

# L'amidon et les matériaux, où en est-on ?

## Structure et transformation

L'amidon est le polysaccharide de réserve majeur des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles telles que les céréales (30 à 80 % de la matière sèche), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). Une fois extrait, il se présente sous la forme d'une poudre blanche dont les volumes de production annuelle de près de 10 millions de tonnes en Europe, en font une matière première abondante et bon marché (moins de 0,5 € le kg).

L'amidon, de formule générale  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , est le polymère de glucose. Il présente deux structures macromoléculaires : l'amylose, essentiellement linéaire et formé de liaisons  $\alpha$ -(1-4), et l'amylopectine, très ramifiée, composée d'environ 95 % de liaisons  $\alpha$ -(1-4) et de 5 % de liaisons  $\alpha$ -(1-6) aux points de branchements (figure 1). Leur concentration varie entre 0 % d'amylose (amidon de maïs cireux ou waxy) et 70-80 % (amidon de pois ridé et maïs riche en amylose). Les amidons les plus courants tels que le blé, la pomme de terre ou le maïs normal contiennent 20 à 30 % d'amylose. La masse moléculaire de l'amylose est comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  g·mol<sup>-1</sup> et celle de l'amylopectine entre  $10^7$  et  $10^8$  g·mol<sup>-1</sup> selon l'origine botanique [1]. La maîtrise génétique du rapport amylose/amylopectine est une voie de diversification des productions végétales, en particulier pour le blé, le maïs, le pois, le riz, qui pourrait conduire à des productions végétales à finalités préférentiellement non alimentaires.

À l'état natif, l'amidon est sous forme de grains semi-cristallins, dont la taille (1 à 100  $\mu$ m) et la morphologie (sphérique, lenticulaire, polyédrique...) sont sous contrôle génétique et, en conséquence, fonction de leur origine botanique. Les zones semi-cristallines sont séparées les unes des autres par des régions complètement désordonnées appelées zones amorphes.

La plupart des applications de l'amidon sont fondées sur la disparition des fractions cristallines des grains. Insoluble à froid, l'amidon en présence d'eau peut être simplement transformé par chauffage. En excès d'eau, l'amidon gonfle irréversiblement à partir de 60 °C, la cristallinité des grains disparaît, l'amylose puis l'amylopectine se solubilisent progressivement. C'est la gélatinisation qui conduit à une brusque augmentation de la viscosité de la solution. Un refroidissement conduit à une gélification. Ces propriétés sont très exploitées dans l'industrie alimentaire pour texturer les produits.

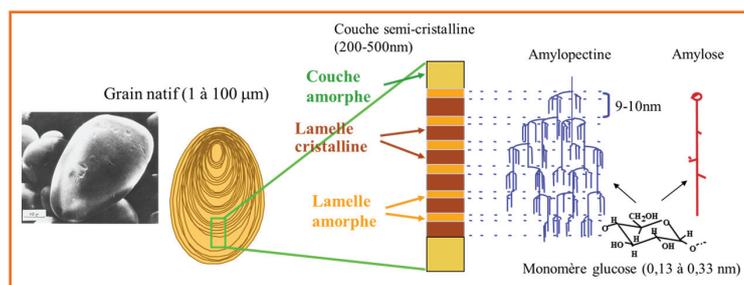


Figure 1 - Principaux niveaux de structure de l'amidon.

À des niveaux relativement peu hydratés, les transitions de phases caractérisant l'amidon sont assez similaires à ce qui est rencontré pour les polymères synthétiques, à la différence près qu'une certaine quantité d'eau reste nécessaire (20 à 30 %) pour éviter la dégradation thermique. L'amidon granulaire peut ainsi être « fondu » à des températures comprises entre 100 à 150 °C environ, suivant la teneur en eau. Cette transformation est couramment réalisée par extrusion, procédé qui combine l'apport d'énergies mécanique et thermique. L'état amorphe de la matière auquel conduit cette opération est caractérisé par une température de transition vitreuse,  $T_g$ , qui varie considérablement de plus de 200 °C à 20 °C lorsque la teneur en eau augmente de 5 à 20 %. Le contrôle de la  $T_g$  de l'amidon est donc un verrou pour maîtriser les propriétés du matériau. La principale solution pour la stabiliser est l'ajout d'une molécule plastifiante dont la concentration, supérieure à la teneur en eau, permet de conserver l'état caoutchoutique quelles que soient les variations d'humidité ambiante. Le plastifiant le plus courant est le glycérol ; il améliore la résistance à la déformation de cet amidon dit « thermoplastique » qui peut être mis en forme par les mêmes technologies que celles des matières plastiques classiques, telles que l'extrusion, l'injection, le thermomoulage..., ce qui arrange bien les industriels du secteur.

