

50376
1981
57

50376
1981
57

Exclu
du
prêt

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Georges MARQUETTE



MODIFICATIONS DES CARACTÉRISTIQUES

DES PRODUITS AMYLACÉS PAR

RAYONNEMENT HYPERFRÉQUENTIEL

Soutenue le 8 juillet 1981 devant la commission d'examen

Membres du Jury :	MM J.M. LEROY	Président
	H. BAUSSART	Rapporteur
	J. KREMBEL	Examineur
	R. TAILLIEZ	Examineur
	G. DESCAMPS	Membre invité

DOCTEUR HONORIS CAUSA

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Georges MARQUETTE



MODIFICATIONS DES CARACTÉRISTIQUES

DES PRODUITS AMYLACÉS PAR

RAYONNEMENT HYPERFRÉQUENTIEL

B.U. LILLE 1



D 030 103437 0

Soutenu le 8 juillet 1981 devant la commission d'examen

Membres du Jury : MM J.M. LEROY	Président
H. BAUSSART	Rapporteur
J. KREMBEL	Examineur
R. TAILLIEZ	Examineur
G. DESCAMPS	Membre invité

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUICHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertziennne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertziennne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertziennne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertziennne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M ^{le} MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
M ^{me} N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M ^{le} PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
M ^{me} SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{le} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
M ^{me} ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur
le Professeur LEROY ma gratitude pour l'intérêt qu'il m'a
témoigné et les conseils qu'il m'a donnés tout au long de ce
travail.

Je tiens à remercier, Messieurs les Professeurs
KREMBEL et TAILLEZ, ainsi que Monsieur BAUSSART, Maître Assistant
d'avoir bien voulu accepter de participer au jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à
Monsieur FOSTIER qui m'a initié à la rigueur du travail de
recherche et m'a toujours accordé son entière confiance.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance à
Monsieur DESCAMPS, Directeur Technique, de m'avoir permis de
réaliser cette étude au sein de la Société des Produits du Mafis.-

PLAN GENERAL

	Page
INTRODUCTION	1
I STRUCTURE DE L'AMIDON MODIFICATION DE SES CARACTERISTIQUES	5
II RECHERCHE D'UNE TECHNIQUE DE PREPARATION D'AMIDONS MODIFIES	37
III PREPARATION D'AMIDONS MODIFIES SOUS RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL	65
IV CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MECANISMES DE TRAITEMENT	148

A B R E V I A T I O N S U T I L I S E E S

A.T.D.	Analyse Thermique Différentielle
C.M.A.	Amidon Carboxyméthylé
C_i	Concentration
$\overline{D.P.}$	Degré de polymérisation
D.S.	Degré de substitution
E	Champ électrique
f_r	Fréquence
f	Facteur de gonflement
H.F.	Haute fréquence
m.s.	Matière sèche
P	Valeur en unités Brabender du pic de viscosité
P_i	Masse
R	Valeur en unités Brabender de la viscosité durant le palier à 50°C
R°	Humidité ramenée à la matière sèche (masse d'eau/masse matière sèche)
RH	Humidité relative
r	Rapport mole d'eau/anhydroglucose
T.V.	Télévision
U.B.	Unités Brabender
U.D.	Unités de dégradation
U.V.	Ultra violet
V_i	Volume
V_o	Volume spécifique de l'amidon

x	Cristallinité de l'amidon
δ	Angle de perte
ϵ_r	Constante diélectrique
θ	Température
λ	Longueur d'onde
ρ_i	Densité
ρ_h	Densité de l'amidon hydraté
ρ_s	Densité de l'amidon sec
σ	Accessibilité des fractions cristallines de l'amidon
\emptyset	Groupement réducteur

INTRODUCTION

Avant de présenter les grandes lignes de ce travail et d'en dégager ce qui nous apparaît être son originalité, nous voulons présenter les quelques aspects de l'industrie du maïs qui nous ont motivés.

Devant une augmentation des besoins nutritionnels mondiaux et une montée des coûts de l'énergie, de nouvelles orientations de recherche apparaissent qui transforment peu à peu l'industrie de cette céréale riche en amidon.

Les techniques employées sont de plus en plus complexes. Elles visent à réduire au maximum la demande énergétique et la pollution engendrée.

Les produits élaborés sont de plus en plus diversifiés pour répondre aux demandes d'un marché en pleine évolution.

Une telle mutation nécessite une conception nouvelle de l'industrie chaque produit, chaque technique doit être repensé dans un ensemble d'éléments économiques, techniques, humains interdépendants.

Dans cette voie, la recherche de nouveaux procédés de traitement de l'amidon apparaît d'un grand intérêt à la fois par la pluralité des domaines concernés (énergie, pollution, marchés nouveaux) et par l'importance économique qui doit naturellement en résulter.

Nous nous sommes attachés à connaître la structure chimique de l'amidon et les possibilités de modification qui en découlent. Mais ces connaissances ne sont pas suffisantes pour expliquer l'ensemble des propriétés connues des produits amylicés et seules les études relatives à l'ultrastructure des grains d'amidon permettent d'expliquer certains phénomènes.

Constitué essentiellement de deux types de macromolécules hautement structurées en domaines amorphes ou pseudocristallins, chaque granule est en fait une véritable entité.

Seuls les domaines amorphes de ces édifices sont accessibles aux modifications chimiques, les groupements réactifs étant engagés dans des liaisons internes assurant la stabilité de l'architecture générale.

Dans ces conditions, les amidons hautement substitués ne peuvent être élaborés à l'état granulaire par les techniques de modifications chimiques en suspension aqueuse actuellement employées dans l'industrie. D'autre part, le fait même de travailler en milieu aqueux, représente une consommation d'énergie supplémentaire et une source de pollution importante.

Pourtant les études des propriétés diélectriques des systèmes eau-amidon montrent clairement que dès 35 % d'humidité, l'amidon est totalement hydraté et qu'alors l'énergie des liaisons internes assurant la stabilité de la structure du granule et principalement des domaines cristallins est minimale.

Sur cette base, il est envisageable de pratiquer un traitement physique destiné à rompre certaines des liaisons internes, donc à réduire l'étendue des domaines cristallins. Les propriétés caractéristiques des amidons ainsi traités seront modifiées et l'élaboration d'amidons hautement substitués à l'état granulaire deviendra possible.

Après avoir évalué les possibilités qu'offrent les traitements thermiques par voie semi-sèche à température moyenne (60 - 80°C) et à haute température (200 - 400°C) notre choix se porte sur l'utilisation d'un rayonnement hyperfréquentiel de fréquence 2450 M Hz.

Nous étudions les possibilités d'élaborer les principaux amidons modifiés chimiquement (amidons cationiques, carboxyméthylés, réticulés, phosphatés) et de modifier les propriétés caractéristiques des différents amidons natifs.

Des essais de production pilote sont également menés relativement aux amidons modifiés chimiquement et les schémas de principe des circuits de production sont établis.

Enfin, nous tentons d'expliquer les mécanismes de traitement des produits amylicés sous ce rayonnement hyperfréquentiel.

Notre travail est donc la recherche et l'exploitation d'une technique de destruction partielle ou totale de l'organisation interne des grains d'amidon, permettant de réaliser, d'une manière originale les réactions de modifications des caractéristiques des produits amylicés tout en réduisant le coût d'énergie, les temps de réactions, la pollution.

I - STRUCTURE DE L'AMIDON
MODIFICATION DE SES CARACTERISTIQUES

L'amidon est la substance de réserve pour la plupart des organismes et plus particulièrement pour les plantes.

La formation d'amidon se fait souvent dans les premiers stades de développement, même quand les plantes ne contiennent encore que des sucres (cas des monocotylédons)

Le stockage de cet amidon sous forme insoluble est une source d'énergie très intéressante puisqu'elle est disponible à tout moment grâce à l'action des enzymes.

Le fait que la composition chimique, le modèle cristallin et la forme du granule dépendent de la génétique et des facteurs physiologiques fait que l'étude de l'amidon est des plus passionnantes.

1°) STRUCTURE DU GRANULE D'AMIDON

L'amidon est un matériau solide de densité 1,5. Les granules peuvent varier en forme (sphérique ou pseudo cylindrique) et en grandeur (de 2 microns pour l'amidon du pollen de l'amylomaïze jusqu'à 175 microns pour l'amidon de canna).

Il est possible de reconnaître les différents amidons par une observation au microscope mais pour caractériser complètement un granule d'une même espèce végétale par ces propriétés il est nécessaire de connaître la composition en amylose et amylopectine, la structure et l'aménagement de ces deux macromolécules.

a) NATURE CRISTALLINE DE L'AMIDON

En utilisant la diffraction des rayons X, il est possible de montrer que l'amidon, quelle que soit sa source possède une structure semi-cristalline que l'on classe habituellement selon KATZ (1) (2) (3) en trois catégories, figure(1) : Spectre A, caractéristique de l'amidon de céréales, spectre B, pour l'amidon de pomme de terre et de maïs à haute teneur en amylose, spectre C, pour les pois et les haricots.

En fait, le spectre C est une combinaison des spectres A et B (Hizukuri) (4). Il est possible de retrouver ce spectre pour un mélange d'amidon de maïs et de pomme de terre.

De même un traitement thermique en milieu humide (heat-moisture) peut faire passer un spectre B en spectre A avec modifications simultanées des propriétés physiques. Les derniers travaux de Charbonnière (5) sur les résidus après hydrolyse chlorhydrique d'amidons de pomme de terre, de blé, de manioc, de maïs normal et cireux tendent à démontrer que le spectre A serait en fait, que la résultante du spectre B et d'un spectre D.

Figure { 1 }

AMIDONS NATIFS

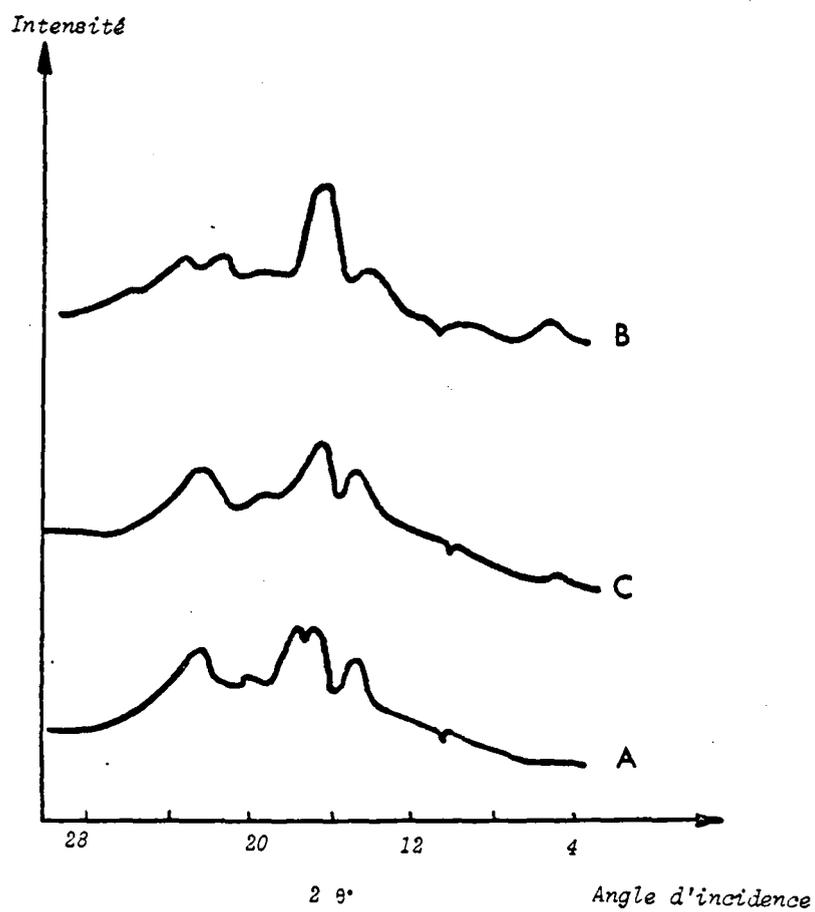
DIAGRAMMES DE DIFFRACTION TYPES

Type A : Céréales - maïs blé

Type B : Pomme de terre - amyloamais

Type C : Pois - Haricots

KATZ (1) (2) (3)



Les spectres B et D seraient caractéristiques de domaines cristallins de structures différentes (Duprat) (6) au sein d'un même granule. Plusieurs faits sont à souligner : quelque soit l'origine botanique de l'amidon, les intensités des pics augmentent progressivement lorsque la teneur en eau de cet amidon passe de 0 à 40 %. Celle-ci étant précisément l'hydratation limite. Pourtant la position des pics ne varie pas ce qui prouve que les domaines cristallins restent inchangés et qu'aucun gonflement n'intervient dans ces domaines.

De plus, dans la limite de la proportion maximale de 40 %, l'eau retenue ne congèle pas, même si la température est de -55°C . Au-delà d'une hydratation de 40 %, l'eau peut de nouveau se congeler à 0°C . Elle est donc de nouveau libre comme le prouve également une étude des propriétés diélectriques des systèmes amidon-eau (Guilbot) (7).

Il a pu être établi que ce sont les groupements oxhydriles des chaînes glucidiques et de l'eau qui sont responsables de l'absorption diélectrique de tels systèmes.

A partir des courbes représentatives de cette absorption, l'énergie d'activation des oxhydriles, donc l'énergie des liaisons qui les associent peut être calculée.

Pour l'amidon sec, la distribution des énergies s'étale de 19,6 à 46 k Joules/mol. avec prédominance des liaisons de 46 k Joules/mol (valeurs attribuables à des liaisons hydrogènes). Pour des systèmes de plus en plus hydratés, la distribution se resserre, la valeur moyenne diminue pour atteindre 19,6 k Joules/mol lorsque la teneur en eau est de 40 % (valeur voisine de celle de l'eau libre 18,8 k Joules/mol).

Il faut donc admettre d'un point de vue technique, qu'il est impossible de faire éclater les grains d'amidon par simple refroidissement.

D'autres renseignements ressortent également des différents travaux effectués sur ce sujet : Selon ROBIN (8), c'est essentiellement l'amylopectine qui est à l'origine des zones cristallines alors qu'à priori, l'amylose, est, de par sa structure, le plus à même de former des liaisons intermoléculaires.

De même la structure des grains semble selon MERCIER (9) déterminée génétiquement puisque le 22ème jour après la pollinisation, ces grains possèdent déjà la structure définitive de l'espèce.

Aucun des modèles proposés, par approches effectuées sur ordinateur, ne convient réellement sans admettre de grandes différences dans les longueurs ou les angles des liaisons ou sans admettre une quantité d'eau très importante dans la maille cristalline considérée. French 1972 (10) propose donc, non plus un système hélicoïdal simple, mais un système à double hélice pouvant se composer de deux chaînes séparées ou d'une même chaîne repliée sur elle-même.

b) ORIENTATION DES MOLECULES DANS LE GRANULE - MORPHOLOGIE DU GRANULE

Le granule montre en lumière polarisée une biréfringence donnant une croix de Malt très caractéristique. Ceci ne doit en aucun cas être attribué à sa semi-cristallinité. En effet, un polystyrène étiré et trempé peut apparaître biréfringent sans être pour cela cristallin.

Il s'agit, en fait, d'une orientation des molécules au sein du granule.

Beaucoup de travaux furent réalisés et sont en cours à ce sujet dans une double optique : déterminer la nature des domaines orientés et déterminer le sens de l'orientation.

Il est généralement admis qu'il existe des couches concentriques d'éléments structuraux, pouvant selon les cas, être orientés radialement ou tangentielllement. Gallant et Guilbot (1969) (11) suggèrent que ces éléments structuraux seraient orientés tangentielllement dans le granule au début de son développement et radialement au fur et à mesure que l'eau pénétrerait le granule au cours du développement.

L'étude de la morphologie du granule est réalisée actuellement par deux techniques principales d'observation. La microscopie photonique et électronique et l'étude enzymatique séquentielle.

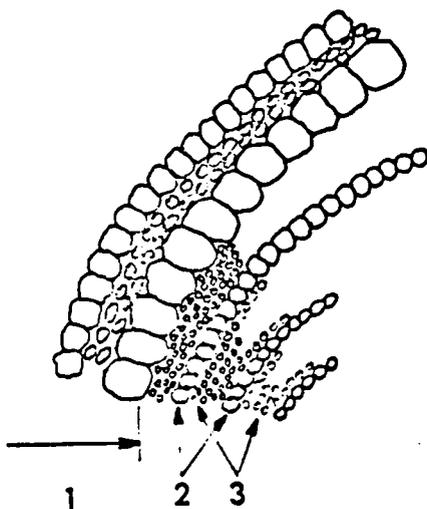
A titre d'exemple, il est montré que :

Pour l'amidon de pomme de terre, la zone périphérique du grain est constituée de gros sphérules de 200 à 500 nm de diamètre sur une épaisseur de près de 10 μ m. En profondeur, les parties dures sont constituées de sphérules de 80 à 120 nm et les parties moins organisées en couches de 200 à 700 nm sont formées d'éléments de 25 nm. Pour l'amidon de blé, les couches dures sont constituées de sphérules de 80 à 120 nm et sont séparées par des couches d'éléments de diamètre 25 nm. Figure (2).

Le maïs normal présente une zone dure de 200 à 300 nm d'épaisseur en gradient de part et d'autre d'une couche centrale de 100 nm. Chaque zone dure est séparée d'une couche plus tendre de 40 à 50 nm formée de petits éléments. Figure (3).

MORPHOLOGIE DU GRANULE DE FECULE DE POMME DE TERRE

Figure { 2 }

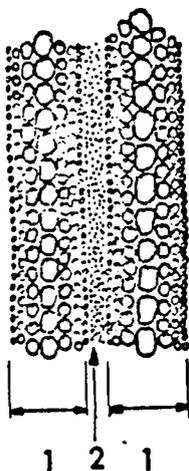


Eléments structuraux

1. Couche extérieure épaisseur 10 microns
sphérules de \varnothing 200 à 500 nm
2. Couches internes dures
sphérules de \varnothing 80 à 120 nm
3. Couches internes tendres
épaisseur 200 à 700 nm
sphérules \varnothing 25 nm

Figure { 3 }

MORPHOLOGIE DE GRANULE D'AMIDON DE MAIS NORMAL



Eléments structuraux

1. Couche dure : épaisseur 200 à 300 nm
engradient à partir d'une couche centrale
de sphérules de \varnothing 100 nm
2. Couche tendre : épaisseur 40 à 50 nm
formée de très petites sphérules

Daniel J. GALLANT (11)

et A. GUILBOT



2°) STRUCTURE DES CONSTITUANTS DE L'AMIDON
(AMYLOSE - AMYLOPECTINE - FRACTION INTERMEDIAIRE)

L'amidon est considéré comme un polymère d'unités D anhydroglucopyranose reliées les unes aux autres par des liaisons α 1-4 et α 1-6, ces dernières assurant les ramifications (Whelan (12) - Guilbot (13) - Banks Greenwood (14) - Robin (15) -).

Il est généralement admis que l'amidon est constitué de trois types de macromolécules, l'amylose constituant principalement linéaire, l'amylopectine constituant ramifié et une fraction intermédiaire qui se trouve actuellement à l'étude, (Banks et Greenwood) (14).

Toutefois, selon Guilbot (13) il n'existerait pas vraiment de démarcation entre les différentes fractions mais des populations de macromolécules à degrés de ramification divers.

La teneur en amylose de la plupart des amidons varie de 15 à 25 %, pourtant à l'intérieur d'une même espèce ce taux varie selon les variétés. L'amylo-maïze " contient 80 % d'amylose, le maïs cireux à peine quelques pour cents.

Greenwood (16) a même mis en évidence des différences de propriétés d'un granule d'amidon à l'autre et considère, dans cette optique, que chaque granule est un cas unique au sein d'une même population.

La détermination de la structure de ces constituants majeurs nécessite toutefois, la dispersion du granule d'amidon, le fractionnement des constituants et leur purification.

a) Le fractionnement se fait selon deux méthodes principales :

- la solubilisation sélective "leaching", reposant sur le fait qu'une fraction, l'amylose, peut plus facilement être solubilisée que l'amylopectine en milieu aqueux chaud,

- la dispersion totale du granule d'amidon libérant à la fois, l'amylose et l'amylopectine par addition de solvant organique, par électrophorèse ou même par chromatographie.

b) STRUCTURE DE L'AMYLOSE

L'amylose est constituée de plusieurs centaines ou milliers de résidus D anhydroglucopyranose associés en chaîne linéaire par liaisons α 1-4 une extrémité de la chaîne porte un groupement pseudo-aldéhydique réducteur, l'autre un résidu sans groupement réducteur. Le degré de polymérisation estimé est très variable (de 500 à 10 000) en fonction de l'origine botanique de l'amidon mais aussi de la technique utilisée pour la solubilisation (Banks et Greenwood) (14). Les techniques de caractérisation de l'amylose après extraction sont essentiellement basées sur :

la capacité d'absorption d'iode,

l'hydrolyse par la β amylase en maltose si les chaînes sont complétement linéaires,

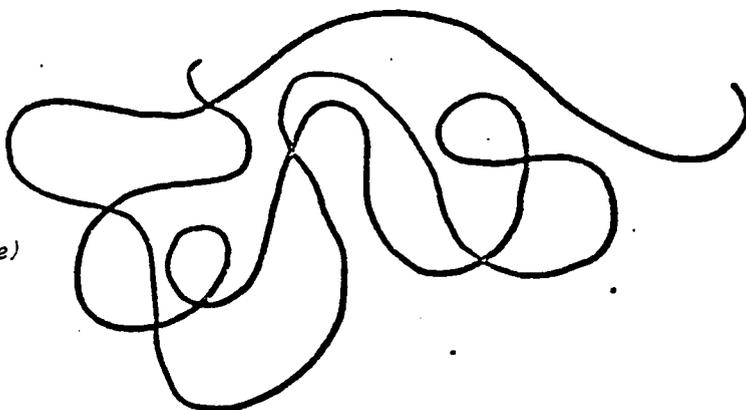
la mesure de la viscosité de l'amylose solubilisée en milieu chlorure de sodium ou diméthylsulfoxyde, qui permet de déterminer le poids moléculaire.

Ces techniques ont permis de mettre en évidence la présence au sein de la macromolécule de "barrières naturelles" à la β amylolyse (Greenwood (17) - (18) - (19) -). Ces barrières sont de trois types : les groupes phosphate sous la forme de phospholipide à raison d'un groupe par fraction de 2400 unités glucose, (Peat, Pirt et Whelan) (20), les résidus glucose oxydés, à raison d'un résidu pour 2000 unités glucose, les liaisons autres que la liaison α 1-4 (Doublier et Mercier) (21).

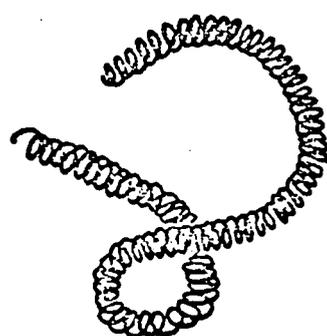
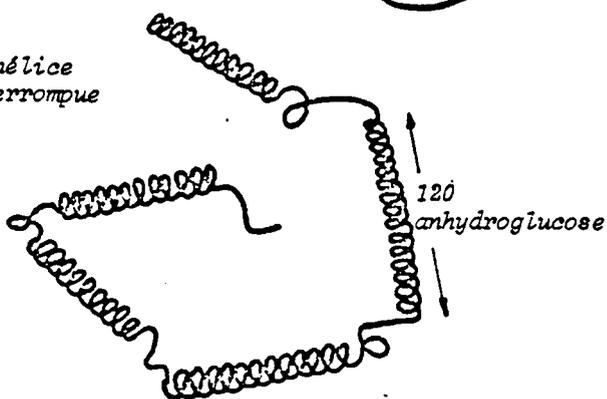
Figure (4)

STRUCTURE DE L'AMYLOSE
BANKS ET GREENWOOD 1972

En serpent
(structure tertiaire)

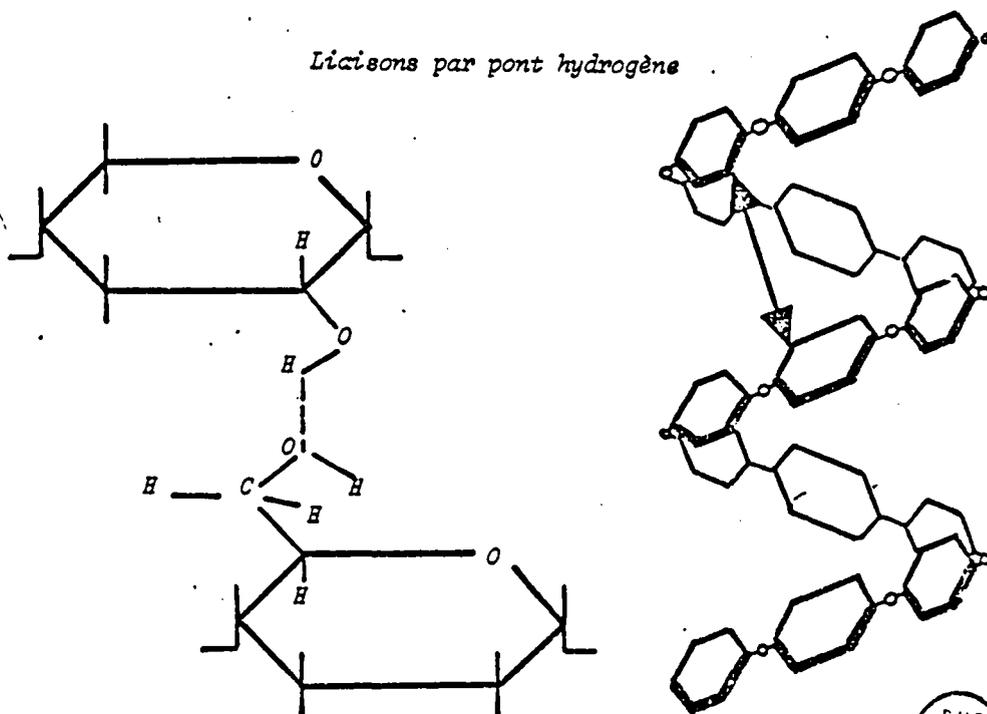


En hélice
interrompue



En hélice

Liaisons par pont hydrogène



BUS
LILLE

En revanche, aucune solution n'est encore retenue relativement à la conformation de cette macromolécule. Selon Banks et Greenwood (22), l'amylose formerait un serpent in replié simplement sur lui-même en solution aqueuse ou en présence de chlorure de potassium, un serpent in totalement expensé dans des solvants tels que la formamide, diméthylsulfoxyde ou les solutions alcalines, une hélice en solution neutre ou alcaline en présence d'agents complexants ou en solution à pH 12 en présence de chlorure de potassium.

Ces différences de conformation proviendraient de liaisons hydrogène formées selon les cas entre les groupements hydroxyles de la chaîne, figure { 4 }.

c) STRUCTURE DE L'AMYLOPECTINE

L'amylopectine est une macromolécule ramifiée ; elle est formée par l'association de résidus D-anhydroglucopyranose reliés entre eux par des liaisons α 1 \rightarrow 4 et α 1 \rightarrow 6. Certains travaux indiquent également la présence dans certaines variétés d'amidon de liaisons α 1 \rightarrow 3, Wolfrom - Thompson (23), Peat (24), Manners (25).

L'amylopectine contient environ 4 à 5 % de liaisons α 1 \rightarrow 6 alors que le glycogène en contient sensiblement 10 %.

Le degré de polymérisation de la macromolécule d'amylopectine est très variable de 10 000 à 100 000 et pourrait atteindre 10^9 (Greenwood) (26). Cette hétérogénéité dans l'estimation de masse est fonction de l'origine botanique, des méthodes de solubilisation et des méthodes de mesures (Stacy et Foster) (27). De plus, une hétérogénéité de structure apparaît particulièrement pour les amidons riches en amylose (Greenwood et Mackenzie .) (28), ce qui fait dire à certains auteurs (Guilbot) (13) qu'il n'existe pas de démarcation nette entre les deux fractions amylose et amylopectine mais des populations de macromolécules intermédiaires entre les chaînes linéaires et les chaînes hautement ramifiées.

Quelque soit le modèle de structure considéré, figure { 5 } lamellaire (Haworth) (29), en peigne (Strandinger) (30), ou arborescente (Meyer) (31), la molécule d'amylopectine est constituée (Mijrbäck) (32) par trois types de chaînes glucosidiques. Les chaînes A reliées à l'ensemble de la molécule uniquement par leur groupe réducteur, les chaînes B reliées par le groupe réducteur mais contenant une substitution sur l'hydroxyl en C 6 en un ou plusieurs points, enfin la chaîne C portant le groupe réducteur libre. Il est donc possible à partir du rapport nombre de chaînes A/nombre de chaînes B, déterminé expérimentalement par l'hydrolyse β amyliasique des chaînes extérieures d'établir le modèle le plus probable, encore que selon French (33), certaines chaînes B ont leurs groupements réducteurs à l'intérieur de la molécule (chaînes enterrées). Le modèle généralement retenu figure { 6 }}, établi en utilisant les méthodes enzymatiques, Geddes (34) - Mercier et Whelan (35) - Mercier (36) - Robin (8) (37) (15) - Hood Mercier (38), comporte une structure en grappe dont les chaînes B ont un degré de polymérisation \overline{DP} de 20 à 30, la longueur moyenne des segments compris entre deux ramifications étant de 6 à 8 \overline{DP} et dont les chaînes A ont un \overline{DP} de 14 à 16.

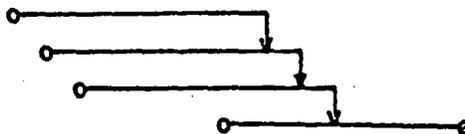
L'amylopectine de la pomme de terre à haute teneur en amylose a toutefois, des chaînes B de \overline{DP} 30 à 35 avec des segments entre ramifications de \overline{DP} 10. L'étude du comportement hydrodynamique (Erlander et French 1958) (39) et du coefficient de sédimentation (Banks - Geddes - Greenwood et Jones (22)) a permis d'établir que la molécule d'amylopectine a une structure bidimensionnelle alors que le glycogène possède une structure tridimensionnelle ce qui explique leurs différences de propriétés.

d) STRUCTURE DE LA FRACTION INTERMEDIAIRE

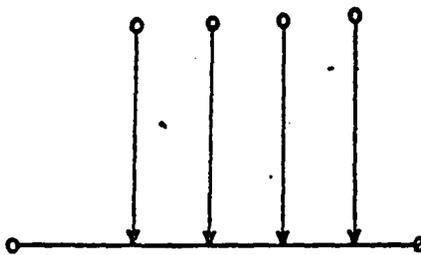
La mise en évidence d'une fraction intermédiaire provient de la difficulté de relier les propriétés du granule d'amidon (capacité d'absorption d'iode, hydrolyse par la β amyliase) à celles de ses 2 principaux constituants, l'amylose et l'amylopectine.

Figure (5)

STRUCTURE DE L'AMYLOPECTINE

Haworth
1937

Staudinger et

Huseman
1937

Meyer et

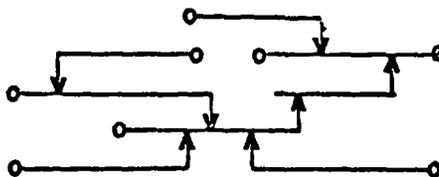
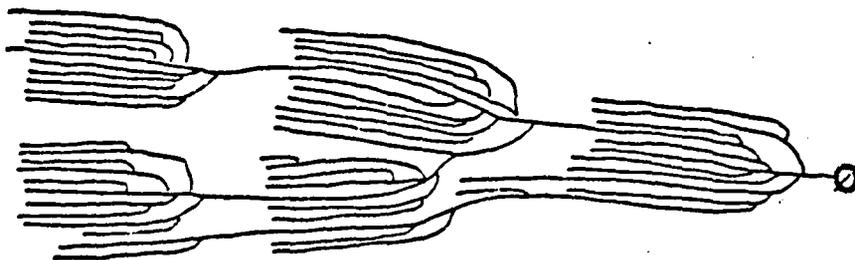
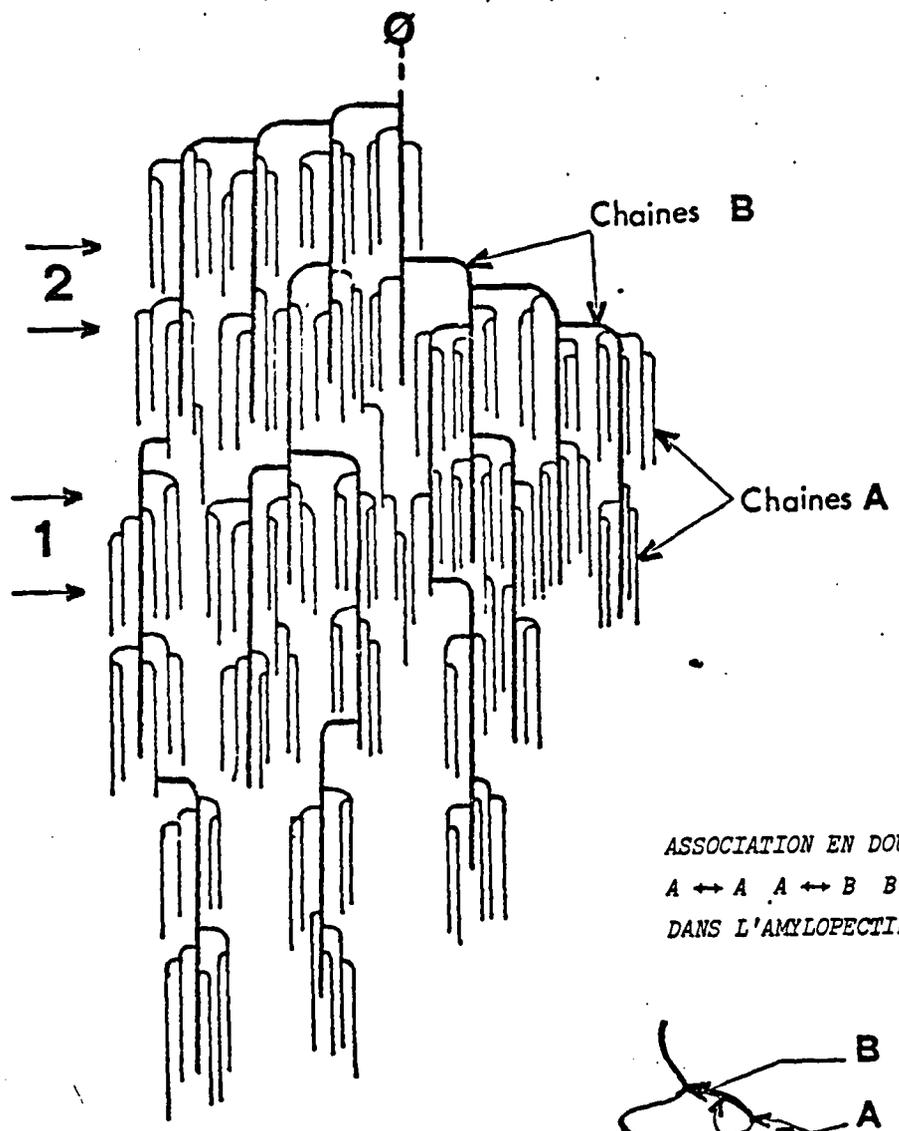
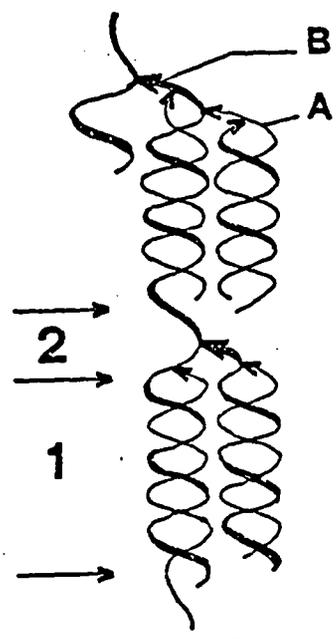
Bernfeld
1940French
1957

Figure (6)

STRUCTURE PRIMAIRE DE L'AMYLOPECTINE
DE L'AMIDON DE MAIS CIREUX



ASSOCIATION EN DOUBLES HELICES
A ↔ A A ↔ B B ↔ B
DANS L'AMYLOPECTINE



- 1 Couche dense "cristalline"
- 2 Couche moins organisée
riche en liaisons α 1-6
- ∅ groupement réducteur
- Chaines A \overline{DP} 15 - 20
- Chaines B \overline{DP} 45
- Rapport A/B (en nombre) = 9 - 10



ROBIN - MERCIER - DUPRAT -

CHARBONNIERE - GUILBOT-(8) - (37) - (15)

Dans des amidons normaux contenant de 20 à 30 pour cent d'amylose, la fraction intermédiaire est quand même peu importante : 5 à 10 %.

Elle possède, dans ces cas, des chaînes beaucoup plus courtes que l'amylopectine mais les résidus de β amylolyse sont semblables à ceux de cette dernière ; d'autre part, son degré de ramification est similaire à celui du glycogène.

Les amidons à très hauts taux d'amylose provenant de manipulations génétiques contiennent par contre une quantité importante d'un matériau intermédiaire lui-même constitué d'une partie linéaire de degré de polymérisation 50 à 200 et d'une autre partie légèrement ramifiée de degré de polymérisation inférieur à 6000. La tendance actuelle est de considérer ce matériau intermédiaire comme une véritable entité distincte de l'amylose et de l'amylopectine donnant à l'amidon et principalement à l'amidon de l'amylomaïze ses propriétés particulières.

La connaissance de la structure de cette fraction pourrait donner une réponse au problème de la synthèse de l'amylose et de l'amylopectine.

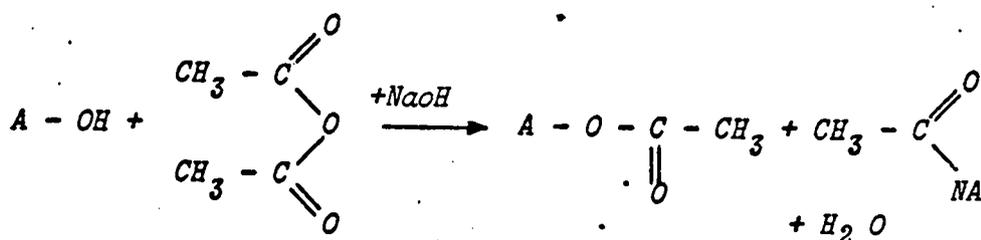
3°) MODIFICATION DES CARACTERISTIQUES DE L'AMIDON

INTRODUCTION

Les modifications des caractéristiques des amidons par traitements physiques ou chimiques furent étudiées dès la création des premières amidonneries afin de pouvoir mieux répondre aux problèmes posés dans les différents domaines d'application. Dans ce chapitre seront présentées rapidement, les différentes modifications généralement pratiquées ainsi que les propriétés des amidons modifiés élaborés.

a) LES AMIDONS ACETYLES

Ces amidons sont préparés par estérification à l'aide de l'anhydride acétique.



Cette réaction se pratique avec un maximum de rendement à pH 8 - 8,4 réglé par addition d'une solution de soude à une concentration faible pour éviter la gélification locale de l'amidon.

Les degrés de substitution définis par le nombre de moles de substituant par unité d'anhydroglucose, restent faibles lorsque la réaction est menée en suspension aqueuse (1 à 5 % d'acétyle fixé). L'obtention de degrés de substitution élevés nécessite de mener la réaction dans la pyridine (40)

Les amidons acétylés sont principalement utilisés lorsqu'il est nécessaire de limiter la rétrogradation de l'empois,

- Amidons alimentaires (préparation de puddings ou soupes)*
- Amidons pour papeterie (stabilité des viscosités des colles).*

En effet, certains groupements oxhydriles étant remplacés par des groupements acétylés le long des chaînes glucidiques, ces dernières libérées lors de la cuisson de l'amidon donc lors de la destruction des granules, auront plus de difficultés à s'associer les unes aux autres par liaisons hydrogène.

Ce traitement est souvent combiné au traitement de fluidification. De plus, les amidons acétylés présentent une température de gélatinisation inférieure de 6 à 20°C à celle de l'amidon natif.

