

Les protéines végétales

Stéphane Guilbert

Summary

Plant proteins

Advantages, types, formation and properties of plant protein based materials are presented with emphasis for plastic materials, fibers, adhesives and surfactants. Their functional properties are depending on the material-forming technology (solvent or thermoforming), the process variables (additives, temperature, shear rate...) and the usage conditions of the material (relative humidity, temperature). Some unic properties such as mass transport (*i.e.* gas selectivity, solute release) properties, rheological properties or biodegradability and their ability to be easily modified and controlled opens a new field of industrial applications for proteins in the field of natural, biodegradable or active « biomaterials ».

Mots-clés

Key-words

Protéines végétales, agropolymère, biomatériaux.

Plant proteins, biopolymer, biomaterial.

Les protéines, en raison de leur complexité et de la diversité de leurs fractions, peuvent être utilisées pour réaliser des matériaux plastiques, des fibres, des tensioactifs ou des adhésifs possédant des propriétés fonctionnelles originales [1]. Les matériaux élaborés à partir de protéines sont biodégradables et même parfois « comestibles » lorsque les composants mis en œuvre ont un « grade » alimentaire. Par ailleurs, les matériaux à base de protéines sont *a priori* biocompatibles sauf caractère spécifique lié à la protéine (*e.g.* caractère allergène de nombreuses protéines et notamment des gliadines du gluten de blé), à son traitement ou à la présence d'impuretés ou d'additifs.

Structure

Pour comprendre les utilisations et les propriétés des protéines en tant que matériaux, tensioactifs ou adhésifs, il est important de comparer leurs caractéristiques structurales à celles des polymères organiques, issus de la chimie de synthèse, qui sont classiquement utilisés. Au contraire des composés qualifiés de « synthétiques », qui sont souvent constitués de la répétition d'un ou de deux monomères, les protéines sont des « hétéropolymères » composés de plus de vingt acides aminés différents, caractérisés par une séquence et une structure spécifiques qui leur confèrent une large potentialité pour la formation de diverses liaisons qui diffèrent par la position, la nature et/ou l'énergie. La structure des 20 acides aminés naturels, donnée *figure 1*, montre la grande variabilité chimique des groupements latéraux. Cette structure hétérogène offre de nombreux sites réactionnels pour des réticulations ou des greffages chimiques, permettant de modifier les propriétés de mise en œuvre ainsi que les propriétés finales des matériaux obtenus. La séquence d'acides aminés assemblés entre eux par des liaisons peptidiques est appelée structure primaire. La structure secondaire correspond à l'arrangement spatial adopté par la chaîne peptidique. On distingue essentiellement la structure en hélice α , et la structure β , qui est une structure en zigzag plus étirée que l'hélice α (*figure 2*). Ces chaînes étirées se lient entre elles pour former des structures appelées feuillets

