

La chimie de l'amidon

Philippe J. Sicard

Summary

Starch chemistry

Starch chemistry is a highly specialised activity which starts with a complex macromolecular chemistry to end in a more classical sucro-chemistry. Then, starting from cereal or tuber starches, it is possible to obtain about 600 different products, finding applications in 90 % of existing industries. The main characteristic of starch derivatives remains the biodegradability.

Mots-clés

Amidon, hydrocolloïde végétal, glucose, chimie verte, biodégradabilité.

Key-words

Starch, plant hydrocolloid, glucose, green chemistry, biodegradability.

La production amidonnière mondiale atteint 48 millions de tonnes par an, avec un taux de croissance qui, selon les aires géographiques, va de 2 à 7 % (la quantité d'amidon, très importante en Amérique du Nord, utilisée pour la production d'éthanol carburant n'est pas intégrée dans ce tonnage).

Ce tonnage englobe près de 600 produits différents, qui vont des amidons natifs à des produits de plus en plus dépolymérisés et transformés, grâce à la mise en œuvre de techniques physiques, chimiques, enzymatiques ou microbiologiques.

Particularité méconnue de cette activité : ces produits ont des applications dans près de 90 % des industries recensées. Plus de la moitié de cette production (en tonnage) est consacrée à des applications alimentaires, le reste se répartissant entre chimie et industries diverses, bio-industries, pharmacie et cosmétologie. Cette situation n'a été atteinte que grâce à une surproduction de matières premières agricoles qui est apparue d'abord en Amérique du Nord pour atteindre l'Europe dans la 2^e moitié du XX^e siècle.

Les principales sources industrielles d'amidon sont, par ordre d'importance décroissante, le maïs, le blé, la pomme de terre, le manioc et la patate douce. Chacune conduit à un produit ayant des caractéristiques macromoléculaires particulières (*tableau I*), qui peuvent être exploitées comme telles ou donner lieu aux transformations déjà évoquées.

Tableau I - Variation de la composition de l'amidon natif en fonction de son origine.

Plante	Amylose (%)	Amylopectine (%)	Point de gélification (°C)
Maïs standard	28	72	72-73
Maïs waxy	1	99	72-73
Amylomaïs	52-80	48-20	indéterminé
Blé	26	74	68-70
Pomme de terre	23	77	64-66
Manioc	17	83	64-66

Tableau II - Les principaux dérivés amyliques.

	Modification physique	Modification chimique	Modification enzymatique	Bioconversion
Amidons chimiquement modifiés	X	X		
Prégels	X			
Dextrines	X	X		
Maltodextrines		X	X	
Cyclodextrines			X	
Sirops de glucose		X	X	
Dextrose			X	
Polyols		X	X	
Gluconates		X		X
Erythorbate		X		X
Dibenzylidènesorbitol		X		

Comme toute industrie, l'amidonnerie utilise pour décrire ses activités des termes dont le sens peut ne pas être évident, même pour des chimistes. Les termes les plus couramment utilisés pour décrire les techniques de transformation, les produits qui en résultent et certaines de leurs propriétés sont donc rassemblés dans un glossaire.

Membre le plus important de la famille des hydrocolloïdes végétaux, avec la cellulose qui s'en différencie par la nature des liaisons entre unités glucose, l'amidon possède naturellement un ensemble de propriétés, liées à son origine variétale, qui résultent en premier lieu en une différence des pourcentages d'amylose et d'amylopectine dont le déterminisme génétique reste inexplicable (*tableau I*).

La déclinaison de ces propriétés est présentée dans le *tableau II*, en partant de l'amidon natif, solide ou liquéfié, pour aller vers des produits qui s'en éloignent de plus en plus.

Une chimie à l'état granulaire

Aussi surprenant que cela puisse paraître, la structure fine des granules d'amidon n'est pas encore totalement élucidée, de même que le mécanisme de leur biosynthèse.

On sait cependant que des extrémités non réductrices ne sont présentes qu'à la périphérie et qu'en outre, la micro-cristallinité de certaines zones entraîne une inertie chimique qui disparaît à la gélification.

Cependant, grâce à la porosité des zones amorphes qui permet la pénétration des réactifs de faible masse moléculaire (pores de 0,6 à 0,8 nm de diamètre), il est possible de pratiquer un certain nombre de modifications chimiques, sans devoir recourir à une gélification préalable.