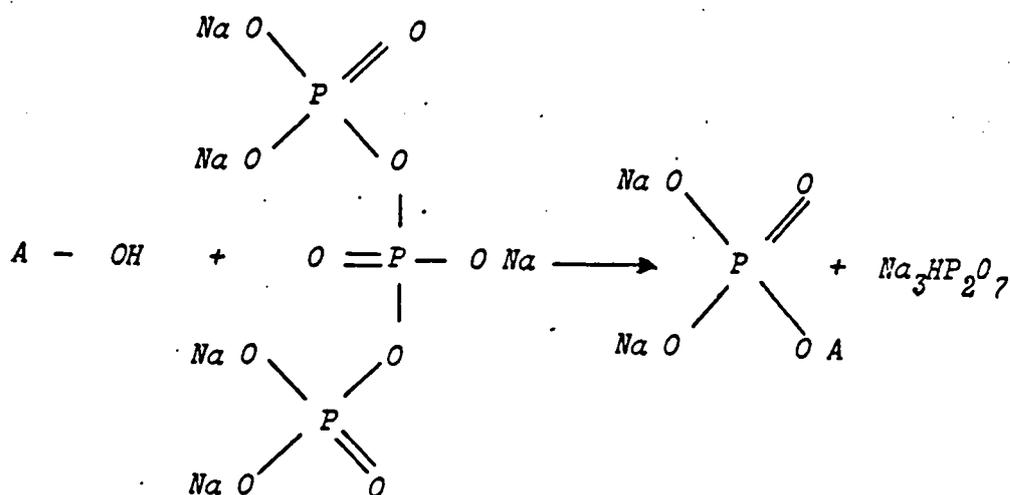
b) LES AMIDONS PHOSPHATES

Les amidons phosphatés sont certainement les esters minéraux présentant le plus grand intérêt commercial. On distingue d'après leurs propriétés :

- les monoesters de l'acide phosphorique (ester de mono-amidon) pour lesquels un seul hydroxyle est estérifié.*
- les mélanges de mono/di et triesters que l'on appelle plus communément les amidons réticulés.*

Les monoesters sont obtenus par chauffage à des températures de l'ordre de 140 à 150°C, sous atmosphère réduite, d'un mélange d'amidon et d'un phosphate soluble tel que les ortho, pyro et tripoly phosphates.

Les amidons phosphatés à bas degré de substitution s'obtiennent par réaction avec le tripolyphosphate (41).



Alors que les amidons phosphatés à haut degré de substitution s'obtiennent plutôt par réaction avec l'orthophosphate monosodique

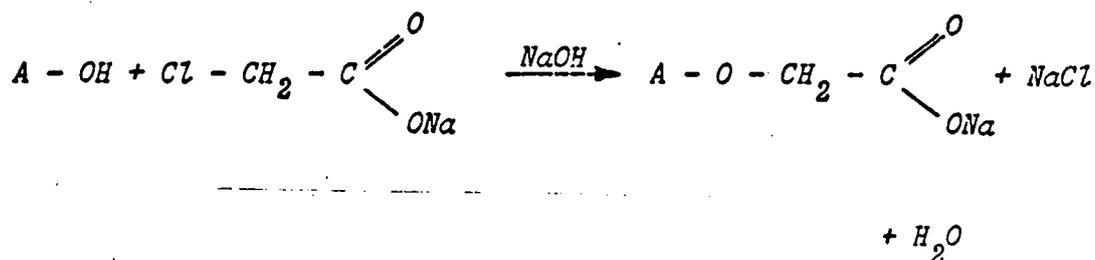


Les di et triesters sont obtenus par action de l'oxychlorure de phosphore POCl_3 (42) ou du trimetaphosphate (43) en milieu alcalin.

Ces amidons sont surtout utilisés en papeteries pour l'encollage interne et le surfacage des papiers. Leurs charges cationiques permettent une meilleure rétention des fibres de cellulose, en outre, ils réduisent considérablement la pollution généralement produite lors de ces traitements.

e) LES AMIDONS CARBOXYMETHYLES

Ils se préparent par réaction de déplacements nucléophiles le réactif étant le monochloracétate de sodium.

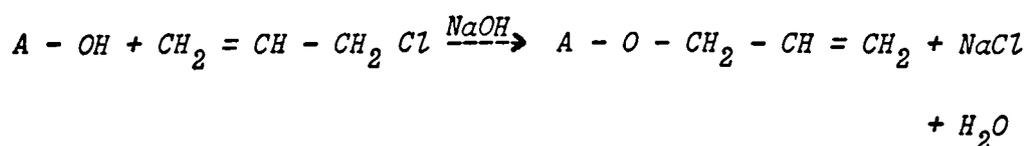


Ces amidons deviennent solubles dans l'eau lorsque le degré de substitution est supérieur à 0,05 mais redeviennent insolubles si le degré de substitution est supérieur à 0,1.

Leurs propriétés anioniques leur donnent de grands débouchés dans les industries pharmaceutiques - textiles et papetières.

Les dérivés méthylés s'obtiennent par action de l'iodure ou du sulfate de méthyle. Ils furent utilisés pour l'étude de la structure des amidons et des oses.

Les dérivés allylés utilisés pour la préparation des laques compte tenu de leurs propriétés à former des films résistants sont préparés par action du chlorure d'allyle en milieu alcalin.

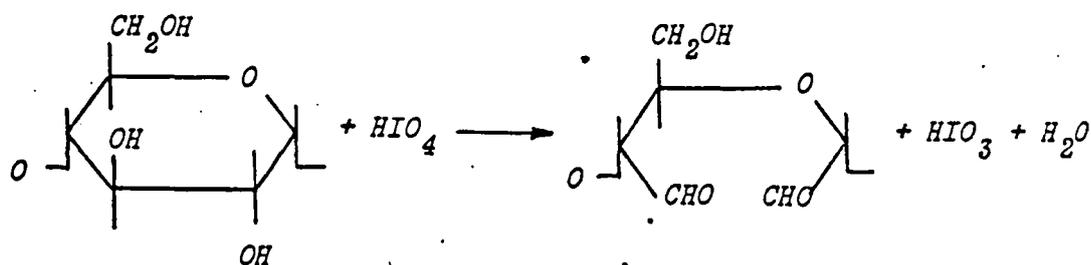


f) LES AMIDONS OXYDES

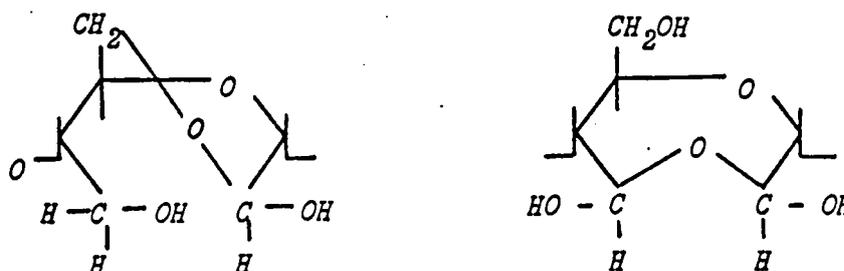
L'oxydation se fait par départ d'hydrogène d'une molécule d'amidon pour former un groupement carbonylé.

Dans ce sens, l'oxydation peut être considérée comme une réaction ne provoquant pas la dégradation de l'amidon. En fait, dans bien des cas, les réactions d'oxydation pourront se poursuivre. Les agents d'oxydation sont l'acide chromique, le permanganate de potassium, l'acide nitreux-nitrique, l'acide periodique et l'hypochlorite de sodium.

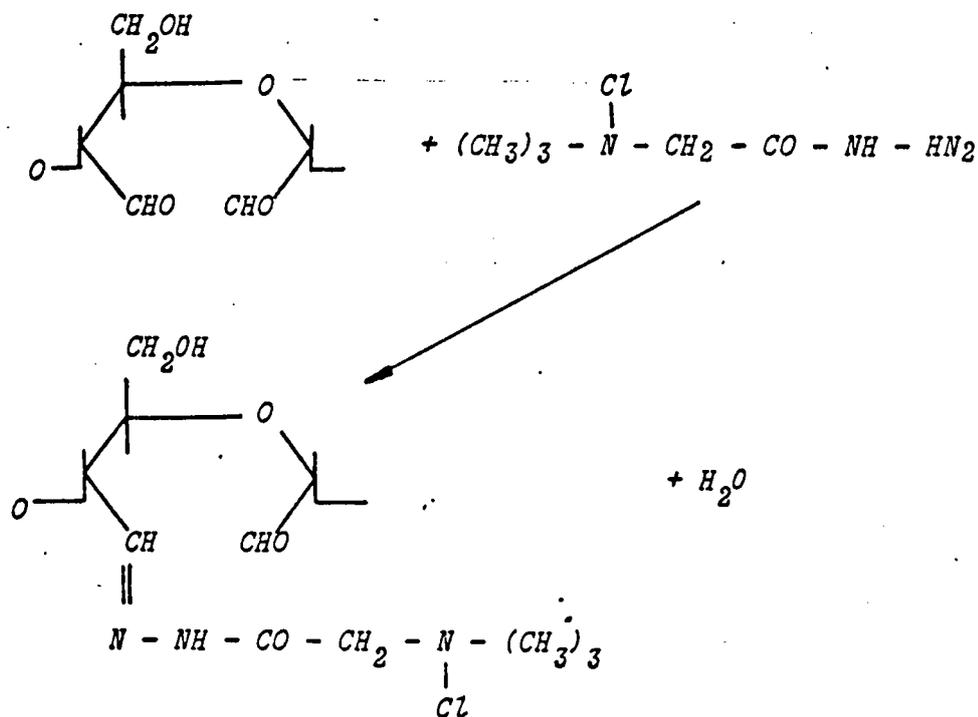
L'oxydation periodique fut surtout utilisée à des fins analytiques ; elle est encore employée industriellement pour la fabrication d'amidons dialdéhydes (44).



En fait, il y a un réarrangement des groupements aldéhydes sous forme d'hémiacétals.

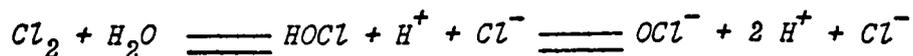


Ces dérivés servent à la préparation d'autres dérivés à caractères cationiques.

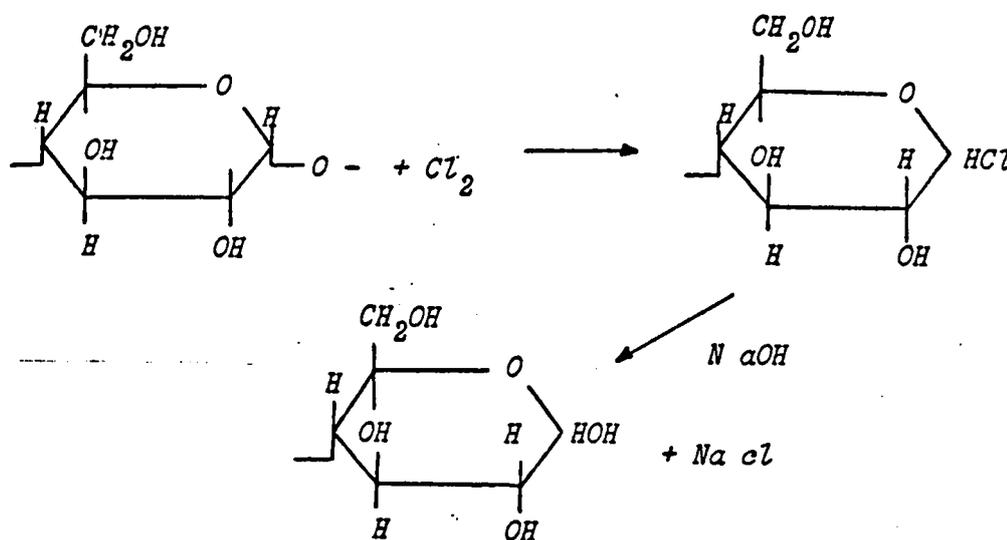


L'oxydation la plus utilisée industriellement est l'oxydation par l'hypochlorite de sodium en milieu alcalin. Les amidons oxydés ainsi élaborés peuvent être fortement fluidifiés et de ce fait, sont très utilisés en papeterie pour le surfacage

Le mécanisme de la réaction n'a jamais été précisé. En fait, tout repose sur l'équilibre eau - chlore à différents pH.



Dans ce cas la réaction d'hydrolyse s'écrit :



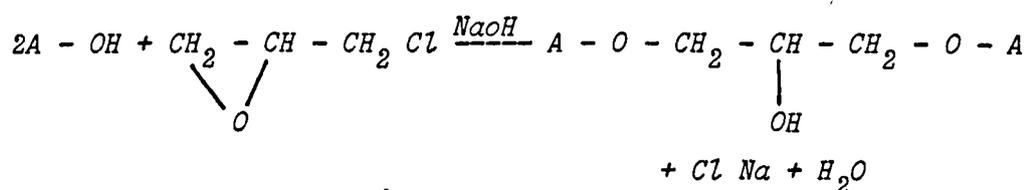
Selon les pH maintenus pendant la réaction, seront obtenus préférentiellement soit les radicaux carbonyles, soit les radicaux carboxyles.

Outre l'obtention d'amidons fluidifiés et oxydés par action d'une solution d'eau de Javel dont le rapport Cl_2/NaOH est choisi de manière à obtenir un taux de radicaux carboxyles précis pour une fluidité donnée, le traitement est souvent employé en complément d'estérification ou d'éthérification pour limiter le phénomène de rétrogradation.

g) AMIDONS RETICULES

Les amidons réticulés s'obtiennent par réaction avec toutes molécules possédant plusieurs sites réactifs.

Hormis l'action du trimétaphosphate en milieu alcalin, que nous avons déjà abordée dans la rubrique des amidons phosphatés on peut encore citer l'action de l'épichlorhydrine en milieu alcalin (45)



D'une manière générale une faible réticulation donne aux amidons des propriétés de résistance à la gélatinisation ce qui permet d'élaborer des amidons à forte viscosité. Par contre, une réticulation importante empêchera totalement l'amidon de gonfler.

Le traitement de réticulation est couramment employé en complément d'autres traitements lorsque de fortes viscosités sont désirées. (Préparation de sauces, d'aliments pour bébé ...).

h) LES AMIDONS FLUIDIFIÉS

Les amidons fluidifiés par voie acide demeurent sous la forme granulaire mais leur viscosité après cuisson en milieu aqueux peut être considérablement plus faible que celle de l'amidon natif initial. Ils sont tout spécialement employés dans l'industrie textile pour améliorer l'efficacité du tissage en augmentant la résistance du fil et sa tenue à l'abrasion. Cet encollage peut être conservé pour la présentation des tissus, ou, comme c'est bien souvent le cas, enlevé avant que le tissu ne soit apprêté aux normes désirées.

Ils sont également utilisés pour la préparation des gommes (confiserie), le surfacage du papier destiné à l'écriture et plus récemment à la fabrication des panneaux de plâtre pour lesquels il joue le rôle d'agent de cohésion interne. Dans ce dernier cas, les amidons fluidifiés peuvent être préparés à l'acide sulfurique et neutralisés par le carbonate de calcium.

La mise en oeuvre est relativement aisée : la suspension d'amidon est additionnée d'acide et maintenue à une température (50° - 53°C) jusqu'à obtenir le produit désiré. Après neutralisation, l'amidon modifié, débarrassé des sels et des solubles organiques par lavage dans des dorr-clones, est essoré et séché.

Le temps nécessaire à une telle fluidification est de 5 à 10 heures. Cette modification demande beaucoup d'énergie et conduit à une pollution importante.

4°) ASPECTS INDUSTRIELS

a) TECHNIQUE D'ELABORATION DES AMIDONS MODIFIES

Industriellement les amidons modifiés s'élaborent en milieu aqueux.

Le lait d'amidon sortant des batteries d'hydrocyclones dans lesquelles les dernières fractions protéiques ont été enlevées, est additionné des réactifs et catalyseurs correspondant à la réaction envisagée.

Ces additions peuvent être effectuées soit directement en ligne soit dans les cuves de réactions.

Le chauffage est assuré par passage du lait d'amidon dans un échangeur thermique à contact.

Lorsque la réaction est jugée être menée à son terme, les réactifs chimiques destinés à la stopper sont additionnés.

L'amidon modifié peut alors être débarrassé des matières solubles (sels, réactifs n'ayant pas réagit) par lavage dans des batteries d'hydrocyclones avant d'être essorer et sécher - figure (07)

b) PROBLEMES D'ENERGIE ET DE POLLUTION

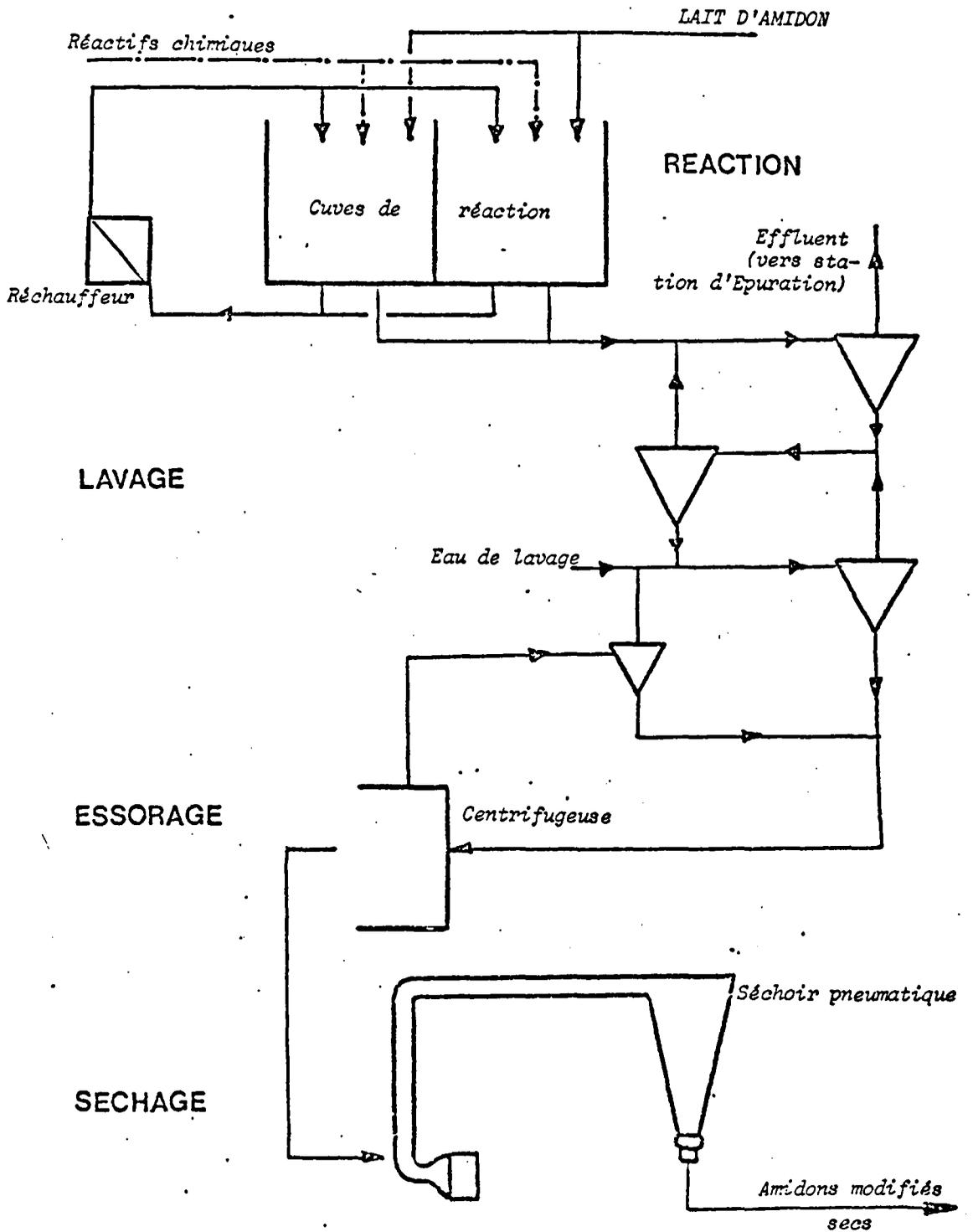
L'industrie du maïs est l'une des rares activités pour laquelle l'énergie est la plus importante fourniture. La consommation spécifique moyenne est de 7500 à 8400 Joules par kg de maïs traité se répartissant comme suit :

- 85 % pour la production de vapeur et d'électricité,*
- 14 % pour les différents séchages,*
- 1 % pour les usages divers.*

TECHNIQUE D'ELABORATION DES AMIDONS MODIFIES

Figure (7)

SCHEMA DE PRINCIPE



L'élaboration des amidons modifiés nécessite à elle seule 18 % de cette énergie.

La pollution provenant d'une telle industrie est essentiellement une pollution des eaux. Elle se décompose en :

- une pollution accidentelle des eaux de surface utilisées comme fluide de refroidissement sur les évaporateurs multiple effets,*
- une pollution systématique contenue dans les eaux de fabrications qui seront traitées en station d'épuration.*

Dans cette dernière fraction la part des eaux provenant de l'élaboration des amidons modifiés est prépondérante. A chaque type d'amidons modifiés correspond une quantité de matière organique rejetée (Demande chimique en oxygène) caractéristique de la modification et de son importance. Cette demande chimique en oxygène exprimée en kg d'oxygène pour 1000 Kg d'amidon produit est de :

- 50 à 150 pour les amidons oxydés,*
- 20 à 50 pour les amidons fluidifiés,*
- 40 à 50 pour les amidons cationiques,*
- 20 à 80 pour les amidons hydroxypropylés.*

5°) CONSIDERATIONS RELATIVES A LA MISE EN OEUVRE DES REACTIONS
DE MODIFICATIONS DE L'AMIDON

Comme nous venons de l'exposer, les réactions de modifications des caractéristiques de l'amidon sont effectués dans l'industrie en milieu dispersé aqueux.

Dans ces conditions, nous savons (38) que seuls les domaines amorphes du granule et plus précisément de l'amylopectine, peuvent être atteints. Il ne sera donc pas possible par cette technique d'élaborer les amidons hautement modifiés à l'état granulaire.

D'autre part, il est nécessaire de chauffer l'ensemble du lait d'amidon à la température de réaction, ce qui représente une dépense énergétique d'autant plus considérable que les temps de réactions sont importants (quelques heures).

Enfin le fait de devoir éliminer l'eau par essorage avant le séchage de l'amidon modifié, représente à la fois une perte de rendement (élimination de l'amidon solubilisé pendant la réaction) et une source importante de pollution.

Or, nous avons noté que dès 35 % d'humidité, l'amidon devait être considéré comme totalement hydraté et que dans ce cas les énergies de liaisons internes assurant la stabilité du granule étaient à leur valeur minimale (7).-

Il est donc envisageable de pratiquer à l'état semi-sec de 15 à 35 % d'humidité) un traitement physique destiné à rompre certaines des liaisons internes, donc à réduire l'étendue des domaines cristallins. Les propriétés caractéristiques des amidons ainsi traités seront modifiées et l'élaboration d'amidons hautement substitués à l'état granulaire deviendra possible.

C'est le point de départ de notre travail.

II RECHERCHE D'UNE TECHNIQUE DE PREPARATIONS
D'AMIDONS MODIFIES

Tout ce qui a été exposé ci-avant peut d'une manière très schématique être résumé par quelques grandes lignes relatives à chacun des points de vue abordés :

- L'industrie du maïs est une industrie lourde par les investissements qu'elle nécessite et par l'interdépendance des circuits.
- La branche "Amidonnerie Sèche", qui élabore toute la gamme des amidons modifiés est une des plus importantes et jusqu'à présent la plus polluante.
- Les réactions de modifications de l'amidon sont toujours très coûteuses en réactifs, en énergie, en matériel, en temps.
- Les amidons modifiés demandés sur le marché ne peuvent pas tous être obtenus par une seule technique. Il faut donc envisager soit un double investissement, soit l'abandon d'une partie du marché.
- La connaissance de la structure et de l'ultra-structure du granule d'amidon est relativement récente. Elle fait appel à des techniques très élaborées qui ont permis de mieux comprendre les mécanismes de modifications des propriétés de l'amidon et de localiser les greffes dans la zone amorphe.

En fonction de ces diverses considérations, l'optique générale du travail est donc de pratiquer des modifications de structures ou des modifications chimiques sur les amidons, en essayant d'atteindre lors du traitement l'ultra-structure des granules, en particulier les domaines cristallins dans lesquels il n'est pas possible habituellement d'opérer de substitutions. La technique envisagée pourra conduire, sans inconvénients, à des amidons granulaires solubles, mais la présence de produits de

dégradation des chaînes d'amidon à faibles poids moléculaires devront être évités pour ne pas gêner dans les applications.

Cette tentative est menée dans le cadre des techniques répondant aux contraintes précédemment fixées : élimination du facteur pollution - possibilité de produire l'ensemble des amidons modifiés chimiquement à haut ou bas degré de substitution dans la même installation - diminution des temps de réaction ou de traitement dans le double but de réduire les investissements et les coûts de fabrication.

En outre, cette optique ambitieuse doit permettre un débouché supplémentaire de l'amidon extrait du maïs, ce qui devrait donc avoir une répercussion directe sur la capacité totale de l'unité de production.

Les techniques qui nous sont apparues particulièrement intéressantes et qui sont abordées en ce travail préalable peuvent être regroupées de la manière suivante :

- Techniques faisant appel à un apport de chaleur extérieur à l'enceinte réactionnelle :

- Traitements ou réactions en milieu sec ou semi-sec en réacteurs chauffés, l'humidité étant maintenue pendant la réaction.

- Traitements ou réactions par voie sèche ou semi-sèche en réacteurs continus chauffés, l'humidité n'étant pas maintenue durant la réaction.

- Techniques faisant appel à un rayonnement. Ce rayonnement devant provoquer les réactions par agitations moléculaires et éventuellement par échauffement de la masse soumise au rayonnement :

- Rayonnement γ ,

- Rayonnement U.V.,

- Rayonnement Radio,

- *Rayonnement hyperfréquentiel.*

Les moyens mis en oeuvre pour ce travail d'approche sont les instruments de laboratoire habituel. Nous préciserons au fur et à mesure de la description des essais les éléments particuliers relatifs à chacun d'eux.

Les méthodes de contrôle utilisées relèvent toutes de la chimie classique. Nous préciserons également, le cas échéant, les particularités d'application ainsi que les traitements préalables des échantillons.

1°) REACTIONS PAR VOIE SEMI-SECHE

a) PRINCIPE

Dans un mélangeur à poudre sont additionnés à de l'amidon sec, soit par voie sèche, soit par pulvérisation les réactifs et catalyseurs nécessaires à la réaction souhaitée ainsi que l'eau lorsque l'humidité du mélange n'est pas suffisante.

- . Le mélange ainsi préparé est placé dans un réacteur fermé et chauffé extérieurement. L'homogénéisation est maintenue durant toute la réaction.
- . La réaction étant menée à son terme, les réactifs destinés à la stopper et à neutraliser l'amidon modifié élaboré sont introduits.
- . Les produits élaborés peuvent être séchés afin de ramener l'humidité à une valeur proche de la stabilité soit 12 - 13 %.

- Intérêts de la technique :

- Eviter toute pollution,
- Réduire les coûts de chauffage des réacteurs,
- Permettre l'élaboration d'amidons modifiés à haut degré de substitution qui ne peuvent être fabriqués par voie aqueuse (Les granules d'amidon hautement substitués "gonfleraient" ou même éclateraient pour former une colle irrécupérable).

- Matériel, réactifs et méthodes d'analyse.

Les mélanges réactionnels sont préparés dans un cylindre vertical en acier inoxydable de diamètre 130 mm et de hauteur 150 mm muni d'un agitateur à ancre dont la vitesse de rotation variable peut atteindre 1500 t/mn ce qui permet une parfaite homogénéisation des produits.

Le réacteur utilisé se présente sous la forme d'un cylindre en verre de capacité 1 litre équipé à sa partie basse d'un dispositif permettant le déchargement ou la prise d'échantillon, à sa partie haute d'un couvercle en verre muni de trois ouvertures permettant le contrôle de la température et de la pression ainsi que l'incorporation d'agents chimiques. L'ensemble est thermostaté par circulation d'eau ou de glycol. L'homogénéisation peut être maintenue par un dispositif à pâles tournant à 50 t/mn.

Selon les réactions envisagées, les réactifs sont les suivants :

Amidons fluidifiés par voie acide : - acide chlorhydrique 10 N
- carbonate de sodium en poudre

Amidons oxydés : Hypochlorite de sodium (Eau de Javel) contenant
150 g Cl_2 / l et 48 g/l NaOH.

Amidons cationiques :

Solution aqueuse de réactif cationique (chlorure d'époxy-propyltriméthylammonium) contenant 70 % de matière active/
matière commerciale : Pureté 90 % / matière sèche.

Le catalyseur est un mélange d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de carbonate de sodium (en proportions stoechiométriques) de manière à ce qu'il y ait génération de soude durant la réaction.

Ce catalyseur est employé préférentiellement à la soude pour des raisons de facilité d'addition à l'amidon et d'homogénéisation, on évite ainsi la formation d'agglomérats d'amidon gélatinisé.

Dans la suite du travail, nous noterons ce mélange sous le vocable catalyseur alcalin en précisant son équivalence en soude générée pendant la réaction.

Amidons réticulés : Le réactif peut être soit l'épychlorhydrique soit le trimétaphosphate de sodium, le catalyseur alcalin est employé comme précédemment.

Les méthodes d'analyses utilisées sont les suivantes :

. Contrôle de viscosité "Scott".

Un poids donné d'amidon, variable suivant le degré de fluidification est dispersé dans 280 ml d'eau distillée. La suspension est alors portée 15 minutes au bain-marie bouillant (5 minutes sous agitation). La colle ainsi préparée est alors versée dans un récipient muni d'un orifice d'écoulement calibré. La fluidité est évaluée par le temps mesuré en secondes, nécessaire à un écoulement de 100 ml.

. Contrôle du profil Brabender

Un poids d'amidon donné, variable suivant le degré de fluidification est dispersé dans 450 ml d'eau distillée. La suspension est alors introduite dans le "cup" tournant d'un viscosigraphe Brabender.

La viscosité est relevée automatiquement tout au long du cycle de cuisson adopté à l'aide d'un "équipage" mobile plongeant dans la suspension d'amidon et relié par l'intermédiaire d'un couple de rappel à un système enregistreur. Le cycle de cuisson adopté durant les contrôles est le suivant :

Chauffage : 40 minutes.

La température s'élève de 35 à 95°C à raison de 1,5°C par minute.

Un palier de température est maintenu à 95°C durant 30 minutes.

Refroidissement :

La température est ramenée de 95° à 50°C en 30 minutes à raison de 1,5°C par minute.

Un palier de température est maintenu à 50°C durant 30 minutes.

Le chauffage est assuré par des résistances électriques entourant le "cup".

Le refroidissement est assuré par passage d'eau froide à l'intérieur d'une spatule plongeante dans la suspension d'amidon.

• Détermination du degré de substitution cationique

Le réactif possédant un groupement aminé, la détermination pourra aisément se faire par simple dosage de l'azote contenu dans le produit fini préalablement neutralisé et lavé. Le degré de substitution s'exprime en mole de réactif fixé par anhydroglucose.

Le dosage habituel se fait par minéralisation de l'échantillon à l'acide sulfurique suivie d'un entrainement en milieu alcalin de l'ammoniac libéré et d'une détermination volumétrique ou colorimétrique.

b) ELABORATION D'AMIDONS CATIONIQUES

Une première série d'essais d'élaboration d'amidons cationiques de différents degrés de substitution, à diverses températures et en présence de plus ou moins de catalyseur est destinée à déterminer les rendements de substitution obtenus par cette technique, les temps et les températures de réactions nécessaires.

AMIDONS CATIONIQUES DE DEGRE DE SUBSTITUTION 0,045

A 1000g d'amidon de maïs en poudre sont mélangés intimement 53 g de matière active d'une solution à 70 % de réactif cationique et une quantité de catalyseur alcalin permettant la génération de 16 g de soude.

Les mélanges réalisés sont maintenus à 25°, 40° et 60°C durant 5 - 8 - 12 h et le degré de substitution est évalué sur les échantillons neutralisés et lavés à l'eau distillée.

Les résultats obtenus, consignés dans le tableau (1) montrent que le rendement de substitution et le temps de réactions aux différentes températures sont comparables à ceux d'une technique par voie humide classique.

Tableau (1)

Evolution du degré de substitution

Temps de réaction	Température de réaction			
	Voie humide	Voie semi - sèche		
	45°C	60°C	40°C	25°C
2 h	0,030	0,037	0,032	0,027
5 h	0,040	0,044	0,041	0,036
8 h	0,044	0,045	0,045	0,036
12 h	0,045	0,044	0,044	0,034

Des essais semblables sont également menés en introduisant des quantités de catalyseur permettant la génération de 12 g de soude, au lieu de 16 g. Les résultats obtenus sont sensiblement égaux aux précédents lorsque la température est de 60°C mais une baisse de rendement est à remarquer pour une température de réaction de 40°C. - (Tableau 2)

Tableau (2)

Evolution du degré de substitution

Temps de réaction	Température		
	60°C	40°C	25°C
2 h	0,035	0,029	0,022
5 h	0,045	0,040	0,029
8 h	0,046	0,042	0,031
12 h	0,046	0,041	0,031

AMIDONS CATIONIQUES A DEGRE DE SUBSTITUTION 0,060

A 1000g d'amidon de maïs en poudre sont mélangés 70 g de matière active d'une solution à 70 % de réactif cationique et une quantité de catalyseur alcalin permettant la génération de 16 g de soude. Les temps de réactions sont 4 - 8 - 12 - 20 h les températures de réactions 25 - 40 - 60°C.- (Tableau 3)

Tableau 3 Evolution du degré de substitution

Temps de réaction	Température		
	25°C	40°C	60°C
4 h	0,041	0,050	0,061
8 h	0,045	0,059	0,063
12 h	0,059	0,060	0,063
20 h	0,051	0,061	0,063

Les essais sont également menés en incorporant des quantités de catalyseur moins importants mais dans ces cas, les résultats sont nettement insuffisants. Nous devons en effet, tenir compte dans ce type de réaction du prix très élevé du réactif (de l'ordre de 24 F le Kg) ce qui nécessite d'obtenir des rendements de substitution de l'ordre de 80 % pour envisager de commercialiser le produit.

Ce problème économique sera abordée lors de l'optimisation du procédé adopté.

AMIDONS CATIONIQUES A DEGRE DE SUBSTITUTION DE 0,20

A 1000 g d'amidon de maïs en poudre sont mélangés 234 g de matière active d'une solution à 70 % de réactif cationique et une quantité de catalyseur alcalin permettant de libérer 18 g de soude. Les temps de réaction sont 5 - 8 - 12 h, les températures de 25° - 40° - 60°C. Les résultats tableau 4 montrent bien la possibilité d'obtenir des degrés de substitution élevés en maintenant un rendement de substitution de 80 %.

Tableau 4

Evolution du degré de substitution

Temps de réaction	Température		
	25°C	40°C	60°C
4 h	0,022	0,080	0,123
8 h	0,048	0,104	0,153
12 h	0,066	0,126	0,202

Concernant les amidons cationiques, les conclusions sont les suivantes :

Il est possible d'obtenir des rendements de substitution de l'ordre de 80 % ou plus à condition d'introduire des quantités suffisantes de catalyseur,

« seule une température de l'ordre de 60°C permet de réaliser des substitutions en un temps limité à quelques heures avec un rendement de 80 %,

« pour des rendements de 80 %, les temps de réactions à prévoir lorsque la température est maintenue à 60°C sont proportionnels au niveau de substitution envisagé (Tableau 5)

Tableau 5

Evolution du temps de réaction

Degré de substitution	Température	
	60°C	40°C
0,030	4 h	
0,040	5 h	= 8 h
0,060	7 h	> 20 h
0,10	10 h	
0,20	12 h	

c) ELABORATION D'AMIDONS FLUIDIFIES

A 1000 g d'amidon de maïs en poudre sont mélangés des quantités acide sulfurique 36 N ou chlorhydrique 12 N. Les mélanges sont placés à des températures de 25° et 40°C pendant quelques heures.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- 1000 g Amidon + 20 g H_2SO_4 36 N

12 heures à 25°C Aucune fluidification

12 heures à 40°C Aucune fluidification

- 1000 g d'amidon de maïs + 30 g H_2SO_4 36 N

12 heures à 25°C Aucune fluidification

12 heures à 40°C Aucune fluidification

- 1000 g d'amidon de maïs + 30 g HCl 12 N

12 heures à 25°C Scott 40 g 38 secondes

8 heures à 40°C Scott 80 g 50 secondes

12 heures à 40°C Scott 100 g 33 secondes

- 1000 g d'amidon de maïs + 60 g HCl 12 N

12 heures à 40°C

La viscosité Brookfield après neutralisation et cuisson d'une suspension à 40 % ms pendant 15 mn au bain-marie bouillant est équivalente à scott 200 g. (Tableau 6)

Tableau 6

Evolution de la viscosité en fonction
de la température de mesure

Température de mesure	Viscosité à 20 t/mn
85°C	110 mPas
80°C	125
70°C	135
60°C	172
50°C	187
40°C	330
30°C	470

La fluidification acide de l'amidon de maïs poudre est donc envisageable par cette technique mais seulement en présence d'acide chlorhydrique.

d) AMIDONS RETICULES A L'EPICHLORHYDRINE

A 1000 g d'amidon de maïs en poudre sont ajoutés 5 g d'épichlorhydrine dilués à 5 g éthanol et l'équivalent de 10 g de soude en catalyseur alcalin . . Les mélanges préparés sont stockés pour 10 h à des températures de 25° - 40° et 60°C. Les variations des profils Brabender, figure {8 } montrent clairement que la réticulation est réalisable par cette technique.

e) CONCLUSIONS RELATIVES A CETTE TECHNIQUE

La plupart des réactions de modification de l'amidon sont envisageables à l'état semi-sec (15 - 20 % H₂O). Cette conclusion est en accord avec le fait qu'au-delà de 40 % d'humidité, l'eau contenue dans un gâteau ou une suspension d'amidon doit être considérée comme totalement libre (agent véhiculant): Les énergies de liaisons varient de 46 10³kJ/mole à 19,6 10³kJ/mole pour des humidités allant de 0 à 40 %. Il est donc inutile d'un point de vue réactionnel de travailler l'amidon en suspension. Toutefois, il faut noter que s'il est possible d'augmenter les températures de réactions (suppression du risque de gonflement ou d'éclatement des granules lorsque le degré de substitution est trop élevé), la cinétique des réactions ne s'en trouve pas notablement modifiée (temps de réaction trop importants) ce qui d'un point de vue énergétique n'apporte aucun progrès. Nous noterons toutefois, la suppression du problème de pollution dû au rejet des eaux constituant les suspensions d'amidons traités.

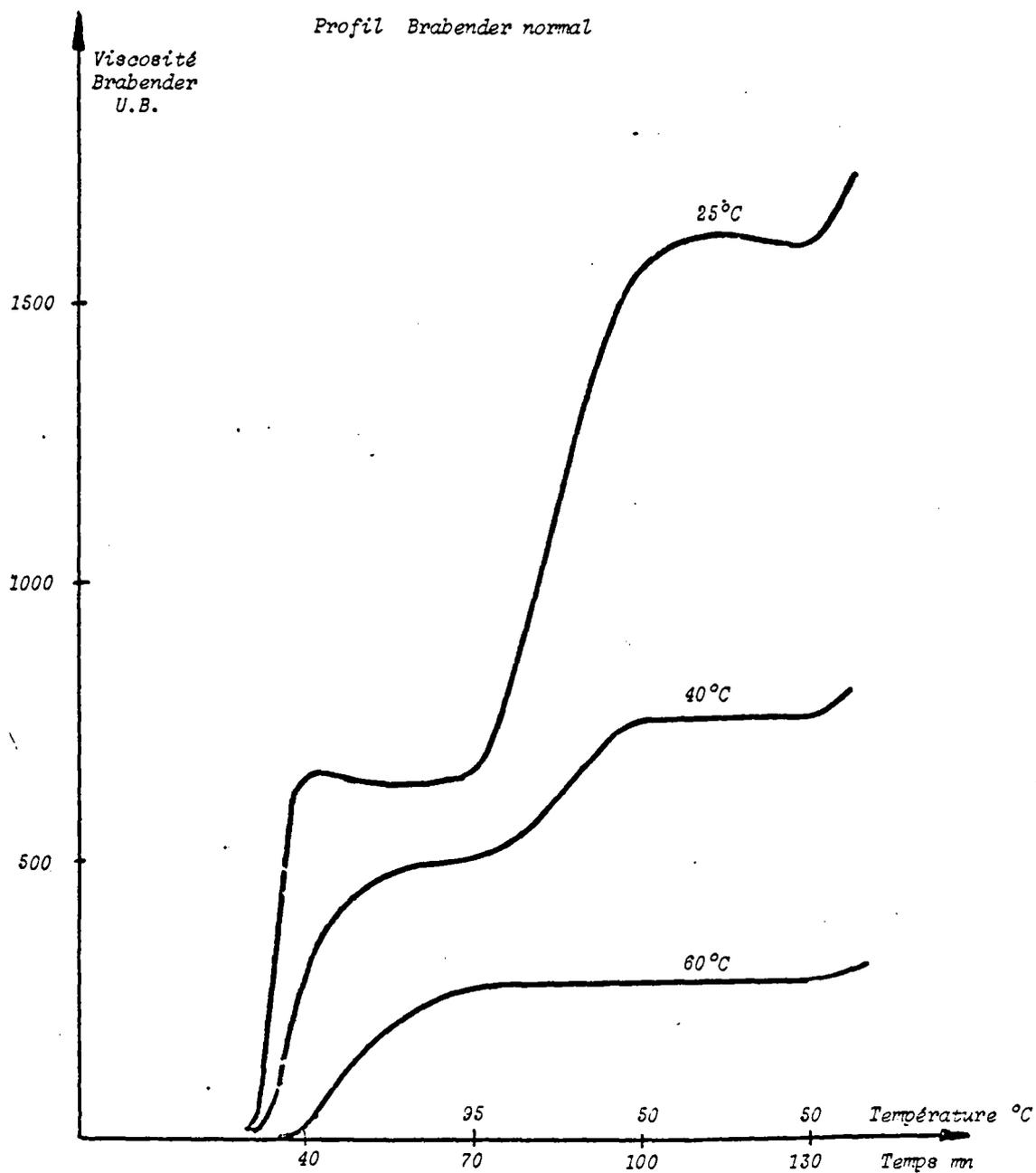
Ces conclusions nous font déboucher tout naturellement sur la conception d'une technique par voie semi-sèche mais dans laquelle les réactions seraient pratiquées à températures très élevées pendant des temps très courts.