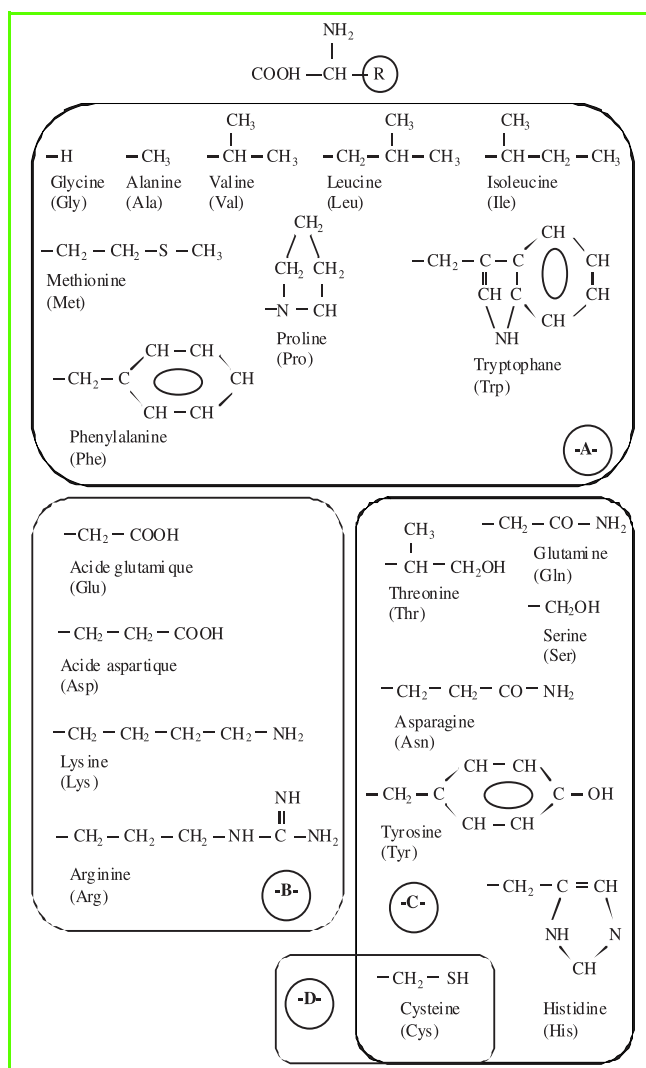


Figure 1 - Structure des acides aminés et de leur différentes chaînes latérales. Acides aminés non polaires (-A-), acides aminés polaires ionisables (-B-), acides aminés polaires non ionisables (-C-), acides aminés impliqués dans les ponts disulfures (-D-).

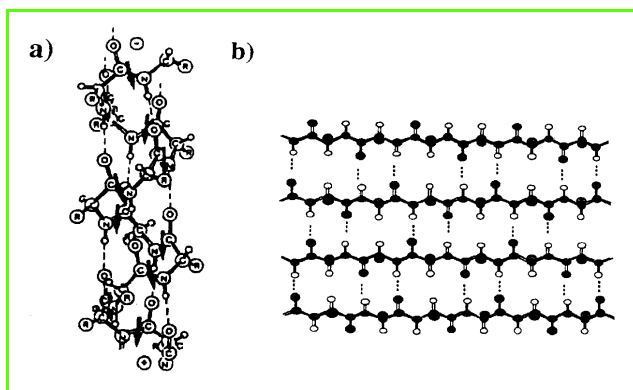


Figure 2 - Hélice α et feuillet β des protéines : a) structure de l'hélice α (3,6 résidus pour un tour d'hélice), stabilisée par des liaisons hydrogène ; b) structure du feuillet β , formé de chaînes anti-parallèles stabilisées par des liaisons hydrogène.

plissés. Du fait de la structure de leur groupement latéral, certains acides aminés perturbent ces arrangements ordonnés, ce qui conduit pour certaines protéines à une structure qualifiée de pelote statistique. La structure tertiaire correspond à l'organisation tridimensionnelle de la chaîne polypeptidique contenant des zones de structure secondaire définies et non définies. En milieu solvant polaire, les acides aminés hydrophiles se répartissent en surface de la molécule, tandis que les acides aminés apolaires tendent à se placer vers l'intérieur de la structure pour développer des interactions hydrophobes. La structure dite quaternaire résulte d'associations généralement non covalentes de sous-unités protéiques qui peuvent être identiques ou non. Plusieurs types d'interactions contribuent à la stabilisation des structures secondaires, tertiaires et quaternaires. Parmi les interactions de faible énergie, la participation des interactions de van der Waals (en particulier des forces de London) à la structuration des arrangements protéiques est faible par rapport au cas des polymères synthétiques. Les protéines sont en effet plus particulièrement stabilisées par des interactions hydrogène, hydrophobes ou ioniques.

Les acides aminés sont généralement classés par groupes potentiellement interactifs, au travers de : (1) liaisons hydrogène = acides aminés polaires non ionisables ; (2) interactions ioniques = acides aminés polaires ionisables ; (3) interactions apolaires = acides aminés apolaires (figure 1). En milieu oxydant, des ponts covalents peuvent se former, principalement entre résidus cystéine. Ces liaisons appelées « ponts disulfures » conduisent à une structuration des protéines en agrégats de très fortes masses molaires. Selon la densité de ponts disulfures, les produits obtenus ont un comportement qui se rapproche de celui des élastomères (type « caoutchouc ») ou de celui de matériaux « thermodurs » (matériaux très résistants et peu déformables, fibres tels que la « soie » ou le « cheveu »). Dans les polymères organiques, il arrive que les macromolécules forment des arrangements réguliers que l'on peut qualifier de « réseau cristallin ». Ces arrangements influencent considérablement les propriétés des matériaux et en particulier leur résistance mécanique. Dans le cas des protéines, les structures secondaires de type hélice α ou feuillet β

sont fortement stabilisées par des liaisons hydrogène et peuvent s'apparenter à des zones cristallines (figure 2). Ainsi par exemple, certaines études ont montré que les feuillets β des protéines de céréales déterminent leur utilisation comme adhésif, enrobage ou fibre textile. Il a été montré par rayons X que l'étirage de fibres de protéines favorise la formation de structures de type « cristallin » qui augmentent leur ténacité.