La réactivité chimique de l'amidon est due à la présence de trois types de fonctions portées par les motifs glucose :

- une fonction alcool primaire présente sur le C-6 ;
- deux fonctions alcool secondaire présentes sur les C-3 et C-4 ;
- une fonction pseudo-aldéhyde présente en C-1, aux extrémités réductrices.

Ce sont ces trois fonctions qui vont guider le choix des réactifs.

Les réactions pourront être mises en œuvre dans des conditions très variables. Lorsque l'amidon est transformé à sec, il est possible d'opérer dans des cuiseurs sous pression réduite (modèle Blattmann), dans des mélangeurs de type Lodige ou même dans des cuiseurs-extrudeurs.

L'amidon granulaire peut également être remis en suspension dans une phase organique (éthanol). Cependant, le plus simple est de transformer le lait d'amidon obtenu en sortie d'amidonnerie, qui consiste en une suspension de granules dans l'eau, à 22° Be de MS.

Plus l'on s'éloigne de l'amidon natif et plus les transformations se font en milieu aqueux. Les exceptions sont représentées par les réactions de condensation donnant naissance au dibenzylidènesorbitol (agent de clarification des polyoléfines) ou à l'érythorbate (antioxydant).

Lorsqu'on modifie des dérivés amylicés, les propriétés les plus généralement recherchées sont les suivantes :

- adhésivité à des matériaux de structures variables ;
- hydrophobicité (amidon comme agent de poudrage du latex) ;
- solubilité à froid permettant la mise en œuvre directe sur le lieu d'utilisation, sans qu'il soit nécessaire d'y disposer d'un cuiseur ;
- stabilité accrue des colles d'amidon au cisaillement ;
- affinité accrue pour d'autres hydrocolloïdes ou des fibres naturelles ou artificielles ;
- résistance à la rétrogradation ;
- filmogénéité (permettant l'encollage ou l'ensimage) ;
- thermostabilité en milieu complexe ou agressif (boues de forage) ;
- activité complexante à l'égard de cations métalliques di- ou trivalents. (Elle est obtenue par introduction de groupements COOH) ;
- pouvoir floculant ;
- pouvoir liant ;
- pouvoir adhésif, éventuellement accompagné d'une résistance à l'humidité (colles pour carton ondulé) ;
- rétention d'eau (articles d'hygiène) ;
- pouvoir dispersant ;
- agent plastifiant ;
- agent osmotique.

Cette énumération fait clairement apparaître combien cette chimie aléatoire particulière, qui peut se limiter à l'introduction d'un pourcentage très faible de substituants sur les unités glucose, est sous la dépendance de tests d'application simples, mais fiables, destinés à reproduire au laboratoire les

comportements liés à la mise en œuvre dans des systèmes industriels complexes (machine à papier, par exemple). C'est ici, semble-t-il, que se situe l'essentiel du savoir-faire amidonnier. Cette science des applications va de pair avec une excellente connaissance de la formulation, car il est exceptionnel que les dérivés amylicés soient utilisés seuls

Réactifs chimiques utilisés pour modifier les produits amylicés

- anionisation : acide monochloracétique, acide maléique, acrylonitrile (avec hydrolyse alcaline), pyrophosphate, oxydants divers (peroxydes, peracides, hypochlorite, oxygène en présence de catalyseurs métalliques), enzymes ;
- cationisation : le réactif de choix est obtenu par action de l'épichlorhydrine sur la triméthylamine ; la cationisation de l'amidon est réalisée en présence d'un catalyseur alcalin (soude ou chaux) ;
- estérification : la plus communément pratiquée fait appel à l'anhydride acétique. Cependant, il est également possible de procéder par transestérification en faisant réagir des malto-oligosaccharides sur des glycérides ;
- éthérification : oxydes d'éthylène ou de propylène ;
- hydrolyse : acides minéraux, enzymes ;
- hydrophobisation : anhydride octénylsuccinique ;
- réduction : hydrogène en présence de catalyseurs métalliques ;
- réticulation : acide adipique, oxychlorure de phosphore, triméthaphosphate.

Ces différentes transformations peuvent être utilisées isolément ou en association. Cependant, il faut savoir que le coût imposé par une combinaison de modifications peut s'avérer prohibitif pour des commodités.

Pour terminer par une illustration des passerelles qu'il a été possible d'établir entre cette chimie très particulière et la chimie organique traditionnelle, nous souhaiterions présenter deux cas particulièrement représentatifs : celui du sorbitol et celui des cyclodextrines, même si à ce jour, ils n'ont pas conduit au même développement industriel.