Figure (8)

AMIDONS RETICULES A L'EPICHLORHYDRINE
PAR VOIE SEMI-SECHE

Influence de la température de traitement
sur les caractéristiques d'un amidon de maïs

Profil Brabender normal



2°) REACTIONS PAR VOIE SECHE OU SEMI-SECHE A HAUTES TEMPERATURES

a) PRINCIPE

Ce type de réactions est sensiblement différent du précédent. Il a pour but d'obtenir une modification profonde de structure dans le granule d'amidon (dislocation des zones cristallisées) par un passage à haute température (300°C), et non plus seulement de pratiquer les réactions par voie semi-sèche à températures moyennes (40° - 60°C). Il faut toutefois noter que les deux conceptions ne sont pas tellement éloignées puisqu'il est possible d'obtenir à 60° ou 80°C des changements dans le spectre de Rayons X d'un amidon si l'humidité est maintenue assez élevée 30 % pendant quelques heures (passage d'un spectre B à un spectre A pour de la fécule de pomme de terre) ou modification d'un spectre A pour l'amidon de maïs normal.

Ce traitement à hautes températures était jusqu'à présent pratiquement impossible à réaliser industriellement par manque d'appareillages appropriés (Problèmes de conception des engins, problèmes de sécurité lorsque l'amidon est particulièrement sec.).

Or ces dernières années, sont apparus sur le marché des appareils permettant de reprendre de telles études : réacteurs à noyau et enveloppe chauffants par circulation d'huile permettant des températures de 200°C sous atmosphères à humidité contrôlée (Maison Drallrohr D R T à Stuttgart). Des études furent menées dans cette voie en vue de préparer un amidon de maïs plus facilement hydrolysable par glucoamylase ; Von A. Sroczynski - M. Boruch et T. Pierzgalski, Lodz (46).

Le schéma de principe de cette technique est le suivant :

- Préparation du mélange réactionnel,
- Réaction,
- Neutralisation,
- Lavage, Séchage.

- MATERIEL - REACTIFS ET METHODES D'ANALYSE

- . Le mélangeur utilisé est celui des essais précédents.
- . Le réacteur est constitué d'un dispositif permettant l'exposition statique du mélange réactionnel dans une enceinte à température constante. Il y aura donc un séchage systématique des échantillons exposés puisque l'humidité de l'atmosphère dans l'enceinte chauffée ne peut être contrôlée.

Des essais de passage en continu à l'aide d'un transport pneumatique n'ont pas donné de résultats satisfaisants, la technique à l'échelon Laboratoire ne permettant pas une régulation suffisante du débit d'amidon et de ce fait du temps de passage dans l'enceinte chauffée. Les réactifs et les méthodes utilisés sont les mêmes qu'aux essais précédents.

b) MODIFICATIONS DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES D'UN AMIDON NATIF

Conditions opératoires :

1000 g d'amidon de maïs sous forme de "gâteau" à 35 % H₂O

Température : 200°C

Temps de passage : 3 minutes et 5 minutes.

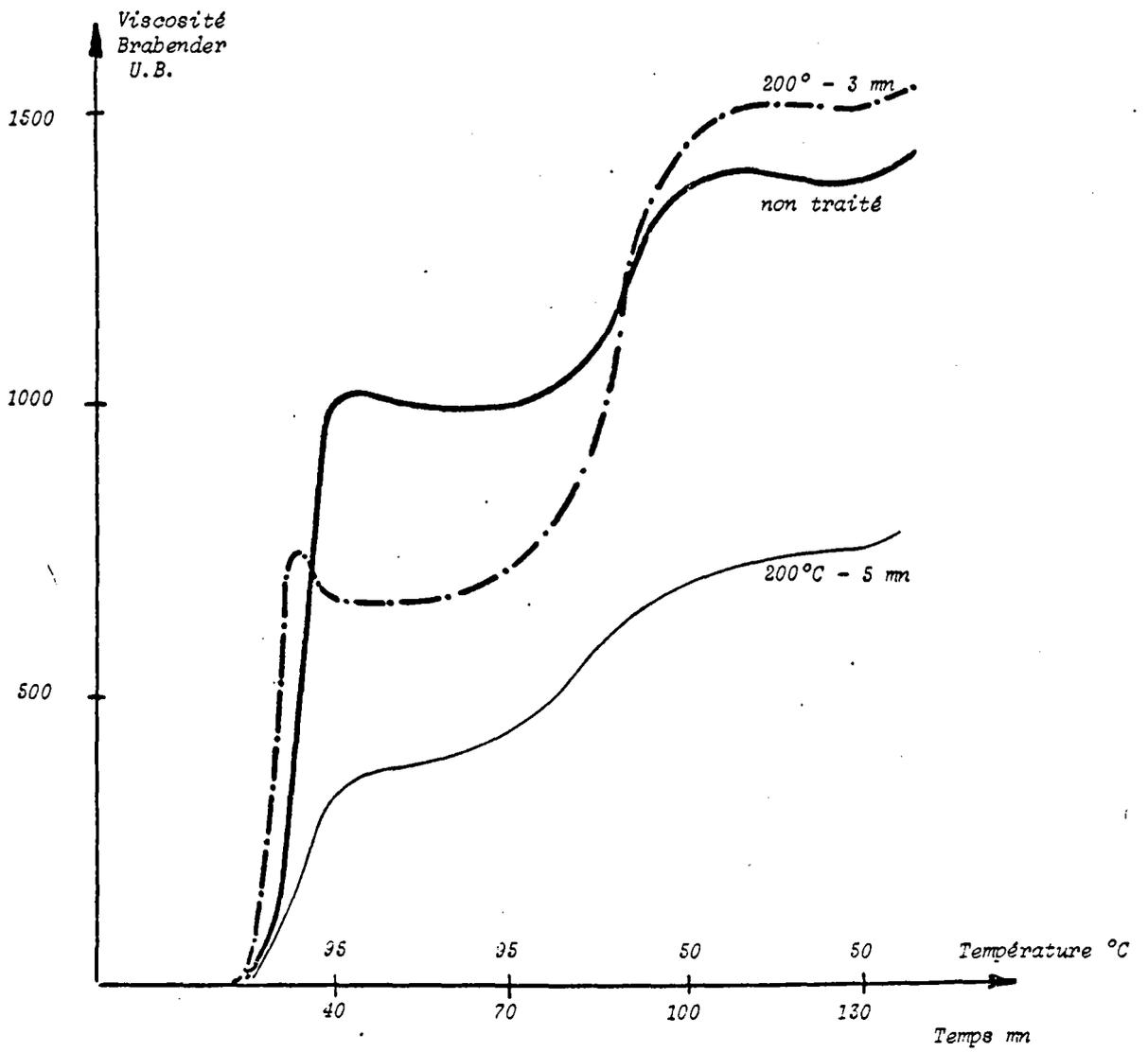
Les profils Brabender révèlent l'importance des modifications rhéologiques obtenues, figure { 9 }. Un tel traitement pourrait être envisagé pour diminuer la viscosité initiale lors de la liquéfaction de l'amidon dans le procédé de préparation des hydrolysats

Figure { 9 }

AMIDON NATIF DE MAIS NORMAL

Modifications de caractéristiques par traitement thermique à 200°C

Profil Brabender normal



c) ELABORATIONS D'AMIDONS CATIONIQUES

A 1000 g d'amidon de maïs en poudre sont mélangés intimement des quantités de réactif cationique (en solution à 70 % de matière active) et de catalyseur alcalin (défini dans les essais précédents). Les mélanges préparés sont exposés à des températures et pendant des temps qui seront précisés dans les tableaux récapitulatifs des résultats obtenus.

Les échantillons neutralisés et lavés sont analysés afin de déterminer les niveaux de substitution et le rendement de la réaction.

Les essais sont menés de manière à évaluer l'influence du catalyseur, de température et du temps de réaction, de l'humidité du mélange avant la réaction.

- ESSAI SANS ADDITION DE CATALYSEUR

Formule : 1000 g d'amidon

50 g de réactif cationique forme active

Humidité au moment de l'essai 46 % H₂O

Résultats : 3 minutes à 200°C DS 0,016 Rendement 30 %

5 minutes à 200°C DS 0,019 Rendement 35 %

Profil Brabender en 35 g, figure {10}.

Les rendements obtenus étant trop faibles, il n'est pas envisageable de travailler sans catalyseur.

- ESSAIS A DIFFERENTES TEMPERATURES

Formule : 1000 g d'amidon de maïs

50 g de réactif cationique forme active

Catalyseur permettant de libérer 16 g de soude.

Température de réaction : 90°C

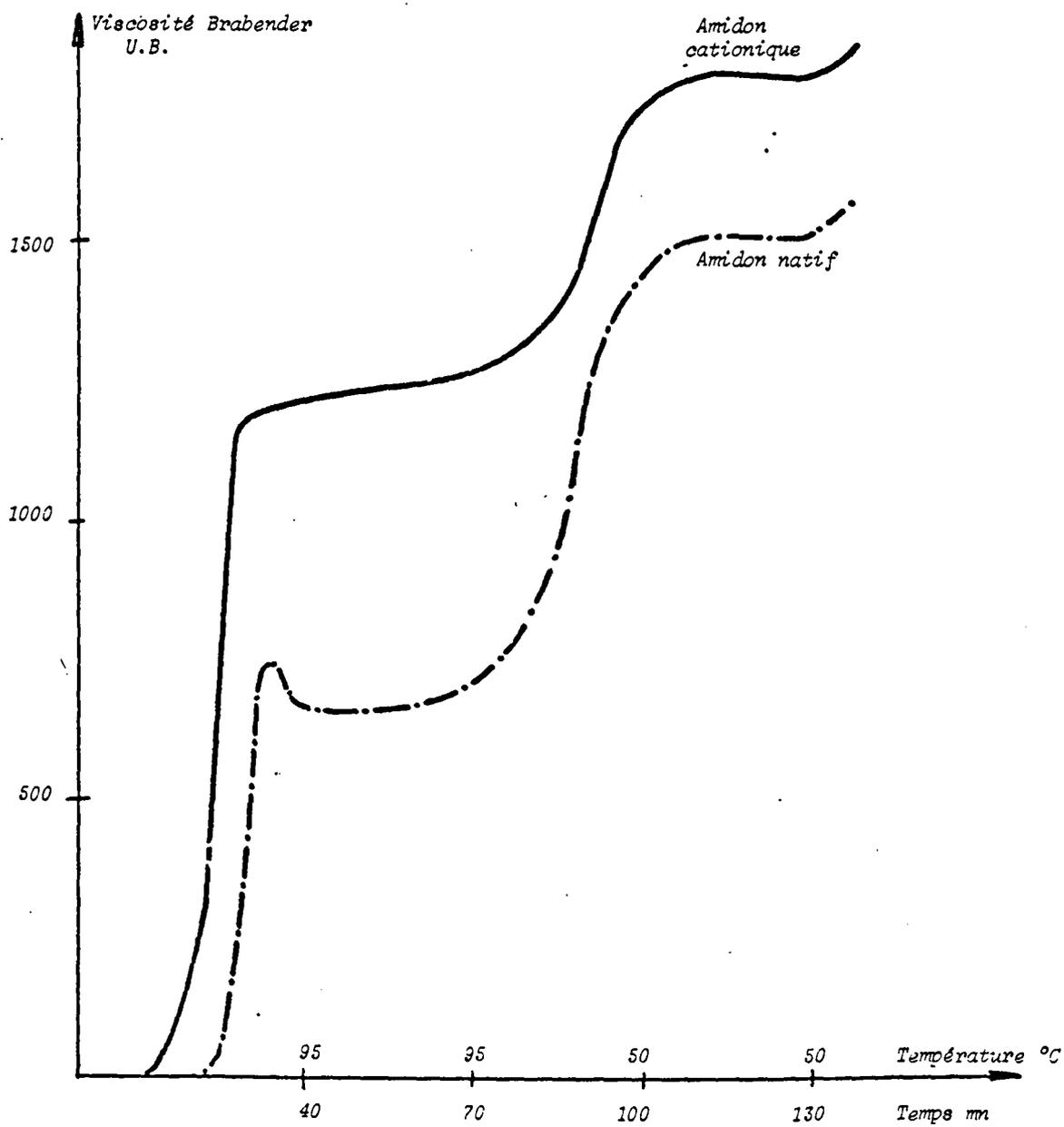
Temps d'exposition	D.S.	Rendement %
1 mn	0,015	28
2 mn	0,016	30
5 mn	0,017	32

Figure (10)

AMIDONS CATIONIQUES PREPARES PAR

VOIE SEMI-SECHE A HAUTE TEMPERATURE -

Profil Brabender normal

35 g amidon + 450 ml H₂O

Température : 150°C

Temps de réaction	D.S.	Rendement %
1 mn	0,015	28
2 mn	0,020	37.5
5 mn	0,026	48.6

Température : 200°C

Temps de réaction	D.S.	Rendement %
1 mn	0,018	34
3 mn	0,030	56
5 mn	0,040	75

- ESSAIS AVEC UN AMIDON SURSECHE (Vérification de l'importance de l'énergie des liaisons internes)

Amidon de maïs 1000 g à 2 % d'humidité

Catalyseur permettant de libérer 20 g de soude

Réactif : 231 g de réactif cationique forme active.

Température de réaction : 200°C

Temps de réaction	D.S.	Rendement %
2 mn	0,016	6
3 mn	0,057	23
5 mn	0,072	29

Les amidons cationiques peuvent donc être préparés par cette technique mais la température doit être de l'ordre de 200°, le temps de réaction de 5 minutes et l'humidité du mélange voisine de 15 - 20 %. La présence de catalyseur est indispensable à l'obtention d'un rendement acceptable industriellement.-

d) PREPARATION D'AMIDONS RETICULES

A 1000 g d'amidon de maïs en poudre sont mélangés, soit en poudre soit en solution aqueuse 10, 20 ou 30 g de trimétaphosphate de sodium et 10 g de soude sous forme du mélange catalytique alcalin. Les mélanges sont exposés à 200°C durant 4 minutes. Les profils Brabender déterminés sur les échantillons neutralisés et lavés montrent nettement les modifications réalisées, Figure (11).

On remarquera l'augmentation progressive de la température de début de gonflement et surtout la grande stabilité des granules d'amidon lorsque la réticulation est réalisée avec 3 % de trimétaphosphate de sodium.

Notons que les humidités des mélanges réalisés avec le trimétaphosphate de sodium sec sont de 15 %, celles des mélanges pour lesquels le trimétaphosphate fut ajouté en solution sont de 19 %.

e) PREPARATION D'AMIDONS CARBOXYMETHYLES

A 1000 g d'amidon de maïs en poudre sont mélangés 125 g de monochloracétate de sodium et l'équivalent à 44 g de soude en catalyseur alcalin. L'humidité du mélange est amenée à 15 %/d'eau avant la réaction.

La température est de 200°C et le temps de réaction de 4 mn. Le degré de substitution déterminé après neutralisation et lavage de l'échantillon est de 0,10, soit un rendement de substitution de 57,5 % contre 35 % par voie humide.

- ESSAI DE CHANGEMENT DE CATALYSEUR

A 1000 g d'amidon de maïs en poudre sont mélangés 85 g de monochloracétate de sodium et 65 g de chaux, l'humidité du mélange étant amenée à 15 % avant réaction.

Le degré de substitution est de 0,023, soit un rendement de réaction de 19 % pour un temps de réaction de 4 mn à une température de 200°C.

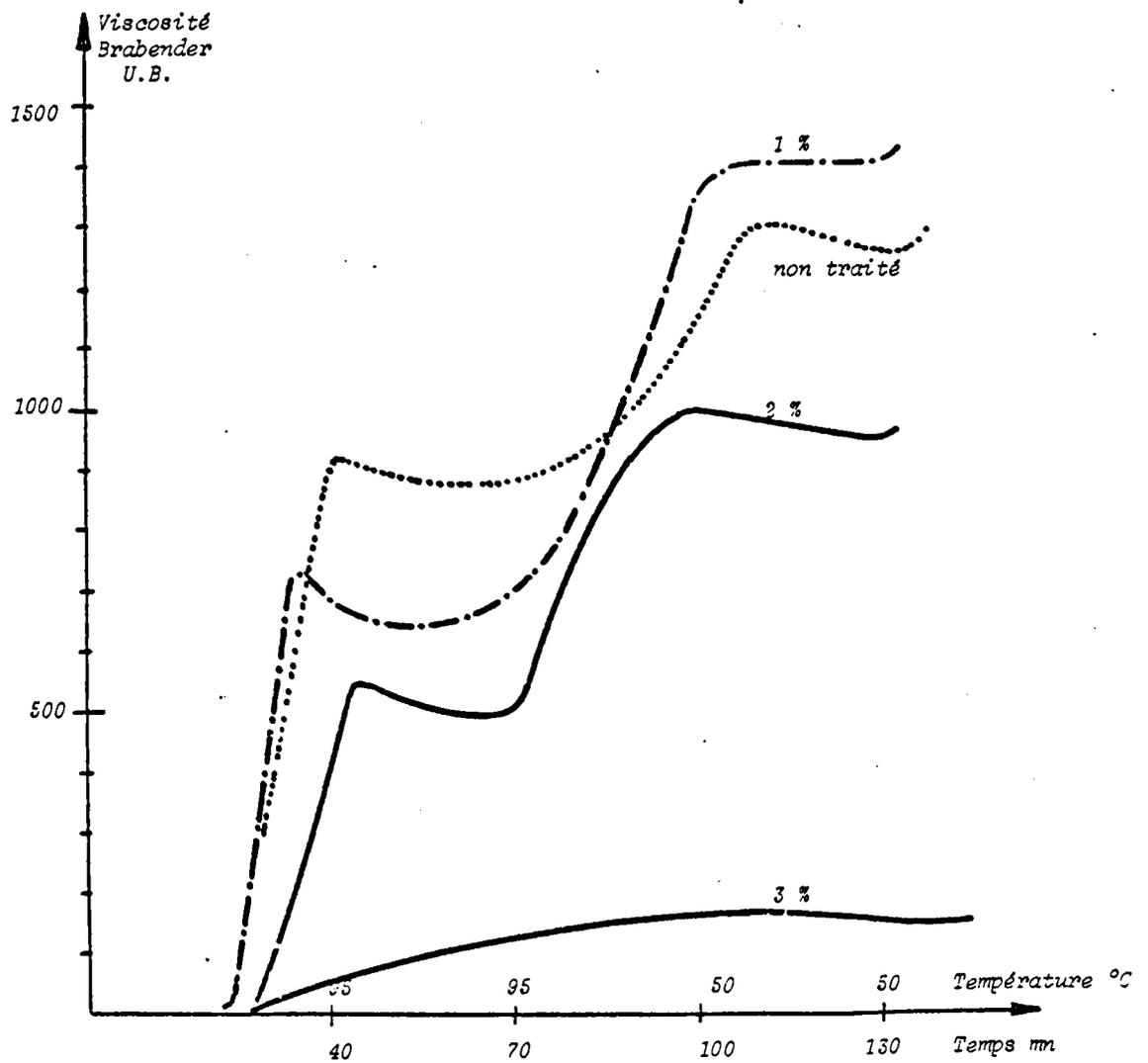
La chaux ne peut donc convenir comme catalyseur de réaction.

Figure {11}

AMIDONS RETICULES AU TRIMETAPHOSPHATE DE SODIUM
PAR VOIE SEMI-SECHE A HAUTE TEMPERATURE

Influence de la quantité de réactif utilisée

Profil Brabender normal



f) CONCLUSIONS

Les modifications chimiques de l'amidon par voie sèche ou semi-sèche sont donc réalisables à haute température (200°C). Cette technique n'engendre aucune pollution, et les changements de fabrication sont faciles. Par contre, les investissements à prévoir sont importants et la consommation en énergie demeure élevée.

3°) MODIFICATIONS DES CARACTERISTIQUES D'UN AMIDON SOUS RAYONNEMENT γ

Nous n'avons pas expérimenté cette technique, mais il nous semble intéressant de la mentionner dans ce chapitre.

Les premiers travaux réalisés dans ce domaine sont ceux de Reuschl (47) et Tollier (48) qui ont défini les conditions optimales de traitement et l'influence de l'hydratation de l'amidon soumis à l'irradiation. Depuis, les travaux de Berger et ass. (49) (50) et de Y. Ghali et ass. (51) ont permis de préciser les mécanismes mis en oeuvre, et les produits de dégradation formés.

Notons, d'un point de vue pratique qu'il est possible par irradiation γ de réduire considérablement la viscosité d'un amidon et même de le dépolymériser complètement. Dans le domaine industriel, un brevet est actuellement exploité relativement à la dépolymérisation d'un amidon de maïs à 23 % d'humidité sous un rayonnement γ de ^{60}Co généralement inférieur à 3 Mrad pour application en industrie papetière (52).

4°) MODIFICATIONS DES CARACTERISTIQUES D'UN AMIDON SOUS RAYONNEMENT U.V.

Les seuls essais menés le sont sur des échantillons de l'ordre de quelques grammes (2 g en moyenne) à l'aide d'une source de rayonnement ultra-violet de longueur d'onde $\lambda = 366 \text{ nm}$ et de puissance 6 W.

Les résultats que nous avons obtenus, bien qu'intéressants, ne nous sont pas apparus exploitables industriellement. Nous les consignons ci-après.

ELABORATION D'UN AMIDON CATIONIQUE D.S. = 0,050

A 1000 g d'amidon de maïs sont mélangés 53 g de réactif cationique et des quantités de catalyseur alcalin permettant de libérer 16 g de soude. Les temps d'exposition sous rayonnement U.V. sont de 30 minutes, 1 à 5 heures.

Les résultats obtenus consignés dans le tableau ci-après montrent que la substitution est possible par cette technique avec des rendements forts intéressants. Toutefois, l'amidon exposé sous le rayonnement doit être disposé en couche très mince (2 à 3 mm maximum), ce qui représente une difficulté importante pour la mise en oeuvre industrielle. Par ailleurs, il serait nécessaire de disposer d'une source U.V. très puissante, inexistante sur le marché actuellement.

Temps d'exposition	Degré de substitution	Rendement de substitution
30 mn	0,032	50 %
1 heure	0,035	55 %
5 heures	0,038	60 %

5°) MODIFICATIONS DES CARACTERISTIQUES D'UN AMIDON SOUS RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL

Le principe de cette technique repose sur le fait qu'un rayonnement hyperfréquentiel produit au sein des corps exposés, une agitation moléculaire. Cette agitation pouvant engendrer deux effets : un relâchement des liaisons internes avec réduction éventuelle des zones cristallines inaccessibles par les méthodes classiques; un échauffement instantané des granules d'amidon (l'eau contenue dans l'amidon pouvant absorber l'énergie d'un champ de fréquence 2400 MHz)

Nous pouvons donc attendre d'une telle technique, des modifications de structure définitives à l'intérieur des granules d'amidon pour peu que l'humidité de l'échantillon soit suffisamment élevée, la possibilité de réaliser des réactions chimiques avec des cinétiques élevées.

Les excellents résultats obtenus lors de ces premiers essais, la grande simplicité de mise en oeuvre de cette technique, la possibilité d'annuler toute pollution et surtout la grande souplesse du procédé ont fait que l'étude fut menée plus particulièrement dans cette direction.

III. PREPARATION D'AMIDONS MODIFIES

SOUS RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL

1°) LE RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL

Avant d'exposer les résultats des essais menés en vue de modifier les caractéristiques d'un amidon natif ou de provoquer des réactions de substitution sur l'amidon par rayonnement hyperfréquentiel, il est logique de définir et de caractériser ce rayonnement ainsi que de décrire dans leur fonctionnement les appareils permettant de le mettre en oeuvre.

a) DEFINITIONS - CARACTERISTIQUES

Le rayonnement hyperfréquentiel se situe, dans le spectre électromagnétique entre les ondes hautes fréquences et l'infra-rouge. Les longueurs d'ondes varient entre 1 mm et 1 m soit des fréquences variant de 10^8 Hz à 10^{11} Hz

Ce rayonnement encore peu utilisé dans l'industrie comparativement au rayonnement haute fréquence permet comme ce dernier de dissiper par unité de volume d'autant plus d'énergie, à même valeur du champ électrique, que la fréquence est élevée. L'intérêt d'une hyperfréquence permet donc de réduire les temps de traitement ou la valeur du champ.

Ceci est particulièrement important lorsque les matériaux n'absorbent que peu d'énergie. Une valeur trop élevée du champ donnerait lieu à des "claquages" et à la détérioration des matériaux traités.

Il est surtout intéressant de noter que la manière même de délivrer l'énergie est totalement différente pour la haute fréquence et l'hyperfréquence. En système haute-fréquence le produit à traiter fait lui-même partie du circuit générateur d'énergie. Le produit est généralement placé entre deux électrodes et l'ensemble fonctionne comme une capacité dans le circuit H F ce qui impose certaines servitudes tant en ce qui concerne l'épaisseur que les

caractéristiques du produit à traiter. De plus, la plupart des cas, les propriétés diélectriques de nombreuses matières varient pendant le processus même de chauffage ce qui oblige à modifier les caractéristiques du circuit et en conséquence d'agir sur le générateur de puissance.

Le rayonnement hyperfréquentiel se caractérise par une production d'ondes électromagnétiques émises par une antenne et canalisées par un guide vers la cavité de traitement. La forme et les propriétés diélectriques du corps à traiter peuvent donc varier sans affecter la marche du générateur. De plus, les longueurs d'ondes utilisées étant petites relativement aux dimensions de l'objet à traiter, et le rayonnement étant multidirectionnel, le traitement est beaucoup plus homogène. Il est toutefois à noter que le rayonnement haute fréquence demeure pour certaines applications plus avantageux d'un point de vue rendement.

Cette comparaison étant faite, rappelons que lorsqu'un corps isolant est soumis à un champ électrique alternatif, il s'échauffe par suite du frottement dû à la re-orientation des charges qu'il contient. Chaque matière est caractérisée par sa constante diélectrique ϵ_r et son angle de perte $\text{tg } \delta$. La dissipation de chaleur par unité de volume s'exprimant par la formule

$$\frac{dP}{dv} = 5,56 \cdot 10^{-11} f_r^2 \epsilon_r \text{tg } \delta E^2$$

f_r étant la fréquence
E le champ électrique

il semble logique, pour une matière donnée de choisir la fréquence pour laquelle $\epsilon_r \text{tg } \delta$ est maximum. Toutefois, pour éviter des troubles dans les télécommunications (T.V. - Radar) les fréquences allouées pour les utilisations industrielles, médicales et scientifiques (I. M. S.) par le Comité International des Télécommunications sont les suivantes :

<i>Europe de l'Ouest</i>	<i>Amérique du Nord et Sud</i>
2450 ± 50 MHz	915 ± 25 MHz
5800 ± 75 MHz	2450 ± 50 MHz
22125 ± 125 MHz	5800 ± 75 MHz
	22125 ± 125 MHz

Il faut encore noter que seules les fréquences de 915 et 2450 MHz sont actuellement employées car ce sont les seules pour lesquelles il existe aujourd'hui des générateurs suffisamment puissants, pouvant donner des garanties de durée suffisamment longues pour rendre leur emploi rentable.

Les tubes qui répondent aux exigences de puissance et de durée pour les fréquences allouées sont les magnétrons, les klystrons et les amplitrans.

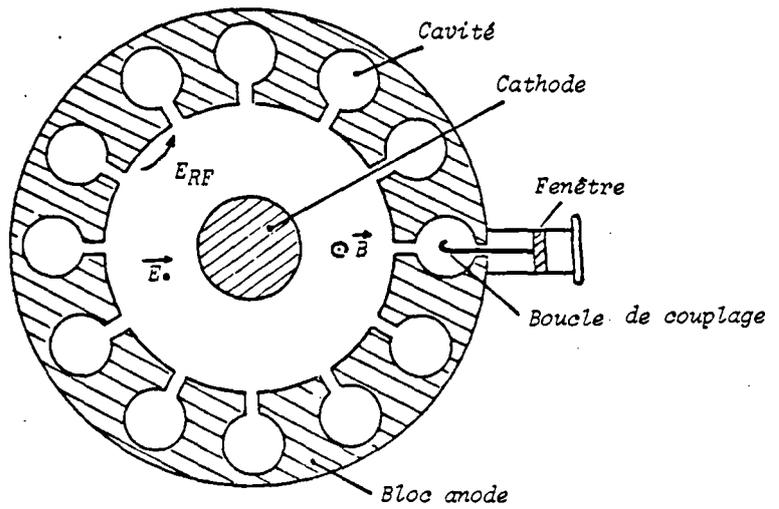
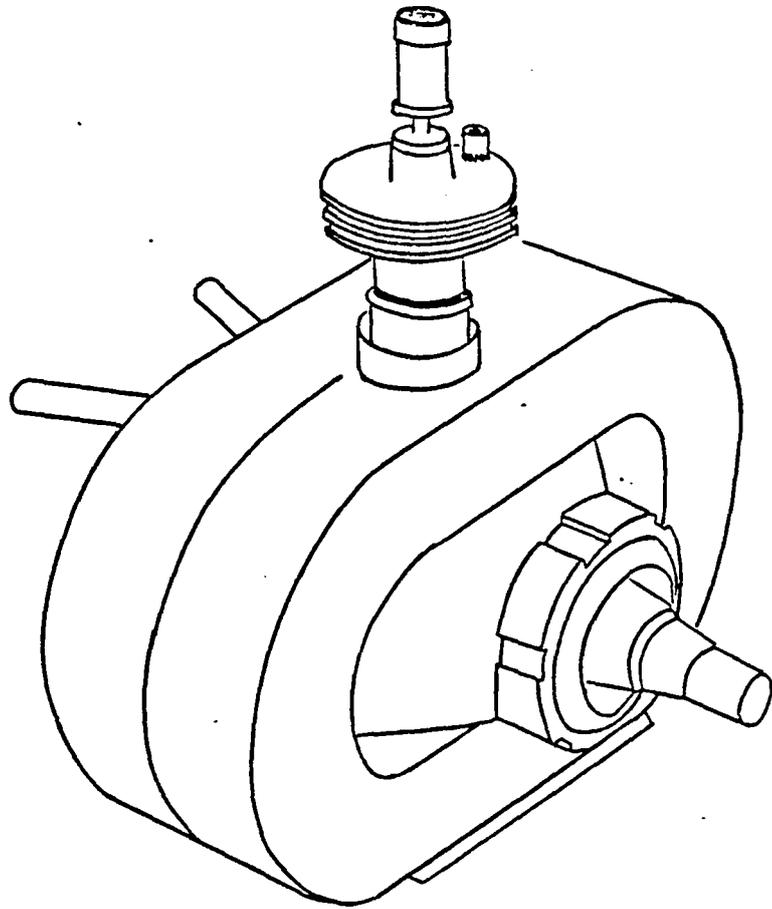
b) GENERATEURS D'ENERGIE HYPERFREQUENTIELLE

- LES MAGNETRONS figure {12 }

Le magnétron est un tube électronique à modulation de vitesse dont la cathode ne fait pas partie du circuit électrique proprement dit. Ce genre de tube est le plus robuste et le plus simple lorsqu'il s'agit d'émettre des puissances importantes aux fréquences I M S. Un magnétron se compose normalement d'une cathode cylindrique et d'un bloc anodique auquel est fixé un nombre pair d'ailettes de façon à former des cavités résonnantes. Les dimensions de ces dernières sont étudiées pour que les champs électriques hyperfréquentiels entre les extrémités des ailettes soient successivement en opposition.

Figure (12)

LES MAGNETRONS



La cathode préalablement chauffée émet des électrons qui sont soumis au champ électrique cathode anode et à un champ magnétique parallèle à l'axe du tube. Les trajectoires de ces électrons sont ainsi incurvées et les valeurs de la tension et du champ magnétique sont prévues de telle sorte que leur résultante fasse parcourir aux électrons des trajectoires sensiblement tangentes au bloc anodique. Lorsque ces conditions sont atteintes, le tube est en condition d'oscillation.

Une faible partie des électrons retourne vers la cathode qui se trouve ainsi réchauffée mais la grande partie de ces derniers est freinée, cède progressivement son énergie au champ hyperfréquentiel et se dépose à une faible vitesse sur l'anode. L'énergie perdue lors du freinage étant supérieure à ce qui est nécessaire pour maintenir l'oscillation, peut être extraite du bloc anodique par couplage à l'une des cavités et est généralement rayonnée par une antenne. Malgré son rendement élevé (supérieur à 60 %) le magnétron transforme une partie de l'énergie qu'il reçoit en chaleur qu'il est nécessaire d'évacuer par refroidissement pour éviter les échauffements prohibitifs des ailettes et de la fenêtre de sortie du rayonnement hyperfréquentiel.

Lorsqu'un magnétron fonctionne, une partie des électrons revient sur la cathode et contribue, en l'échauffant, à maintenir son émission. Une partie de l'énergie émise est réfléchie vers le magnétron. Des ondes stationnaires se forment donc dans le guide de transmission en donnant des tensions maximales et minimales. Le taux d'ondes stationnaires se définit comme le rapport de la tension maximale sur la tension minimale. Il est naturellement intéressant de maintenir ce taux à la valeur la plus proche de 1 mais les tubes actuellement construits sont suffisamment robustes pour supporter des taux d'ondes stationnaires de l'ordre de 3.

- LES KLYSTRONS

Les klystrons sont également des tubes à modulation de vitesse. Ils sont composés de plusieurs étages et les électrons émis par la cathode sont successivement accélérés par des électro-aimants lorsqu'ils passent à travers les cavités résonnantes. Les tensions utiles sont ici de 20 000 V contre 3000 V pour un magnétron.

- LES AMPLITRONS

Les amplitrons ont le même principe de fonctionnement que les magnétrons mais ils peuvent émettre une puissance de 425 kw. Ces appareils ne sont construits qu'à l'échelon prototype, leur coût serait de l'ordre de 1 million de francs.

c) LES GUIDES D'ONDES

Un guide d'onde est un tube métallique, rectiligne. Les ondes se propagent dans le diélectrique intérieur par réflexions successives sur les parois. La section droite des guides usuels est rectangulaire, circulaire, coaxiale. Un guide d'onde a une infinité de modes de fonctionnement qui correspondent en fait au couplage entre le générateur et la charge. Chaque guide d'onde sera donc prévu en fonction de la charge à traiter.

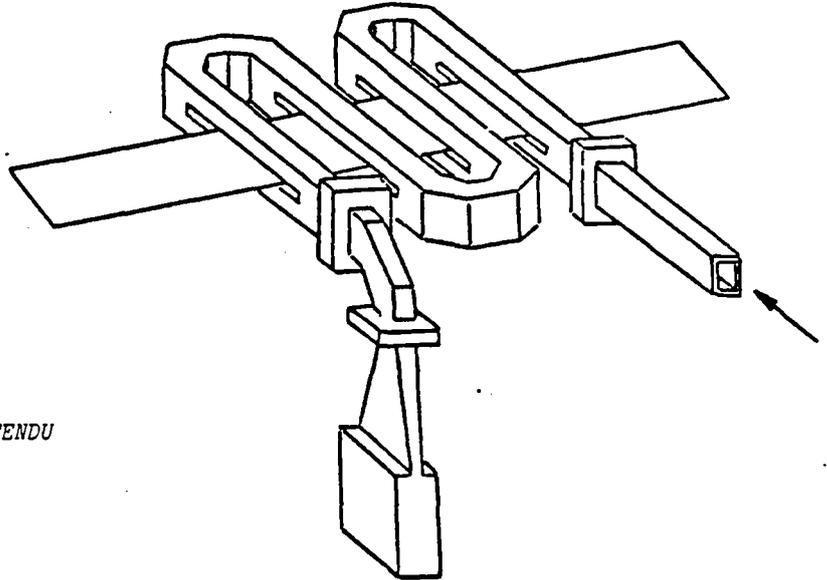
d) LES APPLICATEURS figure {13 }

Les principaux types d'applicateurs sont de type :

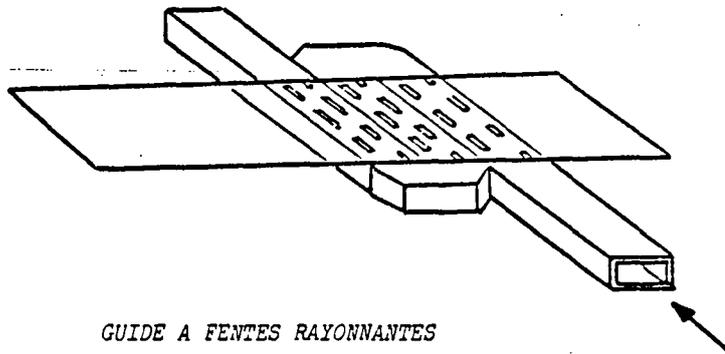
- tunnel,*
- guide fendu,*
- guide à fentes rayonnantes,*
- applicateur à cavités.*

Figure (13)

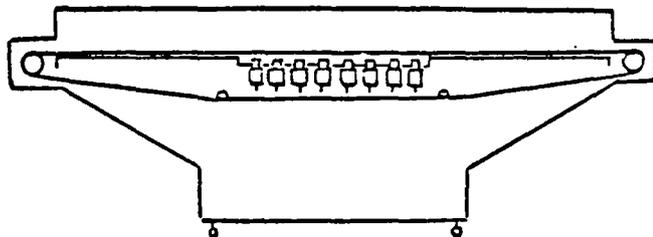
RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL - APPLICATEURS



GUIDE FENDU



GUIDE A FENTES RAYONNANTES



FOUR TUNNEL

- APPLICATEUR TUNNEL

Principalement utilisé pour la décongélation de grosses masses, la cuisson de produits alimentaires, la vulcanisation du caoutchouc ou la polymérisation des polyuréthanes.

- GUIDE FENDU

Utilisé pour le séchage des feuilles de papier ou des pièces de tissus.

- GUIDE A FENTES RAYONNANTES

Utilisé pour le séchage du papier.

- APPLICATEUR A CAVITES

Utilisé pour le traitement des pièces volumineuses (bobines de fils) ou des milieux dispersés (poudres en lits fluidisés).

2°) CONDITIONS DE L'ETUDE

La recherche d'une nouvelle technique d'élaboration d'amidons modifiés chimiquement ou non en vue de réduire la pollution et le coût d'énergie nous a conduit pour des raisons de simplicité de mise en oeuvre et de coût à étudier plus particulièrement les réactions des amidons sous rayonnement hyperfréquentiel.

a) AXES DE RECHERCHES

Nous avons considéré que l'étude devait être menée sur trois plans principaux, de natures différentes bien que dépendant les uns des autres.

- Etude générale des possibilités qu'offre le rayonnement hyperfréquentiel pour le traitement chimique ou non d'un composé amylicé*
- Etude d'optimisation de la mise en oeuvre du rayonnement hyperfréquentiel sur le plan industriel.*
- Etude des mécanismes mis en jeu lors des modifications de structure ou lors des réactions chimiques provoquées par rayonnement hyperfréquentiel sur un amidon . Cette dernière partie fera l'objet du chapitre IV de ce mémoire.*

En ce qui concerne le traitement chimique des amidons , l'étude est menée d'une manière systématique en vue d'élaborer sous rayonnement hyperfréquentiel un maximum d'amidons modifiés chimiquement et principalement ceux que les techniques habituelles (traitement par voie humide - par voie sèche) ne permettent pas d'obtenir.

Citons :

Amidons cationiques

à bas degré de substitution → utilisés pour le surfaçage
0,015 en papeterie

à moyen degré de substitution → utilisés pour l'encollage de
0,040 masse des papiers

à haut degré de substitution → utilisés comme flocculants
0,20

Ces derniers ne pouvant être fabriqués par voie humide.

Amidons carboxyméthylés

Amidons réticulés

Amidons fluidifiés

Amidons oxydés

Amidons phosphatés (phosphates de mono amidon)

Amidons hydroxypropylés

L'étude porte également sur les quantités de réactif et de catalyseur à introduire, sur les rendements, les temps d'exposition sous rayonnement hyperfréquentiel, sur les propriétés des produits obtenus.

Les essais sont menés principalement sur de l'amidon de maïs industriel sec mais l'étude est étendue parfois à l'ensemble des amylo-
cés (amidon de blé, de riz, fécula de pomme de terre et de manioc).

Des essais sont également menés par voie humide dans le but de combiner ces deux techniques.

