressantes lui offre des possibilités d'applications à plus haute valeur ajoutée dans les produits biobasés.

Les applications de basse valeur ajoutée les plus connues de la lignine sont (GosselinkR.et al., 2008 ; https://fr.wikipedia.org/wiki/Lignine; consulté le 13 mars 2018):

- combustible, fournissant plus d'énergie, une fois brûlée que la cellulose;
- additif dans le ciment, en particulier comme agent retardateur de prise du ciment ;
- additif dans l'asphalte, en particulier à cause de ses caractéristiques anti-oxydantes ;
- liant dans les aliments pour animaux pour plastifier et tenir ensemble le pellet ;
- additif dans les pellets combustibles basés sur la biomasse.
- Les lignines, pour leur pouvoir calorifique important, sont recherchées dans les bois de chauffage.
- Au contraire, elles gênent la fabrication du papier blanc ; elles sont notamment responsables du jaunissement du papier après exposition au soleil.
- La lignine, qui a des propriétés tensioactives, est aussi utilisée comme stabilisateur ou émulsifiant de ciments, dans des bétons de lignine-bois avec un liant de laitier alcalin.

Enfin, voici quelques applications de haute valeur ajoutée de la lignine citées dans la littérature (Brodin I., 2009):

- Matière première pour la production de vanilline

- Molécule plateforme pour faire des fibres de carbone, des conditionneurs de sol, des fertilisants azotés et des catalyseurs de fabrication de la pâte
- Simultanément stabilisateur UV et colorant
- Tensioactif

Références bibliographiques

BerrimaB. (2015). Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précuseur du charbon actif. *Thèse de doctorat*. Université Grenoble Alpes.

BrodinI. (2009). Chemical Properties and Thermal Behaviour of Kraft Lignins. KTH Royal Institute of Technology, Stockholm.

BuranovA.U., MazzaG. (2008). Lignin in straw and herbaceous crops. *Industrial Crops.***28**, p. 237-259.

DelmasG. H. (2011). La biolignine^{TM} : Structure et application à l'élaboration de résines époxy. *Thèse de Doctorat*. Université de Toulouse.

Didderen I., Destain J., Thonart P. (2009). Le bioéthanol de seconde génération: La production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique. *Les Presses agronomiques de Gemblou. p.18*

Gosselink R. et al. (2008). Valorization of Lignin Resulting from Biorefineries. *Agrotechnology & Food Sciences Group*, Wageningen UR.

Lora J. (2008). Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications. Dans: M.N. Belgacem, A. Gandini (Eds.), Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Elsevier, Amsterdam. p. 225–241.

Martone P. T. et al. (2009). Discovery of Lignin in Seaweed Reveals Convergent Evolution of Cell-Wall Architecture. *Current Biology*.**19**, p. 169-175.

MeierD. (2008). Catalytic Hydrocracking of Lignins to Useful Aromatic Feedstocks. DGMK Conference. Berlin.

Paulo Henrique Fernandes Pereira, Morsyleide de Freitas Rosa, Maria OdilaHilárioCioffi et Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini. (2015). Vegetal fibers in polymeric composites: a review. *Polímeros*. **25**, p. 9–22.

Reguant J., Rinaudo M. (1999). Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale.CNRS. CERMAV.

Chapitre VI

Polyesters biodégradables : PHA et PLA

Les polymères biodégradables peuvent être classés en deux grands groupes (Figure 1). Un premier groupe qui comprend les polymères extraits directement de la biomasse (agro-polymères …) et leurs dérivés. Un second groupe comprend principalement des polyesters biodégradables appelés également biopolyesters.

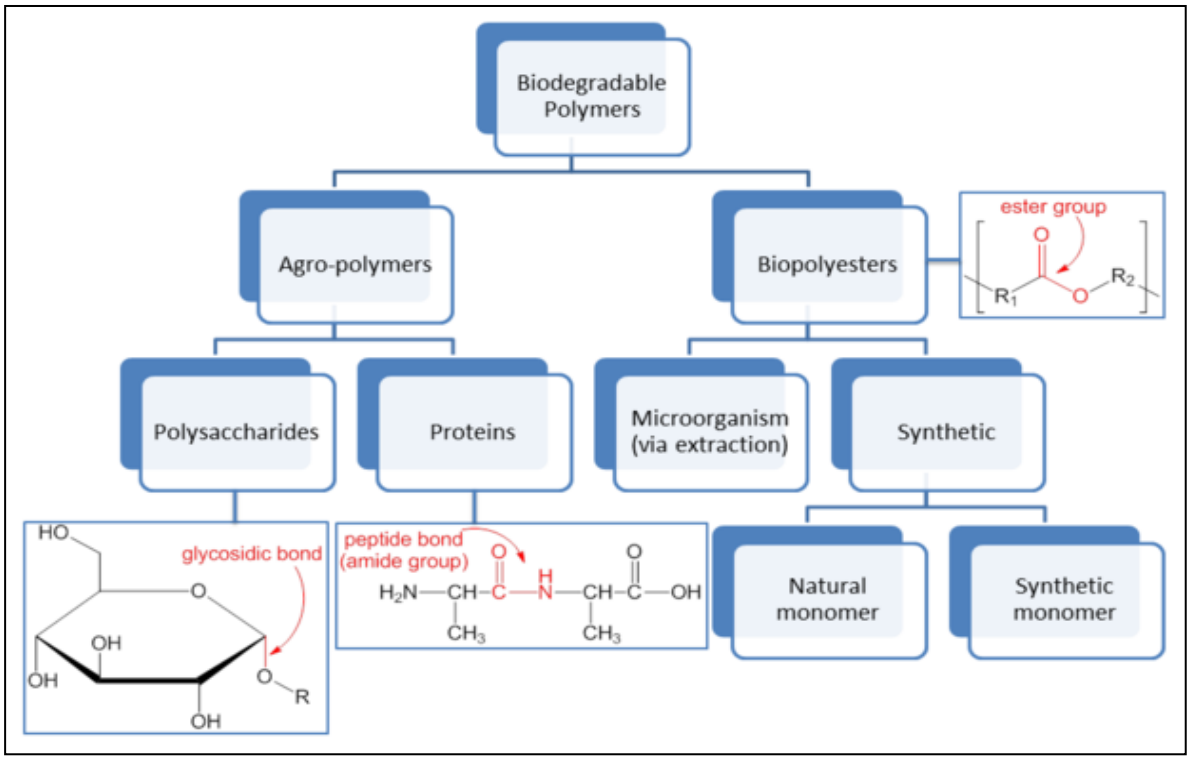


Figure VI.1 : Classification des biopolymères biodégradables (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Biodegradable_Polymers_Flow_Chart_3.png; consulté le 15 avril 2023)

On trouve 3 sous-groupes de polyesters biodégradables:

- les polymères bactériens obtenus principalement par fermentation tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA) avec par exemple le polyhydroxybutyrate (PHB) ou le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV),
- les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse tels que les polymères dérivés des acides lactiques (PLA) et
- les polymères dont les monomères sont issus de ressources fossiles. Il s'agit des polycaprolactones (PCL), polyesteramides (PEA) et différents copolyesters aromatiques ou aliphatiques.