Le sorbitol

Le D-sorbitol est obtenu par hydrogénation catalytique du dextrose, sous pression (50 à 100 bars), le plus souvent en présence de nickel Raney, dans des appareillages continus ou discontinus.

En fait, l'industrialisation de cette production (qui atteint maintenant 2 millions de tonnes par an) n'est devenue possible qu'à partir des années soixante, lorsqu'il a été possible de produire de l' α -D-glucose pur en grandes quantités, grâce à la mise au point d'un procédé de double conversion enzymatique de l'amidon, ce qui a permis de l'utiliser comme matière première dans nombre de réactions (figure 1).

Le sorbitol est le représentant le plus abondant de la famille des polyols obtenus à partir d'amidon et qui compte également le xylitol, le mannitol, le maltitol et les sirops de glucose hydrogénés (SGH).

Par le nombre de ses groupements -OH, le sorbitol présente une réactivité et une affinité pour l'eau voisines de celles du glucose dont il se distingue cependant par une stabilité très supérieure.

Des années de recherche appliquée ont conduit à une grande diversité d'emplois :

- agent de dispersion de charges minérales ;

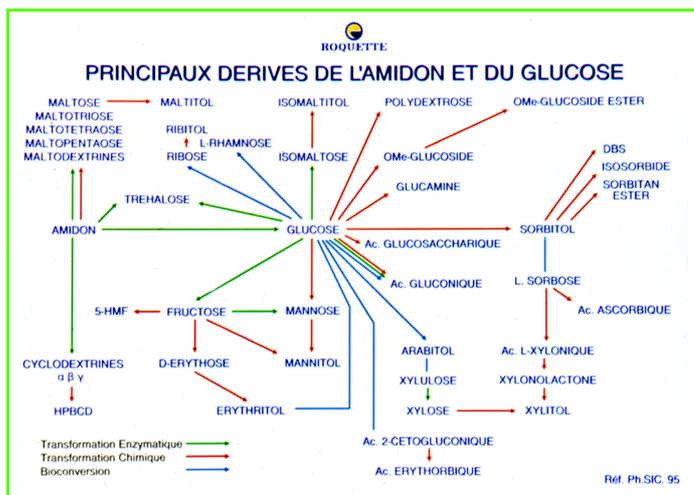
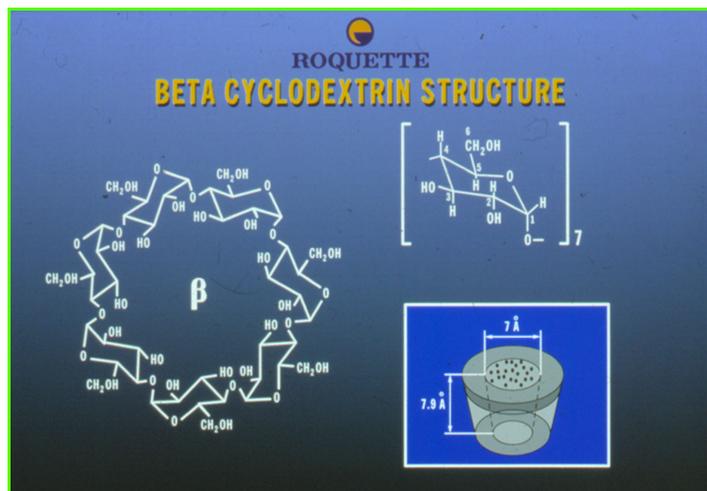


Figure 1 : Principaux dérivés de l'amidon et du glucose.

Figure 2 : Structure de la β -cyclodextrine.