## Des matériaux pour aujourd'hui

Malheureusement, l'amidon thermoplastique utilisé tel quel souffre de défauts rédhibitoires pour des applications visant des matériaux de structure. Des propriétés mécaniques faibles, une mauvaise tenue à l'eau, un vieillissement important et une densité élevée (~ 1,4) sont ses caractéristiques les plus pénalisantes. Pour « diluer » ses défauts, l'amidon granulaire ou fondu est mélangé à un autre polymère dans des proportions voisines de 50 % [2]. Ce peut être un polymère pétrolier courant, type polyéthylène, ou biodégradable comme le polycaprolactone, ou bien issu d'agrosources et biodégradable tel que le polybutylène succinate ou le polyacide lactique, lui-même obtenu à partir d'amidon. Un grand nombre de formulations ont ainsi vu le jour ces deux dernières décennies dans lesquelles l'amidon agit comme une charge biodégradable et permet de diminuer le coût de la matière. Les applications commerciales à grands volumes de types sacs biodégradables ou autres objets à courte durée de vie sont à présent largement diffusées.

La modification chimique de l'amidon dans l'objectif de réduire son hydrophilie est également une voie explorée depuis longtemps. Elle est généralement effectuée par greffage ou substitution des groupes hydroxyles (OH) par des groupements ou des chaînes hydrophobes. Par exemple, l'acétate d'amidon, le pendant de l'acétate de cellulose, obtenu par estérification à l'anhydride acétique est étudié depuis les années 1940. Dans le domaine alimentaire, la modification est très courante et bien qu'elle doive rester très superficielle, l'impact est majeur sur les propriétés rhéologiques des formulations. En revanche, pour modifier les propriétés des matériaux, il faut viser

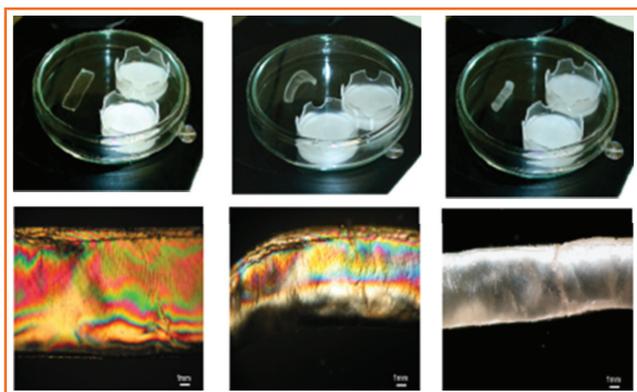


Figure 2 - Mémoire de forme de l'amidon extrudé. Recourbance de forme d'un barreau vers un cylindre, en atmosphère humide et relaxation des contraintes résiduelles en lumière polarisée.

des taux de conversion élevés, atteignables pour l'instant par voie solvant organique dont les coûts et l'empreinte environnementale sont trop élevés pour une production à grande échelle.

## Des matériaux pour demain

Par rapport aux solutions qui ont été mises en place pour contrer les défauts de l'amidon, il y a d'autres approches qui consistent, à l'inverse, à exploiter ses propriétés intrinsèques. C'est ainsi que depuis quelques années, nous développons des matériaux à mémoire de forme en amidon, sensibles à l'humidité. L'effet mémoire de forme est la possibilité pour le matériau de passer d'une forme macroscopique à une autre forme qui lui a été « programmée », en réponse à un stimulus, généralement une variation de température. Sur l'amidon, l'effet déclencheur est le passage de la transition vitreuse qui peut être franchi par chauffage mais aussi par une prise d'eau lorsqu'il est placé en humidité élevée ou immergé (figure 2). Sous leur forme temporaire, les macromolécules d'amidon sont figées dans une structure orientée, tout en restant dans un état amorphe vitreux [3]. Cette structure induit des contraintes mécaniques résiduelles et leur relaxation à  $T_g$  vers une structure isotrope stable est le moteur de la mémoire de forme. Cette propriété ouvre un champ d'applications nouvelles pour l'amidon comme des traceurs de température ou d'humidité biodégradables pour des emballages « intelligents », des produits céréaliers alimentaires ludiques et économes en emballage. Ces matériaux sont également prometteurs pour le domaine biomédical, pour

le développement de chirurgies peu invasives par l'insertion de dispositifs qui se déploient dans les conditions corporelles.