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux biopolyesters biodégradables : Polyhydroxyalcanoates (PHA) et Acide polylactique (PLA).

VI.1. Polyhydroxyalcanoates (PHAs)

VI.1.1. Définition

Les polyhydroxyalcanoates ou PHAs sont des biopolyesters linéaires et biodégradables issus des micro-organismes par fermentation microbienne de sucres ou lipides. Ils sont produits par les bactéries en tant que stockage de carbone et d'énergie. Le terme polyhydroxyalcanoate regroupe plus de 150 monomères différents qui conduisent à des propriétés parfois très différentes. Ces polymères peuvent ainsi présenter des propriétés thermoplastiques ou d'élastomères avec des points de fusion allant de 40 à 180 °C (https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalcanoate; consulté le 15 Avril 2023).

VI.1.2. Origine des PHAs

Origine bactérienne :

Les polyhydroxyalcanoates sont le résultat du mécanisme de survie de certains microorganismes (Tableau VI.1) qui les synthétisent, les conservent et les accumulent comme source d'énergie et de carbone (Yu, 2009).

Tableau VI.1 : Bactéries et substrats utilisés pour la production de PHA (Chee J.Y. et al., 2010).

Strains	PHA type	Substrates	PHA content (wt %)
Alcaligenes latus DSM 1124	P(3HB)	Soya waste, malt waste	33, 71
Bacillus megaterium	P(3HB)	Beet molasses, date syrup	~50
Burkholderia sp. USM (JCM 15050)	P(3HB)	Palm oil derivatives, fatty acids, glycerol	22- 70
Comamonas testosteroni	MCL-PHA	Castor oil, coconut oil, mustard oil, cottonseed oil, groundnut oil, olive oil, sesame oil	79-88
Cupriavidus necator	P(3HB)	Bagasse hydrolysates	54
Cupriavidus necator H16	P(3HB-*co*-3HV)	Crude palm kernel oil, olive oil, sunflower oil, palm kernel oil, cooking oil, palm olein, crude palm oil, coconut oil + sodium propionate	65-90
Cupriavidus necator DSM 545	P(3HB)	Waste glycerol	50
Recombinant *Cupriavidus necator*	P(3HB-*co*-3HHx)	Palm kernel oil, palm olein, crude palm oil, palm acid oil	40-90
Recombinant *Escherichia coli*	P(3HB-*co*-3HHx-*co*-3HO)	Soybean oil	6
Pseudomonas aeruginosa IFO3924	mcl PHA	Palm oil	39
Pseudomonas aeruginosa NCIB 40045	mcl PHA	Waste frying oil	29
Pseudomonas guezennei biovar. *tikehau*	mcl PHA	Coprah oil	63
Thermus thermophilus HB8	P(3HV-*co*-3HHp-*co*-3HN-*co*-3HU)	Whey	36

La biosynthèse des PHAs, par fermentation bactérienne, est habituellement causée par des conditions de carences en macro-élements ou oligo-élements tels que le phosphore, l'azote, ou l'oxygène combinée à une offre excédentaire de source de

carbone. Dans ces conditions de cultures, les bactéries productrices accumulent l'excès de carbones sous forme de granules (Figure VI. 2). Le taux de PHA contenu dans ces inclusions intracellulaires peut atteindre jusqu'à 80% du poids sec du micro-organisme (https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalcanoate; consulté le 15 Avril 2023).

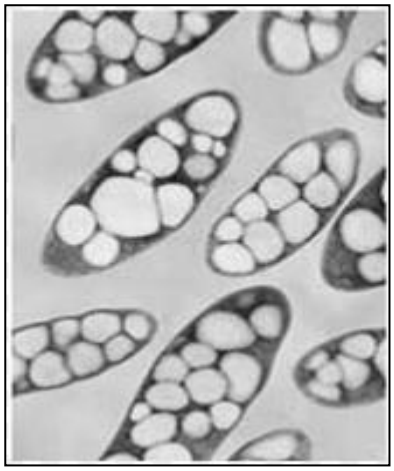


Figure VI.2 : Granules de PHAs dans les cellules bactériennes (https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalcanoate; consulté le 15 Avril 2023)

Les granules de PHAs (Figure VI.2) peuvent être isolées des cellules bactériennes par différentes méthodes (JacquelN.et al., 2008):

- Extraction à l'aide de solvants halogénés ou non
- Digestion du matériel cellulaire autre que le PHA à l'aide de tensioactifs, d'hypochlorite de sodium, d'enzymes
- Extraction mécanique à l'aide de broyeurs à billes ou d'homogénéiseurs à haute pression.

Synthèse de PHAs dans certaines plantes transgéniques

Une autre voie de synthèse des PHAs a été développée en utilisant la modification génétique. Une équipe de recherche de l'université de Tokyo a réussi à synthétiser du PHB dans une pomme de terre à la suite d'une manipulation génétique. Les chercheurs ont extrait les gènes d'une bactérie productrice de PHB et sont parvenus à faire produire du PHB par la pomme de terre(https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalcanoate; consulté le 15 Avril 2023).

Synthèse par ouverture de cycles

Les PHAs peuvent également être synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle (Figure VI.3). Cette technique permet notamment d'obtenir des PHAs sans résidus de matériel cellulaire bactérien. Cependant, il est relativement difficile d'obtenir des lactones stéréochimiquement pures et des masses molaires comparables aux polymères bactériens (https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalcanoate; consulté le 15 Avril 2023).