Glossaire

- **Amidon natif** : amidon granulaire microcristallin, tel qu'il est extrait des amyloplastes. Caractérisé par l'existence d'une image dite en « croix de Malte » lorsqu'on l'observe en lumière polarisée. La structure du granule résulte de l'existence de très nombreuses liaisons hydrogène, inter- ou intracaténares. En fonction de leur origine variétale, les granules présentent des formes et des dimensions variables (de 1 à 200 μ). Il faut ajouter qu'à l'état natif, les granules présentent une porosité permettant la diffusion de réactifs de faible masse moléculaire. A température ordinaire, l'amidon renferme 15 % d'eau.
- **Amylopectine** : composante ramifiée de l'amidon où les unités d' α -D-glucose sont liées par des liaisons α -D-(1 \rightarrow 4) avec des branchements en α -D-(1 \rightarrow 6). Sa masse moléculaire peut excéder 100 millions de Daltons. La proportion de liaisons 1-6 est de 5 à 6 % (figure 3).
- **Amylose** : composante linéaire de l'amidon qui ne renferme que des liaisons α -D-(1 \rightarrow 4). L'amylose, comme l'amylopectine présente une polarité qui va des C-4 non réducteurs vers le C-1 pseudo-aldéhyde et réducteur. L'amylopectine peut compter de nombreuses extrémités C-4, mais ne compte qu'un seul C-1, ce qui explique pourquoi l'amidon natif n'est pratiquement pas réducteur. La masse moléculaire de l'amylose atteint un million de Daltons (figure 3).
C'est l'amylose qui est responsable de la coloration bleue que prend l'empois d'amidon en présence d'iode. Sa configuration hélicoïdale (6 glucoses par tour), donnant lieu à la formation de clathrates dont la coloration est fonction du DP de l'amylose.
- **Cyclodextrines** : molécules constituées de fragments cycliques d'amylose, comportant de 6 à 8 unités glucose enchaînées les unes aux autres par des liaisons α -D-(1 \rightarrow 4).
- **Dextrines** : dérivés solubles d'amidon obtenus par cuisson à sec en présence de faibles quantités d'acide minéral qui catalyse simultanément une hydrolyse limitée et des réactions de

transglucosylation qui conduisent à des produits solubles à froid et stables.

- **Dextrine limite** : squelette résiduel de l'amylopectine après digestion par la beta-amylase.
- **Dextrose** : α -D-glucose cristallisé sous forme anhydre ou sous forme monohydrate.
- **DE ou dextrose equivalent** : paramètre caractérisant le degré d'hydrolyse d'un amidon, par mesure de son pouvoir réducteur, en prenant le dextrose comme référence (DE = 100).
- **Empesage** : opération qui consiste à faire passer l'amidon de l'état granulaire solide à l'état de colle (ou de gel, ou d'empois), en le chauffant en présence d'eau, au-dessus de son point d'éclatement (ou de gélification) (tableau I).
- **Fécule** : nom que l'on donne en France à un amidon provenant de tubercules ou de racines. La féculé de pomme de terre est caractérisée par un taux de phosphorylation qui lui confère un caractère anionique et une viscosité supérieure à celle des amidons de céréales. Son humidité d'équilibre est de 20 %.
- **Glucose** (sirop de) : amidon hydrolysé ayant un DE supérieur à 20.
- **Liquéfaction** : opération qui consiste à hydrolyser l'amidon natif, par voie acide ou enzymatique, afin de faire baisser suffisamment sa viscosité pour qu'à 30-35 % de MS, ses solutions deviennent pompables ; ce qui est généralement obtenu pour des DE > 6.
- **Maltodextrines** : amidon hydrolysé jusqu'à un DE maximum de 20 et que l'on est obligé de stabiliser par atomisation.
- **Rétrogradation** : phénomène d'auto-association par liaisons H se produisant à froid dans les gels d'amidon. Il en résulte la formation de structures fibreuses insolubles et un phénomène de synérèse.
- **Saccharification** : hydrolyse enzymatique de l'amidon liquéfié en vue de produire des sirops à teneur élevée en glucose ou maltose.

- cryo-protectant (protéines) ;
- humectant (papier, tabac) ;
- plastifiant (pâte dentifrice) ;
- complexant de métaux (aluminium) ;
- édulcorant de substitution (non-cariogène, non-insulinogène) ;
- excipient pharmaceutique (pour formes solides, liquides ou pâteuses) ;
- principe actif (agent cholagogue).

En outre, le sorbitol est un intermédiaire de synthèse chimique apprécié. Il intervient dans la synthèse de l'acide L-ascorbique (synthèse de Reichstein). Par déshydratation, on le transforme en sorbitan (-1 H₂O) ou en isosorbide (-2 H₂O), qui interviennent dans la synthèse des tensioactifs de type Tween ou Span. L'isosorbide, sous forme de dintrate est un vasodilatateur. Enfin, le sorbitol peut être utilisé dans la production de polymères (mousses polyuréthane, résines alkydes).