En ce qui concerne les modifications de structures opérées sur un amidon natif, l'étude est menée de manière à déterminer le niveau de modification obtenu sous certaines conditions et les avantages industriels envisageables.

Amidons dispersibles à froid

Amidons facilement hydrolysables par voie enzymatique

Amidons à basse viscosité

L'étude d'optimisation et de mise en oeuvre du rayonnement hyperfréquentiel sur un plan industriel porte sur :

- le niveau d'investissement,
- le prix de revient comparé de certains produits,
- la rentabilité de la technique.

b) MOYENS MIS EN JEU

- Rappelons ici que les essais de laboratoire sont menés sur un four à rayonnement hyperfréquentiel de puissance 300 et 600 W de fréquence $2450 \text{ MHz} \pm 50$; muni d'un dispositif tournant améliorant l'exposition des produits traités. Ce four de laboratoire Labotron est construit par la Société I.M.I. (Industries micro-ondes internationales).

- Les essais de laboratoire Pilote sont menés sur un four à rayonnement hyperfréquentiel de puissance 30000 W (Description complémentaire en annexe) habituellement utilisé pour la décongélation. La puissance est fournie par six magnétrons couvrant une longueur d'exposition sous rayonnement de 2 m environ. Cet appareil est muni d'une ventilation et d'une bande transporteuse de largeur 40 cm, de longueur 3 m 50 environ. Ce four modulaire industriel est également construit par la Société I. M. I.

c) METHODES D'INVESTIGATION

- METHODES D'ANALYSES CHIMIQUES

Ces méthodes relèvent de la chimie classique. Elles sont utilisées principalement pour la détermination des degrés de substitution des amidons modifiés chimiquement.

Dosages du phosphore, de l'azote, des groupes carboxyliques .-

- METHODES DE DETERMINATION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Ce sont des méthodes empiriques qui peuvent se classer en 3 catégories :

- *mesure du temps d'écoulement d'un empois au travers d'un orifice calibré (scott),*
- *mesure de viscosité d'un empois (Brookfield),*
- *mesure de viscosité tout au long d'un cycle de cuisson (Brabender).*

Ces méthodes sont surtout utilisées pour la détermination statistique de la forme et du poids moléculaire de l'amylose et de l'amylopectine. Elles sont utilisées dans l'industrie pour mettre en évidence d'une manière pratique les modifications de structure apportées aux granules d'amidon durant un traitement.

Le profil Brabender permet de caractériser chaque type d'amidon selon sa source botanique et le traitement qu'il a subi (oxydation - réticulation), par la détermination des températures de début de gonflement et d'éclatement, la viscosité maximum au moment de l'éclatement ainsi que le profil de rétrogradation. Cette technique est surtout utilisée pour sa mise en oeuvre très aisée (annexe n° 11).

- ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Cette méthode est utilisée pour la détermination de l'enthalpie de gélatinisation de différents amidons (mesure quantitative) mais aussi pour mettre en évidence des modifications de structures relatives à divers traitements chimiques. Elle peut encore être un moyen d'étude du phénomène de rétrogradation.

Stevens (53) - Mc Iver (54) - Wootton (55) - Woottom (56).

Nous utiliserons cette technique pour déterminer les enthalpies de gélatinisation, (annexe n°2).-

3°) ELABORATION D'AMIDONS MODIFIES CHIMIQUEMENT

Les essais de laboratoire sont menés sous un rayonnement hyperfréquentiel de 600 W. L'appareil utilisé est muni d'un dispositif tournant permettant une meilleure exposition des échantillons au rayonnement. Les temps d'exposition sont évalués à l'aide d'un chronomètre, les températures finales des échantillons à l'aide d'une sonde thermocouple.

Les mélanges réactionnels composés d'amidon, de réactif, de catalyseur et parfois d'agent antimottant sont réalisés dans un Bêcher en acier inoxydable de diamètre 12 cm et de capacité 1500 ml à l'aide d'un agitateur de laboratoire Rayneri à vitesse variable de 0 à 1500 t/mn maximum, d'une pâle d'agitation ajustée au Bêcher afin d'assurer une homogénéité parfaite. Pour tous les essais, le temps d'agitation est maintenu à 15 mn.

a) ELABORATION D'AMIDONS CATIONIQUES

- AMIDON CATIONIQUE A DEGRE DE SUBSTITUTION 0,050

Ce type d'amidon est destiné à l'encollage interne du papier.

Le réactif cationique utilisé est le chlorure de triméthylglycidyl ammonium en solution aqueuse. Ce réactif contient 80 % de matière sèche soit 20 % d'eau et 72 % de groupements époxy soit 90 % de pureté.

Les groupements époxy de ce réactif sont évalués par méthode de titrage type acide-base en milieu acide acétique, (annexe n°3). -

Ce réactif provient de Shell-Chimie ou de D. S. M. France.

La quantité de réactif introduite est déterminée par expérience sur la base d'un rendement de substitution de 80 %.

Les premiers essais sont des essais de "couplage" afin de déterminer les conditions opératoires favorables. Le récipient utilisé est un cristalliseur en verre de diamètre 70 mm dans lequel nous avons introduit 60 - 75 - 90 g du mélange précédent ce qui représente des épaisseurs de 23 - 30 et 35 mm (tableau 7).-

Tableau n° 7

ELABORATION D'AMIDONS CATIONIQUES SOUS RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL

DETERMINATION DES CONDITIONS OPERATOIRES OPTIMALES

	Temps d'exposition <i>t</i> secondes	Température finale θ (°C)	Echauffement °C / s	Puissance absorbée $k_t P$ (W)
60 g	15	55	2,33	140
	20	64	2,20	132
	25	75	2,20	132
	30	84	2,15	129
	35	88	1,95	117
	40	90	1,75	105
	45	92	1,60	96
	50	97	1,55	93
	60	99	1,30	78
75 g	20	62	2,10	157
	30	82	2,06	154
	35	87	1,91	143
	40	88	1,70	127
	45	92	1,6	120
	50	97	1,54	115
	60	99	1,30	97
90 g	20	59	1,95	175
	30	75	1,83	165
	35	78	1,66	150
	45	88	1,50	135
	60	93	1,22	110



On remarque que l'élévation de température est maximale pour une quantité de produit égale à 60 g encore que dans ce cas nous ne soyons pas au maximum de rendement de l'appareil (la puissance absorbée est plus élevée dans la série à 90 g). Nous étudierons ce problème d'optimisation au moment des essais pilote, lorsque nous aurons déterminé toutes les conditions de la réaction.

D'une manière générale, les essais de laboratoire sont donc menés en utilisant 60 g de mélange réactionnel dans un cristalliseur en verre de diamètre 70 mm et sous un rayonnement de 600 W.

Dans les essais suivants nous avons déterminé l'influence du temps d'exposition et de la quantité de catalyseur sur le rendement de la réaction. Les figures {14} et {15} illustrent les résultats obtenus (tableau 8).

Il faut en un premier temps remarquer le rôle important du catalyseur compte tenu que nous voulons pratiquer une réaction à une température inférieure à 100°C afin d'éviter toute évaporation qui aurait pour inconvénients de consommer de l'énergie inutilement et de fournir un produit en dehors de son état d'équilibre d'humidité plus difficilement dispersible lors des applications envisagées. Mais ce qui est le plus intéressant à noter est d'une part, que le rendement de substitution maximum obtenu est de l'ordre de 90 % pour un temps d'exposition de 45 secondes soit une température du produit fini de 90°C ; d'autre part que le rendement obtenu dès 15 secondes d'exposition, ce qui correspond à une température de 55°C, est de 60 à 70 % du rendement maximum. De tels résultats ne peuvent être attribués à la seule élévation de température et il sera nécessaire d'étudier plus complètement le mécanisme mis en oeuvre.

L'amidon cationique précédemment élaboré est destiné à l'industrie papetière, il possède un degré de substitution limite.

AMIDONS DE MAIS CATIONIQUES
DEGRE DE SUBSTITUTION 0,050

Figure { 14 }

Evolution du degré de substitution
en fonction de la quantité de
catalyseur utilisée

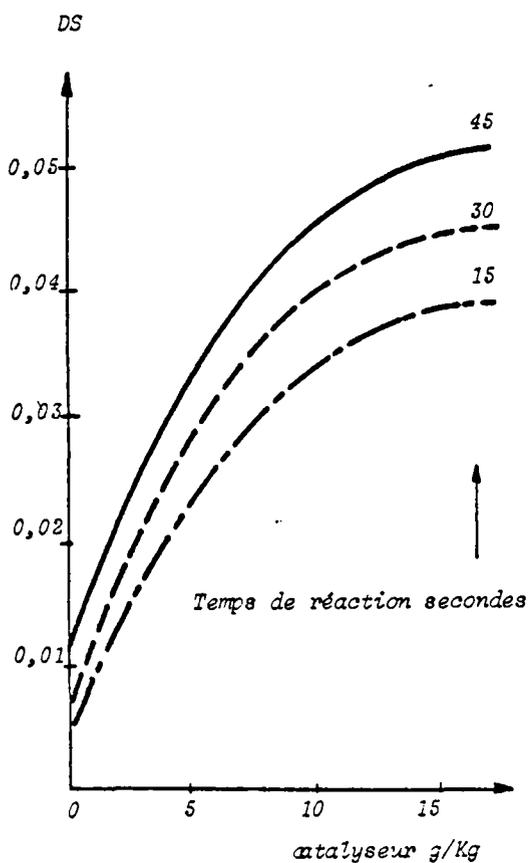


Figure 15 }

Evolution du degré de substitution
en fonction du temps de réaction

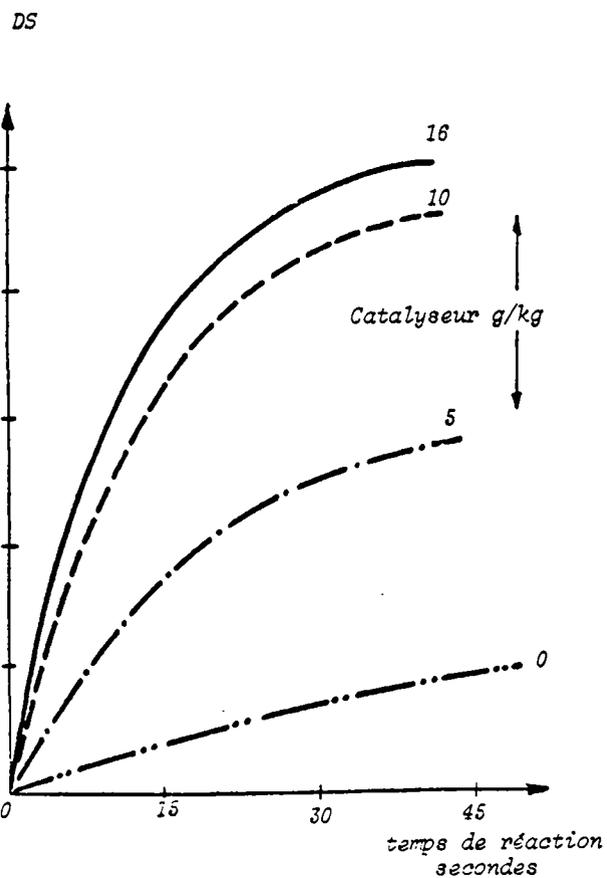


Tableau n° 8

EVOLUTION DE DEGRE DE SUBSTITUTION EN FONCTION DU TEMPS D'EXPOSITION ET DE LA QUANTITE DE CATALYSEUR

Quantité de catalyseur ≡ soude / kg	Temps d'exposition secondes	Degré de substitution	Rendement cationique %
0	0	0	
	15	0,004	7,1
	30	0,006	10,7
	45	0,010	17,8
5	0	0	
	15	0,018	32,1
	30	0,024	42,7
	45	0,028	42,9
10	0	0	
	15	0,035	62,4
	30	0,040	71,3
	45	0,047	83,7
15	0	0	
	15	0,038	67,7
	30	0,045	80,2
	45	0,051	90,9



C'est-à-dire qu'au delà de ce niveau de substitution l'amidon devient tellement hydrophile que le granule "gonfle" naturellement dans l'eau à température ambiante et peut même être complètement rendu soluble.

En d'autres termes, au-delà d'un DS = 0,050 les amidons cationiques ne peuvent plus être produits par voie aqueuse bien qu'une demande importante d'amidon fortement substitué provient du marché des flocculants.

Néanmoins, la possibilité de traiter les amidons à des températures supérieures à 100°C en vue de fabriquer des amidons modifiés totalement dispersibles du type dextrans, reste à étudier et nous reviendrons sur ce point dans l'exposé de nos résultats.

- AMIDON CATIONIQUE A HAUT DEGRE DE SUBSTITUTION 0,15

La préparation du mélange réactionnel se fait de la même manière que pour l'élaboration d'un amidon cationique à DS = 0,050 mais dans ce cas la quantité de réactif est de 150 g (epoxy actif) pour 1000 g d'amidon. Les quantités de catalyseurs ajoutées sont en équivalence de 0 - 5 - 10 - 15 - 20 g de soude/1000 g amidon.

Les essais préliminaires de "couplage" ont confirmé ceux de l'essai précédent quoique la quantité de réactif cationique ait presque triplé.

Quantité exposée sous 600 W : 60 g

Temps d'exposition s	Température finale °C	Echauffement °/s
20	64	2,2
25	75	2,2
30	90	2,3
45	100	1,7

L'influence du temps d'exposition et de la quantité de catalyseur est étudiée de la même manière que précédemment, nous nous sommes toutefois limité aux temps d'exposition permettant des rendements de cationisation élevés (seuls exploitables industriellement compte-tenu du prix élevé du réactif cationique).

Les résultats obtenu dans cet essai sont rapportés dans les figures { 16 } et { 17 }. Il est maintenant possible de produire un amidon cationique à haut degré de substitution sous sa forme granulaire tout en maintenant un rendement élevé. Ce produit devrait trouver rapidement sa place dans le marché des floculants pour la récupération des minerais ou pour la précipitation et le conditionnement des boues activées sortant des usines d'épuration d'eau.

Les deux amidons cationiques ci-dessus constituant les cas les plus difficiles à réaliser, nous pouvons considérer maintenant que toute la gamme des substitutions cationiques est envisageable par cette technique.

<i>DS = 0,010</i>	<i>pour couchage du papier (papier glacé)</i>
<i>DS = 0,020</i>	<i>pour surfaçage du papier (papier écriture)</i>
<i>DS = 0,050</i>	<i>pour cohésion interne du papier</i>
<i>DS = 0,15</i>	<i>pour floculation</i>

Nous verrons plus loin l'opportunité économique de produire ou non l'ensemble de ces amidons par une telle technique compte-tenu des installations déjà existantes.

Ces amidons devant généralement être utilisés sous forme d'empois, il est intéressant de connaître le profil de viscosités de ces amidons pendant leur cuisson (Profil Brabender). Ces courbes sont données en figure { 18 } .

AMIDONS DE MAIS CATIONIQUES

DEGRE DE SUBSTITUTION 0,15

Figure {16 }

Evolution du D.S. en
fonction du temps
de réaction

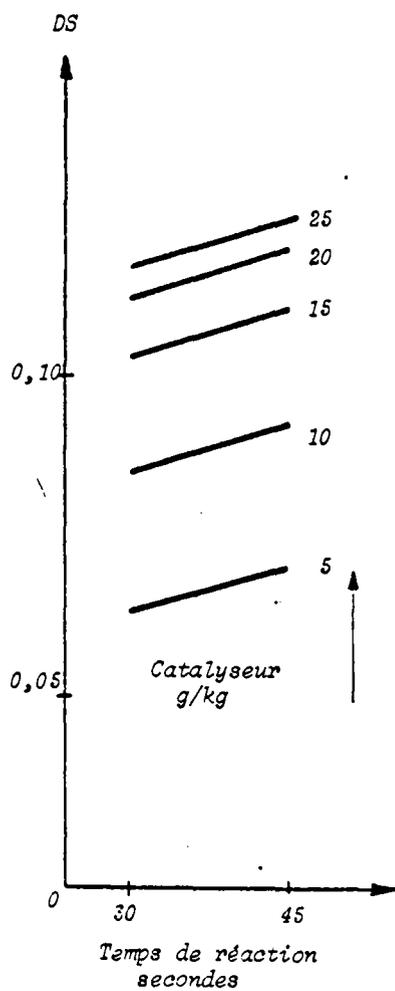


Figure {17 }

Evolution du D.S. en fonction de la
quantité de catalyseur utilisée

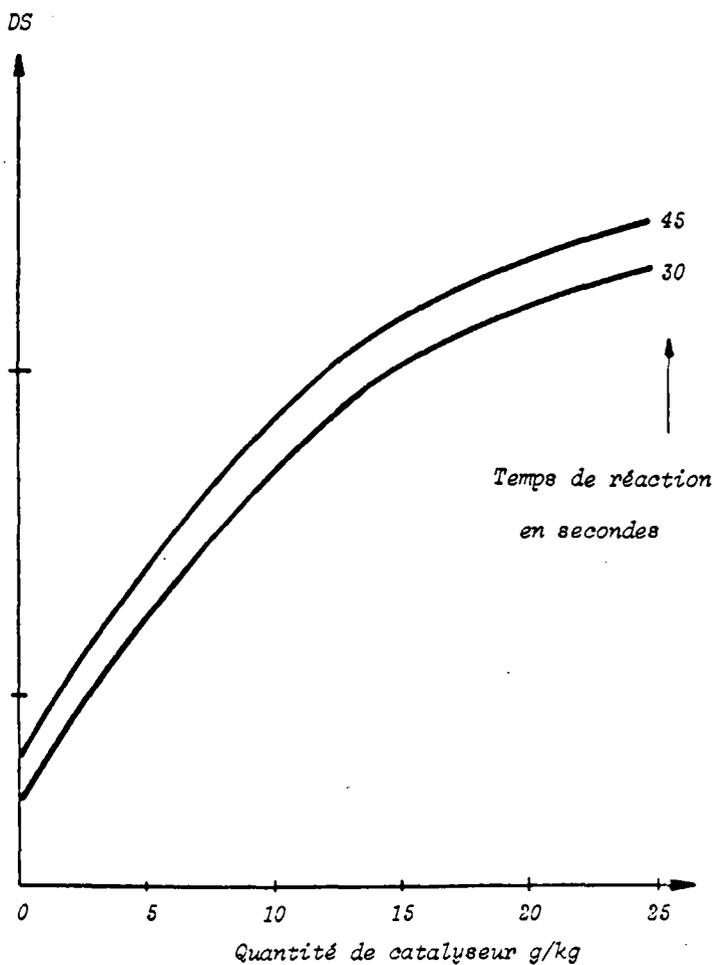


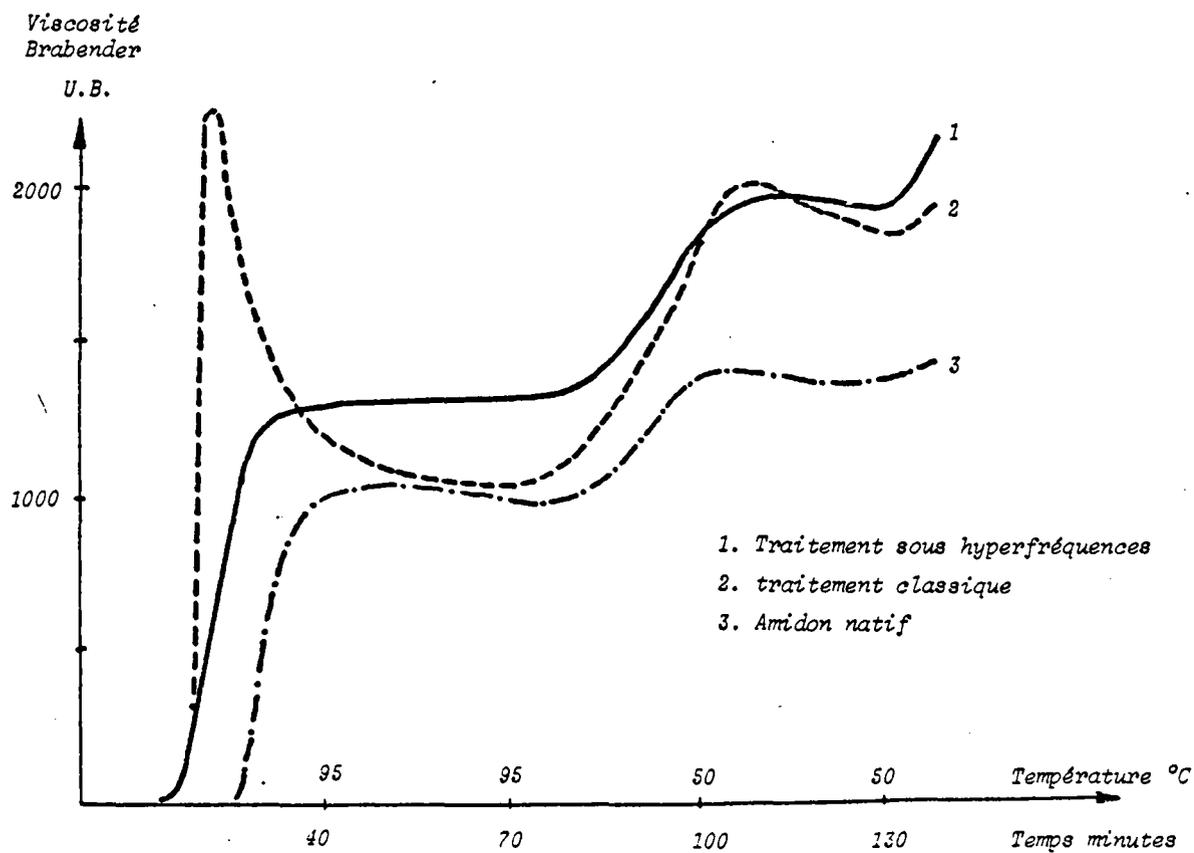
Figure {18 }

AMIDONS DE MAIS CATIONIQUES

DEGRE DE SUBSTITUTION 0,050

Profil Brabender normal

35 g amidon + 450 ml eau



On remarquera principalement l'absence du pic de viscosité caractéristique de ce type d'amidons lorsqu'ils sont préparés par la méthode classique, et la température de début de gonflement considérablement plus basse que celle d'un amidon natif.

- AMIDONS CATIONIQUES - CELLULOSE CATIONIQUE

Dans le but d'étendre l'utilisation de cette technique, nous avons mené toute une série d'essais complémentaires, identique à la précédente mais en faisant varier la nature de l'amidon, fécule de pomme de terre, fécule de manioc, amidon de blé, amidon de riz.

La formule de base retenue pour ces essais est celle d'un amidon à 0,050 DS soit 53 g de réactif cationique (époxy actif) pour 1000 g d'amidon et l'équivalent en catalyseur alcalin de 16 g de soude. Les quantités de mélange traitées sont de 60 g sous 600 W, le temps d'exposition étant de 45 s. Les résultats obtenus sont consignés ci-dessous.

Féculé de manioc	DS 0,035	Rendement	62,4 %
Féculé de pomme de terre	DS 0,040	"	71,3 %
Amidon de blé "A"	DS 0,024	"	42,8 %
Amidon de riz	DS 0,029	"	51,7 %

Bien que partiels, ils permettent d'envisager par cette technique le traitement cationique de mélanges d'amidons afin de corriger, pour certaines applications très précises, les caractéristiques de texture des empois utilisés (viscosités, filant...).

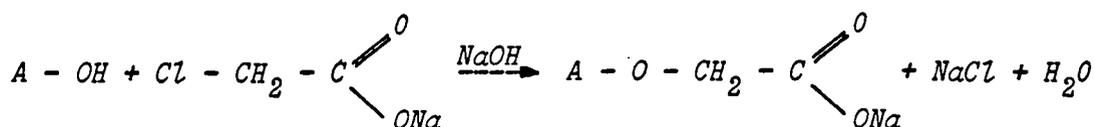
Un dernier essai indicatif est également tenté directement sur la cellulose suivant la même formule. Le rendement de la réaction est assez faible 35 % mais il faut noter l'originalité du procédé.

b) ELABORATION D'UN CARBOXYMETHYL-AMIDON

Ce type d'amidon est surtout utilisé dans les industries papières et textile. Ici encore l'impossibilité de produire par voie classique des amidons hautement substitués fait que le marché des flocculants n'a jamais été abordé.

Le réactif communément employé est le monochloracétate de sodium et le catalyseur une solution alcaline.

C'est une réaction de déplacements nucléophiles, elle peut s'écrire :



Les rendements généralement obtenus par voie classique sont faibles 35 % et les temps de réaction nécessaires particulièrement longs de 12 à 16 heures. Nous remarquons que cette fois la soude sert à la fois de réactif et de catalyseur. Les quantités introduites sont donc beaucoup plus importantes que pour l'élaboration d'un amidon cationique.

- CARBOXYMETHYLAMIDON A MOYEN DEGRE DE SUBSTITUTION 0,10

La technique de mise en oeuvre est la même que pour les amidons cationiques. Un mélange réactionnel est préparé suivant les formules :

1000 g d'amidon soit 1136 g de poudre à 12 % d'humidité
 125 g de monochloracétate de sodium (Pur PROLABO)
 quantités de catalyseur alcalin de manière

à obtenir l'équivalence de 44 et 50 g de soude. Il faut noter que l'équivalent de 43 g de soude sert à déplacer le Cl^- du monochloracétate et peut difficilement être considéré comme catalyseur.

Les essais de "couplage" ont confirmé le choix des conditions d'exposition.

Temps d'exposition (s)	Température de sortie (°C)	Echauffement °C/s
20	74	2,7
25	80	2,4
30	83	2,1
35	90	2,0
45	99	1,7

Les degrés de substitution sont dans ce cas évalués après lavage acide de l'échantillon et dosage par gravimétrie après calcination.

Nous avons représenté dans les figures {19} et {20}, l'évolution du degré de substitution et du rendement en fonction du temps d'exposition sous rayonnement et en fonction de la quantité de catalyseur utilisée.

Nous remarquons à nouveau que le maximum de rendement est obtenu dès une exposition de 45 secondes, correspondant à une température de 90°C (tableau 9)

AMIDONS DE MAIS CARBOXYMETHYLES

DEGRE DE SUBSTITUTION 0,080

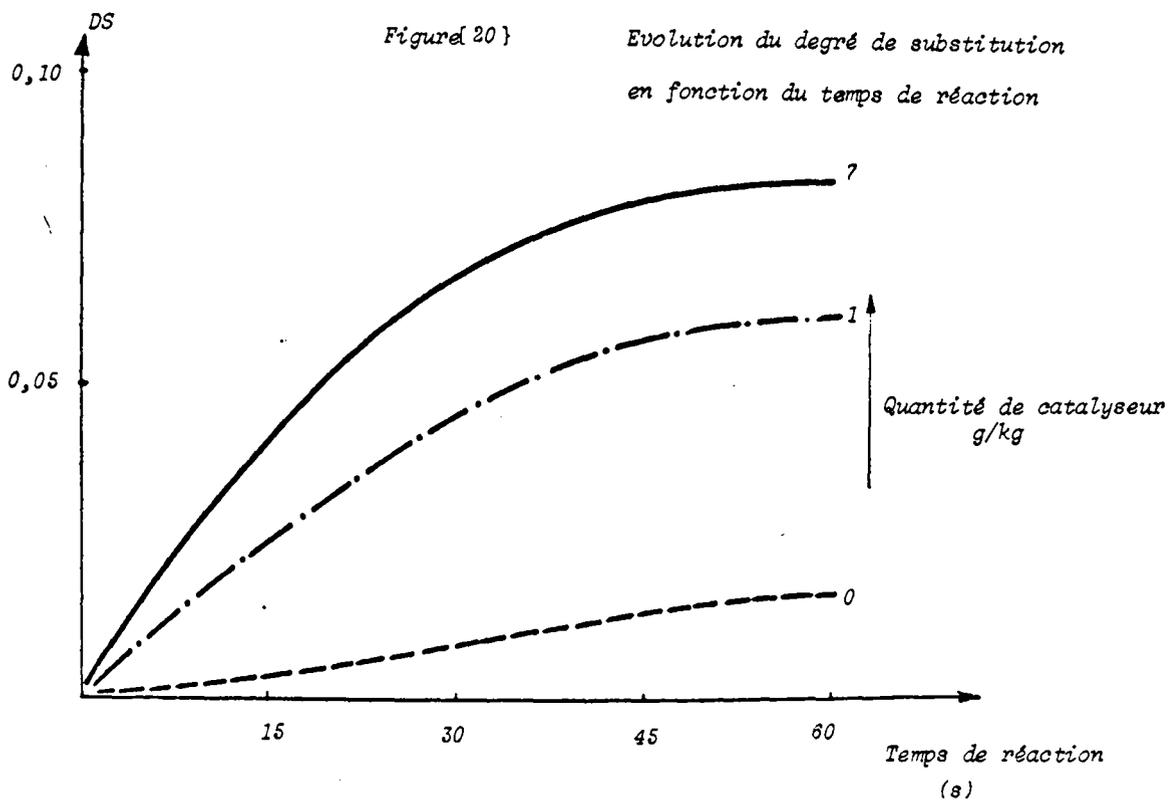
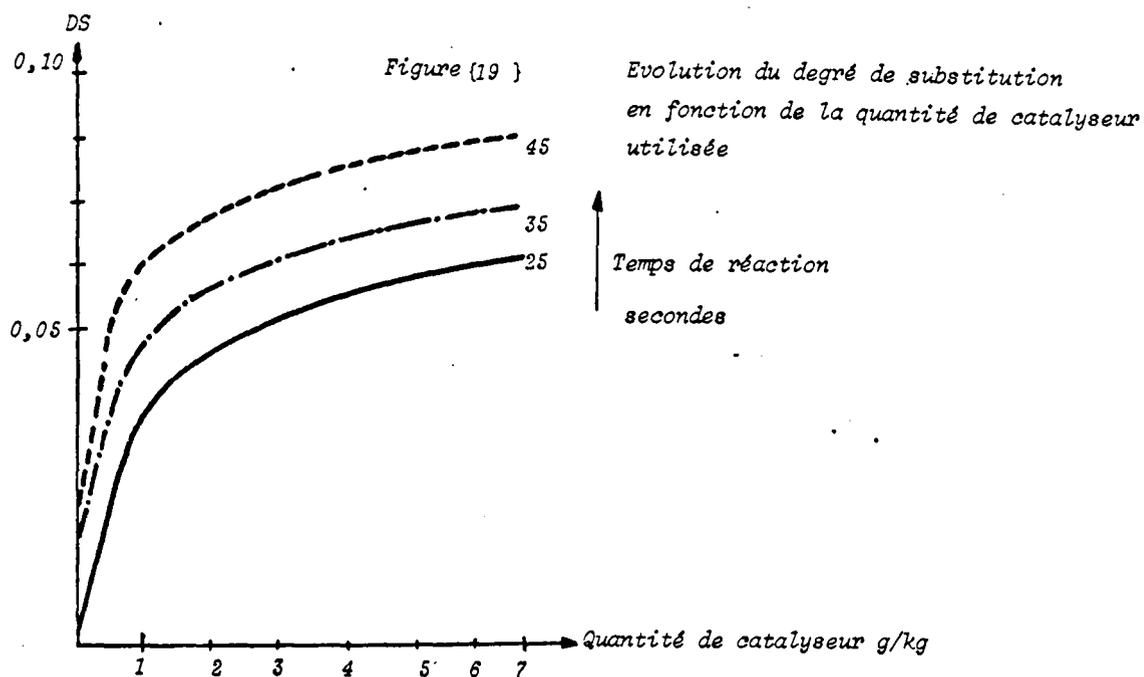


Tableau 9

AMIDON DE MAIS CARBOXYMETHYLES
EVOLUTION DU RENDEMENT DE REACTION EN FONCTION DU TEMPS
D'EXPOSITION ET DE LA QUANTITE DE CATALYSEUR

Temps d'exposition	Degré de Substitution	Rendement	Quantité de catalyseur ≡ g soude/1000 g amidon
25	-	-	
35	0,010	5,7	0
45	0,015	8,6	
60	0,017	9,8	
25	0,038	21,9	
35	0,050	28,8	44
45	0,060	34,5	
60	0,060	34,5	
25	0,062	35,7	
35	0,070	40,3	
45	0,080	46,0	50
60	0,082	47,2	



- ELABORATION D'UN CARBOXYMETHYLAMIDON (C.M.A.) A HAUT DEGRE DE SUBSTITUTION 0,45

La formule de base est la suivante :

*amidon de maïs 1000 g sec 1136 g de poudre à 12 % H₂O
375 g de monochloracétate de sodium
135 ou 150 g de soude sous forme de
catalyseur alcalin.-*

La technique est la même que précédemment :

60 g de mélange réactionnel sont soumis pendant 25 - 35 et 45 secondes à un rayonnement hyperfréquentiel de 600 W. Les figures {21 } et { 22} illustrent les résultats obtenus.

Les rendements de substitution obtenus dans ce cas sont supérieurs à ceux obtenus pour l'élaboration d'un carboxyméthyl-amidon à plus bas degré de substitution. Il semble que la quantité de soude ajoutée pour déplacer l'ion Cl^- soit en partie utilisée comme catalyseur dès le début de la réaction.

Cette remarque devrait permettre soit d'augmenter la quantité de catalyseur pour l'élaboration d'un carboxyméthyl-amidon à DS moyen en vue d'augmenter le rendement lorsque les produits peuvent être employés en milieux alcalins ou fortement tamponnés, soit réduire la quantité de catalyseur à 12,9 g/100 g amidon sec lors de l'élaboration d'un C. M. A. à haut DS lorsque le produit doit être utilisé en milieu neutre et compte-tenu du prix du monochloracétate de sodium.

Il ressort de ces essais que la fabrication de carboxyméthyl-amidon est toujours possible sous rayonnement hyperfréquentiel et principalement celle des fortement substitués, impossible à élaborer par les méthodes habituelles.

AMIDONS DE MAIS CARBOXYMETHYLES DEGRE DE SUBSTITUTION 0,45

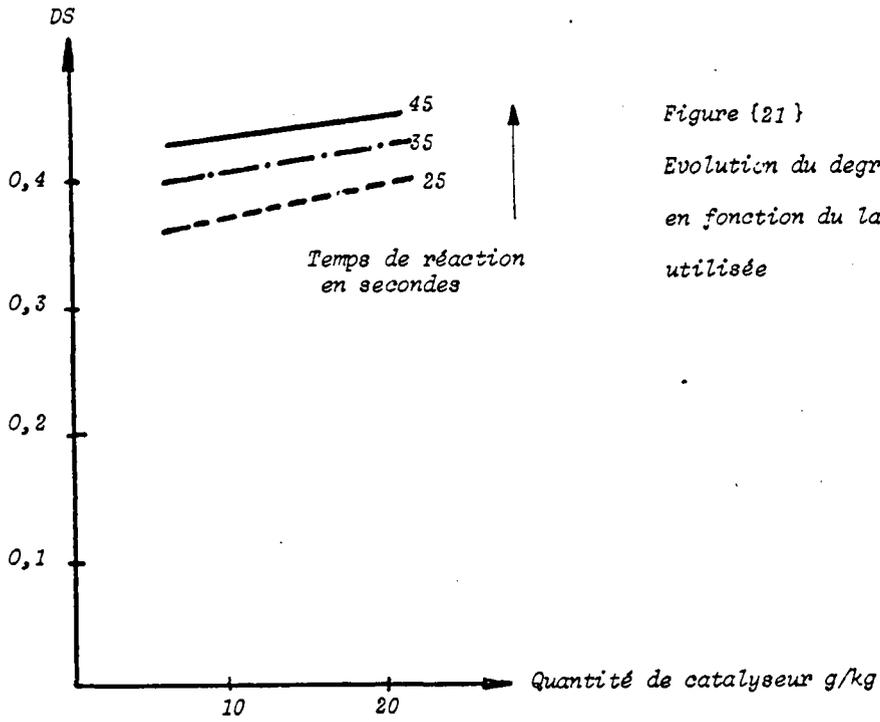


Figure { 21 }

Evolution du degré de substitution en fonction de la quantité de catalyseur utilisée

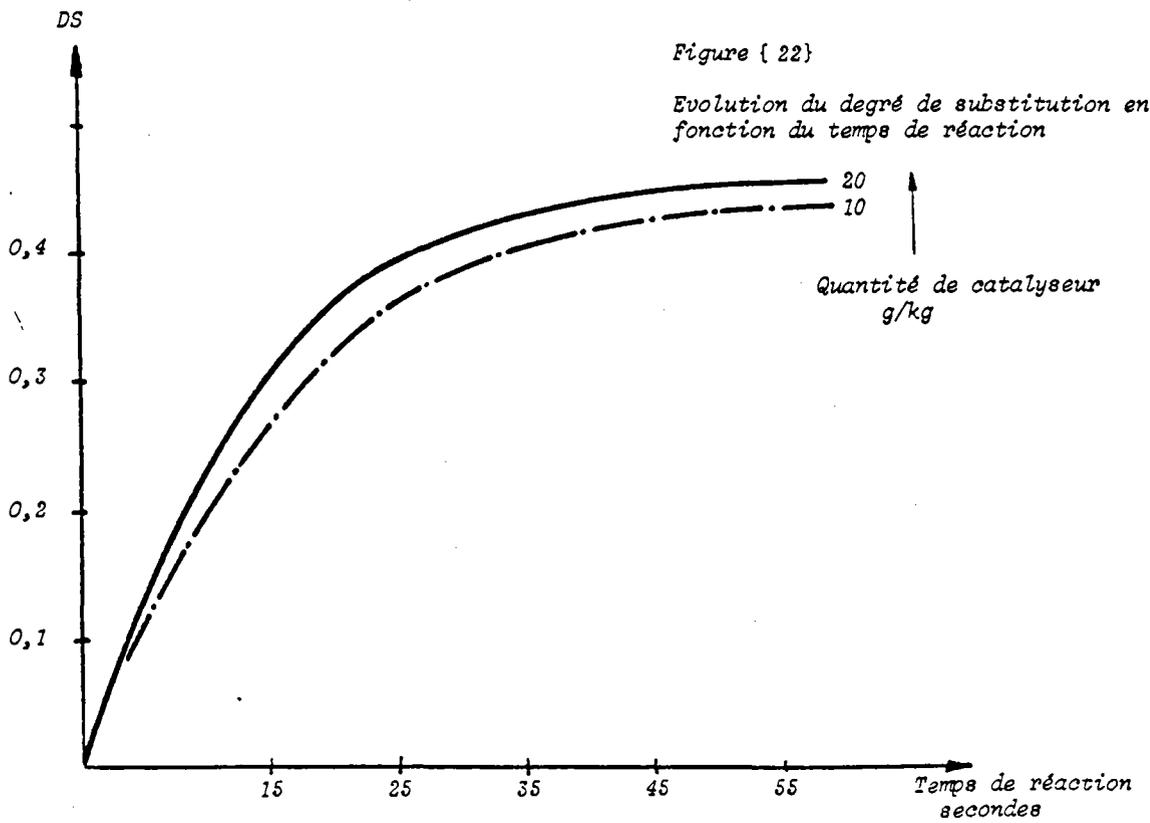


Figure { 22 }

Evolution du degré de substitution en fonction du temps de réaction



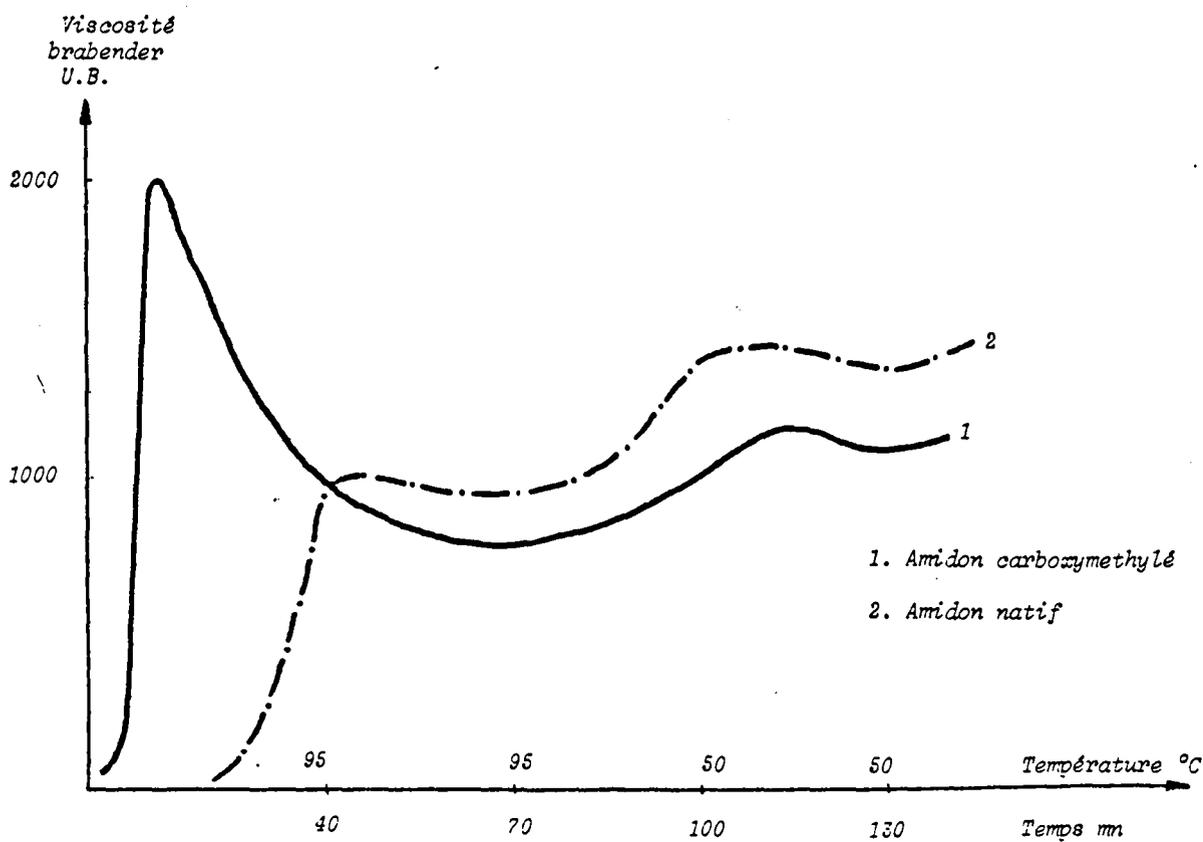
Figure (23)

AMIDON DE MAIS CARBOXYMETHYLE

DEGRE DE SUBSTITUTION 0,080

Profil Brabender normal

35 g amidon + 450 ml d'eau



Compte-tenu que ces amidons modifiés sont destinés à être utilisés sous la forme d'empois, nous avons établi, figure {23}, le profil Brabender d'un C. M. A. à DS 0,08 comparativement à celui de l'amidon de maïs normal.

c) ELABORATION D'UN AMIDON RETICULE

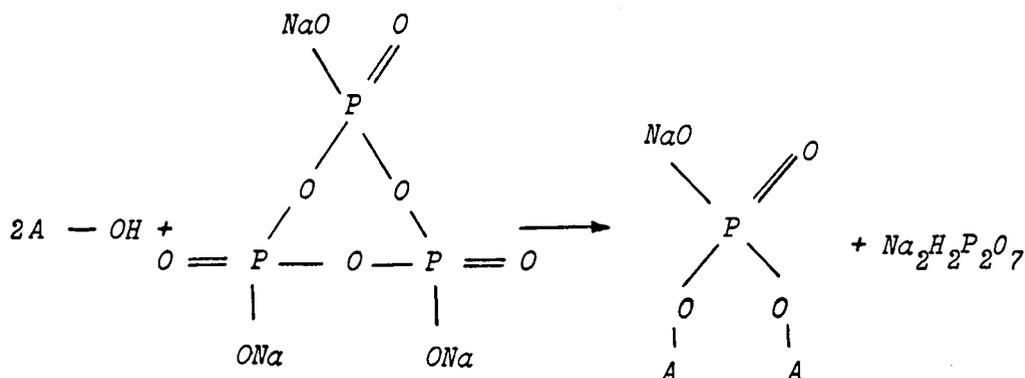
Ce type d'amidon peut être utilisé directement comme agent épaississant dans la préparation des sauces, des potages instantanés, des confitures, lorsque le pH est assez bas ou en combinaison avec un autre traitement de l'amidon lorsqu'une viscosité élevée est requise (carboxyméthyl-amidon réticulé pour boues de forage ou pour colle de papiers peints - amidon cationique réticulé pour floculation des boues activées). Nous verrons qu'il est possible de pratiquer sous rayonnement hyperfréquentiel, deux réactions simultanément et donc de produire directement les amidons précités.