Les chirurgiens sont en effet très demandeurs de dispositifs implantables et biodégradables pour de courtes durées de vie, de l'ordre de quelques jours à quelques semaines. Comme avec toutes les molécules naturelles, l'amidon est bien accepté psychologiquement par les patients, notamment pour remplir une fonction temporaire. À l'aide des procédés énumérés précédemment, des dispositifs peuvent être facilement mis en forme. Des essais d'implantations de plaques d'amidon sur des rats ont montré une excellente biocompatibilité, notamment lorsqu'il provient de pomme de terre, le plus pur des amidons. Lorsqu'il est mélangé avec 20 % de glycérol, sa résistance en milieu simulant les conditions corporelles peut aller jusqu'à deux mois, grâce à sa capacité à cristalliser [4]. Ainsi, des dispositifs en forme de tube ou même des stents à mémoire de forme ont été développés pour le traitement post-opératoire faisant suite à l'extraction de calculs dans les glandes salivaires (figure 3).

Depuis quelques années, la fabrication d'aérogels à partir d'amidon est étudiée. Les aérogels sont des mousses solides de très faible densité ( $< 0,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), fortement poreuses et qui développent une très grande surface spécifique ( $> 300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Ils sont obtenus à partir de gel d'amidon dans lequel l'eau est échangée par de l'éthanol, qui est ensuite retiré par un procédé d'extraction au  $\text{CO}_2$  supercritique. Une version du procédé a été mise au point pour obtenir ces aérogels sous forme de microbilles [5]. L'encapsulation de substances (arômes, principes actifs, pesticides...), les matériaux pour la croissance de tissus vivants, les produits superabsorbants ou encore l'isolation thermique sont des exemples d'applications.

En conclusion, l'amidon est bon marché, abondant, facilement transformé ; il est aussi comestible, thermoplastique, biodégradable, biocompatible... Il reste donc une matière première d'avenir, dans un contexte de durabilité.

- [1] Tester R.F., Karkalas J., Qi X., Starch: composition, fine structure and architecture, *J. Cereal Sci.*, **2004**, 39(2), p. 151.
- [2] Halary J.L. (coord.), Matériaux polymères et développement durable, *L'Act. Chim.*, **2010**, 338-339, p. 41.
- [3] Véchambre C., Buleon A., Chaunier L., Gauthier C., Lourdin D., Understanding the mechanisms involved in shape memory starch: macromolecular orientation, stress recovery and molecular mobility, *Macromolecules*, **2011**, 44, p. 9384.
- [4] Velasquez D., Pavon David G., Chaunier L., Meddahi-Pellé A., Lourdin D., Effect of crystallinity, plasticizer content and botanical origin of starch-based materials on mechanical properties and in vivo tissue integration, *Carbohydr. Polym.*, **2015**, 124, p. 180.
- [5] Kenar J.A., Eller F.J., Felker F.C., Jackson M.A., Fanta G., Starch aerogel beads obtained from inclusion complexes prepared from high amylose starch and sodium palmitate, *Green Chem.*, **2014**, 16, p. 1921.

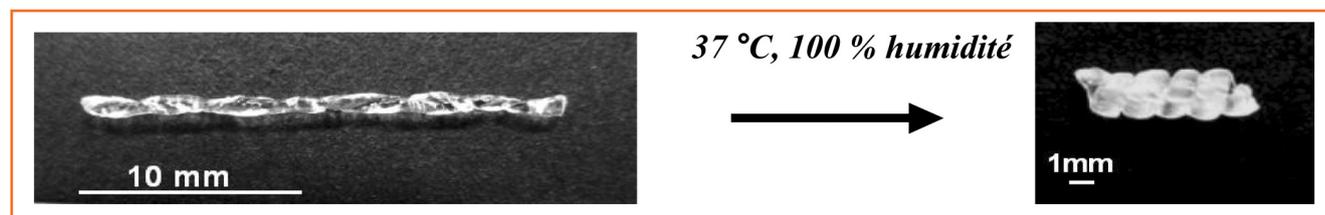


Figure 3 - Stent à mémoire de forme. La forme linéaire se replie en ressort une fois insérée dans le canal.

Cette fiche a été préparée par **Denis Lourdin**, directeur de recherche à l'INRA de Nantes (denis.lourdin@inra.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Séverine Bléneau-Serdel (contact : [bléneau@lactualitechimique.org](mailto:bléneau@lactualitechimique.org)). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11](http://www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).