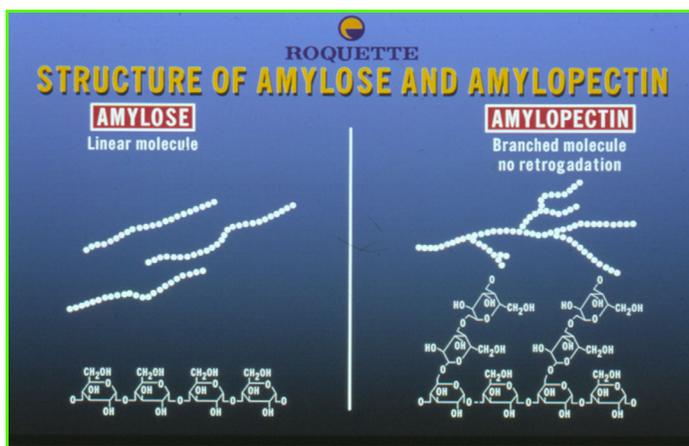


Figure 3 : Amylose et amylopectine.

Les cyclodextrines

Le cas des cyclodextrines est encore plus curieux. Découvertes accidentellement en 1892 par le chimiste Georges Villiers qui se méprit totalement sur leur nature au point de les baptiser « cellulose », elles furent, pendant près d'un siècle, l'objet de recherches très variées qui culminèrent avec l'utilisation qu'en fit Jean-Marie Lehn lorsqu'il développa le concept de chimie supramoléculaire. Des publications innombrables, près de 4 000 brevets et, en regard, un marché mondial qui n'atteint pas 6 000 t/an, toutes qualités confondues.

Les cyclodextrines présentent pourtant un ensemble unique de propriétés :

- Complexants moléculaires, elles peuvent accueillir dans leur cavité centrale des molécules hydrophobes (figure 2) et leur conférer une solubilité apparente dans l'eau ; ce qui, pour des principes actifs, se traduit par une biodisponibilité améliorée. Cette forme de complexation réversible peut également entraîner la stabilisation de molécules labiles.
- Elles présentent un comportement amphiphile, sont douées de chiralité et, dans certaines réactions, peuvent introduire une régiosélectivité.
- Enfin, elles sont biodégradables.

La plus accessible du fait de son coût d'obtention est la β -CD qui présente cependant la particularité d'être assez peu soluble à froid dans l'eau (20 g/L). Ce comportement reflète une tendance à l'auto-aggrégation par formation de liaisons H intermoléculaires que l'on peut combattre par une élévation à 70-80 °C de la température de l'eau, mais ceci entraîne une déstabilisation des complexes, ou en leur faisant subir diverses modifications chimiques (méthylation, hydroxyéthylation, hydroxypropylation) qui, lorsque le DS

atteint une valeur de 2 OH substitués par motif glucose, permet d'obtenir des solubilités à 20 °C de 500 g/L, sans que les propriétés complexantes ne s'en trouvent affectées.

Dès lors, comment peut-on expliquer le succès mitigé rencontré par cette famille de molécules ?

Il est possible d'invoquer un mauvais positionnement marketing pour un produit comme la β -CD qui en dix ans est passée de 457 à 4,57 /kg (3 000 à 30 F/kg) et a donc évolué très rapidement d'une situation de spécialité à celle de commodité. En outre, il faut rappeler la compétition effrénée qui s'est rapidement installée dès les années 90 entre les amidonniers, producteurs naturels (les CD sont obtenues par action de l'enzyme CGTase sur un amidon liquéfié, à faible DE) et l'industrie chimique, utilisatrice potentielle, avec pour conséquence un effondrement des prix dans un marché qui n'était pas formé.

Cette situation est très représentative de la difficulté rencontrée pour faire collaborer la pétrochimie et cette agrochimie, ce dont un grand groupe chimique italien a fait l'amère expérience il y a une vingtaine d'années.

Certains invoqueront une incompatibilité insurmontable entre la chimie en milieu aqueux et la chimie en milieu solvant. Nous nous contenterons d'y voir une divergence culturelle momentanée.

Pour en savoir plus

- La revue *Starch* (ex. « die Stärke »).
- Lire les traités publiés par l'américain G. Whistler (Université de Purdue, Lafayette, Indiana).
- Contacter l'auteur ou les industriels spécialisés à travers leur syndicat professionnel (USIPA, 4 place d'Estienne d'Orves, 75009 Paris).
- Consulter des experts reconnus que sont Paul Colonna et Alain Buleon de l'INRA (rue de la Géraudière, BP 1627, 44316 Nantes Cedex 03).



Philippe J. Sicard

est directeur général de la société BioExplora*.

* BioExplora, 21 rue de Fécamp, 75012 Paris.
Tél. : 03 20 06 05 82. Fax : 03 20 51 12 04.
E-mail : pjsicard@bioexplora.com
www.bioexplora.com