La technique de mise en oeuvre est toujours la même :

60 g de mélange réactionnel sont exposés à un rayonnement de 600 W. Le réactif choisi est le trimétaphosphate de sodium. Ce choix a été fait pour trois raisons : le trimétaphosphate est le seul agent réticulant autorisé dans l'industrie alimentaire, il se présente sous forme de poudre (plus facile à mélanger avec l'amidon), les quantités à ajouter sont de l'ordre de 1 % alors qu'elles sont de l'ordre de 0,1 % lorsque l'on opère avec l'épichlorhydrine (quantités plus facilement dosables lors d'un mélange en continu).

Nous savons que la réaction de réticulation est très dépendante des paramètres de la réaction (alcalinité - température - durée de réaction). Nous ne chercherons donc pas à déterminer le rôle de chaque paramètre mais à montrer que cette réaction est possible sous rayonnement hyperfréquentiel.

La réaction s'écrit :



La formule de base utilisée est :

1000 g amidon sec soit 1136 g amidon poudre à 12 % d'humidité,
 10 g trimétaphosphate de sodium,
 10 g de soude sous forme de catalyseur alcalin

L'importance de la réticulation réalisée est imagée par la figure { 24 }.



d) ELABORATION D'UN AMIDON PHOSPHATE (PHOSPHATE DE MONO-AMIDON)

Cette estérification de l'amidon ne peut se faire par les méthodes habituelles. Elle nécessite un équipement tout à fait spécial, type cuiseur de dextrinisation dans lequel le mélange réactionnel préalablement séché peut être chauffé et maintenu à des températures de l'ordre de 150°C pendant plusieurs heures. Les réactifs utilisés sont ordinairement le tripolyphosphate de sodium ou un mélange de mono et dihydrogène-orthophosphates ayant un rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 10/7.

La réaction la plus probable est :

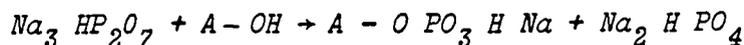
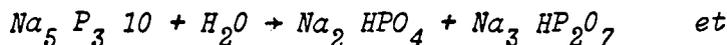
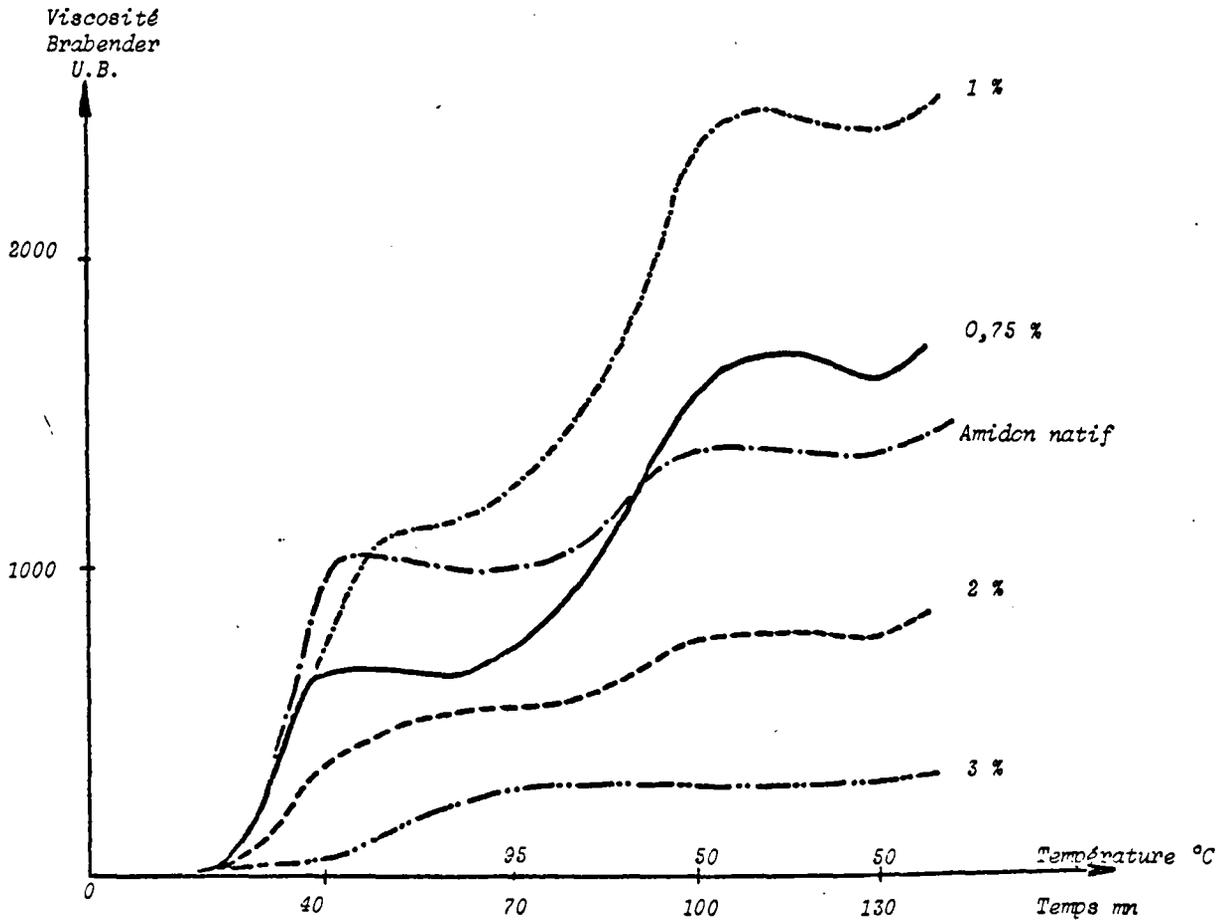


Figure {24}

AMIDONS DE MAIS RETICULES
INFLUENCE DE LA QUANTITE DE TRIMETAPHOSPHATE DE SODIUM

Profil Brabender normal

35 g Amidon + 450 ml d'eau



Nous voyons donc que le maximum de phosphore pouvant être fixé est de 31 g pour 368 g de tripolyphosphate mis en oeuvre.

Les premiers essais sont menés en utilisant le tripolyphosphate de sodium à raison de 100 g pour 1000 g d'amidon. Aucun catalyseur n'est ajouté.

Le phosphore fixé est exprimé en % en masse par rapport à l'amidon modifié

La figure (25) illustre les résultats obtenus.

D'autres essais sont menés en employant également le tripolyphosphate de sodium mais en corrigeant le pH initial par addition de soude ou d'acide phosphorique. Ces tentatives furent infructueuses.

Une seconde série d'essais est réalisée en employant divers mélanges de mono et dihydrogène-orthophosphate en vue de faire varier le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$. Les résultats obtenus, consignés ci-après, ne présentent pas d'intérêt industriel :

- a) Formule de base : 1000 g amidon de maïs
 17 g phosphate disodique
 96 g phosphate monosodique

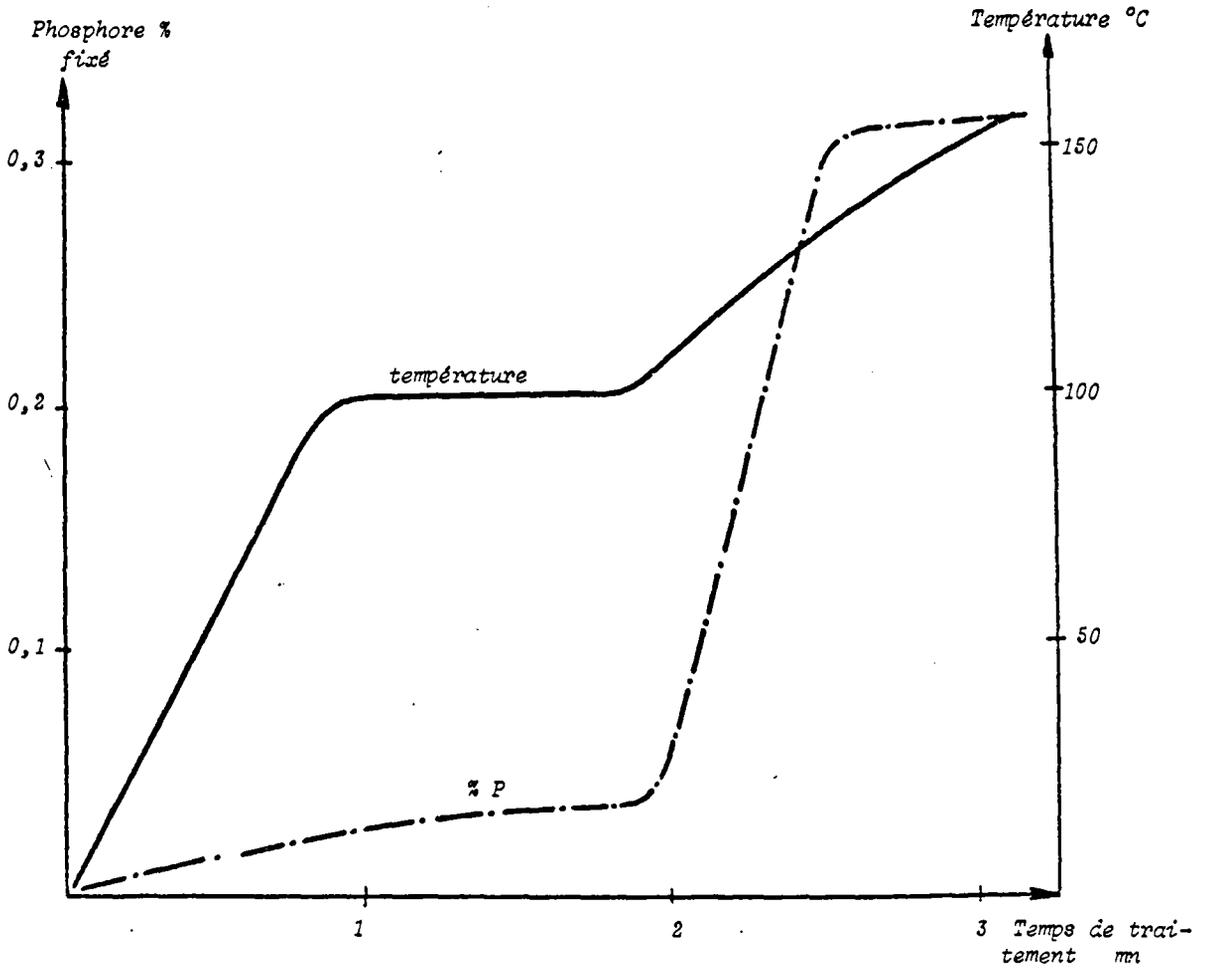
Temps d'exposition	Température °C	% Phosphore fixé
1 mn 30 s	120	0,025
2 mn	130	0,030
2 mn 30 s	140	0,050
3 mn	150	0,055

- b) formule de base : 1000 g amidon de maïs
 25 g phosphate monosodique
 25 g phosphate disodique

Figure {25}

AMIDONS PHOSPHATES
PHOSPHATE DE MONO AMIDON

Evolution du pourcentage de phosphore fixé et de la température en fonction du temps de traitement



<i>Temps d'exposition</i>	<i>Température °C</i>	<i>% Phosphore fixé</i>
1 m 30 s	122	0,020
2 m	129	0,025
2 m 30 s	140	0,030

c) *Formule de base : 1000 g amidon de maïs*
 25 g phosphate monosodique
 25 g phosphate disodique
 40 g Urée

Cette dernière formule est tentée pour vérifier l'importance des groupements azotés sur ce type de réaction : (Brevet U.S. 3,352,848 Blattmann and Co).

Les résultats obtenus sont tout à fait éloquentes.

<i>Temps d'exposition</i>	<i>Température °C</i>	<i>% Phosphore fixé</i>
1 m 30 s	110	0,33
2 m	120	0,35

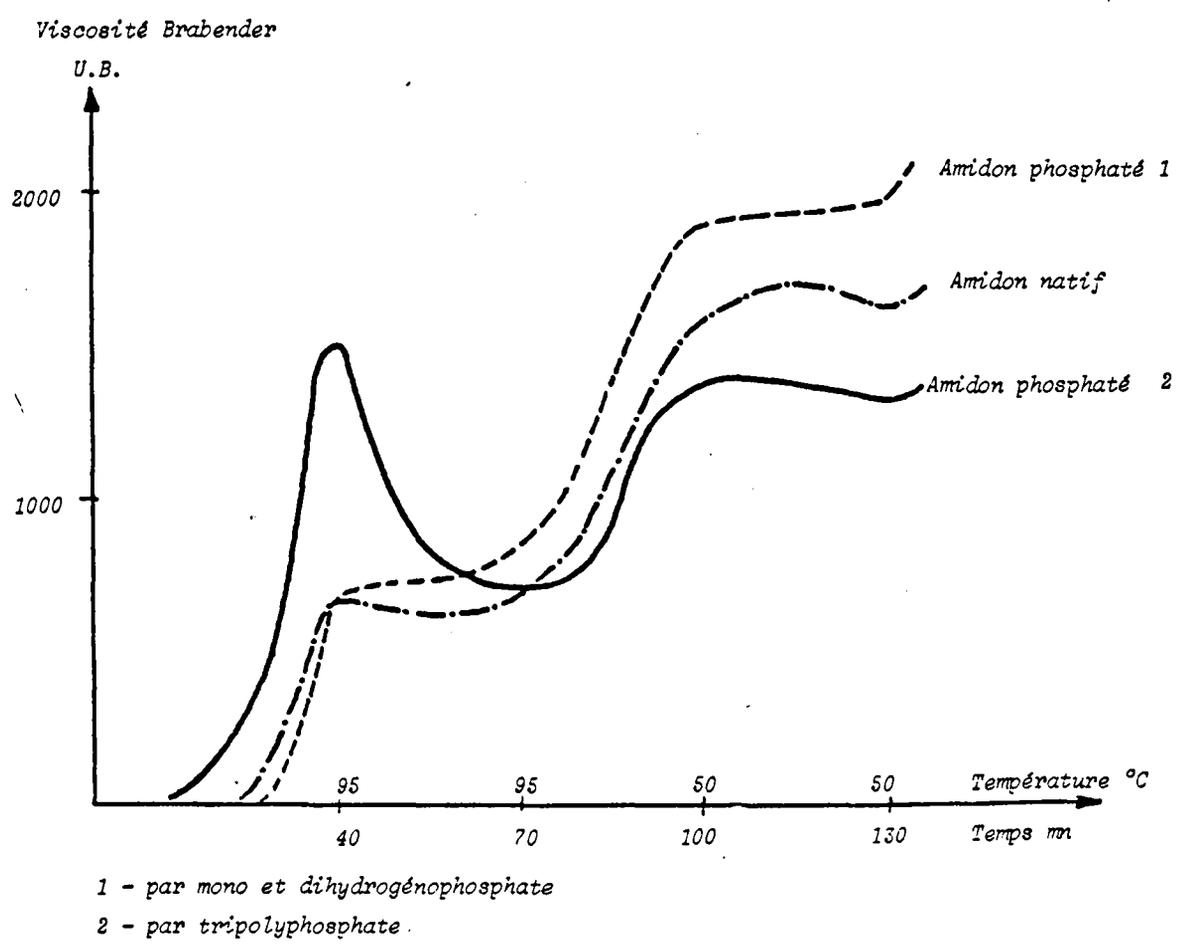
Les profils Brabender, figure {26}, des amidons phosphatés à 0,32 % Phosphore indiquent que l'utilisation d'un mélange de mono et dihydrogenophosphate conduit à une certaine réticulation du granule d'amidon (température de début de gonflement supérieure à celle de l'amidon natif - disparition du point d'éclatement). Alors que l'emploi du tripolyphosphate conduit à un phosphate de mono amidon dont la température de début de gonflement est plus basse que celle de l'amidon natif.

Figure (26)

AMIDONS PHOSPHATES

Profil Brabender normal

35 g amidon + 450 ml d'eau



Les résultats obtenus nous permettent de tirer deux conclusions :

- Les amidons phosphatés peuvent être préparés sous rayonnement hyperfréquentiel. Ce qui permet l'emploi d'une seule technique pour la préparation des amidons modifiés chimiquement.
- Les rendements sont plus élevés si la phosphatation est opérée en présence de groupements azotés.

e) REALISATION SIMULTANE DE DEUX MODIFICATIONS

Certains types d'amidons modifiés doivent subir deux modifications différentes et il est d'usage par les méthodes habituelles de les réaliser l'une après l'autre ce qui double le temps de traitement et la consommation d'énergie. Lors d'un traitement sous rayonnement hyperfréquentiel, nous avons pu remarquer que les conditions opératoires étaient sensiblement identiques. Cette remarque a conduit à de nouveaux essais en vue d'élaborer en un seul traitement ce type d'amidons modifiés.

- AMIDON CATIONIQUE PHOSPHATE

Ce type d'amidon est surtout destiné à l'encollage interne du papier. Le radical cationique favorise une meilleure rétention des fibres cellulosiques et le groupement phosphate permet une meilleure élimination de l'eau lors de la formation de la feuille de papier et par conséquent une plus grande vitesse de machine. Jusqu'à présent ce type d'amidon modifié n'avait jamais pu être utilisé à l'échelon industriel car le prix de revient était trop élevé (emploi de deux techniques d'élaboration différentes).

En prenant en ligne de compte la remarque concernant l'addition de groupements azotés lors de la fabrication d'amidon phosphaté, nous avons tenté la double réaction à basse température.

La formule de base utilisée est la suivante :

<i>amidon de maïs</i>	<i>1000 g soit 1136 g à 12 % d'humidité</i>
<i>réactif cationique</i>	<i>41 g (époxy actif)</i>
<i>tripolyphosphate de sodium</i>	<i>20 g</i>
<i>catalyseur :</i>	<i>15 g de soude sous la forme de catalyseur alcalin</i>

La technique utilisée demeure identique : un échantillon de 60 g est soumis à un rayonnement de 600 W. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

<i>Temps d'exposition s</i>	<i>Température finale °C</i>	<i>DS cationique</i>	<i>% phosphore lié</i>
<i>40</i>	<i>84</i>	<i>0,033</i>	<i>0,22</i>
<i>45</i>	<i>95</i>	<i>0,034</i>	<i>0,24</i>

Nous remarquons principalement la forte proportion de phosphore lié compte-tenu des faibles quantités de tripolyphosphate de sodium mises en oeuvre.

Il sera toutefois nécessaire, d'une part d'étudier d'une manière plus approfondie les mécanismes de ce type de réaction et les produits élaborés, d'autre part de tester sur machine papier pilote les propriétés d'un tel amidon (cohésion du papier - vitesse de machine - % de charges admissible - pollution rejetée).

- CARBOXYMETHYL AMIDON CATIONIQUE

Le mélange de base utilisée est la suivante :

1000 g sec d'amidon de maïs
 41 g de réactif cationique (époxy actif)
 50 g de monochloracétate de sodium
 34 g de soude sous la forme de catalyseur alcalin.

La technique opératoire étant toujours la même.

Les résultats obtenus sont les suivants :

<i>Temps d'exposition s</i>	<i>Température finale</i>	<i>DS Cationique</i>	<i>DS Anionique</i>
40	82	0,035	0,038
45	82	0,035	0,040

Ce type d'amidon est porteur des deux groupements cationiques et anioniques. Ce qui devrait lui donner des propriétés particulièrement intéressantes pour l'industrie papetière.

La possibilité de pratiquer, en une seule exposition sous rayonnement hyperfréquentiel, deux modifications différentes des propriétés de l'amidon en maintenant des rendements élevés ouvre de nombreuses possibilités commerciales compte-tenu de la diminution considérable des coûts de traitement.

4°) TRAITEMENTS DE DIFFERENTS AMIDONS NATIFS

Dans cette partie nous avons regroupé l'ensemble des essais que nous avons mené sur différents amidons natifs (Amidon de maïs normal, amidon de maïs cireux, féculé de pomme de terre, féculé de manioc) dans le but de modifier leurs propriétés (température de début de gonflement, viscosités pendant et après cuisson, sensibilité aux enzymes...) par simple traitement hyperfréquentiel sans aucune addition de réactifs, ni de catalyseur.

Le but de ce travail est d'élaborer des amidons natifs à caractéristiques modifiées, pouvant donc être utilisés dans des ingrédients alimentaires tout en évitant les problèmes que posent les amidons modifiés chimiquement.

Le problème est abordé de deux manières différentes correspondant aux facilités de l'industrie. En effet, l'amidon industriel, après avoir été purifié est séparé de son eau par centrifugation et par séchage pneumatique. Les humidités de l'amidon à la sortie de ces deux opérations sont respectivement de 35 % et 12 %, l'humidité d'équilibre de l'amidon étant de 12 %. Les traitements par rayonnement hyperfréquentiel peuvent donc se concevoir facilement à 12 % d'humidité et dans ce cas aucun séchage supplémentaire n'est souhaitable d'une manière générale ; à 35 % d'humidité et le produit élaboré est amené à 12 % d'humidité par séchage pneumatique. Dans ce dernier cas aucune gélatinisation importante ne peut être admise puisqu'elle engendre des problèmes de colmatage du séchoir pneumatique.

Nous avons également consigné les essais pratiqués de manière systématique à différentes humidités d'amidon avant traitement. Dans ce cas nous avons cherché à obtenir les mêmes modifications que celles réalisées par chauffage sous humidité contrôlée déjà pratiquées dans l'industrie.

a) INFLUENCE DE L'HUMIDITE INITIALE SUR LES CARACTERISTIQUES D'UN AMIDON DE MAIS NORMAL TRAITÉ SOUS RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL

Conditions opératoires :

500 grammes d'amidon de maïs à différentes humidités sont exposés pendant cinq minutes sous un rayonnement hyperfréquentiel de 600 W. Le produit élaboré est analysé relativement à son état de dégradation, à ses profils Brabender : normal et enzymatique, à sa dispersibilité, à son enthalpie de gélatinisation.

La figure {27} montre l'importance du traitement sur le profil Brabender de l'amidon. Nous remarquons que la viscosité est d'autant plus faible que l'humidité initiale de l'amidon est élevée.

Dans le tableau (10) , nous avons consigné l'ensemble des résultats obtenus au cours de ces essais :

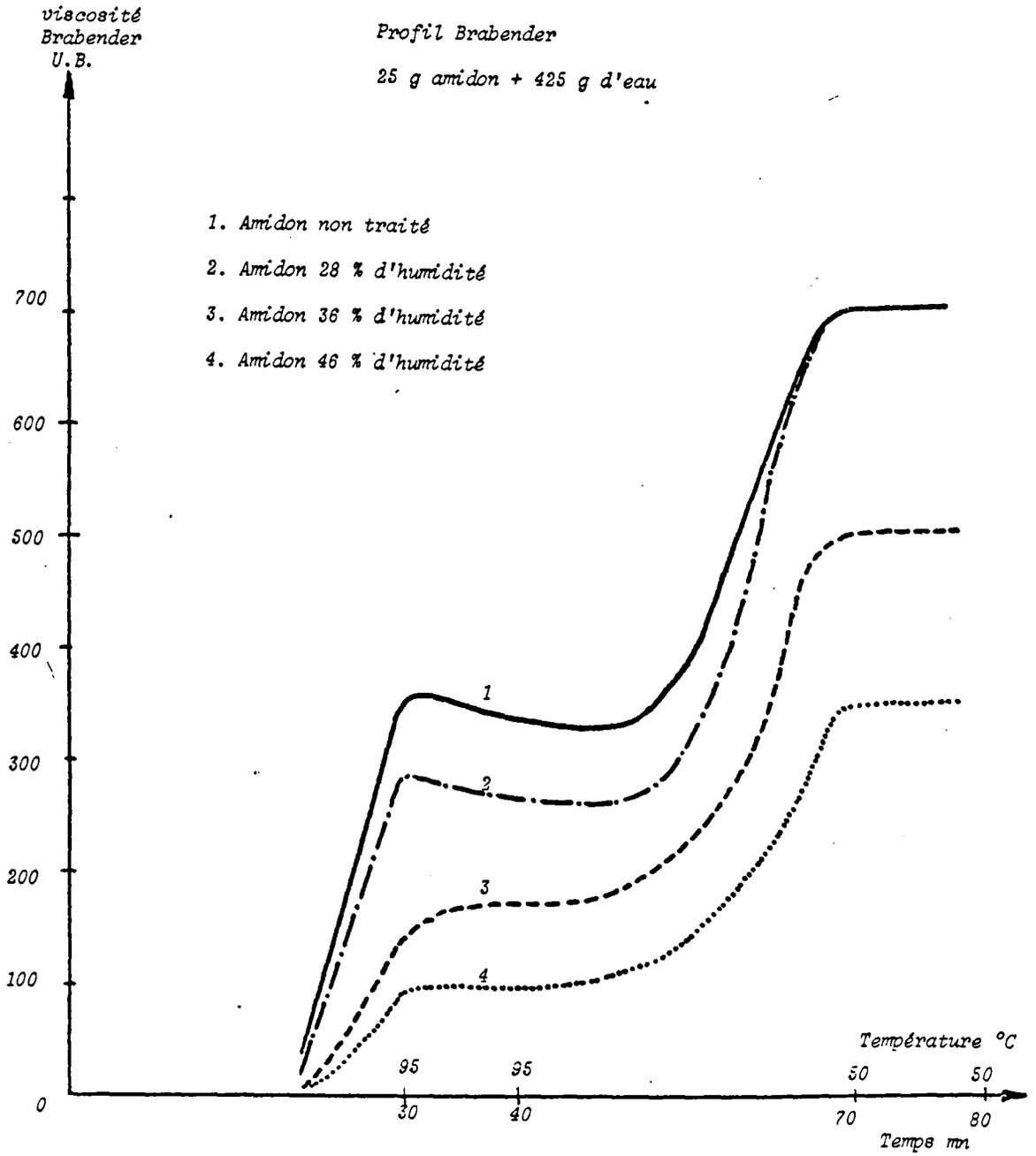
Par analyse thermique différentielle, (A. T. D.), nous avons déterminé la température d'éclatement du granule ainsi que l'enthalpie de gélatinisation, et par action de la β amylase, le niveau de de dégradation.

Nous soulignerons principalement la diminution de l'enthalpie et l'élévation de la température de gélatinisation au fur et à mesure que l'humidité initiale augmente. Ceci est caractéristique d'une dégradation des liaisons internes (ce résultat est confirmé par le niveau de dégradation estimé à partir d'une β amylolyse) mais en même temps d'une réorganisation générale du granule (peut être sous l'influence de la pénétration de l'eau).

Figure (27)

AMIDON DE MAIS NATIF

Influence de l'humidité initiale sur les caractéristiques d'un amidon traité cinq minutes sous rayonnement hyperfréquentie



b) INFLUENCE DU TEMPS DE TRAITEMENT SUR LES CARACTERISTIQUES D'UN
AMIDON DE MAIS NORMAL A 36 % D'HUMIDITE INITIALE

Les conditions opératoires et les analyses effectuées sur le produit élaboré sont les mêmes que précédemment.

Les profils Brabender normaux et enzymatiques, figure {28} et {29} montrent clairement l'influence du temps de traitement sur le niveau de dégradation du granule d'amidon. Nous remarquons la diminution des viscosités durant la cuisson au fur et à mesure que l'humidité initiale augmente et d'une manière plus sensible encore la diminution puis l'absence du pic de viscosité du Brabender enzymatique. Ces résultats sont significatifs d'un relâchement de la structure interne du granule comme l'indique également le niveau de dégradation estimé par β amylolyse, tableau 11

Figure {28 }

AMIDON NATIF DE MAIS NORMAL

Influence du temps de traitement par rayonnement hyperfréquentiel
sur les caractéristiques d'un amidon d'humidité initiale 35 %

Profil Brabender normal

25 g d'amidon + 425 ml H₂O

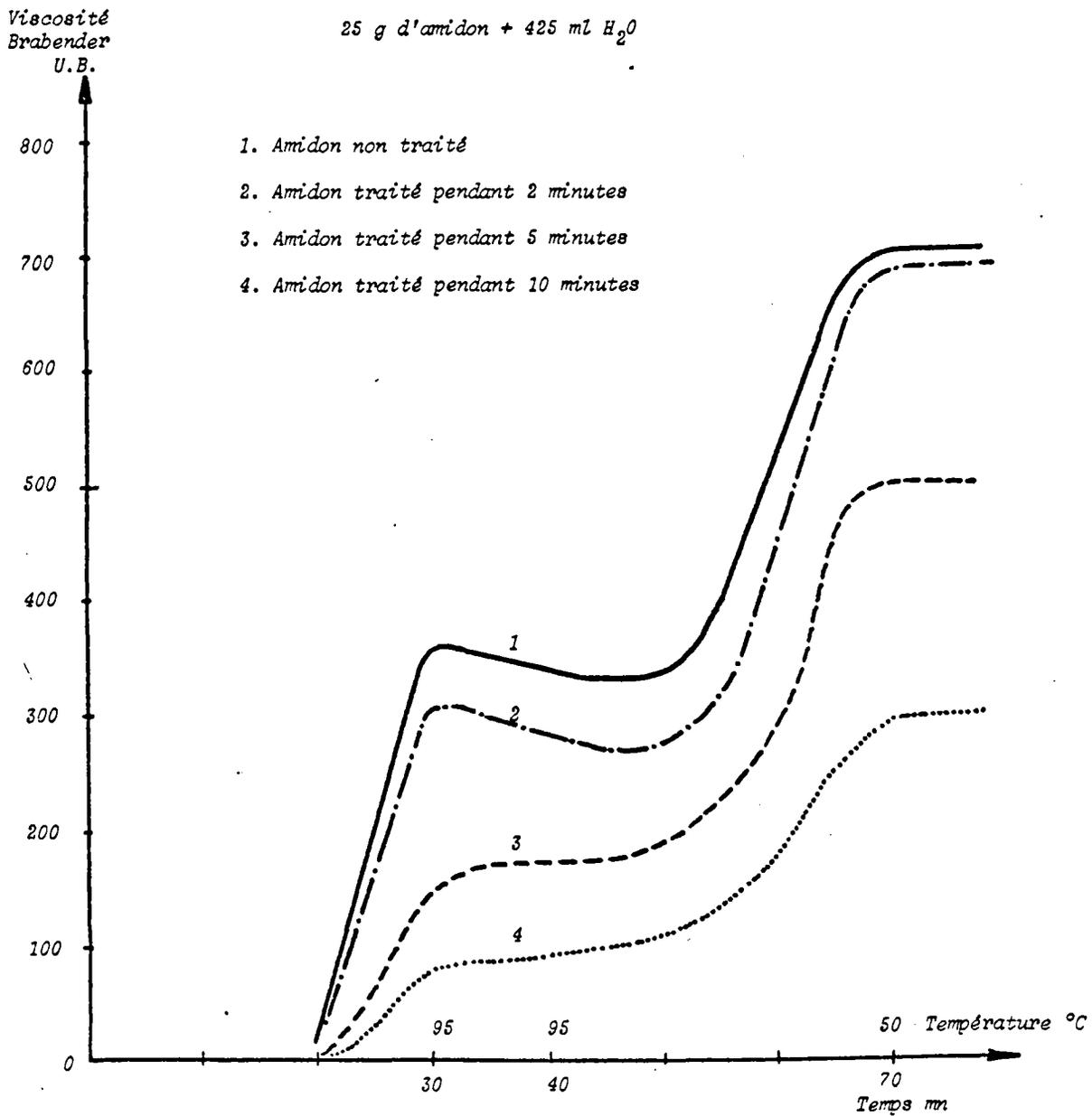


Figure (29)

AMIDON NATIF DE MAIS NORMAL

Influence du temps de traitement par rayonnement hyperfréquentiel
sur les caractéristiques d'un amidon d'humidité initiale 35 %

Profil Brabender enzymatique

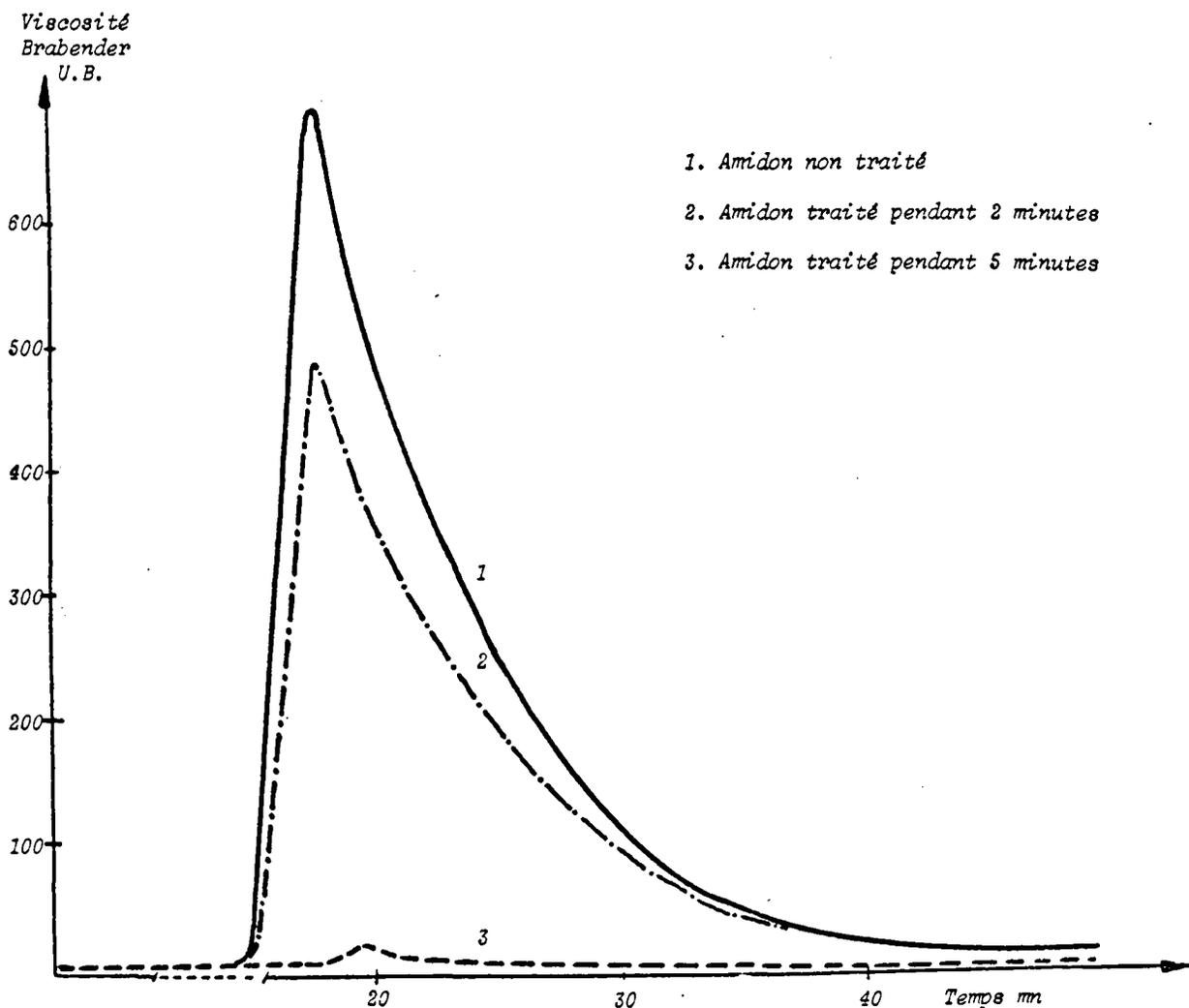


Tableau 11

*Influence du temps de traitement par rayonnement
hyperfréquentiel sur les propriétés d'un amidon de maïs normal
à 36 % d'humidité initiale*

Temps de traitement minutes	A.T.D.		Dégradation	Brabender	Brabender
	ce° c	ΔH Joules/g	U.D.	normal Pic (P) rétrogradation(R)	enzymatique Pic (B.U.)
0	70	22,1	36	P 360 R 700	700
2	-	-	42	P 280 R 680	400
5	72	13,8	55	P - R 500	0
10	76	8,4	72	P - R 300	0



Afin de comparer les résultats précédents à ceux obtenus par un procédé mécanique connu, nous avons procédé au martelage par billes d'acier pendant 10 et 30 minutes d'un échantillon d'amidon de maïs normal.

Conditions opératoires :

10 g d'amidon sont enfermés dans un cylindre d'acier de diamètre 4 cm et de hauteur 8 cm dans lequel est placée une bille d'acier de diamètre 3 cm. Ce cylindre est placé verticalement sur un appareil permettant de lui appliquer un mouvement alternatif de bas en haut d'amplitude 10 cm à raison de 200 va et vient par minute.

Nous avons consigné, tableau 12 l'ensemble des résultats obtenus sur ces échantillons et figures {30 } et {31 } les profils des brabenders normaux et enzymatiques.