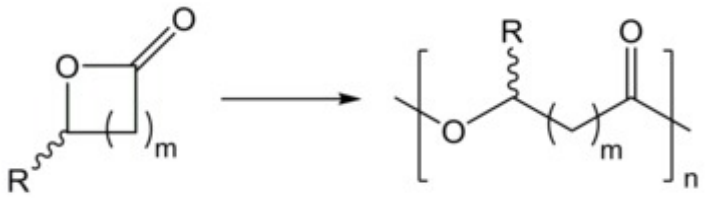


Figure VI.3 : Synthèse des PHAs par polymérisation par ouverture de cycle

VI.3. Structure des PHAs

La figure VI.4 montre la structure topologique des PHAs. Ce sont des polymères linéaires ou ramifiés tout dépend du radical R et présentant des liaisons

esters. Les plus communs sont (https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalcanoate; consulté le 15 Avril 2023):

- le poly(3-hydroxypropionate) connu aussi sous l'abréviation PHP.
- le poly(3-hydroxybutyrate) connu aussi sous l'abréviation PHB.
- le poly(3-hydroxyvalerate) connu aussi sous l'abréviation PHV .
- le poly(3-hydroxyhexanoate) connu aussi sous l'abréviation PHH

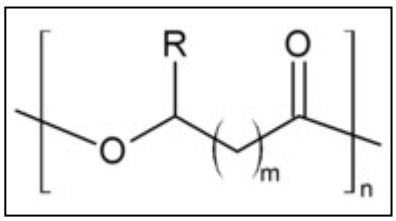


Figure VI.4 : Structure des PHAs

Selon la longueur de la chaîne latérale (R), on peut différencier trois types de PHAs (https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalcanoate; consulté le 15 Avril 2023 ; Avérous L., 2013):

- Si R comporte 1 à 2 atomes de carbones on parle de PHAs à chaîne latérale courte notés *scl*-PHA (*short chainlength*-PHA)
- Si R comporte 3 à 13 atomes de carbones on parle de PHAs à chaîne latérale moyenne notés *mcl*-PHA (*medium chainlength*-PHA)
- Si R comporte plus de 14 atomes de carbones on parle de PHAs à chaîne latérale longue notés *lcl*-PHA (*long chainlength*-PHA)

Le tableau VI.2 donne quelques valeurs de m et de R et les PHAs correspondants.

Tableau VI.2 : Valeurs de m et de R et les PHAs correspondants (https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalcanoate; consulté le 15 Avril 2023)

Valeur de m	Classe de PHA	Nature de R	Nom du PHA	Abréviation
m=0	-	R=H	Acide polyglycoliqueou poly(acide glycolique) ou polyglycolide	PGA
		$R=CH_3$	Acide polylactiqueou poly(acide lactique) ou polylactide	PLA
m=1	PHA-scl	R=H	Poly(3-hydroxypropionate) ou poly(β-hydroxypropionate)	P(3HP) ou P(βHP)
		$R=CH_3$	Poly(3-hydroxybutyrate) ou poly(β-hydroxybutyrate)	P(3HB) ou P(βHB)
		$R=C_2H_5$	Poly(3-hydroxyvalerate) ou Poly(β-hydroxyvalerate)	P(3HV) ou P(βHV)
	PHA-mcl	$R=C_3H_7$	Poly(3-hydroxyhexanoate) ou Poly(β-hydroxyhexanoate)	P(3HHx) ou P(βHHx)
		$R=C_5H_{11}$	Poly(3-hydroxyoctoate) ou Poly(β-hydroxyoctoate)	P(3HO) ou P(βHO)
	PHA-lcl	$R=C_{15}H_{31}$	Poly(3-hydroxyoctadecanoate) ou Poly(β-hydroxyoctadecanoate)	P(3HOD) ou P(βHOD)
m=2	PHA-scl	R=H	Poly(4-hydroxybutyrate) ou Poly(γ-hydroxybutyrate)	P(4HB) ou P(γHB)
m=3		R=H	Poly(5-hydroxyvalerate) ou Poly(δ-hydroxyvalerate) ou Polybutyrolactone	P(5HV) ou P(δHV) ou PBL
m=4		R=H	Poly(6-hydroxyhexanoate) ou Poly(ε-hydroxyhexanoate) ou Polycaprolactone	P(6HHx) ou P(εHHx) ou PCL

Bien qu'ils soient constitués de motifs hydroxyacides, les acides polylactique et polyglycolique ne sont généralement pas considérés comme des

polyhydroxyalcanoates.La figure VI.5 montre la structure chimique d'un polyester biodégradable, biosourcé et produit industriellement : poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate).

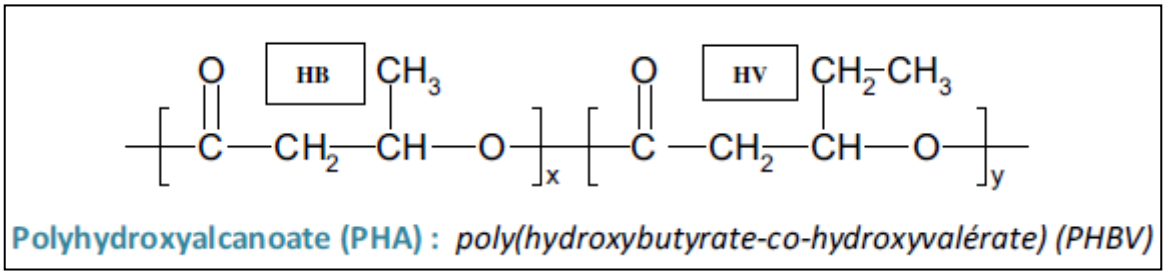


Figure VI.5 : Structures chimiques dupoly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (Avérous L., 2013).

VI.1.4. Propriétés des PHAs

Les PHAs sont des polymères thermoplastiques. Leurs propriétés diffèrent en fonction de leur composition chimique (homopolymère ou copolymère). Certaines des caractéristiques générales des PHAs sont résumées comme suit (Avérous L., 2013 ; https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalcanoate; consulté le 15 Avril 2023 ; Bugnicourt E. et al., 2014 ; Rutot D., Dubois P., 2004):

- Insolubles dans l'eau et relativement résistants à la dégradation hydrolytique en conditions neutres.
- Ils peuvent être dégradés par dégradation abiotique. Au cours de la biodégradation, les enzymes dégradent les produits résiduels jusqu'à la minéralisation totale.
- Bonne résistance aux UV mais pauvre résistance aux acides et aux bases.
- Soluble dans le chloroforme et autres hydrocarbures chlorés.
- Biocompatibles et de là convenable pour des applications médicales.