La structure du réseau protéique est aussi fortement influencée par la masse molaire des protéines qui le constituent. Celle-ci détermine la présence d'enchevêtrements moléculaires conduisant à la formation de nœuds physiques. Comme pour les macromolécules synthétiques, on considère qu'au-delà d'une masse molaire critique, généralement de l'ordre de 10^4 g/mol, les enchevêtrements sont possibles et que les propriétés du matériau sont stables.

Le tableau I donne des exemples de matières premières protéiques couramment utilisées dans des domaines non alimentaires avec leur composition et la masse molaire moyenne (en masse) des principales sous-unités constitutives.

Tableau I - Principales protéines végétales utilisées pour des utilisations non alimentaires.

Protéines	Rapport entre acides aminés ^(a)			Principales sous-unités			
	A	B	C	Nom	M _R	MM	S ^(b)
Zéine de maïs	36	10	47	α -zéine	80	21-25	IV
Gluten de blé	39	14	40	Gliadine	40	30-80	IV
				Glutenine	46	200-2000	III
Protéines de soja	31	25	36	β -Conglycinine	35	185	II
				Glycine	40	363	II
Protéines d'arachide	30	27	32	Arachine	75	330	II
Protéines de coton	41	23	32	Albumine	30	10-25	I
				Globuline	60	113-180	II

MM = masse molaire ($\times 10^3$ g/mol) et M_R = rapport massique de la sous-unité (%) dans la matière première protéique.

^(a)Rapport entre les acides aminés (mol/100 mol) : -A- polaires non ionisables, -B- polaires ionisables et -C- non polaires.

^(b)S = solubilité des protéines selon Osborne [1924] : I- dans l'eau, II- en solutions salines diluées, III- en milieu acide ou basique, et IV- en solution éthanolique (80 %).

Les produits à base de protéines

Les protéines végétales et animales étant partiellement substituables les unes par les autres, nous mentionnerons aussi pour l'exemple des applications concernant des protéines animales. Au début du XX^e siècle, les protéines végétales mais aussi les protéines d'origine animale étaient considérées comme des matières premières intéressantes pour la fabrication de plastiques pouvant concurrencer la cellulose. Le procédé de réticulation au formaldéhyde de la caséine de lait (galalithe) est inventé dès 1897 pour fabriquer des objets moulés et notamment des boutons.

Les premiers brevets concernant l'utilisation de la zéine dans le domaine des matériaux (enrobages, résines, fibres textiles) datent des années 1920. A la même époque, des mélanges de protéines de soja ou de sang d'abattoir et de formaldéhyde ont été largement utilisés pour produire des pièces automobiles, en particulier des couronnes de distribution. Il faut aussi, bien entendu, mentionner la

Tableau II - Principales utilisations non alimentaires des protéines (végétales et animales).

Utilisations**Films, enductions et enrobages :**

Imperméabilisation de sacs papier et de cartons d'emballage (actuel/renouveau d'intérêt)
 Glaçage du papier pour couvertures de magazines et pochettes de disques (abandonné)
 Enrobage de comprimés pharmaceutiques (actuel)
 Enrobage d'aliments (protection contre le rancissement et l'absorption d'eau) (actuel)
 Supports photographiques (actuel)

Résines, liants et adhésifs :

Liant des pigments d'encres d'imprimerie (actuel/renouveau d'intérêt)
 Adhésif pour le collage des papiers peints, des étiquettes de bouteilles, des bois de placage... (actuel/renouveau d'intérêt)
 Adhésif pour liège et bois aggloméré (actuel/renouveau d'intérêt)
 Adhésif pour matériaux composites fibreux (actuel/renouveau d'intérêt)

Fibres textiles :

« Vicara » (fibre à base de zéine de maïs) (abandonné)
 Fibres à base de caséine (actuel/renouveau d'intérêt)

Objets plastiques moulés :

Boutons, poignées de portes, boucles de ceintures, couronnes de distribution des moteurs automobiles (abandonné)
 Articles de bijouterie (colliers, boucles d'oreilles) (abandonné)
 « Marque » pour certains fromages type tomes de gruyère AOC (actuel)
 Objets moulés divers, corps de stylo, jouets, portes clefs... (actuel)
 Additifs pour les caoutchoucs (pneumatiques) (actuel)

Tensioactifs :

Protéines lipophylisées (ex. : gluten, collagène ou caséine) pour bases cosmétiques

la fabrication de matériaux ou de fibres à base de protéines : une « voie solvant » à partir d'une solution ou d'une dispersion protéique et une « voie sèche » mettant à profit les propriétés « thermoplastiques » des protéines dans des conditions de faible hydratation.