Tableau 12

*Influence du temps de martelage par billes d'acier
sur les propriétés d'un amidon natif de maïs normal.*

Temps de traitement	A.T.D.		Dégradation U.D.	Brabender	
	θ_e °c	ΔH Joules/g		normal Pic (P) rétrogradation (R)	Brabender enzymatique Pic
0	70	22,10	36	P 360 R 700	700
10	70	16,7	42	P 300 R 600	510
30	70	14,2	49	P 260 R 500	340

Figure {30}

AMIDON NATIF DE MAIS NORMAL

Influence du temps de traitement par martelage à l'aide de billes d'acier sur les caractéristiques d'un amidon

Profil Brabender normal

25 g amidon + 425 ml H₂O

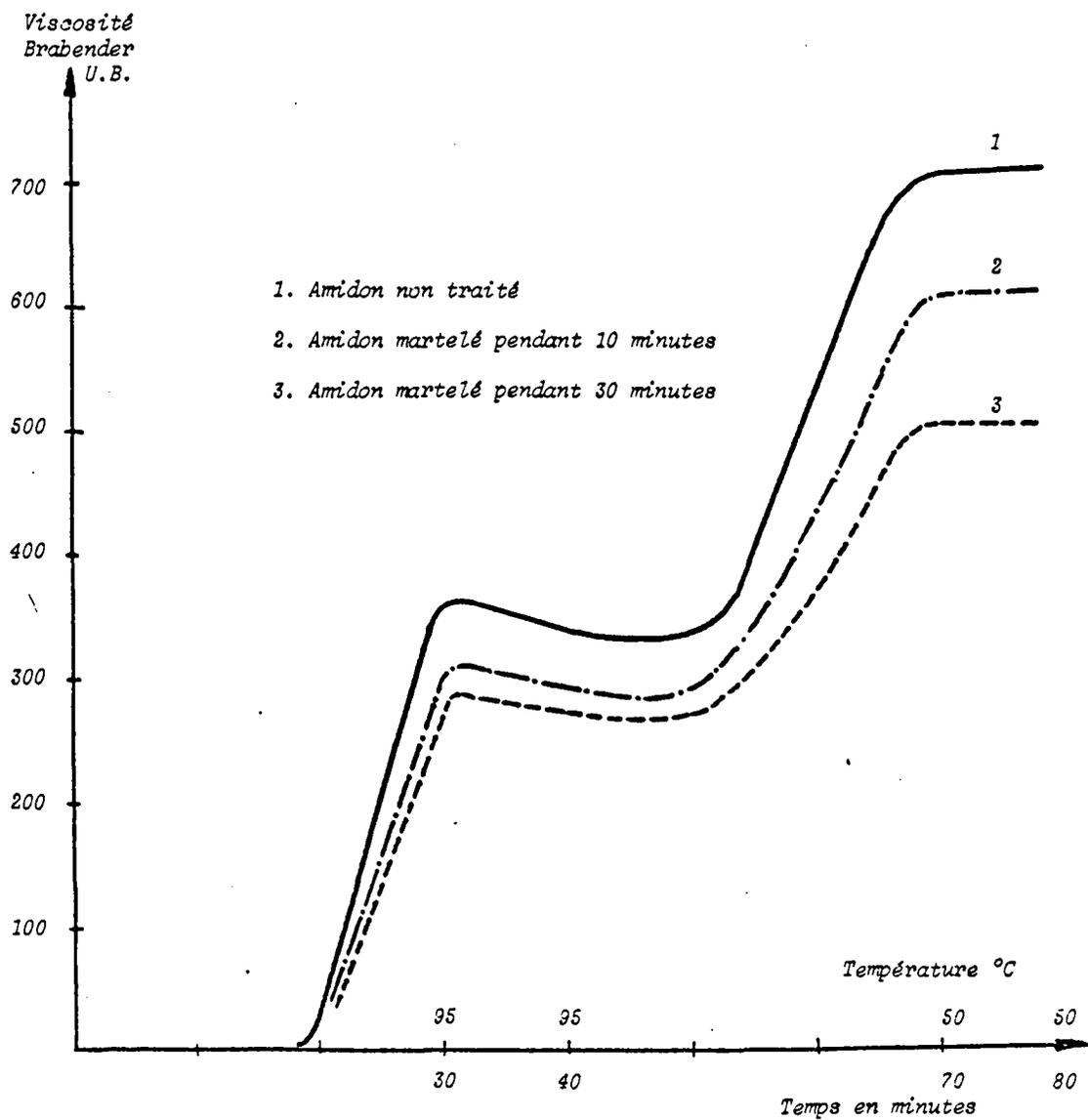


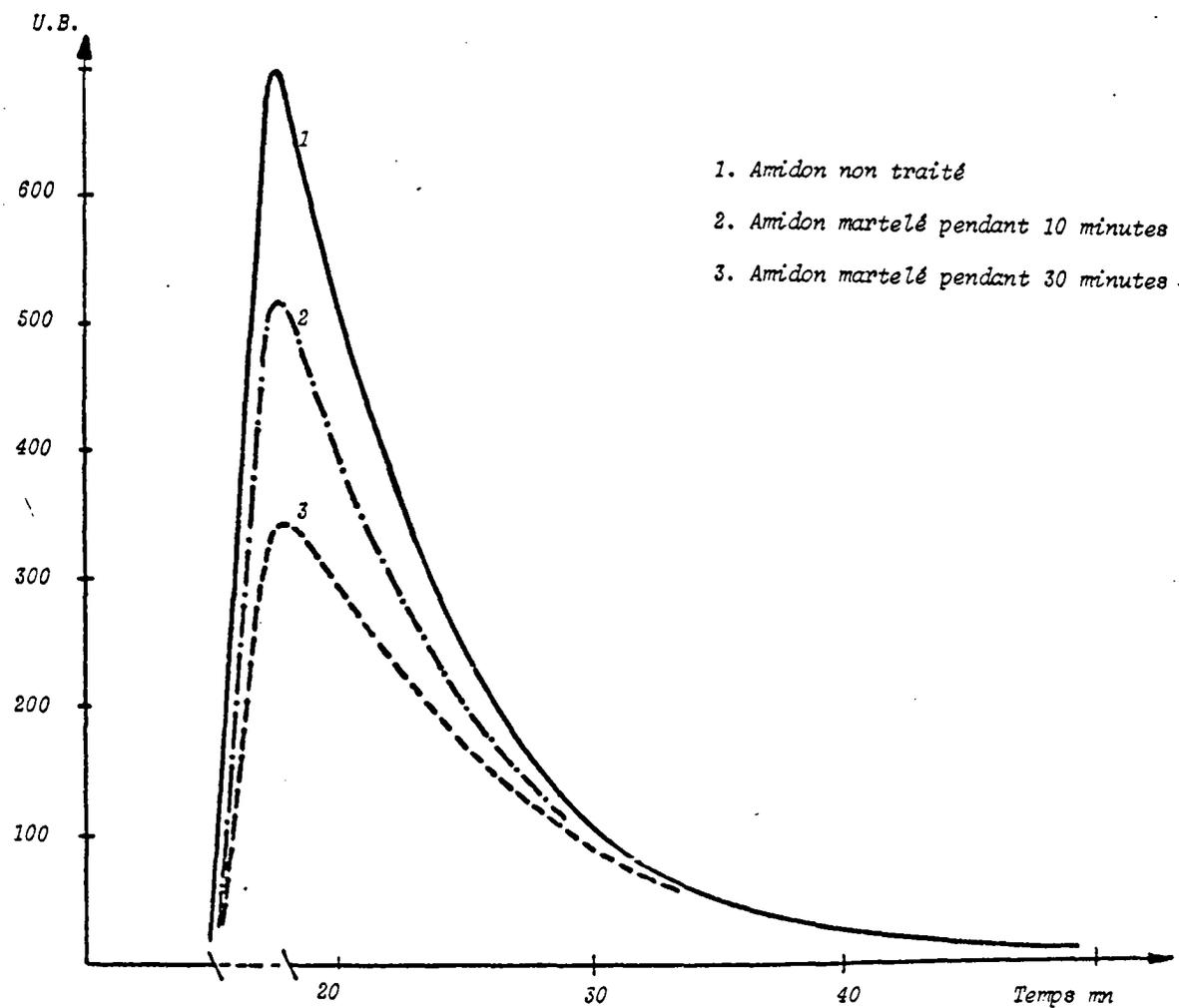
Figure { 31 }

AMIDON DE MAIS NORMAL

Influence du temps de traitement par martelage à l'aide
de billes d'acier sur les caractéristiques d'un amidon

Profil Brabender Enzymatique

Viscosité
Brabender



De ces premières séries d'essais (pratiquées à une température voisine de 100°C) nous concluons d'une part, qu'une humidité supérieure à 30 % est nécessaire pour obtenir des modifications sensibles des caractéristiques d'un amidon de maïs normal ; d'autre part, que les modifications apportées sont fonction du temps de traitement.

Toutefois, nous ignorons tout du mécanisme de dégradation des granules qui semble être une simple "rupture de structure" telle que nous pouvons l'obtenir par martelage mécanique.

Nous nous attacherons à ce problème dans le chapitre suivant. Il est pourtant intéressant de noter qu'un tel traitement peut être envisagé pour la fabrication d'amidon dispersible utilisé comme aide ménager ou dans l'élaboration d'hydrolysats d'amidon (sirop de maltose). Ces différents problèmes seront également abordés dans la suite de l'étude.

c) INFLUENCE DU TRAITEMENT HYPERFREQUENTIEL A HAUTE TEMPERATURE SUR L'AMIDON DE MAIS NORMAL

Dans cette série d'essais, nous avons poussé le traitement de manière à ce que l'effet thermique qui en résulte porte la température de l'amidon au-delà de 100°C.

Donc contrairement aux essais précédents, il y aura séchage de l'amidon. - Nous avons dans ce cas limité notre échantillon à 60 g réparti sous une épaisseur de 3 cm, ce qui favorise l'évaporation et évite la gélatinisation des granules d'amidon.

Nous nous sommes limités pour cette série d'essais à établir les profils Brabender normaux et enzymatiques. D'une manière générale, nous pouvons conclure que le traitement hyperfréquentiel ne peut être utilisé de manière satisfaisante (compte-tenu de l'appareillage disponible) pour l'élaboration d'amidon à faible viscosité (type dextrines).

Il serait toutefois intéressant de renouveler ces essais en maintenant une température constante sans interrompre le rayonnement (par limitation de la puissance des magnétrons). Nous remarquons néanmoins, figures { 32 } { 33 } { 34 }, une élévation de la température de début de gonflement et une évolution de la viscosité au moment de la rétrogradation (principalement lorsque les températures de fin de traitement sont voisines de 100°C).

Compte-tenu de ce que nous avons déjà observé dans la série d'essais précédente nous pensons que sous traitement hyperfréquentiel un nouvel arrangement des zones cristallines pourrait s'établir (dissociation de certaines liaisons $\alpha 1 \rightarrow 6$ par exemple avec réarrangement hélicoïdale des chaînons libérés sans rupture des chaînes linéaires).

Une telle hypothèse pourrait justifier l'élévation de la température de début de gonflement (pontage supplémentaire par liaisons hydrogène) tout en rendant plausible la viscosité relativement basse pendant le palier à 95°C et la stabilité de la rétrogradation. Dans cette optique l'attaque α amylasique devrait être sensiblement constante mais l'attaque β amylasique devrait être plus rapide puisqu'il y aurait moins de chaînes "enterrées" et surtout elle conduirait à un taux de maltose plus important.

Nous étudions cette hypothèse dans le chapitre IV.-

Figure {32}

AMIDON NATIF DE MAIS NORMAL

Influence du temps de traitement par rayonnement hyperfréquentiel à haute température sur les caractéristiques d'un amidon d'humidité initiale 12 %

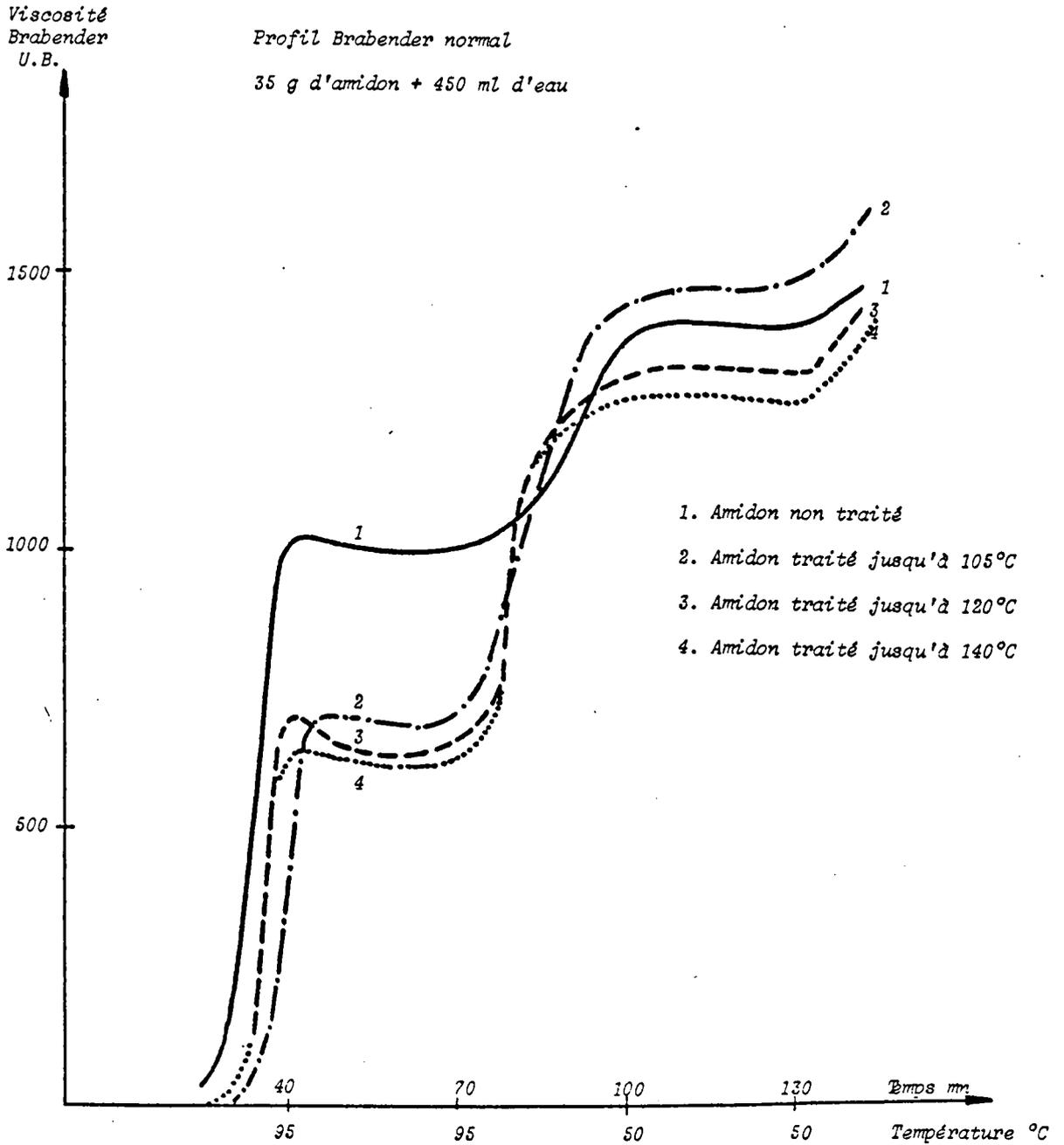


Figure {33}

AMIDON NATIF DE MAIS NORMAL

Influence du temps de traitement par rayonnement hyperfréquentiel à haute température sur les caractéristiques d'un amidon d'humidité initiale 12 %

Viscosité Brabender U.B.

Profil Brabender enzymatique

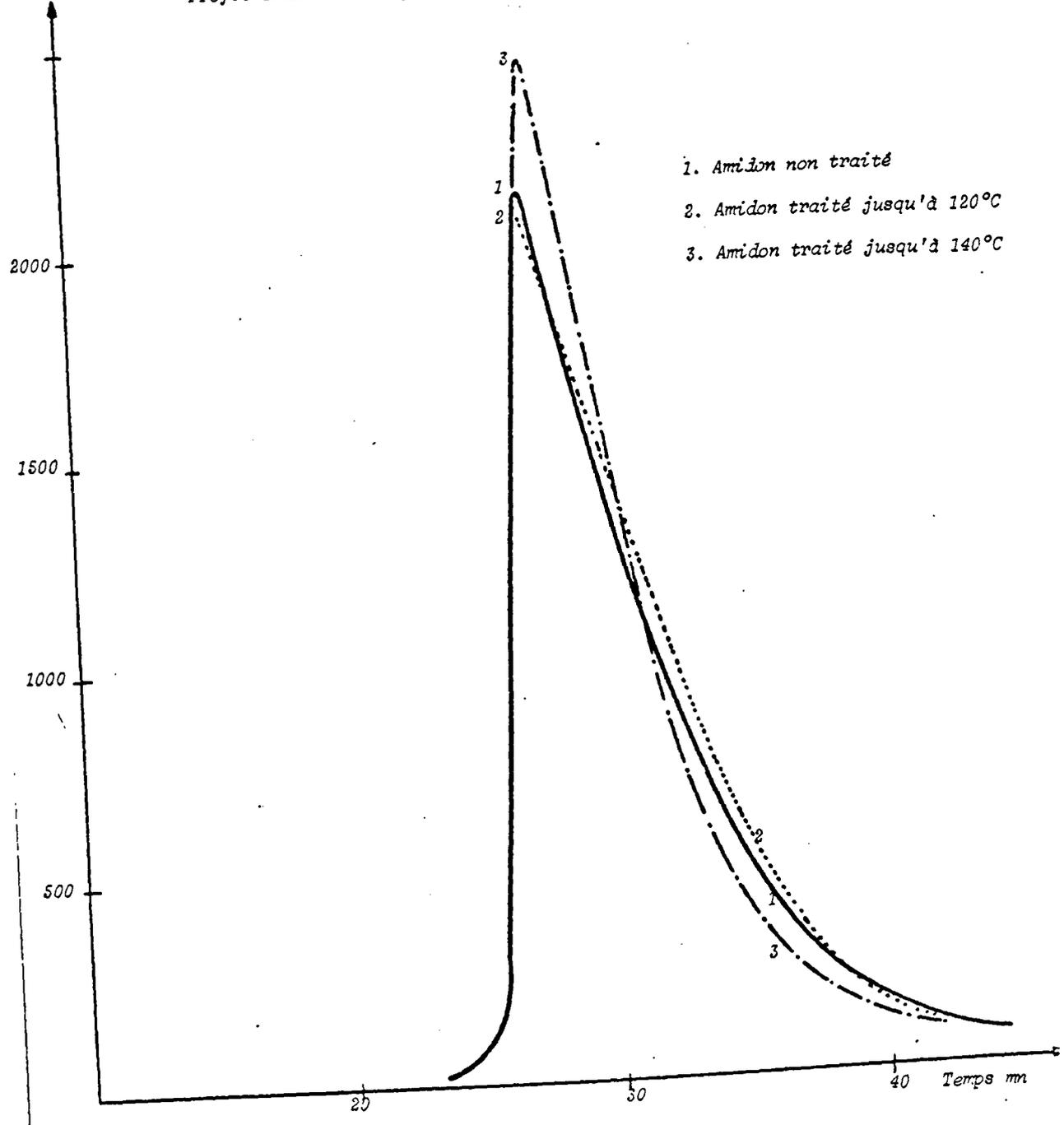


Figure { 34 }

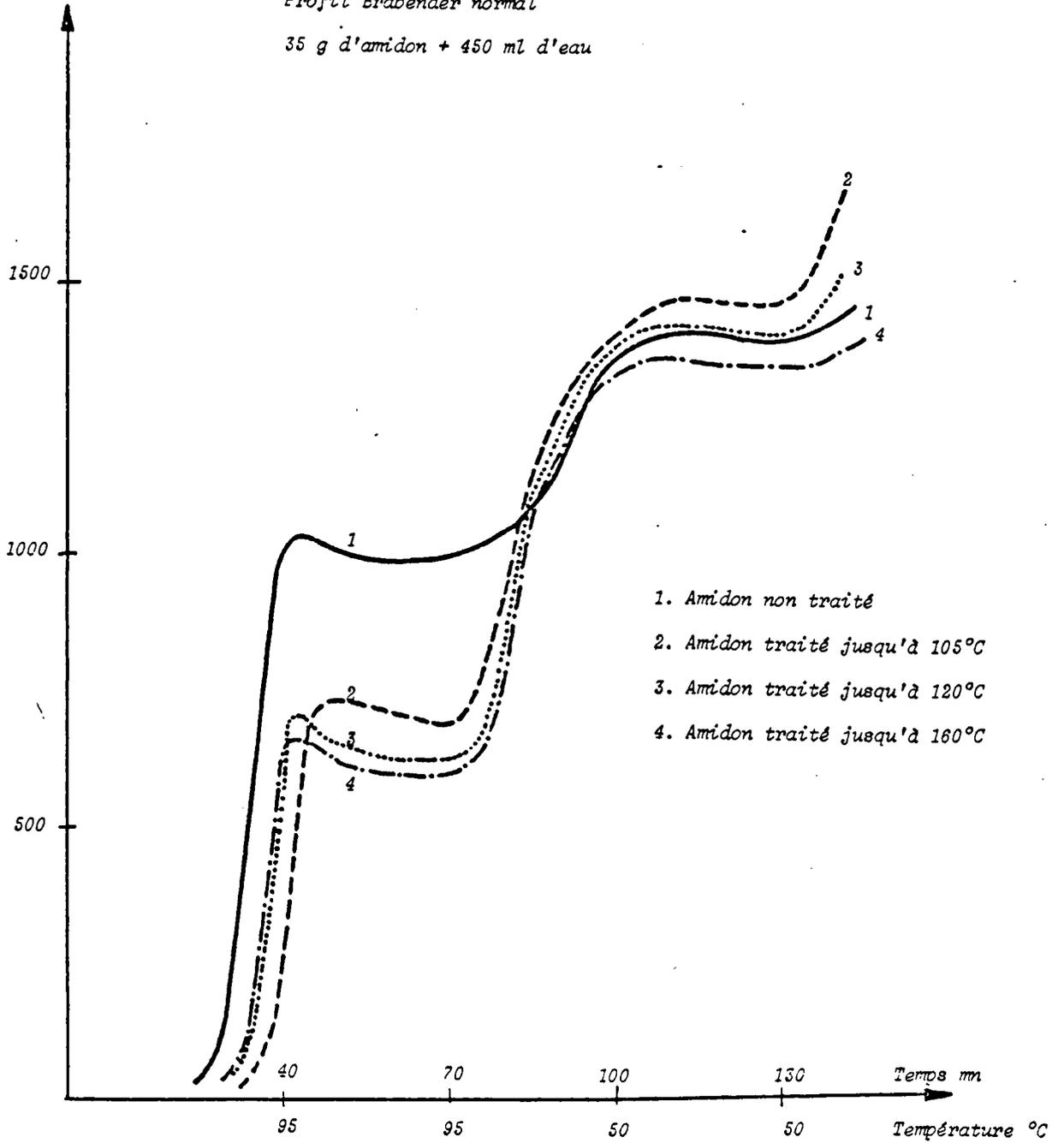
AMIDON NATIF DE MAIS NORMAL

Influence du temps de traitement par rayonnement hyperfréquentiel à haute température sur les caractéristiques d'un amidon d'humidité initiale 20 %

viscosité
Brabender U.B.

Profil Erabender normal

35 g d'amidon + 450 ml d'eau



d) TRAITEMENT HYPERFREQUENTIEL DE LA FECULE DE POMME DE TERRE

Conditions opératoires :

500 g de féculé de pomme de terre à différentes humidités sont traités pendant cinq et dix minutes sous un rayonnement de 600 W. Les échantillons obtenus sont analysés comme précédemment. Il est à noter que les effets du traitement sont dans ce cas moins importants que pour l'amidon de maïs normal. Il serait, bien sûr, très intéressant de pouvoir étudier les spectres de rayons X sur tous ces échantillons.

En effet, l'amidon de maïs possède un spectre de type A avec, suivant l'hypothèse de Duprat (6), une composition de type B et D pour les zones cristallines, alors que la féculé de pomme de terre possède un spectre unique de type B même après hydrolyse chlorhydrique. L'étude de l'évolution de ces spectres pourrait fournir une explication quant au rôle exact de l'eau (humidité) dans l'amidon au moment du traitement et principalement quant à son rôle protecteur des zones cristallines.

Nous notons tableau (13), figures (35) et (36), l'influence de l'humidité initiale et du temps de traitement sur la valeur du pic de viscosité pendant la cuisson alors que la viscosité finale et l'état de dégradation ne se trouvent pas sensiblement modifiés.

Tableau 13

Influence de l'humidité initiale sur les propriétés
d'une féculé de pomme de terre native traitée
sous rayonnement hyperfréquentiel

Humidité %	Brabender normal Pic (P) rétrogradation (R) (U.B.)	Dégradation (U.D)	Dispersibilité 90°C 133 t/mm %
Témoin	P 3920 R 1320	38	40
19	P 3300 R 1700	38	39
26	P 2500 R 1980	41	40
38	P 2150 R 2320	44	54
41	P 1800 R 2080	45	57



Figure { 35 }

FECULE NATIVE DE POMME DE TERRE

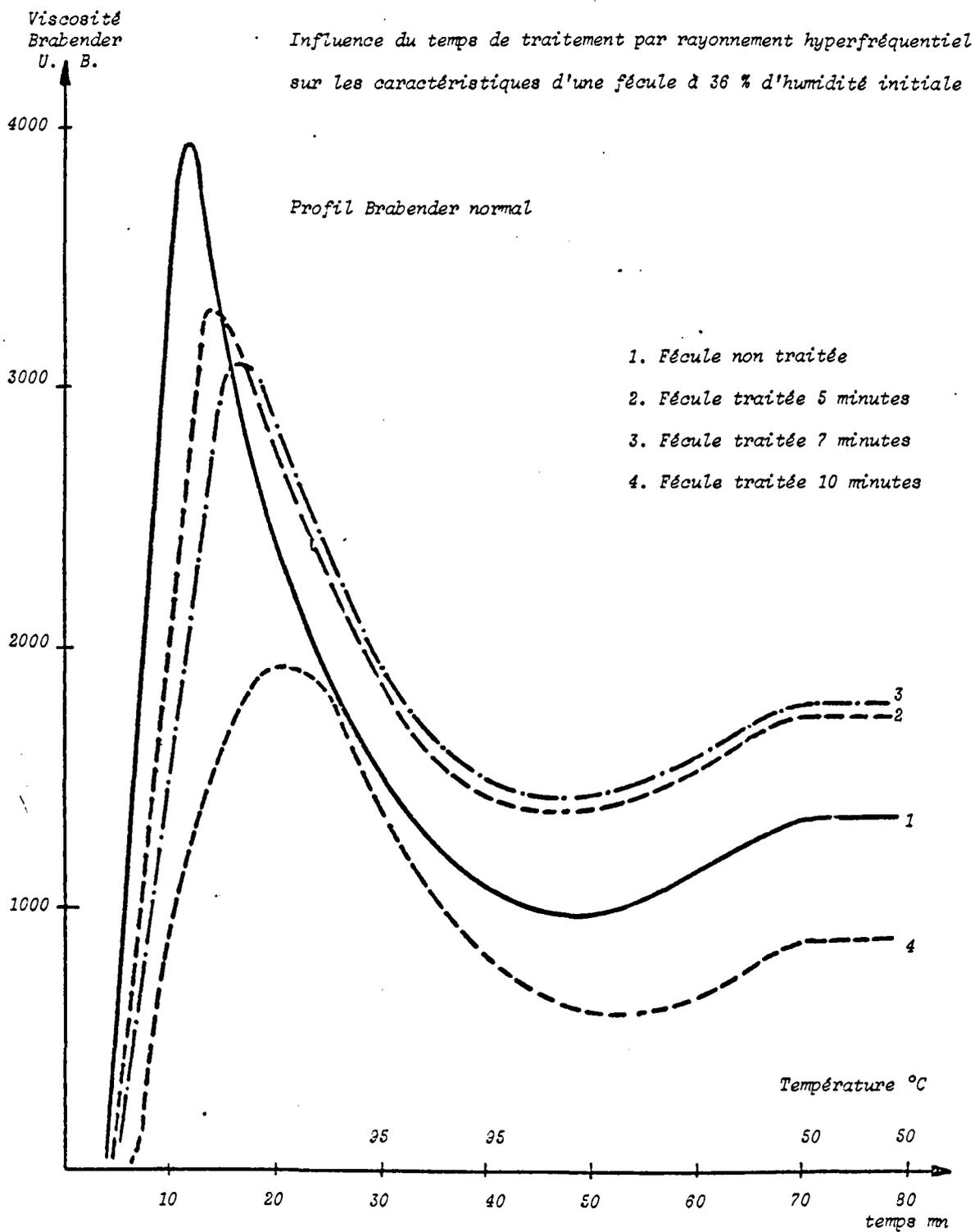
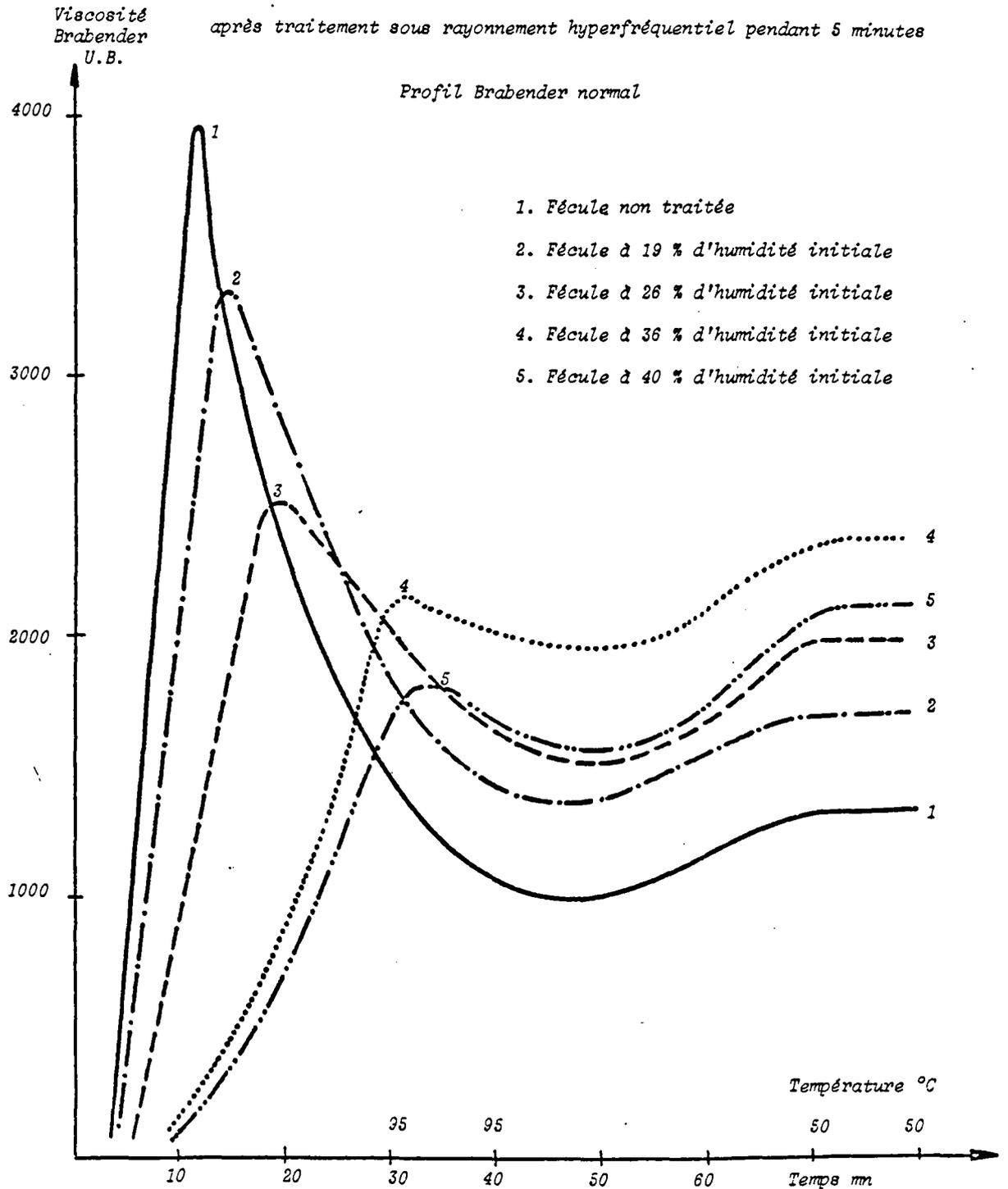


Figure { 36}

FECULE NATIVE DE POMME DE TERRE

Influence de l'humidité initiale sur les caractéristiques d'une fécule
après traitement sous rayonnement hyperfréquentiel pendant 5 minutes



e) *TRAITEMENT HYPERFREQUENTIEL DE LA FECULE DE MANIOC*

Le traitement de la féculé de manioc dont le spectre de rayons X et de type C conduit à des modifications de propriétés de même nature que celles obtenues pour la féculé de pomme de terre.

Nous notons, figure (37) , la même influence de l'humidité initiale sur la valeur du pic de viscosité pendant la cuisson Brabender que celle enregistrée pour la féculé de pomme de terre.

L'état de dégradation et la dispersibilité ne se trouvent pas affectés par un tel traitement (tableau 14).-

Figure { 37 }

FECULE NATIVE DE MANIOC

Influence de l'humidité initiale sur les caractéristiques d'une fécule traitée pendant cinq minutes sous rayonnement hyperfréquentiel

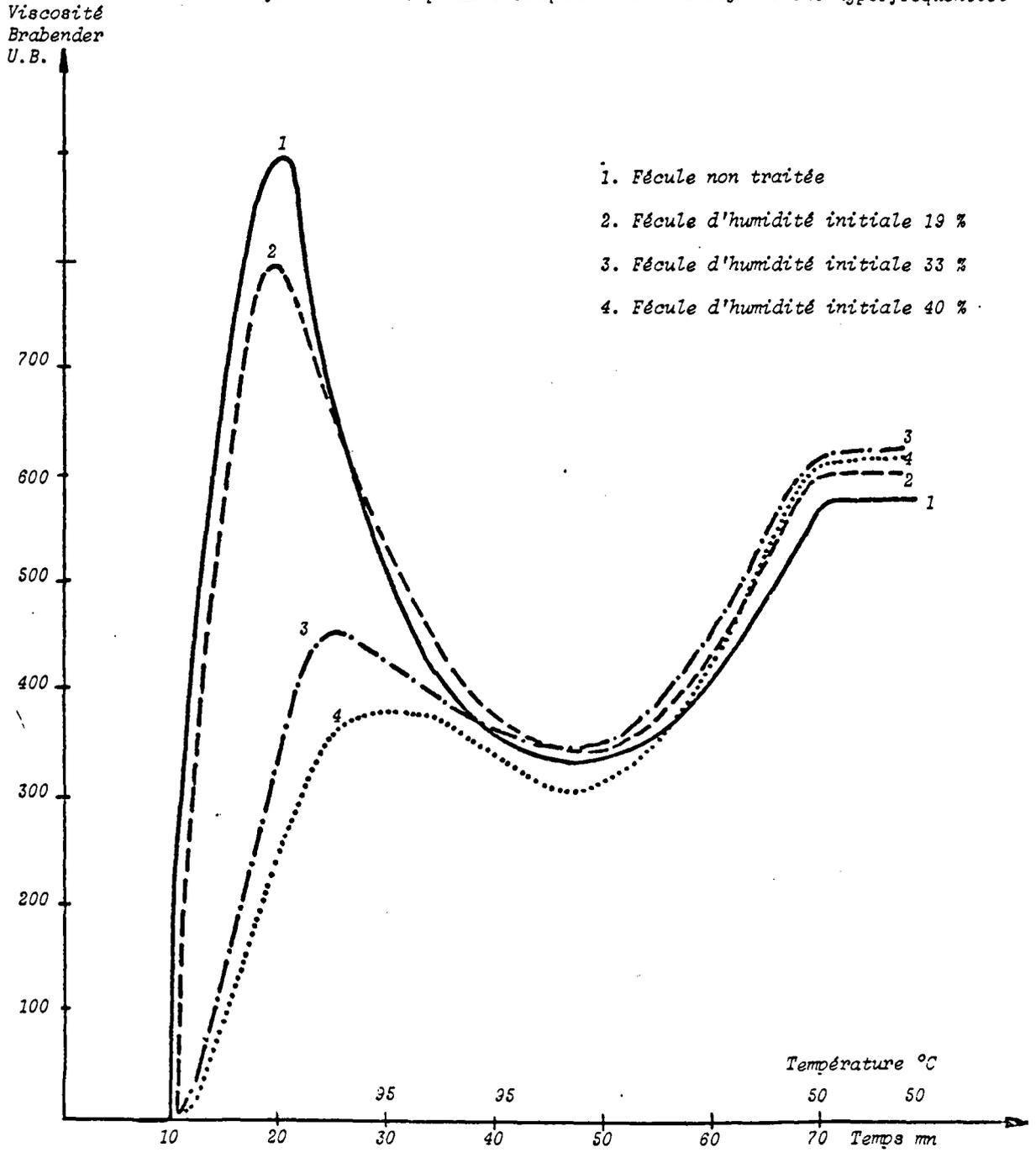


Tableau 14

*Influence de l'humidité initiale sur les propriétés
d'une féculé native de manioc après traitement
sous rayonnement hyperfréquentiel*

Humidité %	Viscosité		Dégradation (U.D.)	Dispersibilité à 90°C 133 t/mm %
	Brabender normal Pic(P) rétrogradation (R) (U.B.)			
Témoin	P 880		38	29
	R 600			
19	P 800		38	27
	R 660			
33	P 450		43	28
	R 680			
40	P 400		47	29
	R 670			

f) TRAITEMENT HYPERFREQUENTIEL DE L'AMIDON DE MAÏS CIREUX

Dans ce dernier cas, nous remarquons principalement, figure (38) tableau (15), une forte dégradation de la structure du granule, plus importante même que celle obtenue lors du traitement de l'amidon de maïs normal.

Cette remarque concorde avec les observations faites par Charbonnière et Guilbot (57) - Robin (58) à propos de l'influence du rayonnement γ sur l'amidon granulaire et celles faites par Mercier, Charbonnière, Guilbot, Gallant (59), à propos de l'influence de la cuisson extrusion sur la structure physique des amidons. Dans tous les cas, la structure des domaines cristallins se trouve altérée avec apparition d'une population de chaînes uniramifiées constituée de deux chaînons de $\overline{DP} 15^{\ddagger}$ reliés par liaison $\alpha 1 \rightarrow 6$ et associés vraisemblablement sous forme d'une double hélice. Ceci explique la grande dégradation de la structure de l'amidon de maïs cireux constituée presque exclusivement d'amylopectine. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par l'étude des spectres de rayons X.

Ces premiers résultats montrent surtout le rôle important de l'eau lorsqu'un traitement est appliqué à température inférieure à 100°C mais ils ne donnent aucune indication quant aux propriétés de l'amidon après un traitement à haute température, et avec une humidité réduite (traitement plus proche de la dextrinisation). Ce sont ces résultats que nous allons présenter maintenant.