- Plus denses que l'eau, facilitant leur biodégradation anaérobie dans les sédiments.
- Non toxiques
- Moins collants que les polymères traditionnels à l'état fondu
- Propriétés barrières aux gaz similaires au polypropylène (Pierce, 2011)

VI.1.5. Domaines d'application des PHAs

En raison de ses meilleures propriétés barrière et résistance à la traction que d'autres biopolymères plus répandus tels que l'acide polylactique (PLA), le PHA est un polymère très prometteur pour une large gamme d'applications. Malgré sa fragilité, de grands progrès ont été réalisés récemment via la formulation du polyhydroxybutyrate (PHB) conduisant à des profils mécaniques fortement améliorés de même qu'une mise en œuvre acceptable par extrusion ou injection. Néanmoins, le prix de revient élevé du PHA commercial et la non disponibilité sur le marché limitentson utilisation. De ce fait, les PHAs n'occupent qu'une faible place dans le marché de l'emballage en ne représentant que 2.4 % des parts de marché (Pierce, 2011).

Les principales applications du PHA sont (Avérous L., 2013 ; https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalcanoate; consulté le 15 Avril 2023):

- Les films d'emballage (pour emballages alimentaires) : sacs, casiers, revêtements papier.
- Support biodégradable.
- Articles jetables.

- Applications médicales comme matériaux résorbables (fils de suture, implants, ou pour l'encapsulation de substances actives)

VI.2. Acide polylactique (PLA)

VI.2.1. Définition

Le poly(acide lactique) est un bioplastique obtenu par synthèse à partir de monomère renouvelable. Dénommé aussi polylactide ou acide polylactique (PLA), il appartient à la famille des polyesters aliphatiques linéaires. C'est un thermoplastique biodégradable produit à partir d'acide lactique (monomère de base) qui peut exister sous forme de deux isomères optiques L et D. Deux voies d'obtention de l'acide lactique sont possibles : par voie pétrochimique ou par voie de fermentation de différents polysaccharides naturels, principalement le glucose extrait de l'amidon de maïs (https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_polylactique, consulté le 13 mai 2017). Cependant la fermentation est plus respectueuse de l'environnement, d'où sa large utilisation pour la production du PLA. L'acide lactique dérivé de la fermentation existe presque exclusivement sous la forme L (99.5% de l'isomère L et 0.5% de l'isomère D).

VI.1.2. Origine et structure du PLA

Le poly(acide lactique) est considéré comme un biopolymère car il est obtenu au départ de l'acide lactique. Ce dernier, est un produit de la fermentation de saccharides contenus dans diverses ressources renouvelables telles que le maïs, la pomme de terre, le sucre de betterave, et la canne à sucre (Pillin I. et al., 2006). Il

existe deux grands types de fermentation bactérienne qui produisent naturellement de l'acide lactique : dans le vin et les produits laitiers. Dans le vin, il s'agit de la fermentation malolactique. En effet, l'acide malique, naturellement contenu dans le vin, est dégradé en acide lactique sous l'action des bactéries (bactérie lactique appelée l'*œnococcusoeni*) en rejetant de l'acide carbonique. Cependant, dans le lait et les produits laitiers, l'acide lactique provient de la dégradation du lactose par les bactéries lactiques (https://new.societechimiquedefrance.fr/produits/acide-lactique/ , consulté le 27 avril 2023).

Par voie de synthèse chimique, l'acide lactique peut être polymérisé par deux méthodes pour aboutir à la formation de l'acide polylactique (Figure VI.6).

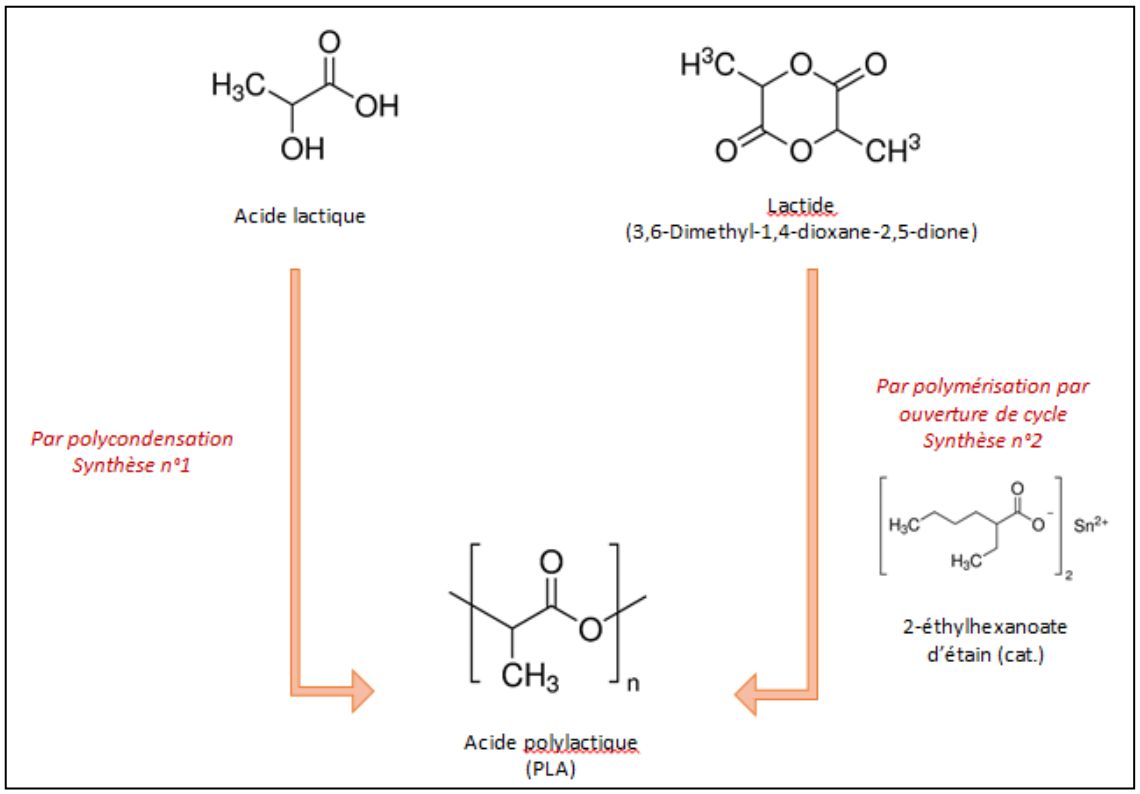


Figure VI.6 : Synthèse du PLA

(https://ramenetessciences.wordpress.com/2017/07/17/la-synthese-du-pla/consultée le 26 avril 2019)

- La polycondensation directe qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères).

- L'ouverture du cycle (**ROP**) du lactide, dimère cyclique d'acide lactique qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées.