La première voie passe le plus souvent par l'étalement en couche mince de la solution protéique, c'est pourquoi cette voie est souvent qualifiée de « casting » ou « coulée continue ». Dans le cas de la fabrication de fibres, la solution est généralement extrudée par des filières très fines vers un bain de coagulation au sein duquel les fils liquides précipitent sous forme de fibres. Il est intéressant de connaître la nature des diverses interactions à rompre pour établir les conditions de solubilisation, ou au contraire de précipitation des protéines (*tableau I*). Par exemple, la présence de ponts disulfures intermoléculaires dans la kératine nécessite l'incorporation d'agents réducteurs dissociants pour former des solutions homogènes. De la même manière, la faible solubilité dans l'eau du gluten de blé est attribuée à la faible teneur en acides aminés polaires ionisés, aux nombreuses interactions hydrophobes entre les acides aminés apolaires et à la présence de ponts

fabrication à partir de gélatine de films alimentaires, de capsules pharmaceutiques ou de films photographiques. Toutes ces applications (qui sont récapitulées dans le *tableau II*) ont été fortement concurrencées à partir des années 60 par les produits « synthétiques », et les usages non alimentaires des protéines végétales ont été pratiquement abandonnés pendant 30 ans.

Depuis les années 80, le regain d'intérêt pour des matières premières renouvelables et biodégradables, la possibilité de valoriser certaines plantes de grande culture pour des usages non alimentaires ainsi que des propriétés spécifiques originales des protéines sont à l'origine d'une importante relance des travaux de recherche ou de recherche/développement sur les usages non alimentaires des protéines. Ces travaux ont permis de démontrer que de nombreuses matières premières protéiques d'origine végétale (farines de coton, isolats de soja, gluten de blé et gluten de maïs, etc.) peuvent être mises en œuvre afin de réaliser des produits qui, d'une manière générale, présentent des propriétés fonctionnelles que l'on peut qualifier de très « intéressantes ».

Technologies de fabrication et de mise en œuvre

La formation de réseau à partir de protéines nécessite la mise en œuvre des étapes suivantes : i) la rupture des liaisons intermoléculaires de faible énergie stabilisant les systèmes à l'état natif, ii) le réarrangement des protéines et iii) la formation d'un réseau tridimensionnel stabilisé par de nouvelles interactions ou liaisons, après « élimination » de l'agent responsable de la rupture des liaisons intermoléculaires. Deux voies technologiques ont été envisagées pour

disulfures (*tableau I*).

Le caractère thermoplastique des protéines a été mis à profit pour la fabrication de matériaux par des procédés thermiques ou thermomécaniques dans des conditions de faible hydratation, comme cela est aussi pratiqué pour les matériaux ou les fibres à base de polyéthylène ou d'autres polymères de synthèse. Comme pour tous les polymères dits « thermoplastiques », la transition vitreuse se caractérise par une brusque variation des propriétés physiques des protéines (propriétés thermiques, mécaniques, diélectriques, etc.). La réponse moléculaire associée au passage de l'état vitreux à l'état « caoutchoutique » correspond à une augmentation générale du volume libre et de la mobilité des macromolécules. En raison de leur caractère hydrophile (plus ou moins marqué selon les protéines), la température de transition vitreuse des protéines est fortement influencée par la présence d'eau (abaissement de la Tg de 160-200 °C à l'état sec à 60-100 °C environ pour 10 % d'eau). En pratique, dès qu'ils contiennent 15 % d'eau environ (ce qui est le cas généralement lorsqu'ils sont en équilibre avec une humidité relative de 85 % à la température ambiante), la Tg des matériaux protéiques est voisine de la température ambiante, ce qui se traduit par une forte altération des propriétés mécaniques et barrières du matériau. Cet effet est encore plus marqué en présence de plastifiants.

La connaissance du diagramme de phase en fonction de la teneur en eau et en plastifiant est indispensable pour maîtriser les conditions de mise en forme et prévoir l'évolution des propriétés des matériaux finaux en fonction de la température et de l'humidité relative.

D'une manière générale, la formation de matériaux à base de protéines nécessite l'incorporation d'**agents plastifiants**. Un plastifiant est une petite molécule (eau, glycérol, acide

Tableau III - Principaux traitements physiques, enzymatiques ou chimiques applicables aux protéines.