\ddagger - \overline{DP} degré de polymérisation

$\overline{DP} 15$ chaîne glucidique constituée de 15 éléments anhydroglucose

Figure { 38 }

AMIDON NATIF DE MAIS CIREUX

Influence de l'humidité initiale sur les caractéristiques d'un amidon traité pendant cinq minutes sous rayonnement hyperfréquentiel

Profil Brabender normal

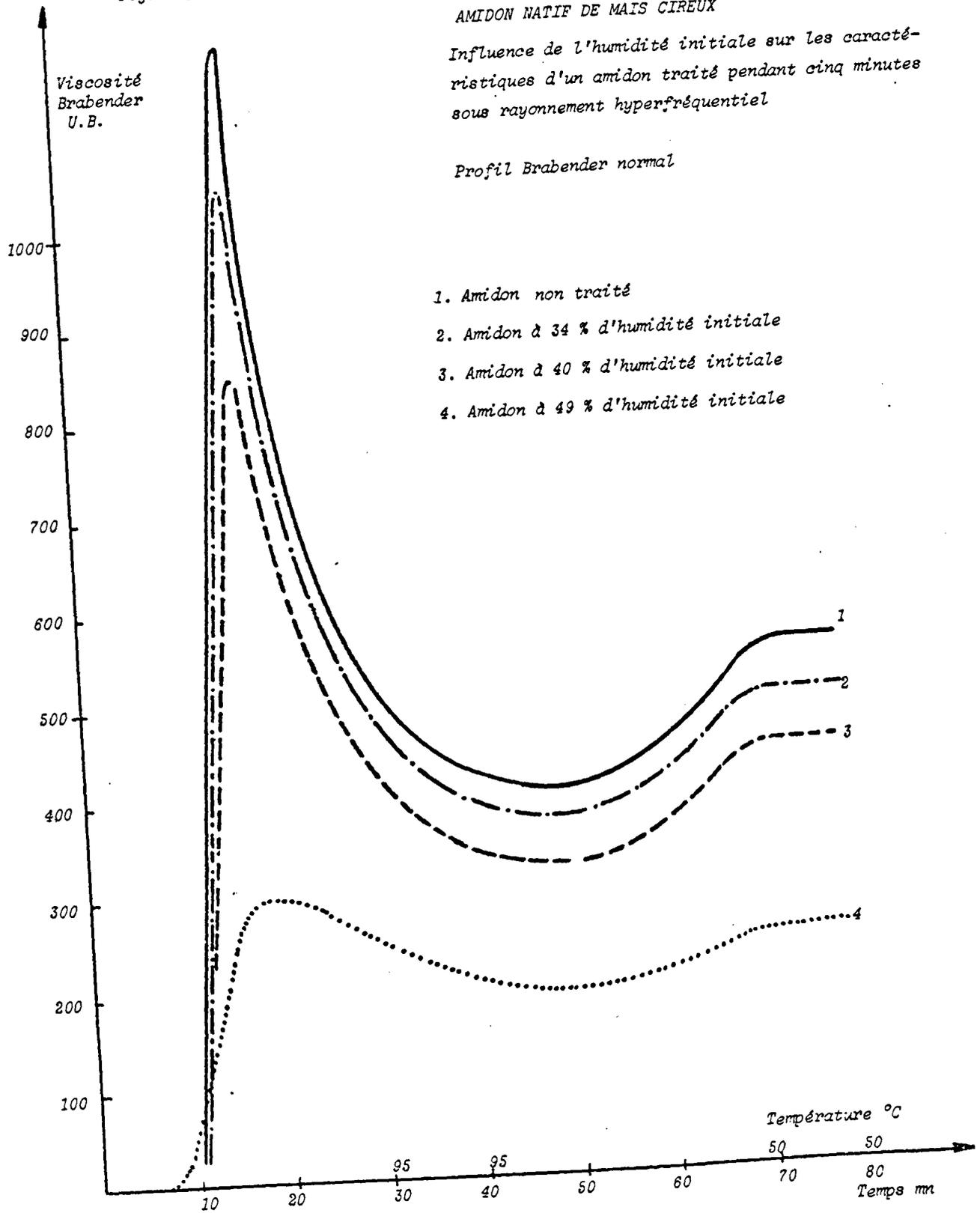


Tableau 15

*Influence de l'humidité initiale sur les propriétés
d'un amidon natif de maïs cireux après traitement
sous rayonnement hyperfréquentiel*

<i>Humidité %</i>	<i>Viscosité Brabender normal Pic (P) rétrogradation (R)</i>	<i>Dégradation (U.D.)</i>	<i>Dispersibilité à 90°C 133 t/mm %</i>
<i>Témoin</i>	<i>P 1200 R 560</i>	<i>37</i>	<i>23</i>
<i>34</i>	<i>P 1080 R 520</i>	<i>59</i>	<i>24</i>
<i>40</i>	<i>P 860 R 450</i>	<i>63</i>	<i>29</i>
<i>49</i>	<i>P 300 R 220</i>	<i>76</i>	<i>44</i>



Les possibilités du traitement hyperfréquentiel pour la modification des propriétés des amidons natifs et l'élaboration d'amidons modifiés chimiquement ne sont certainement pas toute abordées. Nous étudions particulièrement les voies suivantes :

- Elaboration de dextrines par traitement d'amidons natifs ou additionnés de faibles quantités d'acide (acide chlorhydrique) ou d'agents alcalins (carbonate de sodium).*
- Elaboration d'amidons pré-gélatinisés (dispersibles à froid).*
- Elaboration de polymères greffés ou des copolymères d'amidon granulaire.*
- Elaboration d'amidons fluidifiés et oxydés.*

5°) ESSAIS DE LABORATOIRE PILOTE

Les essais de Laboratoire Pilote sont effectués sur un appareil tunnel type "Gigatron" (Société I M I) de puissance 30 kW. (hyperfréquences) soit sensiblement 60 kW secteur. Cet appareil initialement conçu pour la décongélation est complété de systèmes de répartition correcte du mélange réactionnel sur la bande transporteuse en tête de machine et de collecte des amidons modifiés à la sortie de la chambre tunnel. Une description précise des caractéristiques de cet appareil est donnée en annexe n°1.

Les réactifs sont additionnés à l'amidon dans un mélangeur à poudre de capacité 300 kg de forme demi-cylindrique horizontale muni d'un agitateur à spirale, l'ensachage pouvant se faire par la partie basse du mélangeur. Les réactifs solides sont additionnés à l'état de poudre, les réactifs liquides par simple écoulement. Le temps de mélange est choisi arbitrairement d'une heure. Ce stade du procédé n'est pas ici étudié, quoique nous soyons conscients de l'importance de l'homogénéité des mélanges réactionnels et de la granulométrie des produits poudre additionnés. Nous nous proposons d'étudier ces paramètres lorsque le choix d'un mélangeur fonctionnant en continu sera arrêté.

a) ELABORATION D'UN AMIDON CATIONIQUE A HAUT DEGRE DE SUBSTITUTION (DS = 0,05)

La formule retenue est celle utilisée pour les essais de Laboratoire soit :

- 1000 kg d'amidon de maïs en poudre à 13 % d'humidité
- 53 kg de chlorure de triméthylglycidylammonium (forme active) en solution à 72 % de matière active/matière commerciale
- 16kg de soude sous forme de catalyseur alcalin.

Le mélange est déposé sur la bande transporteuse en maintenant une largeur de 30 cm et une épaisseur de 30 mm. Les vitesses de déroulement de la bande transporteuse sont successivement de 2 - 3 - 4,5 et 6 m/minute. Ces vitesses sont choisies afin de maintenir à la sortie du tunnel des températures de produits finis du même ordre de grandeur que celles déjà enregistrées lors des essais de laboratoire.

Pour chaque passage les degrés de substitution sont évalués ainsi que les taux de solubles et de cendres et les viscosités Scott 6 g. Une approche de la consommation d'énergie est également faite comparativement aux essais de Laboratoire.

Les résultats obtenus lors de ces essais, tableau (16) confirment largement ceux de laboratoire, nous soulignons particulièrement la faible consommation énergétique et le haut rendement de la réaction. Associées à la valeur de production horaire et aux prix des réactifs ces deux données permettent de déterminer la marche optimale de ce type de four pour la réaction considérée.

Les amidons cationiques ainsi élaborés, destinés à l'encollage interne du papier seront testés comparativement à ceux préparés par la méthode classique.

b) ELABORATION D'UN AMIDON CATIONIQUE A TRES HAUT DEGRE DE SUBSTITUTION - DS = 0,15

La formule utilisée est celle établie lors des essais de laboratoire :

- 1000 kg d'amidon de maïs poudre (12 % d'humidité)
- 150 kg de chlorure de triméthylglycidylammonium (forme active) sous forme d'une solution à 72 %
- 20 kg de soude sous forme de catalyseur alcalin.-

Tableau 16

AMIDON CATIONIQUE A HAUT DEGRE DE SUBSTITUTION 0,050

(Vitesse de (déroulement de (la bande trans- (porteuse m/mm	: : : :								
(Charge en (kg/h	: : : :								
(Température (de sortie (°C	: : : :								
(D.S. (Rendement	: : : :								
(Solubles (%/ms	: : : :								
(Cendres (%/ms	: : : :								
(Viscosité (Scott 6g ((s)	: : : :								
(Energie (Consommée (Wh/kg	: : : :								
(2	: 648	: 96	: 0,057 93 %	: 6,9	: 5,2	: 36	: 46		
(3	: 972	: 95	: 0,057 93	: 6,8	: 5,2	: 37	: 31		
(4	: 1296	: 87	: 0,055 89	: 6,7	: 5,2	: 37	: 23		
(4,5	: 1458	: 80	: 0,055 89	: 6,7	: 5,15	: 39	: 21		
(5	: 1620	: 65	: 0,056 91	: 6,5	: 5,2	: 40	: 19		
(6	: 1944	: 50	: 0,054 87	: 6,4	: 5,2	: 40	: 15		



La charge est répartie sur la bande transporteuse sous une épaisseur de 30 mm et sur une largeur de 30 cm comme précédemment. Les passages sont réalisés à 2 - 3 - 4 - 5 m/minute.

Nous remarquons une nouvelle fois, tableau (17), la faible consommation énergétique et le haut rendement de la réaction.

Rappelons encore, que ce type d'amidons modifiés ne peut être obtenu par réaction en milieu dispersé aqueux. Les produits obtenus, compte-tenu de leur haut degré de substitution ont une température de début de gonflement inférieure à la température ambiante ce qui les rend partiellement solubles à froid. Ces produits sont destinés aux traitements de floculation pour la récupération des métaux ou pour le conditionnement des boues activées en station d'épuration.

c) ELABORATION D'UN CARBOXYMETHYL AMIDON A HAUT DEGRE DE SUBSTITUTION
DS = 0,10

La formule utilisée lors de cet essai est celle établie lors de l'étude de laboratoire :

- 1000 kg sec d'amidon de maïs en poudre à 12 % d'humidité
- 125 kg de monochloracétate de sodium
- 50 kg de soude sous forme de catalyseur alcalin

Le mélange réactionnel est réparti sur la bande transporteuse sous une épaisseur de 3 cm et sur une largeur de 30 cm. Les vitesses de déroulement de bande adoptées sont 2 - 3 - 4 - 5 m/minute.

Tableau 17

AMIDON CATIONIQUE A TRES HAUT DEGRE DE SUBSTITUTION 0,15

(Vitesse de déroule- (ment de la bande (transporteuse m/mm	Charge en kg/h	Température de sortie °C	D.S. et Rendement	Energie consommée Wh/kg
2	648	79	0,140 85 %	46
3	972	62	0,135 82	31
4	1296	55	0,140 85	23
5	1620	42	0,135 82	19
6	1944	37	0,125 76	15



On remarquera, tableau 18 , le degré de substitution sensiblement supérieur à celui obtenu lors des essais de laboratoire et la faible consommation d'énergie.

d) ELABORATION D'UN CARBOXYMETHYL AMIDON A TRES HAUT DEGRE DE SUBSTITUTION DS = 0,50.

La formule retenue à partir des essais de Laboratoire est la suivante :

- 1000 kg sec d'amidon de maïs en poudre à 12 % d'humidité
- 375 kg de monochloracétate de sodium
- 150 kg de soude sous forme de catalyseur alcalin

Le mélange réactionnel est déposé sous 3 cm d'épaisseur et 30 cm de largeur, les vitesses de déroulement de la bande transporteuse sont 2 - 3 - 4 - 5 m/minute.

Nous noterons, tableau 19 , le degré de substitution particulièrement élevé obtenu dans ce type de réaction. Comme nous l'avons déjà exprimé nous pensons que la quantité importante de catalyseur introduite dans le mélange réactionnel (dont une quantité est destinée à déplacer l'ion Cl^- du réactif) sert au début de la réaction comme un véritable catalyseur.

e) ELABORATION D'UN AMIDON DE MAIS PHOSPHATE (PHOSPHATE DE MONO AMIDON)

La formule retenue après les essais de laboratoire est la suivante :

- 1000 kg sec amidon de maïs poudre en 12 % d'humidité
- 95 kg tripolyphosphate de sodium

Tableau 18

CARBOXYMETHYL AMIDON A HAUT DEGRE DE SUBSTITUTION (0,10)

(Vitesse de dé- (roulement de la (bande transpor- (teuse m/mm	: Température de Sortie °C	: D.S.	: Charge kg/h	: Energie Consommée Wh/kg
2	92	0,10	648	46
3	70	0,10	972	31
4	55	0,096	1296	23
5	42	0,080	1620	19

Tableau 19

CARBOXYMETHYL AMIDON A TRES HAUT DEGRE DE SUBSTITUTION (0,50)

(Vitesse de dé- (roulement de la (bande transpor- (teuse m/mm	: Température de sortie °C	: D.S.	: Charge kg/h	: Energie Consommée Wh/kg
2	91	0,43	648	46
3	85	0,43	972	31
4	69	0,42	1296	23
5	55	0,42	1620	19



La température de réaction devant être supérieure à 100°C, il est nécessaire de travailler sous une faible épaisseur d'amidon afin de faciliter l'évaporation de l'eau.

Le mélange réactionnel est donc déposé sur la bande transporteuse sur une largeur de 30 cm mais sous une épaisseur de 15 mm. Les vitesses de déroulement de la bande transporteuse sont de 0,53 et 1 m/mm.

Nous noterons, tableau 20., la grande consommation énergétique due, en partie au séchage de l'amidon, mais également au mauvais "couplage" du mélange réactionnel sec. Il demeure néanmoins, une possibilité tout à fait nouvelle d'élaborer ce type d'amidons modifiés (la méthode classique consistant à maintenir le mélange préalablement séché à une température de 140°C pendant plusieurs heures).

Tableau 20

AMIDON DE MAIS PHOSPHATE (PHOSPHATE DE MONO AMIDON)

Vitesse de déroulement de la bande transporteuse m/mm	Température de sortie °C	% de phosphore fixé	Charge kg/h	Energie Consommée Wh/kg
0,5	140/145	0,3	81	370
1	100/110	0,05	162	185

6°) ASPECTS INDUSTRIELS

Les schémas de principe des installations industrielles de traitement de l'amidon sous rayonnement hyperfréquentiel, soit par voie humide, soit par voie sèche étant établis à partir des résultats de laboratoire et de laboratoire pilote, figures { 39 } et { 40 }, la consommation d'énergie, les investissements et les prix de revient prévisionnels des amidons sont calculés et comparés à ceux d'une installation par voie humide classique.

Pour une production d'environ 30 000 kg d'amidons modifiés par jour, l'investissement à prévoir pour une installation de traitement par voie sèche sous rayonnement hyperfréquentiel est du même ordre de grandeur que celui d'une installation du type classique par voie humide. Toutefois, l'absence d'eaux résiduaires fait économiser l'implantation d'une station d'épuration nécessitant, par ailleurs, une surface au sol importante.

L'énergie nécessaire à l'élaboration de 1000 kg d'un même produit est de 1700 kW h par la voie humide classique, 1600 kW h par la voie humide avec recyclage d'eau, de 1450 kW h par le traitement hyperfréquentiel.

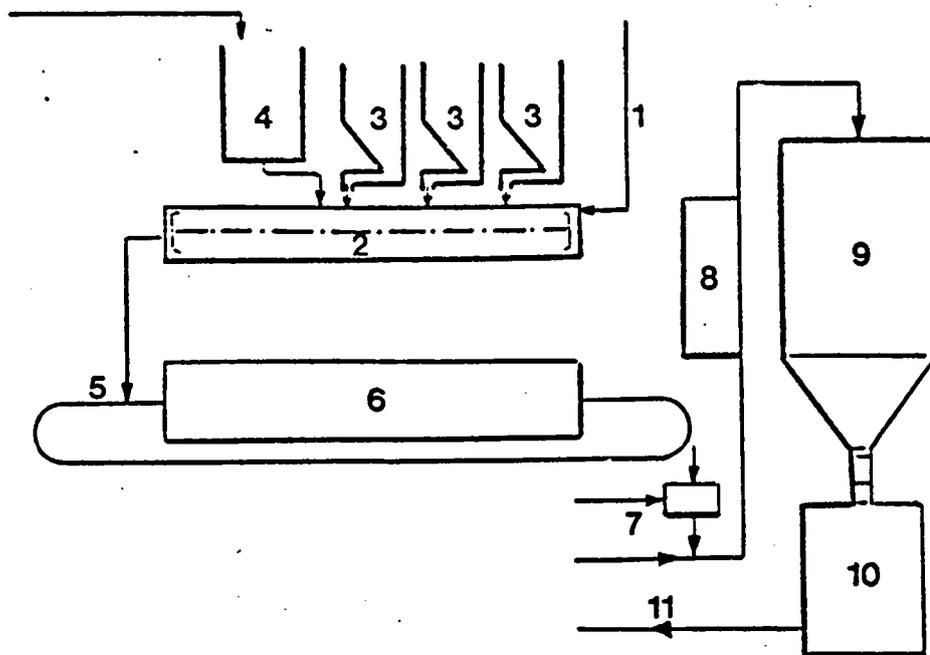
Il faut noter, pour fixer les idées, que cette dernière valeur est du même ordre que celle demandée pour la préparation de 1000 kg d'amidon natif.

Il résulte des deux comparaisons précédentes (investissements - énergies) que les modifications chimiques de l'amidon obtenues sous rayonnement hyperfréquentiel conduisent à des coûts très concurrentiels par rapport à ceux obtenus par les voies humides classiques.

Cette notion économique est bien entendu très importante, car elle permet d'entrevoir très favorablement une implantation industrielle. Toutefois, elle ne traduit que très partiellement l'intérêt de ce procédé qui présente en outre :

Figure (39)

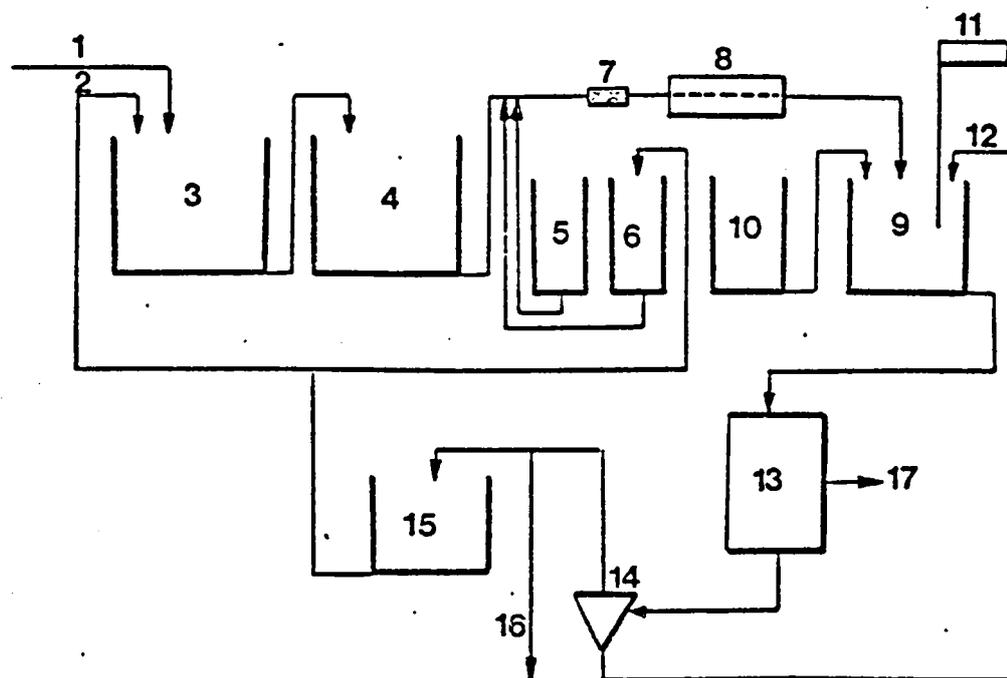
PREPARATION D'AMIDONS MODIFIES SOUS RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL
PAR VOIE SECHE (SCHEMA DE PRINCIPE)



1. Arrivée d'amidon poudre (humidité 12 % - 35 %)
2. Mélangeur continu
3. Stockage et addition de produits chimiques en poudre
4. Stockage et addition de produits chimiques liquides
5. Chargement du mélange réactionnel sur la bande transporteuse
6. Four tunnel de traitement sous rayonnement hyperfréquentiel
7. Transport pneumatique des produits finis
8. Refroidisseur
9. Trémie de stockage produits finis
10. Ensachage produits finis
11. Chargement (transport)

Figure (40)

PREPARATION D'AMIDONS MODIFIES SOUS RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL
PAR VOIE HUMIDE (SCHEMA DE PRINCIPE)



1. Arrivée d'amidon (soit en suspension à 40 % ms)
(soit en poudre à 35 % d'humidité)
2. Arrivée d'eau (possibilité de réutiliser l'eau provenant d'une réaction précédente)
3. Préparation ou stockage de la suspension d'amidon à 40 % ms
4. Stockage de la suspension d'amidon
5. Stockage et addition de réactif chimique
6. Stockage et addition du catalyseur
(ce dernier peut être préparé en utilisant de l'eau provenant d'une réaction précédente)
7. Mélangeur statique
8. Four tunnel de traitement sous rayonnement hyperfréquentiel
9. Stockage de la suspension d'amidon après réaction
10. Stockage de réactifs chimiques pour stopper la réaction
11. Contrôle (pH mètre...)
12. Recyclage des débordements de l'essoreuse après concentration
13. Essoreuse centrifuge
14. Clarification des eaux de l'essoreuse
15. Stockage des eaux clarifiées de l'essoreuse avant réutilisation
16. Envoi des eaux de fabrication vers un traitement biologique
17. Départ produits finis vers séchage pneumatique et stockage

- une grande flexibilité, il est effectivement, totalement continu sans volume mort ce qui autorise des arrêts ou des changements de fabrication (pratiquement pas de nettoyage),
- une possibilité d'élaboration d'amidons modifiés nouveaux tels que les modifiés à très haut degré de substitution,
- un caractère non polluant.

Ces avantages technologiques et économiques nous ont conduit à déposer trois brevets concernant :

- 1.- Une méthode de modification chimique des amidons dans laquelle l'amidon additionné d'au moins un réactif chimique est soumis au rayonnement hyperfréquentiel alors que l'humidité du mélange réactionnel est au moins 10 %

Déposé en Grande Bretagne, le 25 Avril 1980

- 2.- Une méthode de préparation d'empois et de colle d'amidons modifiés par laquelle une colle d'amidon natif additionnée de réactifs chimiques est soumise au rayonnement hyperfréquentiel.

Déposé en Grande Bretagne, le 7 Août 1980

- 3.- Une méthode de modification des caractéristiques d'un amidon natif par simple exposition de l'amidon sous rayonnement hyperfréquentiel. Traitement plus particulièrement appliqué lorsque l'humidité du produit amylicé est supérieure à 25 %

Déposé en Grande Bretagne, le 23 Février 1981.

IV - CONTRIBUTION A L'ETUDE DES MECANISMES DE TRAITEMENT

DES AMIDONS PAR RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL

La compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'exposition sous rayonnement hyperfréquentiel des amidons passe naturellement par l'étude des changements de structure provoqués au sein du granule d'amidon lors du traitement.

C'est la recherche et la mise en évidence de ces modifications de structure que nous exposerons dans ce chapitre.

1°) METHODES D'INVESTIGATIONS

a) METHODES ENZYMATIQUES SEQUENTIELLES

Ces méthodes d'investigations sont surtout relatives à la structure des chaînes composant le granule d'amidon. Elles sont surtout utilisées pour l'étude des structures de l'amylose, de l'amylopectine et des β dextrines limites ; Geddes (34) - Mercier et Whelan (35) - Mercier (36) - Robin (8) - (37) - (15) . Elles peuvent être utilisées pour la mise en évidence de rupture de chaînes ou pour la localisation des éléments greffés sur les chaînes.

Ces méthodes sont relativement aisées à mettre en oeuvre mais demandent une grande rigueur dans les manipulations. Elles sont obligatoirement associées à des techniques de séparation sur gel et à des déterminations spectroscopiques. Nous développons en annexe 4 la méthode enzymatique séquentielle de Mercier (36) que nous avons utilisée pour tenter de pénétrer les mécanismes mis en oeuvre.

Cette technique ne permet pas de faire des hypothèses sur l'état de cristallinité d'un amidon après un traitement. Par contre, elle donne d'excellents renseignements sur le degré de polymérisation des différentes familles de chaînes formées pendant un traitement.

b) MESURE DE LA REPRISE D'HUMIDITE ET DU VOLUME SPECIFIQUE POUR L'ESTIMATION DE LA CRISTALLINITE RELATIVE DES AMIDONS

Ces techniques d'accès faciles sont actuellement étudiées par Nara (60) - (61) .- Elles peuvent être mises en oeuvre en suivant la méthode de Dengate (62) Elles reposent sur

les travaux de Rundle (63) - Kreger (64) - French (10)
 relatifs à la "maille" de l'amidon, sur ceux de Nara
 (65) relatifs à la reprise d'humidité, de Nara (66) relatifs
 aux enthalpies correspondantes aux reprises d'humidité, sur ceux
 de Guilbot (67) - Hizukuri (68) - et Sterling (69)
 relatifs à la cristallinité des amidons en fonction de leurs
 humidités. Cette méthode permet de suivre l'évolution de la cris-
 tallinité d'un amidon aux différents stades d'un traitement. Il
 faut toutefois, noter qu'elle ne peut donner de renseignements
 sur la nature des cristallites et ni, bien sûr, sur le type de
 spectre de rayons X de ces derniers.

c) ATTAQUE ENZYMATIQUE β AMYLOLYSE

L'action hydrolytique de la β amylase étant bloquée au niveau des
 liaisons α 1 + 6, il est possible d'utiliser cette enzyme pour éva-
 luer le niveau de rupture des chaînes constituant le granule d'ami-
 don après traitement hyperfréquentiel.

Une augmentation du taux de maltose libéré durant une β amylolyse
 sera une preuve de la destruction de certaines liaisons α 1 + 6.
 Cette méthode a souvent été utilisée pour l'étude de la structure
 de l'amylopectine, Mercier (36)

d) DETERMINATION DU SPECTRE DE RAYONS X

Nous n'avons pas utilisé cette technique mais nous tenons néanmoins
 à souligner qu'elle permet de déterminer le degré de cristallinité
 de chaque type d'amidon en fonction de son hydratation, Guilbot
 (67) - Hizukuri (68) - Nara (60) et la structure
 même des zones cristallines, Sarko et Wu (70). Ce serait
 donc une méthode de choix pour détecter toute modification de
 structure et principalement de cristallinité lors du traitement
 des amidons par rayonnement hyperfréquentiel.

e) OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE

Cette méthode que nous n'avons pas utilisée permet de mettre en évidence les différences de sensibilité aux enzymes des amidons natifs ou modifiés, Fawa (71) - Gallant (72) et de préciser les dimensions des domaines cristallins après hydrolyse acide ou oxydation, Gallant (77).-

2°) MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE

Afin de mieux analyser le phénomène du traitement de l'amidon par rayonnement hyperfréquentiel, nous avons traité des échantillons d'amidon de maïs à diverses humidités 12 - 20 - 35 % pendant des temps variables en mesurant les deux paramètres directement accessibles, la température et la teneur en eau.

Les essais sont menés en exposant des échantillons de 100 g d'amidon humide sous une puissance de 600 W dans une capsule en verre de diamètre 9,5 cm.

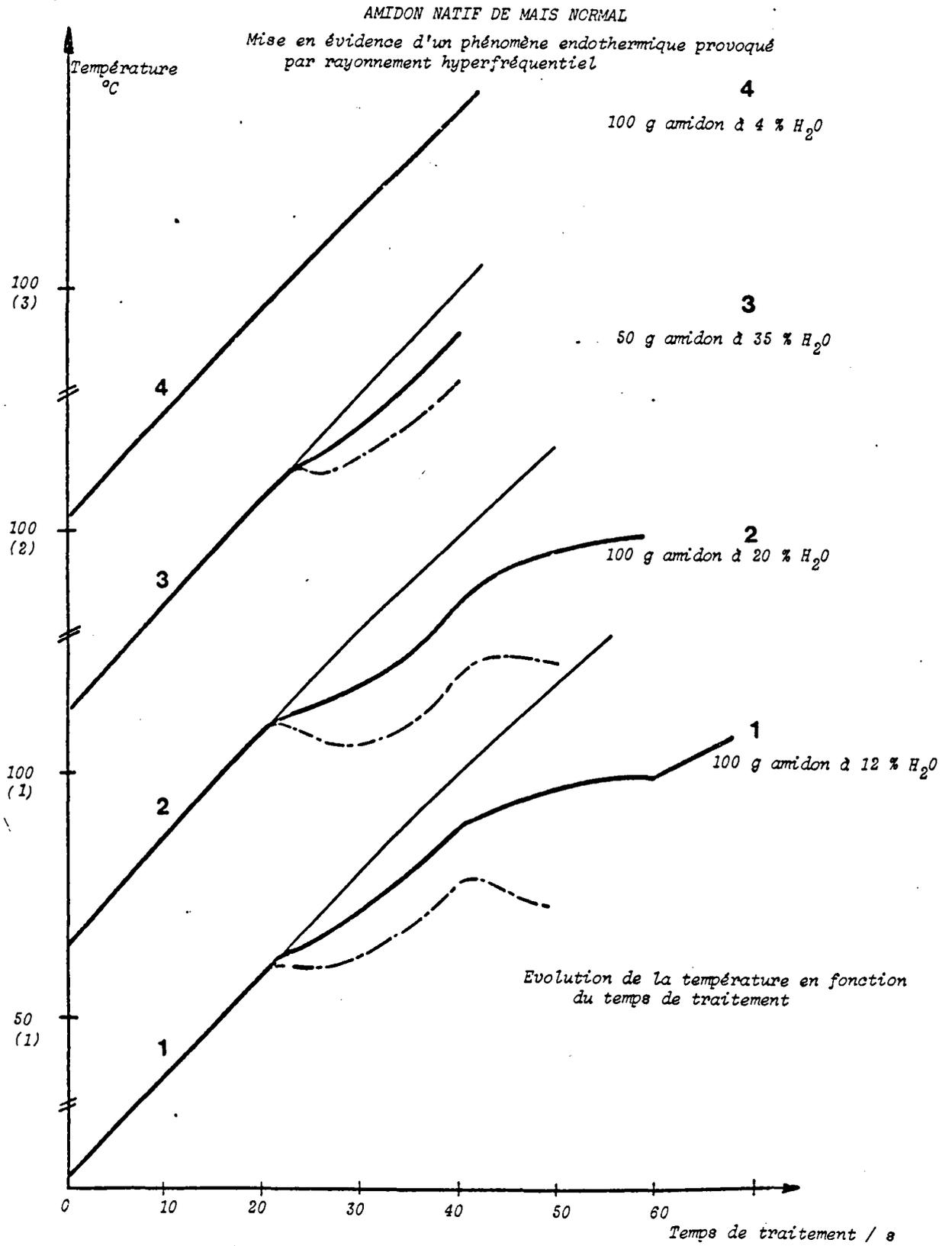
Les courbes, figure (41) montrent bien qu'un phénomène endothermique est enregistré entre 65 à 85°C. Au-delà de 85°C la gélatinisation de l'amidon commence avec absorption et évaporation d'eau. Ce phénomène est accompagné d'une augmentation de matière sèche qui se stabilise vers les 80°C. Ceci peut s'interpréter comme une absorption d'eau ou plus exactement une combinaison d'eau avec les chaînes d'amidons.

Lorsque l'on observe la courbe représentative des matières sèches en fonction du temps de traitement pour l'amidon à 35 % d'humidité, on s'aperçoit que durant le "phénomène" 4 g d'eau se combinent à 65 g d'amidon. Sachant que la cristallinité généralement admise pour l'amidon de maïs est de l'ordre de 0,45, on peut considérer que les zones cristallines représentent un poids de :

$$65 \times 0,45 = 29,25 \text{ g soit } 0,1805 \text{ mole anhydroglucose}$$

la quantité d'eau combinée est de 0,22 mole, ce qui correspond à l'hydratation des zones cristallines. Si nous admettons cette hypothèse nous pourrions justifier que le phénomène soit endothermique. Nous justifierons cette hypothèse en estimant le degré de cristallinité tout au long du traitement.

Figure { 41 }



Afin d'estimer l'énergie nécessaire pour provoquer le phénomène nous avons, en un premier temps, évalué la puissance absorbée par de l'amidon humide dans des conditions similaires.

Séchage d'amidon à température constante en couche mince.

Amidon à 35 % d'humidité

Temps de traitement	Température	Perte en Eau
1 mn 30 s	97°C	9 g
2 mn	97°C	14 g
2 mn 30 s	97°C	19 g
3 mn	97°C	24 g
3 mn 30 s	97°C	29 g
4 mn	98°C	32 g
5 mn	125°C	37 g

Echauffement d'amidon à humidité constante.

Amidon à 4 % d'humidité

Temps de traitement	Température atteinte
20 s	45°C
30 s	67°C
40 s	87°C
50 s	105°C
60 s	120°C
70 s	134°C

A 600 W le four permet donc de vaporiser 10 g d'eau par minute à une température constante de 97°C dans une zone d'humidité comprise entre 30 et 15 % et en dehors du phénomène étudié.

Il permet également d'échauffer 100 g d'amidon sec de 120°C à la minute.

La quantité de chaleur absorbée peut être estimée à :

ΔH eau (ébullition) 2 257 Joules/g

pour 10 g \rightarrow 376 W pour un four donnant 600 W

La capacité de l'amidon est donc :

$22\ 572 / 120 = 1,88$ Joules / °C / g d'amidon humide.

L'enthalpie du phénomène peut maintenant être exprimée en évaluant la surface en (° mn) comprise entre les courbes, de température fonction du temps d'exposition, de l'amidon sec et de l'amidon humide.

Amidon à 12 % d'humidité

$$20\text{ s} \times 40^\circ = 800^\circ\text{c s}$$

$$20\text{ s} \times 30^\circ = 600^\circ\text{c s}$$

soit $200^\circ\text{ s} \rightarrow 3,333^\circ\text{ mn} \rightarrow 627$ Joules pour 100 g

soit de l'ordre de 6,27 Joules/g

$$\Delta H \approx 6,27\text{ Joules/g}$$

Amidon à 20 % d'humidité

$$20\text{ s} \times 40^\circ = 800^\circ\text{c s}$$

$$20\text{ s} \times 24^\circ = 480^\circ\text{c s}$$

soit $320^\circ\text{c s} \rightarrow 5,333^\circ\text{ mn} \rightarrow 10032$ Joules pour 100 g

$$\Delta H \approx 10,03\text{ Joules/g}$$

Amidon à 35 % d'humidité

$$20\text{ s} \times 43^\circ = 860^\circ\text{c s}$$

$$20\text{ s} \times 34^\circ = 680^\circ\text{c s}$$

soit $360\text{ s} \rightarrow 6^\circ\text{ mn} \rightarrow 1129$ Joules pour 100 g

$$\Delta H \approx 11,3\text{ Joules/g}$$

3°) DETERMINATIONS DES CRISTALLITES PAR EVALUATION DU VOLUME SPECIFIQUE

Pour ces déterminations, nous avons repris les échantillons d'amidon de maïs à 12 - 20 - 35 % d'humidité traités sous rayonnement hyperfréquentiel ayant été produits lors des expériences menées précédemment et nous avons appliqué les méthodes dérivées de Dengate 1978 (62), annexes n° 5a et 5 b.

Cette méthode repose sur l'absorption de matière colorante soluble dans les zones amorphes des granules d'amidon en milieu aqueux.

A partir des quantités de matière colorante additionnée au lait d'amidon d'une part et demeurante dans l'eau d'autre part, il est possible d'estimer la cristallinité de l'amidon considéré.

Ces quantités de colorant sont elles-mêmes estimées soit par simple pesée, soit à partir de mesure de densité optique avant et après dilution.

Si nous appelons :

- P_0 la masse de la fiole vide
- P_1 la masse de la fiole + 30 ml de lait d'amidon
- P_2 la masse de la fiole + 30 ml de lait d'amidon - Solution de colorant
- P_3 la masse d'amidon
- C_1 concentration en colorant avant dilution
- C_2 concentration en colorant après dilution

Le volume d'eau libre V_1 peut être calculé à partir du volume V_2 de dilution (20 ml) et des concentrations en colorant C_1 et C_2

$$V_1 = \frac{V_2}{1 - (C_2 / C_1)}$$

La densité de l'amidon hydraté pouvant se calculer à partir de V_1 par la formule :

$$\rho_h = \frac{m_t - V_1 \rho_w}{V_t - V_1}$$

m_t étant la masse totale

V_t étant le volume total

ρ_w étant la densité de la solution de colorant

A partir de la densité de l'amidon hydraté, il est aisé de calculer la densité de l'amidon sec et donc le volume spécifique de l'amidon aux différents stades de traitement.

Rappelons en effet, que :

$$\rho_s = \rho_h + (0,995/3) R \quad \text{Nara 1979 (91)}$$

avec R humidité sur base sèche

$$R = 0,648 \text{ pour l'amidon de maïs}$$

$$\text{que } V_0 = \frac{1}{\rho_s}$$

$$\text{et que } V_0 = X V_c + (1 - X) V_a$$

avec $V_c = 0,629$ pour l'amidon de maïs

$$V_a = 0,687 \text{ pour le maïs et le blé}$$

$$\text{d'où } X \text{ cristallinité} = (0,687 - V_0) / (0,687 - 0,629)$$

on notera au passage que le facteur de gonflement des granules peut s'exprimer par :

$$f = \frac{V_h}{V_s} = 1 + \left(\frac{\rho_s - \rho_h}{\rho_h - \rho_w} \right)$$

Nous avons regroupé dans le tableau (21) l'ensemble des résultats relatifs à la série d'essais effectués avec l'amidon à 35 % d'humidité.

On remarquera la valeur de 1.30 comme densité d'amidon totalement hydraté ρ_h après exposition de l'échantillon pendant 20 s, alors que la valeur pour l'amidon natif est de 1,35. La variation rapide de la densité tout au début du traitement et sa stabilité tant que les températures de gélatinisation ne sont pas atteintes.

On notera la valeur 0,450 pour la cristallinité après un traitement de 20 s. Cette valeur est généralement admise pour l'amidon de maïs non traité.

On remarquera encore la disparition de la cristallinité dès le début du traitement.

Ceci confirme assez bien l'hypothèse d'une hydratation des zones cristallines dès le début du phénomène enregistré avec stabilisation de l'augmentation de matière sèche et de l'effet endothermique.

Enfin, nous soulignerons la valeur 1,7 du facteur de gonflement après un traitement de 20 s. - Valeur également retenue pour l'amidon natif.

Tableau {21}

Amidon de maïs à 35 % d'humidité
 Exposition sous 600 W (hyperfréquences)
 Capsule en verre Ø 9,5 cm
 Quantité : 100 grammes

Temps d'exposition s	Température °C	ms	ρ_h	ρ_s	V_o	x	f
20	58	65,0	1,290	1,514	0,660	0,45	1,70
25	65	65,3	1,248	1,463	0,683	0,069	1,85
30	73	66,8	1,245	1,460	0,685	0,034	1,86
35	82	67,6	1,242	1,460	0,685	0,034	
40	92	67,7	1,240	1,455	0,687	0	1,88
50	97	71,3	1,220	1,435	0,697		1,95
60	98	74,3	1,200	1,415	0,707		2,05

ms : matière sèche %
 ρ_h : densité de l'amidon totalement hydraté
 ρ_s : densité de l'amidon sec
 V_o : volume spécifique
 x : cristallinité
 f : facteur de gonflement



La cristallinité est également évaluée, par la même méthode sur les amidons traités des séries à 20 et 12 % d'humidité.

Les résultats sont regroupés dans les tableaux (22) et (23)

L'ensemble de ces mesures nous permet de conclure que la cristallinité de l'amidon diminue et s'annule très rapidement dès le début du traitement par rayonnement hyperfréquentiel. Cette évolution est d'autant plus rapide que l'humidité initiale de l'amidon traité est plus importante.

Tableau { 22 }

Amidon de maïs à 20 % d'humidité
 Exposition sous 600 W (hyperfréquences)
 Capsule en verre \varnothing 9,5 cm
 Quantité : 100 grammes

(Temps d'expo- sition s :	Tempéra- ture °C :	ms :	ρ_h :	ρ_s :	V_o :	x :	f :
(60 :	99 :	85,8 :	1,23 :	1,445 :	0,692 :	:	1,91)
(55 :	98 :	85,5 :	1,235 :	1,45 :	0,689 :	:	1,89)
(50 :	97 :	84,7 :	1,240 :	1,455 :	0,687 :	0 :	1,88)
(45 :	93 :	84,3 :	1,245 :	1,46 :	0,685 :	0,04 :	1,86)
(40 :	86 :	83,5 :	1,248 :	1,463 :	0,6835 :	0,06 :	1,85)
(35 :	75 :	83,4 :	1,248 :	1,463 :	0,6835 :	0,06 :	1,85)
(30 :	70 :	83,1 :	1,25 :	1,465 :	0,6826 :	0,08 :	1,84)
(0 :	20 :	80,9 :	1,30 :	1,515 :	0,6600 :	0,45 :	1,70)

Tableau { 23 }

Amidon de maïs à 12 % d'humidité
 Exposition sous 600 W (hyperfréquences)
 Capsule en verre \varnothing 9,5 cm
 Quantité : 100 grammes

(Temps d'ex- position s :	Tempéra- ture °C :	ρ_h :	ρ_s :	V_o :	x :	f :
(0 :	:	1,305 :	1,52 :	0,658 :	0,500 :	1,69)
(20 :	59 :	1,291 :	1,506 :	0,664 :	0,396 :	1,73)
(30 :	74 :	1,262 :	1,477 :	0,677 :	0,172 :	1,80)
(35 :	80 :	1,259 :	1,474 :	0,678 :	0,155 :	1,81)
(40 :	91 :	1,251 :	1,466 :	0,682 :	0,086 :	1,84)
(50 :	96 :	1,250 :	1,465 :	0,683 :	0,069 :	1,84)
(60 :	100 :	1,240 :	1,456 :	0,687 :	0 :	1,88)
(70 :	110 :	1,235 :	1,450 :	0,690 :	0 :	1,89)



4°) DETERMINATION DES TAUX DE SOLUBLES ET ANALYSES

Les solubles à l'eau sont déterminés sur chaque série d'échantillons.