« *Comme toute polymérisation par étapes, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse molaire est limitée à environ 20000. Par contre, la polymérisation par ouverture de cycle permet de synthétiser en des temps réactionnels nettement plus courts des polymères dont la masse molaire s'élève à 100000* » (Rutot D.et Dubois P., 2004).

VI.2.3. Propriétés du PLA

- Le PLA est un polyester aliphatique, de structure linéaire, biodégradable, biocompatible et thermoplastique.
- Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie. Cependant, comme tous les autres polyesters, le PLA est sensible à l'humidité et à la température (Wertz J.L., 2011). Afin de garder les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier en termes de propriétés mécaniques, il est recommandé comme pour le polyéthylène téréphtalate (PET) de sécher le polymère avant utilisation.
- En raison de la nature chirale de l'acide lactique (présence de deux isomères optiques L et D de l'acide lactique), trois formes stéréochimiques de PLA existent : poly (L-lactide) (PLLA), poly (D-lactide) (PDLA), et poly (DL-

lactide) (PDLLA.Par exemple, le PLLA résulte de la polymérisation du L-lactide. Il a une cristallinité d'environ 37 %, une température de transition vitreuse (Tg) entre 60 et 65 °C, une température de fusion entre 173 et 178 °C et un module d'élasticité compris entre 2,7 et 16 GPa (Ljungberg N., Wesslén B., 2002).

- *« Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes : une rigidité importante ; de très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance ; de bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ; un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer ; des propriétés de barrière aux gaz (O2, CO2) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion »* (Wertz J.L., 2011).
- Le PLA présente aussi une tension superficielle permettant une impression facile ; une bonne rétention au pli, propriété utilisée pour l'emballage de friandises.

VI.2.4. Domaines d'application du PLA

Le PLA a connu ses premières utilisations dans applications biomédicales à forte valeur ajoutée, comme les fils de sutures résorbables, les implants dégradables et les broches orthopédiques, à cause de sa biocompatibilité, sa biorésorbabilité (décomposition naturelle dans l'organisme humain) et son coût de revient élevé. Cependant, avec l'augmentation des prix des polymères dérivés du pétrole et la

réduction des coûts de production des grades industriels de PLA, il devient maintenant compétitif pour des applications de commodité [Anderson et al., 2008]. Il est actuellement disponible pour des marchés de grande diffusion comme l'emballage, les objets mono-usages, les fibres, etc.

Les applications typiques du PLA incluent donc: raviers et pots ; bouteilles ; gobelets jetables ; emballages alimentaires ; fenêtres transparentes d'emballage ; films divers d'emballage ; blisters et applications médicales.

Références bibliographiques

Anderson K.S., Schreck K.M., Hillmyer M.A. (2008). Toughening polylactide.*Polymer Reviews*.**48**, p. 85- 108.

AvérousL.(2013). Les polymères biodégradables et biosourcés. Des matériaux pour un futur durable. *L'actualité chimique.***375-376.**

Bugnicourt E., Cinelli P., Lazzeri A., Alvarez V. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis,characteristics, processing and potential applications in packaging. *eXPRESS Polymer Letters*.**8**, p. 791–808.

Jacquel N.*et al.*(2008). *Isolation and purification of bacterial poly(3-hydroxyalkanoates).Biochem. Eng. J.***39**, p. 15-27.

CheeJ.Y., YogaS.S., LauN.S., LingS.C., Abed R. M. M. andSudeshK.(2010). Bacterially Produced Polyhydroxyalkanoate (PHA): Converting Renewable Resources into Bioplastics. Current research, technology and education topics in applied microbiology and microbial biotechnology. A. Méndez-Vilas (Ed.).

Ljungberg N., Wesslén B. (2002). *J. Appl. Polym. Sci*. **86**, p. 1227.

Pierce L.M. (2011). PHA and bio-derived PE to drive bioplastic packaging market to 2020: study. *In* Packaging Digest. *Site de Packaging Digest*.

Pillin I., Montrelay N., Grohens Y. (2006). *Polymer*.**47**, p. 4676.

RutotD., DuboisP. (2004). Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?.*Chimie nouvelle*. **86**, p. 66-75.

WertzJ.L. (2011). L'amidon et le PLA : deux bio-polymères sur le marché. Note de synthèse.

Yu L. (2009). BiodegradablePolymersBlends and Composites fromRenewableRessouces. New Jersey, John Wiley& Sons, Inc. p. 487.

Chapitre VII

Chitine et Chitosane

La découverte de la chitine remonte à l'an1811. Le français Henri Braconnot, a isolé une substance insoluble dans les solutions aqueuses à partir d'un certain type de champignon. Une décennie plus tard (en 1823), la même substance a été détectée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine. Ce nom provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe. En 1859, C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin à haute température et a observé son comportement. La substance résultante du traitement alcalin a pu être dissoute dans les acides (Muzzarelli R.A.A. et al., 1986). Cependant, ce n'est qu'en 1894 que Hoppe-Seyler nomma cette substance « chitosane » (Jaouen, 1994). Entre 1930 et 1940, ces deux biopolymères, chitine et le chitosane, ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, notamment pour l'application dans le domaine médical et le domaine environnementale (pour la purification de l'eau). Depuis 1970, La production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation grâce à leur abondance dans la nature et leurs ressources renouvelables (Muzzarelli, 1977). Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable.

VII.1. Définition

La chitine est le deuxième biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose et l'amidon. La chitine n'a pas une structure chimique unique mais plusieurs, c'est un copolymère composé d'unités de N-acétyle-ß-D-glucosamine (de 50% a 100%) et d'unités D-glucosamine (de 0 a 50%). Elle est caractérisée par son degré d'acétylation(DA), défini comme la fraction molaire d'unités N-acétylées dans la chaîne polymère, qui est supérieur à 50 % (Desbrières J., 2002).

Le chitosane est un biopolymère linéaire et hydrophile obtenu industriellement par un traitement alcalin de la chitine qui provoque sa desacetylation partielle. Le terme chitosane est donné donc à tout copolymère, formé d'unités constitutives N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine, dont le degré d'acétylation est inférieur à 50 % (Desbrières J., 2002). Il se trouve beaucoup plus rarement que la chitine dans la nature. En effet, le chitosane est présent naturellement dans la membrane cellulaire de certains champignons. C'est une substance semi-cristalline qui cristallise dans le système orthorhombique.

VII.2. Origine de la chitine et du chitosane

La chitine est le polymère de structure des exosquelettes de tous les arthropodes (crustacées, insectes, arachnides) et des endosquelettes des céphalopodes (seiches (20%), calamars (40%),...). La chitine est présente par exemple dans les crevettes (22%), les homards (17%), les crabes (10%), les langoustines (32%), les calamars, les insectes (blattes, fourmis) ou encore les algues, les levures et les champignons (Galli E.et Lakhdar A., 2009).