TRAITEMENTS APPLIQUÉS À LA PROTÉINE	INCIDENCE PRINCIPALE
Traitements physiques	
- Fractionnement (ultra-filtration, centrifugation) - Mécaniques (haute pression, cisaillement), irradiation (UV, micro-ondes), ou chaleur	- Variation de la composition - Dénaturation, modification de l'aptitude à la texturation, réticulation, désulfuration, désamidation
Traitements chimiques	
- Interactions avec d'autres composants - Protéines - Glucides - Sels - Pigments - Plastifiants - Réactions chimiques - Greffages - Acides - Agents réducteurs - Agents réticulants - Solvants	- Agrégation - Réaction de Maillard - Changement de conformation - Changement de couleur - Diminution des interactions secondaires, amélioration de l'élongation - Hydrophobisation, modification de la polarité - Hydrolyse - Formation de dérivés S-sulfonés - Pontages covalents - Effets variables selon leur nature
TRAITEMENTS ENZYMATIQUES	Modifications spécifiques de la structure primaire ; pontages covalents ; gels chimiques

gras...) dont l'addition entraîne une modification de la structure tridimensionnelle du polymère, une diminution des forces intermoléculaires attractives et une augmentation de l'espace intermoléculaire et de la mobilité des chaînes. Les plastifiants modifient les propriétés fonctionnelles avec généralement une diminution de la résistance, de la rigidité et des propriétés barrières, et une augmentation de la flexibilité et de l'élongation maximale des matériaux.

Des **modifications physiques ou chimiques** destinées soit à améliorer la résistance à l'eau et à limiter l'influence de l'humidité relative sur les propriétés des matériaux protéiques (films, matériaux, résines, adhésifs...), soit à modifier leur fonctionnalité (par exemple renforcer l'effet tensioactif), sont souvent proposées.

La lipophyisation par voie chimique ou par voie enzymatique est très utilisée pour façonner des tensioactifs (par exemple pour les produits cosmétiques).

Des agents de pontage sont aussi classiquement utilisés dans le but d'améliorer la résistance à l'eau, la cohésion, la rigidité, la résistance mécanique et les propriétés barrières des matériaux. Les agents pontants « covalents » les plus utilisés sont le glutaraldéhyde, le glycéraldéhyde, le formaldéhyde, les acides tannique et lactique. Des traitements de pontage enzymatique à l'aide de transglutaminases ou peroxydases peuvent aussi être utilisés, mais le coût du traitement devient limitant. Les protéines réticulées sous l'effet de traitements thermiques, d'agents réticulants ou de rayonnements (UV, gamma, etc.), forment des réseaux insolubles et infusibles, caractérisés par des comportements thermomécaniques de type « élastomère » ou « thermodurcis » selon la densité de réticulation covalente. Ces principaux traitements sont résumés dans le *tableau III*.

Conclusion

Les protéines végétales sont généralement peu coûteuses (par exemple 0,5 à 1 /kg respectivement pour des glutens de maïs et de blé qui ont des teneurs en protéines de 70-80 %), largement disponibles et relativement faciles à manipuler.

Les procédés par solvant sont généralement adaptés pour la fabrication de tensioactifs pour la cosmétique, l'extrusion de fibres, la fabrication d'engobes destinés à des applications sur des semences, des comprimés pharmaceutiques ou des aliments, pour la réalisation de masques ou de vernis pour la cosmétique, ou encore pour la production de gélules pour la pharmacie. La mise en forme thermique de matériaux à base de protéines par les techniques traditionnellement utilisées pour les polymères synthétiques thermoplastiques (extrusion, injection, moulage, etc.) est plus économique. Les applications sont plutôt destinées à la fabrication de fibres, de résines, de films souples (e.g. films pour l'agriculture, films d'emballage, enductions

pour les papiers cartons) ou d'objets (e.g. matériaux biodégradables), renforcés avec des fibres ou non (bioplastiques composites pour la construction, l'automobile...).

De manière générale, les propriétés des protéines peuvent être modulées sur une large gamme en jouant sur le choix et la combinaison des matières premières, l'utilisation judicieuse des techniques de fractionnement et des additifs modificateurs de la rhéologie, mais aussi en intervenant sur les variables des procédés de mise en forme.

Références

- [1] Guilbert S., Cuq B., Protein as raw material for biodegradable products, *Handbook of Biodegradable Polymers*, Bastioli C. (ed.), Rapra Tech, Londres, **2002**, (sous presse).
- [2] Osborne T.B., *The Vegetable Proteins*, Longmans, Green and Co, Londres, **1924**.



Stéphane Guilbert

est professeur à l'École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier*.

* École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier/INRA, Unité technologie des céréales et des agro-polymères, 2 place Viala, 34060 Montpellier Cedex 1.

Tél. : 04 99 61 24 77. Fax : 04 62 52 20 94.

E-mail : guilbert@ensam.inra.fr

<http://www.ensam.inra.fr/utca>