La source majeure du chitosane vendu commercialement provient de la désacetylation de la chitine obtenue à partir de crustacées.

La production de la chitine et par conséquent de chitosane provient essentiellement des crevettes et des crabes qui représentent les deux sources naturelles les plus abondantes. De ce fait, ce sont donc des produits d'origine animale. Cependant, de nouvelles voies alternatives sont apparues. Il s'agit de la production de biopolymères à partir de cultures de moisissures (*Aspergillus niger*), en raison notamment des inquiétudes sanitaires liées a l'encéphalite spongiforme bovine (maladie de la vache folle) (Galli E. et LakhdarA., 2009). La chitine obtenue à partir d'une source fongique bien caractérisée et produite selon un procédé standardisé pourrait être utilisée dans le domaine biomédical.

La chitine est présente dans les co-produits sous forme de complexe chitine-protéines-minéraux (principalement du carbonate de calcium). Le procédé de production de la chitine et du chitosane est résumé par les étapes décrites dans l'organigramme de la figure VII.1.

La décalcification ou la déminéralisation se fait dans un milieu acide pour dissoudre les sels minéraux des carapaces. Elle se produit selon la réaction suivante:

$$CaCO_3 + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

La déprotéinisation se fait en milieu basique pour éliminer les protéines complexées à la chitine. La soude est la base la plus utilisée dans cette étape.

La désacétylation se fait en milieu alcalin concentré et à haute température selon réactionsuivante:

$$R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_3 + NaOH \rightarrow R\text{-}NH_2 + CH_3COONa$$

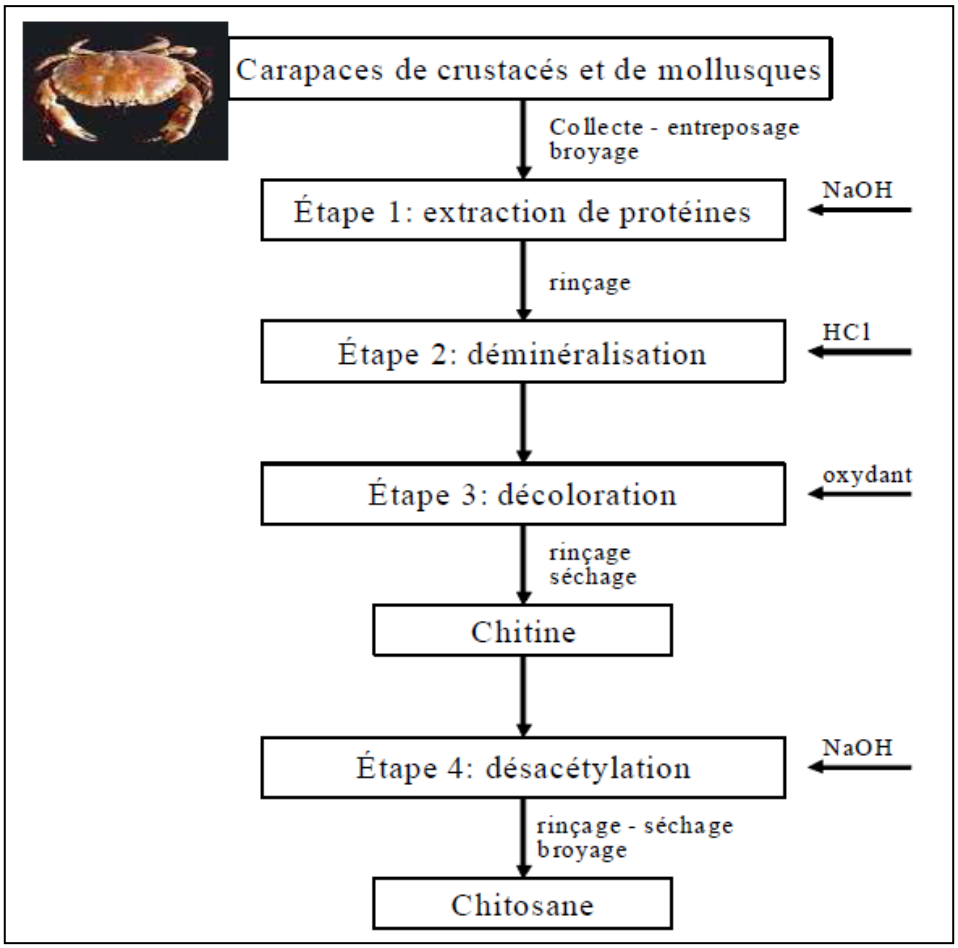


Figure VII.1 : Méthode de production de la chitine et du chitosane(Onsoyen et Skaugrud, 1990)

VII.3. Structure de la chitine et du chitosane

La chitine est un polysaccharide linéaire formé d'unités de N-acétyl-glucosamines liées entres elles par des liens glycosidiques de type β (1→4). Le chitosane est un enchaînement de monomères β-D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique β (1→4). En fait, le terme chitosane est donné à tout copolymère formé d'unités constitutives N-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine, dont le degré d'acétylation est inférieur à 50 %.

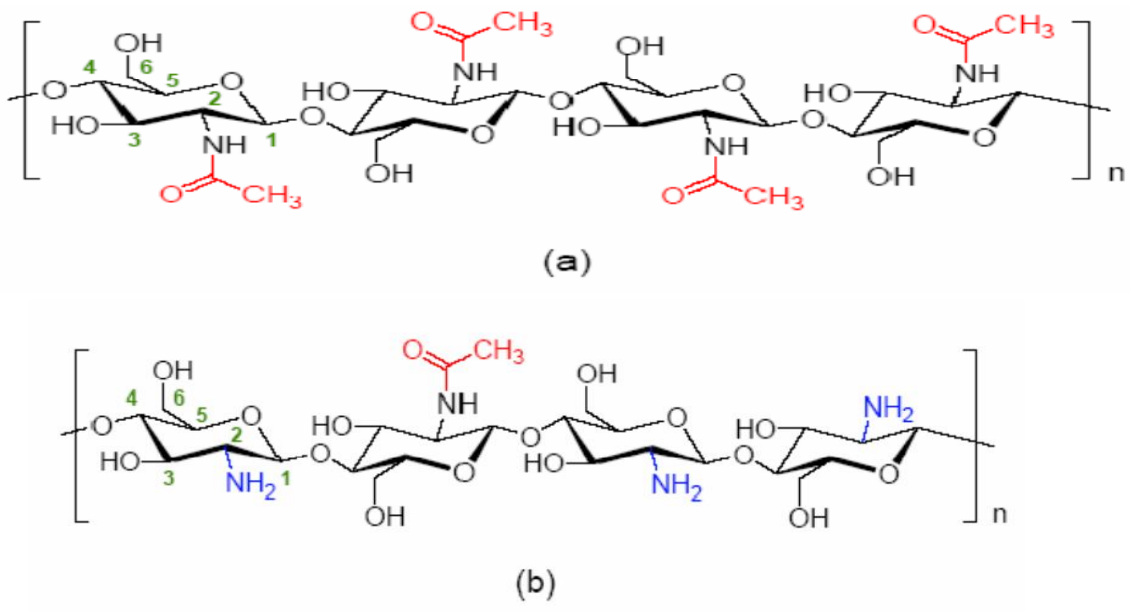


Figure VII.2 : Structure chimique de (a) chitine, (b) chitosane (Mokrani N., 2013)

Les groupements chimiques fonctionnels qui caractérisent les structures de la chitine et du chitosane sont principalement les groupements amine et les groupements acétamide, sans oublier la présence de nombreuses fonctions hydroxyles (primaire sur C6 et secondaire sur C3) qui confèrent un fort caractère hydrophile notamment au chitosane.

VII.4. Propriétés de la chitine et du chitosane

La chitine et le chitosane sont caractérisés principalement par leur masse molaire et leur degré d'acétylation (DA) qui ont une relation étroite avec la viscosité de leurs solutions. La détermination de la masse molaire nécessite la mise en solution du polymère. Dans ce qui suit, nous allons énumérer quelques propriétés de la chitine et nous allons détailler celles du chitosane.

VII.4.1. Propriétés de la chitine

« *La chitine, du point de vue chimique, est un composé pratiquement inerte, insoluble aussi bien dans l'eau que dans les acides dilués, les bases concentrées ou diluées et les solvants organiques les plus courants. Les acides concentrés la dégradent. Par chauffage, la chitine se décompose vers 250 ºC sans fondre. Elle est soluble dans les mélanges diméthylformamide (DMF)/chlorure de lithium (LiCl) ou diméthylacétamide (DMAc)/LiCl. La toxicité relative de ces solvants et la qualité des solutions obtenues expliquent d'une part que la mise en œuvre de la chitine et donc sa valorisation soient difficiles et d'autre part que sa caractérisation ne soit pas aisée* » (DesbrièresJ., 2002). La chitine est biodégradable et dépourvue de toxicité. Elle peut être hydrolysée facilement par le lysozyme et par les chitinases.

VII.4.2. Propriétés du chitosane

Solubilité et propriété polyélectrolyte : « *Le chitosane est insoluble dans l'eau, les solutions alcalines concentrées ou diluées et dans les solvants organiques les plus courants. Sa solubilisation peut être obtenue par protonation de ses groupements amine dans les acides dilués. En solution dans un acide dilué, le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge. S'il est considéré comme une polyamine, ses propriétés dépendent fortement du pH du milieu. Le pKa intrinsèque de la fonction amine dans ce polymère est compris entre de 6,3-6,7, ce qui signifie qu'en-dessous de ce pH, le chitosane est cationique et soluble. Le polymère peut alors s'associer sélectivement avec les espèces anioniques et être ainsi un excellent agent de floculation et former des complexes*

polyanion-polycation (menant à la préparation de membranes par exemple). Au-delà d'un pH de 6,5 environ, le chitosane précipite et la chaîne macromoléculaire ne comporte plus de groupements ionisés. Il possède alors de bonnes propriétés chélatantes dues, en particulier, au doublet électronique libre de l'atome d'azote. Enfin, la présence de la fonction amine le long de la chaîne macromoléculaire permet, au contraire de la cellulose par exemple, de réaliser des réactions chimiques spécifiques à cette fonction (telles que la N-alkylation et la N-carboxylation) » (Desbrières J., 2002).

La répartition plus ou moins régulière des unités N-acétylées le long de la chaîne macromoléculaire constitue un paramètre important qui peut affecter les propriétés du chitosane. En effet, la présence de blocs d'unités N-acétylées confère au chitosane un caractère plus hydrophobe suite à la présence des groupements méthyl et à l'encombrement stérique, et donc des propriétés autoassociatives (telles que des propriétés viscosifiantes et gélifiantes), et modifie sa solubilité. La présence d'interactions de type liaisons hydrogène et d'interactions hydrophobes (liées à la présence des groupements acétyle) conduit à ce que les solutions de chitosane, dans des conditions particulières de DA et de concentration de polymère, présentent un comportement de gel (Desbrières J., 2002).

Masse moléculaire : La masse moléculaire (MM) des chitosanes produits industriellement est de l'ordre de 100- 500 kDa. Elle peut être déterminée par la méthode viscosimétrique ou par la méthode de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à différentes techniques de détection comme la

réfractométrie, la microviscosimétrie et la diffusion statique de la lumière multi-angle (Nystrom et al., 1999).

Cristallinité : La cristallinité est un paramètre très important qui conditionne la solubilité et la dégradation des biopolymères en général. Elle a une influence sur l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles (Rinaudo, 2006). Les zones amorphes sont en fait plus accessibles au solvant que les zones cristallines. Le chitosane est généralement une substance semi-cristalline qui cristallise dans le système orthorombique (Kurita, 2006).La méthode la plus convenable et la plus utilisée pour déterminer la cristallinité est la méthode de diffraction de rayons X.

Viscosité : La viscosité est l'une des propriétés intéressantes du chitosane. Elle est étroitement liée à la solubilité du chitosane et par conséquent elle est liée à la conformation des chaînes macromoléculaires en solution. La viscosité ne dépend pas uniquement du degré de désacétylation (DD) et de la masse moléculaire (MM), mais elle dépend aussi du pH qui détermine la densité de charge sur la chaîne du polymère (Pa et Yu, 2001). Plus le pH est faible, plus les groupements amines sont protonés et plus le polymère est soluble et donc la viscosité est forte. La viscosité augmente également avec le DD car plus le polymère est désacétylé, plus le nombre de groupements amines libres est important ce qui augmente sa solubilité. La viscosité augmente également avec la concentration et elle est fonction de la MM des chaînes macromoléculaires. Comme pour les autres polysaccharides, la viscosité chute lorsque la température augmente (Aljawish A., 2013).

Autres propriétés physiques et chimiques : Le chitosane est un matériau versatile qui a l'aptitude de prendre des formes physiques variables. C'est un matériau très stable et a une conservation quasi-infinie en phase solide. En revanche, il est relativement fragile et dégradable en solution. Sa réactivité chimique est due à la présence des groupements amine libres qui permettent l'obtention de nouveaux dérivés du chitosane (exemple de réaction : N-alkylation ou N-carboxylation) doués de nouvelles propriétés physico-chimiques (Rinaudo, 2006). Il possède des propriétés de rétention d'eau, de chélation d'ions, de complexation et d'adsorption de molécules ou des polymères (Kurita, 2006). Le chitosane, étant un biopolymère cationique, est utilisé comme agent de floculation dans le domaine de traitement des eaux polluées grâce à son association sélective avec les espèces anioniques. De plus, il peut aussi former des complexes polyanion-polycation avec des polymères anioniques.

Propriétés biologiques : Le chitosane est biodégradable et biocompatible. Sa biocompatibilité est caractérisée principalement par trois propriétés : sa non toxicité, sa cytocompatibilité et son hémocompatibilité. Il ne présente aucun comportement antigènique, mais possède un caractère antithrombogènique et hémostatique. Il montre des propriétés cicatrisantes remarquables. Le chitosane a également des propriétés propriétés immunologiques, antitumorales, antibactériennes et antifongiques (Aljawish A., 2013).

VII.5. Domaines d'application

En bénéficiant de ses diverses propriétés physico-chimiques et biologiques, le chitosaneest utilisé dans des applications importantes dans domaines variés (agriculture, environnement, santé…). Dans ce qui suit, nous allons mettre l'accent sur l'utilisation du chitosane dans des secteurs économiquement porteurs tels que les industries pharmaceutiques, biomédicales, cosmétiques, agricoles et environnementales.

Dans le domaine environnemental, le pouvoir chélatant du chitosane lui permet d'éliminer les métaux lourds par adsorption, même en de très faibles quantités. De plus, ses excellentes propriétés floculantes des matières minérales et organiques et des microorganismes, en font un bon candidat pour le traitement des eaux usées (Crini, 2006 ; Gerente et al., 2007) .

Dans le domaine agricole, les matériaux encapsulés à base de chitosane se retrouvent également dans des produits agricoles (Ravi Kumar, 2000). Le chitosane sert ainsi d'enrobage de semences des céréales. Il renforce les racines et favorise l'épaississement de la tige. Il est aussi capable de déclencher, chez les plantes, des mécanismes de défense contre les infections et les agressions parasitaires à des doses très faibles (de l'ordre de quelques mg par m^3 d'eau) (Mokrani N., 2013).

Dans les domaines pharmaceutique, biomédicale et cosmétique, l'utilisation du chitosane relève de ses propriétés biologiques (biodégradabilité, bioactivité et biocompatibilité). Ses propriétés cicatrisantes sont utilisées pour fabriquer des fils de suture ou une peau artificielle. En outre, des lentilles de contact à base de chitine, sans propriétés optiques, sont utilisées pour la cicatrisation de cornées

endommagées. Les propriétés filmogènes et cationiques du chitosane sont exploitées dans de nombreuses crèmes ou lotions de soin pour les cheveux ou la peau (Mokrani N., 2013). Le tableau VI.1 résume les propriétés et les applications du chitosane.

Tableau VI.1 : Propriétés du chitosaneet ses applications (Suyatma, 2006).

Propriétés	**Domaine d'application**	**Applications**
Propriétés chimiques Polyamine linéaire, réactivité des groupements amine et hydroxyle **Propriétés polyélectrolytes (en milieu acide)** polymère cationique, forte densité de charges, excellent floculant, adhésion à des surfaces chargées négativement **Propriétés biologiques** Biocompatibilité : non toxique et biodégradable Bioactivité : accélère la cicatrisation des plaies, réduit le niveau du cholestérol, stimule le système immunitaire **Propriétés chélatantes** **Propriétés filmogènes** **Propriétés de rétention d'eau** **Propriétés antifongiques**	Agriculture	Enrobage des semences Fertilisant
	Alimentaire	Additifs alimentaires (liant, émulsifiant, stabilisant…) Clarification des boissons
	Biomédical et Pharmaceutique	Agent hémostatique, bactériostatique Anticoagulant Vaisseaux sanguins artificiels Gel dentaire, lentille cristalline Membrane de dialyse Capsules pour la libération des médicaments Réduction du taux de cholestérol Peaux artificielles, pansements Accélération de la cicatrisation des blessures Fils de sutures chirurgicaux biorésorbables
	Cosmétique	Emulsifiant, humidifiant, soins capillaires
	Environnement	Purification des eaux par floculation Formation de complexes avec les métaux
	Biotechnologie	Immobilisation des cellules et des enzymes

Références bibliographiques

AljawishA.(2013). Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères. *Thèse de doctorat*. Université de Lorraine.

Crini G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dyeremoval: A review. *BioresourceTechnology*. **97**, p. 1061-1085.

Desbrières J.(2002). Chitine et chitosane.L'actualité chimique.

Galli E., LakhdarA.(2009). Extraction et caractérisation de la chitine et du chitosane obtenus à partir de biomasses, dans Chitine et Chitosane, du Biopolymère à l'application. Presse universitaire de Franche –Comté. (http://presses-ufc.univ-fcomte.fr).

Gerente C., Lee V.K.C., Le Cloirec P., McKay G. (2007). Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **37**,p. 41-127.

Jaouen D. (1994). Chitine, Chitosane et Dérivés. PhD Thèse en pharmacie, Université d'Angers,Angers (France).

Kurita K. (2006). Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology*. **8**, p. 203-226.

Mokrani N. (2013). Préparation et étude du comportement de membranes biopolymeres alginate de sodium/chitosane. *Mémoire de Magister*. Université de Boumerdes.

Muzzarelli R.A.A., Jeuniaux C., Gooday G.W. (1986). Chitin in Nature and Technology. New York: Plenum Publishing Corporation.

Muzzarelli R.A.A. (1977). Chitin. Pergamom: Oxford

Nystrom B., Kjaniksen A.L., Iversen C. (1999). Characterization of association

phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science.* **79**, p. 81-103.

Onsoyen E., Skaugrud O. (1990). Metal recovery using chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* **49**, p. 395-404.

Pa J.H., Yu T.L. (2001). Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueoussolutions. *Macromolecular Chemistry and Physics.* **202**,p. 985-991.

Rinaudo M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford).* **31**, p. 603-632.