Temps d'exposition en secondes	Solubles % / ms					
	0	20	30	40	50	50
Série 35 % H ₂ O	0,14	0,14	0,20	0,22	0,27	1,40
Série 20 % H ₂ O	0,14	0,14	0,15	0,14	0,14	0,15
Série 12 % H ₂ O	0,13	0,15	0,15	0,14	0,14	0,16

On remarquera le très faible taux de solubles à l'eau contenu dans ces amidons exceptés peut-être pour la série à 35 % d'humidité. Dans chacun de ces cas, et bien que la détermination quantitative soit très difficile, nous avons la présence d'un pic caractéristique d'une fraction de degré de polymérisation 4, et en ce qui concerne la série à 35 % l'apparition pour des temps de traitement supérieurs à 40 s d'un pic caractéristique du glucose. Ceci tend à montrer, d'une part, que le fractionnement des chaînes, s'il a lieu, ne produit que peu de faibles poids moléculaires et demeure sensiblement constant durant le traitement et d'autre part, que lorsque le temps de traitement est supérieur à 40 secondes ce qui correspond en fait, à des températures de l'ordre de 85°C et plus, il y a bien gélatinisation de l'amidon (tout au moins partiellement compte-tenu de l'humidité) ce qui se traduit par la libération de chaînes courtes et même de glucose.

5°) ESTIMATION DE LA CRISTALLINITE PAR REPRISE D'HUMIDITE

La méthode utilisée est celle de Nara et Tsu (60) . Elle est détaillée en annexe 6. Elle repose sur le fait que la reprise d'humidité se fait dans les zones amorphes et non dans les zones cristallines. Une forte reprise d'humidité correspondra donc à un abaissement de la cristallinité.

L'expérimentation a porté sur les échantillons précédemment utilisés soit trois séries d'humidité initiale, 12 - 20 - 35 % avec des temps d'exposition dans chaque série de 30 / 35 / 40 / 45 / 50 s dans les conditions précédemment exposées.

Les reprises d'humidité sont estimées pour des ambiances d'humidité relatives RH de 11 - 23 - 53 - 75 - 85 - 100 %.

A partir de ces humidités et en appliquant la formule de Nara :

$$R' = r (\sigma x + 1 - x)$$

ou R' est l'humidité/matière sèche

σ l'accessibilité des fractions cristallines

x la cristallinité

et r le rapport mole d'eau/anhydroglucose

r étant variable selon les humidités enregistrées, il est possible de déterminer les cristallinités. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux, (24) - (25) - (26) - (27).-

Tableau 24

Evolution de la cristallinité de l'amidon en fonction du temps de traitement U.H.F.

Humidité de départ 20 %

Evaluations réalisées par reprise d'humidité sous différentes humidités relatives

Temps d'exposition en secondes	11 %		23 %		53 %		75 %		85 %		100 %	
	H ₂ O	X										
0	6,01	0,443	7,94	0,441	13,49	0,439	16,43	0,435	19,36	0,446	35,96	0,445
30	6,02	0,441	8,10	0,425	13,75	0,424	16,90	0,412	20,02	0,419	36,83	0,426
35	6,36	0,397	8,30	0,405	13,90	0,415	17,26	0,395	20,37	0,405	38,02	0,400
40	6,43	0,388	8,42	0,393	14,20	0,398	17,28	0,394	20,73	0,391	38,37	0,393
45	6,30	0,405	8,37	0,398	14,17	0,400	17,07	0,404	20,33	0,407	37,91	0,402
50	6,26	0,410	8,25	0,410	14,02	0,409	17,03	0,406	20,29	0,409	37,53	0,411

8115
LILLE

Tableau 25

Evolution de la cristallinité de l'amidon en fonction du temps de traitement U.H.F.

Humidité de départ 20 %

Evaluations réalisées par reprise d'humidité sous différentes humidités relatives

à partir d'amidon desséché sur P_2O_5

	100		85		75		53		23		11	
Humidités relatives:												
Temps d'exposition en secondes	H_2O	X										
0	30,60	0,447	15,89	0,444	12,94	0,451	9,30	0,434	3,88	0,445	2,51	0,432
30	32,78	0,392	17,76	0,352	13,90	0,394	9,77	0,394	5,01	0,220	2,91	0,307
45	31,29	0,429	16,04	0,436	13,42	0,422	9,60	0,408	4,92	0,237	2,89	0,312



Tableau 26

Evolution de la cristallinité de l'amidon en fonction du temps de traitement U.H.F.

Humidité de départ 35 %

Evaluations réalisées par reprise d'humidité sous différentes humidités relatives

Humidités relatives % :	100		85		75		53		23	
Temps d'exposition en secondes :	H ₂ O	X								
0	32,60	0,449	18,87	0,452	16,83	0,449	13,09	0,442	7,61	0,423
30	32,63	0,448	19,00	0,446	17,56	0,416	13,13	0,439	7,85	0,398
35	35,10	0,390	19,25	0,436	18,11	0,390	14,39	0,365	8,18	0,364
40	36,59	0,350	19,47	0,427	19,34	0,334	14,09	0,383	7,99	0,383
50	34,07	0,415	19,31	0,434	19,15	0,343	13,72	0,405	7,78	0,405
60	33,38	0,430	19,32	0,433	18,44	0,375	13,30	0,429	7,54	0,430



Tableau 27

Evolution de la cristallinité de l'amidon en fonction du temps de traitement U.H.F.

Humidité de départ 12 %

Evaluations réalisées par reprise d'humidité sous différentes humidités relatives

Humidités relatives: %	100		85		75		53		23		11	
	H ₂ O	X										
0	35,36	0,45	19,87	0,453	16,83	0,449	13,09	0,442	8,61	0,431	6,19	0,419
30	36,12	0,434	20,32	0,436	17,15	0,434	13,25	0,433	8,71	0,422	6,28	0,408
35	37,85	0,396	20,76	0,419	17,52	0,417	13,47	0,419	8,79	0,415	6,33	0,401
40	39,06	0,370	21,02	0,409	17,83	0,403	13,63	0,410	8,94	0,401	6,31	0,404
45	37,63	0,401	20,96	0,411	17,78	0,405	13,60	0,412	8,87	0,407	6,29	0,406
50	37,15	0,411	20,79	0,418	17,71	0,408	13,51	0,417	8,90	0,404	6,30	0,405



Il est important de remarquer tout de suite la grande différence entre ces résultats et ceux déterminés à partir de la mesure des volumes spécifiques. Toutefois, ces deux approches ne sont pas totalement contradictoires dans la mesure où l'on accepte l'hypothèse émise précédemment qu'une certaine quantité d'eau peut, après traitement, être associée aux chaînes d'amidons qui constituent les zones cristallines.

Dans cette optique, la chute de cristallinité apparaît dans le sens où le volume spécifique a réellement augmenté mais ne peut être mis en évidence par une reprise d'humidité puisque l'eau déjà associée aux chaînes ne peut être réabsorbée par le granule.

6°) ETUDE ENZYMATIQUE ET CHROMATOGRAPHIQUE DES AMIDONS NATIFS APRES TRAITEMENT HYPERFREQUENTIEL

Des mesures précédemment réalisées, il ressort que le granule d'amidon soumis à un rayonnement hyperfréquentiel perd une partie de sa "cristallinité" ; sa température de début de gonflement en milieu aqueux est également modifiée prouvant qu'il y a une certaine réorganisation des chaînes mais il n'y a que très peu de solubles de faible poids moléculaire, formés.

L'étude chromatographique des fractions libérées par déramification de ces amidons devrait apporter une réponse quant au degré de dépolymérisation justifiant ainsi l'augmentation de la vitesse de β amylolyse.

L'étude du taux maximum de maltose libéré par β amylolyse témoigne du degré de déramification après traitement.

Les techniques utilisées sont celles mises au point par les travaux de Mercier (36) - Robin (8) - (37) - (15) - Hood et Mercier (38) . Les modes opératoires utilisés sont repris en annexes n°4 et 7.

Les profils d'élution, figures {42} {43} {44}, établis sur une même concentration indiquent clairement qu'il n'y a aucune modification significative dans la répartition des familles libérées. On retrouve comme pour l'amidon natif, étudié comme témoin, et conformément à la littérature, les trois grandes fractions, amylose - Population de chaînes \overline{DP} 45 - Population de chaînes \overline{DP} 15. Il faut surtout noter l'absence soit de fraction de faible poids molaire (type glucose - maltose - maltotriose) soit d'un "écrasement" du profil d'élution qui témoignerait de la rupture anarchique des chaînes. Ceci est d'autant plus intéressant qu'il peut signifier une déramification partielle mais systématique. Nous pourrions vérifier cette hypothèse en évaluant le taux maximum de maltose libéré par β amylolyse.

Figure {42}

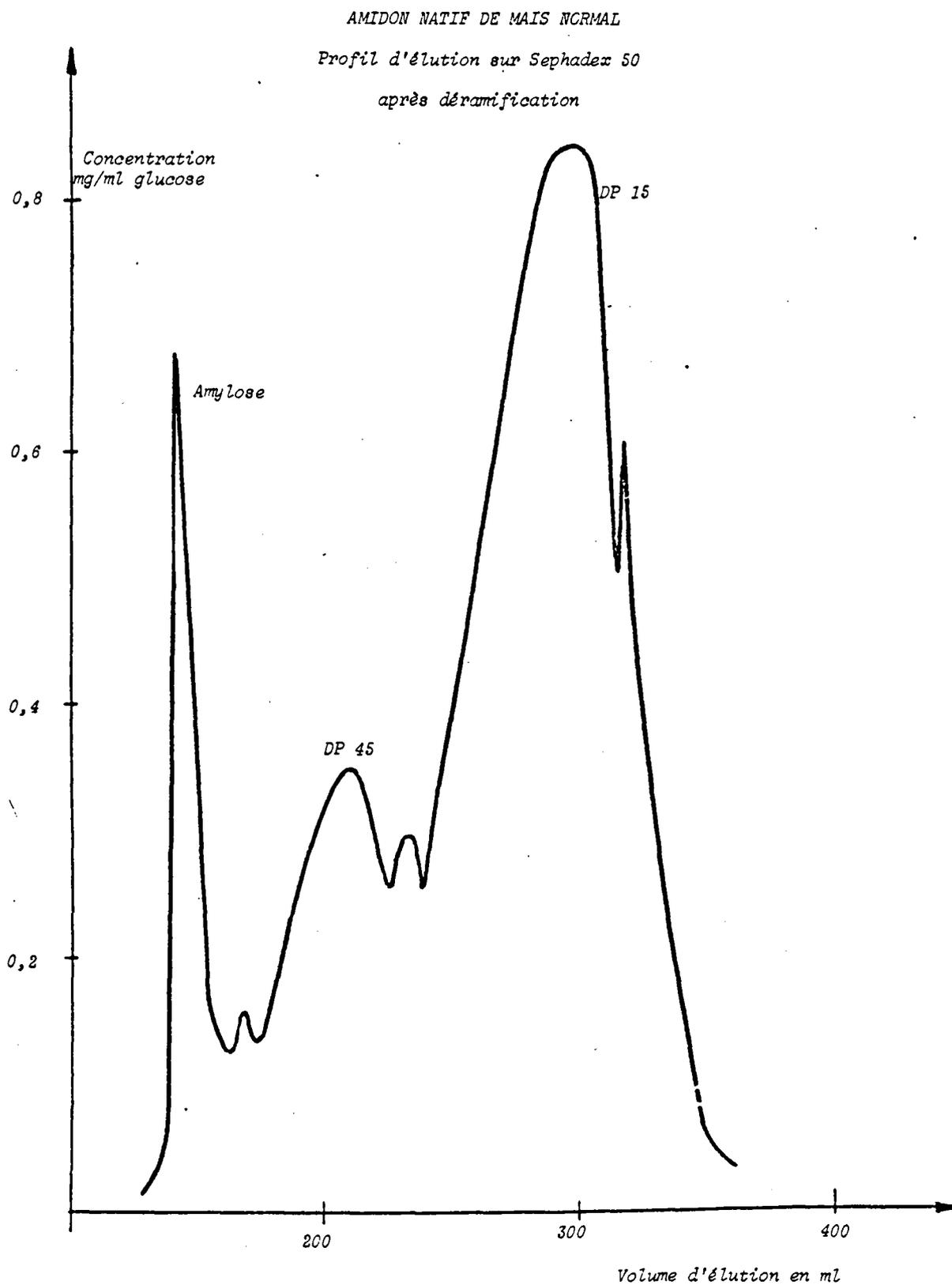


Figure (43)

AMIDON NATIF DE MAIS NORMAL A 20 % D'HUMIDITE
TRAITE 45 SECONDES SOUS RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL

Profil d'élution sur Sephadex 50 après déramification

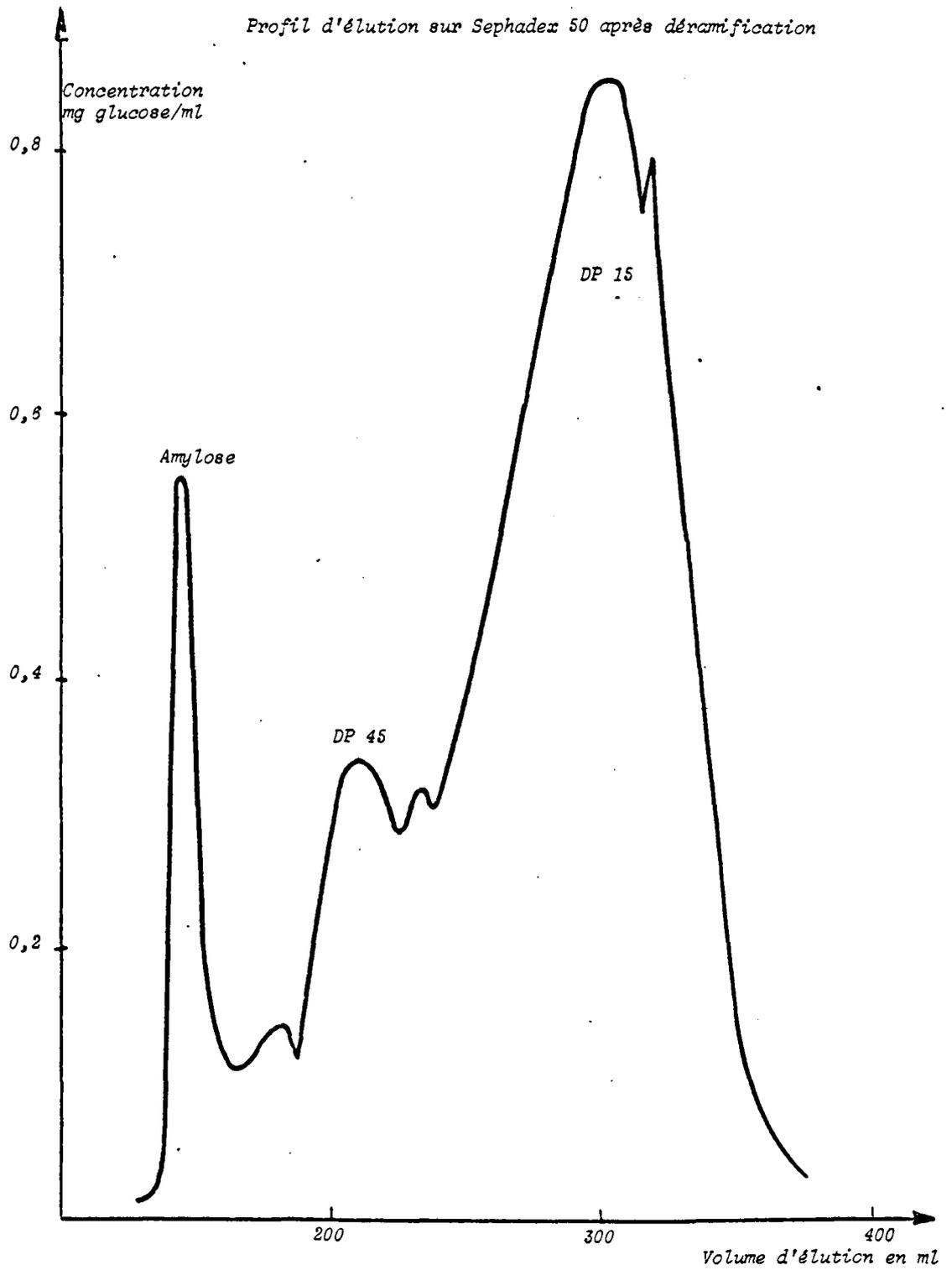
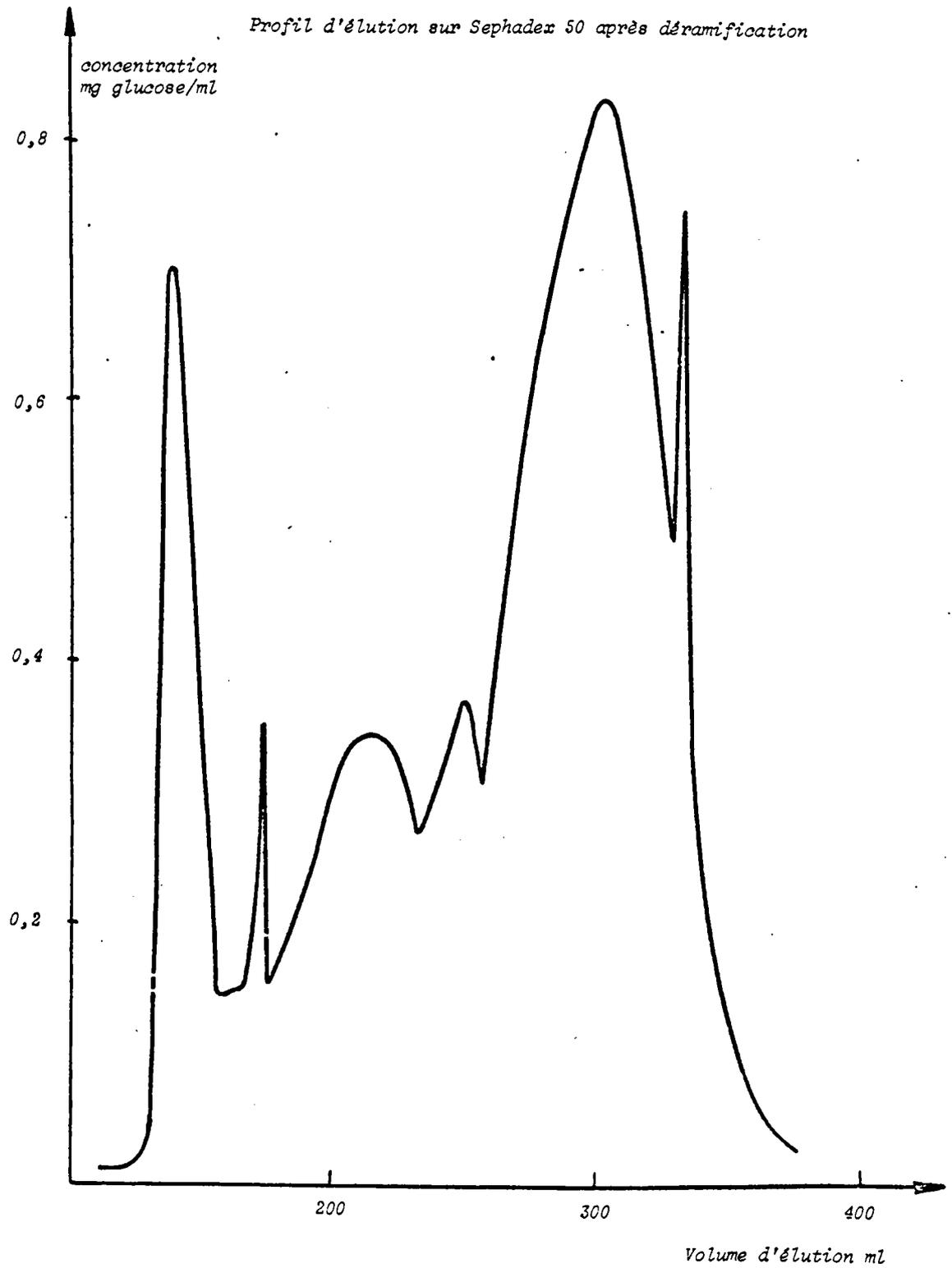


Figure {44 }

AMIDON NATIF DE MAIS NORMAL A 35 % D'HUMIDITE

TRAITE 45 SECONDES SOUS RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL

Profil d'élution sur Sephadex 50 après déramification



7°) VITESSE ET LIMITE DE β AMYLOLYSE DES AMIDONS DE MAIS TRAITES PAR RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL

Les conditions opératoires de ces essais sont consignées en annexe n°8.

Précisons simplement que, nous avons travaillé selon deux techniques différentes : la première, en pratiquant la β amylolyse sur des échantillons d'amidons préalablement éclatés en milieu aqueux à 100°C, la deuxième, en pratiquant la β amylolyse sur des échantillons d'amidons crus.

Comme nous le remarquerons, nous avons été amenés à utiliser la deuxième technique à cause des phénomènes de rétrogradation prenant place lorsque l'amylose et les fractions linéaires libérées lors de l'éclatement à 100°C sont refroidies à 30°C (température de la β amylolyse).

a) β AMYLOLYSE SUR ECHANTILLON D'AMIDON ECLATE A 100°C EN MILIEU AQUEUX

Nous résumons les conditions opératoires :

- 1°) Formation d'un empois à 0,7 % au bain-marie à 100°C,*
- 2°) 7 ml d'empois + 2 ml tampon acétate pH 5,2 + 0,9 ml β amylose 10 mg/ml à 30°C,*
- 3°) Echantillons prélevés à 70 h et 140 h.*

Amidon de maïs normal

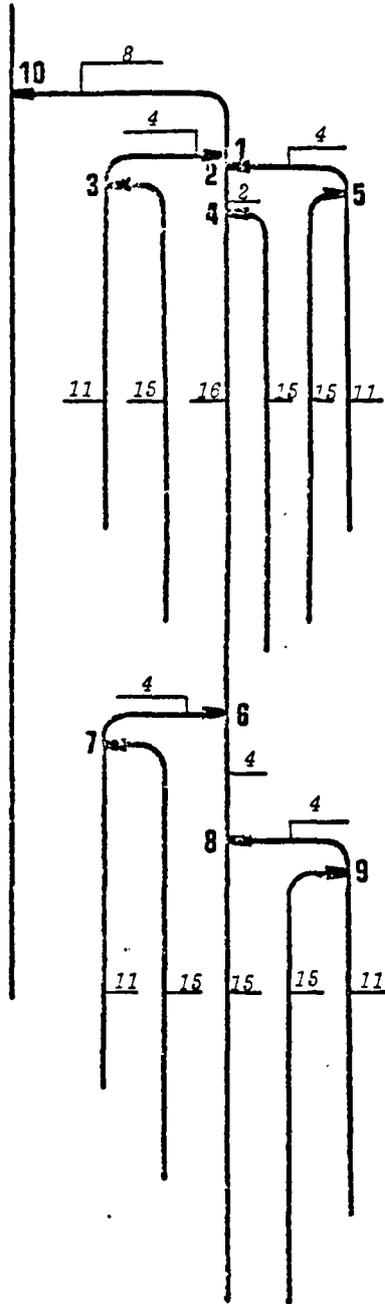
Humidité %	Temps de traitement sous 600 W	Matière Sèche g/l	Maltose % libéré	
			70 h	140 h
12	0	7,021	40,32	40,40
12	45 s	6,553	41,20	41,50
20	45 s	5,758	46,90	47,00
35	45 s	7,185	45,90	46,00

Nous remarquons :

- La quantité de maltose libéré correspond sensiblement à la fraction amylopectine $(100 - 24) \times 0,6 = 45,6$
- L'augmentation de maltose libéré est relativement faible mais correspond néanmoins à la rupture de 60 % des liaisons $\alpha 1 \rightarrow 6$ (suivant le schéma de base de l'amylopectine, figure {45}) en supposant que toutes les liaisons $\alpha 1 \rightarrow 6$ soient de même valeur.

Par contre, si nous gardons l'hypothèse de chaînes A et B associées sous forme d'hélices, nous aurons une liaison $\alpha 1 \rightarrow 6$ {5} mieux protégée que la liaison $\alpha 1 \rightarrow 6$ {6}. Dans ces conditions, nous aurions une déramification "plus spécifique" et limitée à 40 % environ de l'ensemble des liaisons $\alpha 1 \rightarrow 6$.

Figure (45)



MOTIF ELEMENTAIRE D'AMYLOPECTINE
DEGRE DE POLYMERISATION 180

La rupture d'une des liaisons
9.8.7.5.3 libère chacune 1 \overline{DP} 4

La rupture d'une des liaisons
6.4.2.1 ne libère rien

La rupture simultanée des liaisons
8 et 6 libère 1 \overline{DP} 16 et 1 \overline{DP} 4
8 et 6 et 4 libère 1 \overline{DP} 22
8.6.4.2.1 1 \overline{DP} 30



Les zones cristallines pourraient être grandement endommagées, d'où une vitesse de β amylolyse plus rapide sans avoir une quantité importante de maltose libéré.

Les mêmes mesures sont réalisées, dans les mêmes conditions sur de l'amidon de maïs cireux donc principalement composé d'amylopectine.

Humidité %	Temps de traitement sous 600 W	Matière Sèche g/l	Maltose % libéré	
			70 h	140 h
12	0	6,576	24,10	24,2
12	45 s	5,173	35,60	35,8
20	45 s	5,500	38,90	39,0
40	20 s	4,516	37,90	38,10

Nous remarquons (tableau ci-dessus) la même évolution du taux de maltose libéré par β amylolyse. L'augmentation est toutefois plus importante.

b) β AMYLOLYSE SUR ECHANTILLON D'AMIDON CRU

Cette façon de pratiquer la β amylolyse nous renseigne à la fois sur la cinétique et sur le stade limite d'hydrolyse.

Résumons les conditions opératoires décrites en annexe

- 1,9 g d'amidon à 12 % dispersé dans 70 ml d'eau,

- Addition de 80 ml de tampon pH 5,2 et 30 ml d'une dispersion de β amylase à 10 mg/ml,
- Température 30°C,
- Détermination du taux de maltose par la méthode de Nelson.

Les échantillons traités sont l'amidon de maïs normal et l'amidon de maïs normal à 35 % d'humidité traité pendant 45 s sous un rayonnement hyperfréquentiel de 600 W (hyperfréquences).

Le tableau (28) donne le pourcentage de maltose formé en fonction du temps d'hydrolyse.

Ces résultats font mieux ressortir les différences de vitesses d'hydrolyse et de quantités de maltose libéré avant et après traitement de l'amidon de maïs normal.

Tableau 28

Amidon de maïs normal

Quantité de maltose libéré pendant la β amylolyse

Temps de β amylolyse en heure	Pourcentage de maltose libéré	
	Témoïn amidon de maïs normal	Echantillon de maïs normal à 35% d'humidité après 45 s de trai- tement sous 600 W
3	0	11,9
4	2,9	20,4
21	3,4	40,3
23	5,2	37,5
25	6,9	39,8
27	8,7	41,0
44	11,00	47,8
47	12,10	48,9
49	16,00	50,2
69	22,00	55,0
74	22,00	55,5
140	37,40	62,3
210	44,00	66,5
280	47,50	68,0
350	48,00	68,0



8°) CONCLUSION GENERALE RELATIVE A LA TENTATIVE DE COMPREHENSION DES
EFFETS PRODUITS PAR UN RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL SUR UN AMIDON

Les essais que nous avons menés sont certainement insuffisants pour comprendre l'ensemble des effets produits par un rayonnement hyperfréquentiel sur un amidon et pour en établir les mécanismes.

Comme nous l'avons remarqué à plusieurs reprises il serait nécessaire de mener d'autres essais et surtout de mettre en oeuvre d'autre technique telle que la spectroscopie de rayons X, toutefois, nous pouvons proposer l'hypothèse suivante :

Lors du traitement sous rayonnement hyperfréquentiel et sous l'élévation de température qui en résulte nous assistons en un premier temps (après un temps de traitement de 45 à 50 s correspondant à une température finale de 80 à 90°C) à une réorganisation de la structure du granule d'amidon avec rupture partielle des liaisons α 1 + 6 et principalement des liaisons α 1 + 6 liant les chaînes internes (liaisons situées dans les zones amorphes de l'amylopectine) provoquant une pénétration d'eau dans le granule avec un effet de relâchement général qui se traduit par une diminution de la cristallinité globale. Toutefois, les chaînes B et C de l'amylopectine demeurent associées en hélices et il peut même y avoir une réassociation de l'ensemble par formation de ponts hydrogène résultant de l'incorporation de l'eau du granule. Ceci expliquerait à la fois l'augmentation légère de la température de début de gonflement et de la viscosité maximum au moment de la gélatinisation en milieu aqueux tout en justifiant la chute de viscosité après cuisson puisqu'il y a néanmoins rupture de certaines liaisons structurelles et diminution de poids molaires des fractions libérées. Dans ce premier temps, il n'y a pratiquement pas de modifications dans la répartition des chaînes comme le montrent la chromatographie après déramification et l'analyse des solubles mais une certaine libération des chaînes "enterrées" devenues accessibles à

la β amylolyse qui se révèle beaucoup plus rapide. C'est durant ce premier stade du traitement qu'il est possible de pratiquer certaines réactions chimiques (fixation de groupement comportant une extrémité réactive, pont epoxy par exemple). Ici encore, il serait intéressant de déterminer la position des radicaux fixés ; (par étude chromatographique après traitement enzymatique) ; ce qui permettrait de trancher la question de la cristallinité des granules après traitement.

Le deuxième stade du traitement que nous avons beaucoup moins étudié correspond à des temps d'exposition sous rayonnement hyperfréquentiel supérieurs à une minute ce qui correspond à une température finale de 100°C minimum. Dans ce cas, et suivant l'humidité avant traitement et les conditions de traitement (évaporation libre ou non) nous pouvons provoquer soit une gélatinisation plus ou moins complète du granule soit un début de rupture de liaisons α 1 \rightarrow 4 (apparition dans les solubles de résidus de poids moléculaire faible, glucose par exemple), soit encore un début de "dextrinisation".

Nous voyons que le travail à fournir dans ce domaine est encore important tant dans le but de comprendre les mécanismes mis en jeu, que pour élaborer de nouveaux produits dérivés de l'amidon. Aucun doute, qu'il soit possible, tout comme lors d'une extrusion de former de nouveaux dérivés par addition d'acides gras, de mono et triglycérides,

B I B L I O G R A P H I E

-
- (1) KATZ J.R. - VAN ITALLIE Th. B.
Z. Physic. Chem. (1930), A 150, 90
- (2) KATZ J.R. - DERKSEN J.C.
Z. Physic Chem. (1933), A 165, 228
- (3) KATZ J.R.
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (1937), 56, 785
- (4) HIZUKURI S.
J. Japanese Soc. Starch Sci. - (1969), 17, 73
- (5) CHARBONNIERE R. - DUPRAT F. - ROBIN J.P. - GUILBOT A.
Zeszyty Pospelow Nauk Rolniczych - (1974), Z 159, 155
- (6) DUPRAT F. - ROBIN J.P. - GUILBOT
Die Stärke (1974), 27, 2, 36.
- (7) GUILBOT A. - CHARBONNIERE R. - ABADIE P. - GIRARD P.
Die Stärke (1960), 12, 31, 327
- (8) ROBIN J.P. - MERCIER Ch. - CHARBONNIERE R. - GUILBOT A.
Cereal Chemistry (1974), 51, 3, 389.
- (9) MERCIER Ch. CHARBONNIERE R. - GALLANT D. - GUILBOT A.
Die Stärke (1970), 22, 1, 9.

- (10) FRENCH D.
J. Of the Japanese Soc. of starch Science (1972), 19, 1, 8
- (11) GALLANT D. et GUILBOT A.
Die Stärke (1969), 21, 156
- (12) WHELAN W.J.
Encyclopedia of plant physiology Ed. RUHLAND W. Springer Verlag
Berlin (1958), 6, 154.
- (13) GUILBOT A.
Structure de l'amidon - Progès en chimie Agricole et Alimentaire
Hermann, Paris.
- (14) BANKS W. - GREENWOOD C.T.
Starch and its Components. Edinburg University Press, Edinburg(1975)
- (15) ROBIN J.P.
Thèse de Doctorat d'Etat - Université Paris VI - (1976) N° CNRS
AO 12534
- (16) BANKS W. - GREENWOOD C.T.
Starch and its components. Edinburg University Press. Edinburg
Page 2.
- (17) GREENWOOD C. T. - THOMSON J.
Biochem. J. (1962), 82, 156
- (18) GEDDES R. - GREENWOOD C.T. - MACKENZIE S.L.
Carbohydrate Res. (1965), 1, 75
- (19) BANKS W. - GREENWOOD C.T.
Ann. N Y Acad. Sci. (1973), 210, 17

- (20) PEAT S. - PIRT S.J. - WHELAN W.J.
J. Chem. Soc. (1952), 714
- (21) DOUBLIER - MERCIER Ch.
Role des liaisons autres que la liaisons α 1-4 sur la β -amylalyse de l'amylose. Travail en cours au C.N.R.S. (Nantes) (1978)
- (22) BANKS W. - GREENWOOD C.T.
Carbohydrate Res. (1972), 21, 229
- (23) WOLFROM M.L. - THOPSON A.
Amer. Chem. Soc. (1956), 78, 4116
- (24) PEAT S. - TURVEY J.R. - EVANS J.M.
J. Amer. Chem. Soc. (London) - (1959), 3223
- (25) MANNERS D.J. - MERCIER G.A. - ROWE J.J.M.
J. Chem. Soc. (London) - (1965), 2150
- (26) GREENWOOD C.T.
Die Stärke (1960), 6, 169
- (27) STACY C.J. - FOSTER J.F.
J. Polymer Sci. (1957), 25, 39
- (28) GREENWOOD C.T. - MACKENZIE S.
Carbohydr. Res. (1966), 3, 7
- (29) HAWORTH W.N. - HIRST E.L. - ISHERWOOD F.A.
J. Chem. Soc. (1937), 577

- (30) STAUDINGER H. - HUSEMANN E.
Über Die Konstitution der Stärke Liebigs Ann (1937), 527, 195
- (31) MEYER K.H. - BERNFELD P.
Helv. Chem. Acta - (1940), 23, 875
- (32) MYRBACK K. - SILLEN L.G.
Acta Chem. Scand. (1949), 3, 190
- (33) FRENCH D.
Baker's Digest (1957), 31, 24
- (34) GEDDES R. - GREENWOOD C.T. - MACKENZIE S.
Carbohydr. Res. (1965), 1, 71
- (35) MERCIER C. - WHELAN W.J.
Eur. J; Biochem. (1970), 16, 579
- (36) MERCIER C.
Die Stärke (1973), 25, 3, 78
- (37) ROBIN J.P. - MERCIER C. - DUPRAT F. - CHARBONNIERE R. - GUILBOT
Die Stärke (1975), 27, 2, 36.
- (38) HOOD L.F. - MERCIER C.
Carb. Res. (1978) , 61, 53.
- (39) ERLANDER S.R. - FRENCH D.
J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 4413
J. Polymer Sci. (1958), 20, 7

- (40) WURZBURG O.B.
Methods in Carbohydrate chemistry
R.L. WHISTLER ed.
Academic Press New York
N Y (1964), 4, 286
- (41) KERR R.W. - CLEVELAND
Jr. US Patent (1959) 2884.413
Chem. Abstr. (1959), 53, 16569
- (42) FELTON G.F. - SCHOPMEYER H.H.
U.S. Patent (1943), 2328.537
Chem. Abstr. (1944), 38, 889
- (43) KERR R.W. - CLEVELAND J.R.
US Patent (1957), 2801.242
Chem. Abstr. (1957), 51, 18666
- (44) TEGGE G.
Die Stärke (1960), 12, 321
- (45) HAMERSTRAND G.E., HOFREITER B.T. - MEHLTRETTER
Cereal Chem. (1960), 37, 519
- (46) SROCZYNSKI A. - BORUCH M. - PIERZGALSKI T.
Die Stärke (1979), 31, 4, 129
- (47) REUSCHL H.
Thèse Paris (1962)
- (48) TOLLIER Th.
Thèse Paris (1965)
- (49) BERGER G. - ANGEL J.P. - SAINTLEBE L.
Die Stärke (1974), 26, 185

- (50) BERGER G. - DAUPHIN J.F. - MICHEL J.P. - ENRICO G. AGNEL J.P.
SEGUIN F. - SAINTLEBE L.
Die Stärke (1977), 29, 80
- (51) GHALI Y. - IBRAHIM N. - GABR S. - AZIZ H. - CAIRO
Die Stärke (1979), 31, 325
- (52) SAINTLEBE L. - BERGER G. - MICHEL J.P. - HUCHETTE M.
FLECHE G.
U.S. Patent (1978), 4, 115, 146
- (53) STEVENS D.J. - ELTON G.A.H.
Die Stärke (1971); 23, 8
- (54) IVER R.G. - AXFORD W.E. - COLWELL K.H. - ELTON G.A.H.
J. Sci. Fd Agric. (1968), 19, 560
- (55) WOOTTON M. BAMUNUARACHCHI A.
Die Stärke (1979), 31, 6, 201
- (56) WOOTTON M. BAMUNUARACHCHI A.
Die Stärke (1979), 31, 8, 262
- (57) CHARBONNIERE R. - GUILBOT A.
C.R. Acad. Sci. Paris (1966), 262, 545
- (58) ROBIN J.P. - TOLLIER M.T. GUILBOT A.
Food Preservation by irradiation (1978^o), 1, 529
- (59) MERCIER Ch. CHARBONNIERE R. - GALLANT D. - GUILBOT A.
Proc. Of "Polysaccharide in food" - Symposium Nottingham (1978)

- (60) NARA S.
Die Stärke (1978), 30, 6, 183
- (61) NARA S.
Die Stärke (1979), 31, 4, 105
- (62) DENGATE H.N. - BARAUCH D.W. - MEREDITH P.
Die Stärke (1978), 30, 3, 80
- (63) RUNDLE R.E. - DAASCH L. - FRENCH D.
J. Am. Chem. Soc. (1944) , 66, 130
- (64) KREGER D.R.
Biophys. Acta (1951), 6, 406
- (65) NARA S. - YAMAGUCHI - OKADA
J. Japanese Soc. Starch Sci. (1968), 16, 1
- (66) NARA S. - YABUMOTO - M AEDA
J. Agr. Chem. Soc. Japan (1969), 43, 570
- (67) GUILBOT A. - CHARBONNIERE R. - DRAPON .R.
Die Stärke (1961) , 13, 204
- (68) HIZUKURI S. - KAKUDO M. - NIKUNI Z.
J. Agri. Chem. Soc. Japan (1964), 38, 520
- (69) STERLING C.
Die Stärke (1960), 12, 182

- (70) SARKO A. - WU H.C.H.
Die Stärke (1978), 30, 3, 73
- (71) FUWA H. - SUGIMOTO Y. - TONAKA M.
Die Stärke (1978), 30, 6, 186
- (72) GALLANT - GUILBOT
Die Stärke (1973), 25, 10, 335
- (73) NARA S. - YAMAGUCHI K. - OKADA K.
J. Japanese Soc. Starch Sci. (1968), 16, 1
- (74) HELLMANN N. - BAESCH T. - MELVIN E.
J. Am. Chem. Soc. (1952), 74, 348
- (75) KAST W.
Z. Electrochm. (1953) (57, 525
- (76) FILLETTE V. - HANLE J. - MARK H.
J. Am. Chem. Soc. (1948), 70, 1107
- (77) GALLANT D.
Thèse de Doctorat d'Etat - Paris - (1974) N° CNRS AO 10823

ANNEXES

ANNEXE N° 1

FOUR A RAYONNEMENT HYPERFREQUENTIEL GIGATRON (Société I M I)

Ce four est initialement prévu pour la décongélation de pièces relativement importantes (poissons - viandes). Il est équipé de six éléments standardisés :

- Un bloc d'entrée contenant l'élément mécanique de renvoi de la bande transporteuse,
- Un sas d'entrée avec pièges à ondes,
- Un ou plusieurs éléments modulaires d'émission hyperfréquences,
- De conduites de gaz chaud ou froid, situées entre les éléments d'émission et les sas d'entrée et de sortie,
- Un sas de sortie avec pièges à ondes,
- Un bloc de sortie avec un élément mécanique d'entraînement de la bande transporteuse.

Chaque élément d'émission est équipé d'un dispositif d'injection bidirectionnelle évitant le danger de couplage entre les différentes sources d'énergie.

La conception modulaire du four permet de faire varier (par niveau) la puissance utilisée.

Les magnétrons sont en nombre pair, situés de part et d'autre de la bande transporteuse.

Lorsque l'installation permet un branchement monophasé (pour des magnétrons de puissance 5 kW maximum), le nombre de magnétrons pourra être multiple de trois.

Le branchement de deux magnétrons voisins pourra être ainsi réalisé sur des phases différentes ce qui diminuera d'autant le danger de couplage.

Les six magnétrons équipant le Gigatron sont de puissance 5 kW (Société Philips), ils émettent un rayonnement de fréquence 2450 ± 50 MHz.

La chambre de traitement est complètement accessible grâce à une ouverture totale par porte latérale (équipée de pièges à ondes).

Cette porte comprend en général une épaisseur de matière isolante thermiquement (polyuréthane) recouverte de Teflon armé.

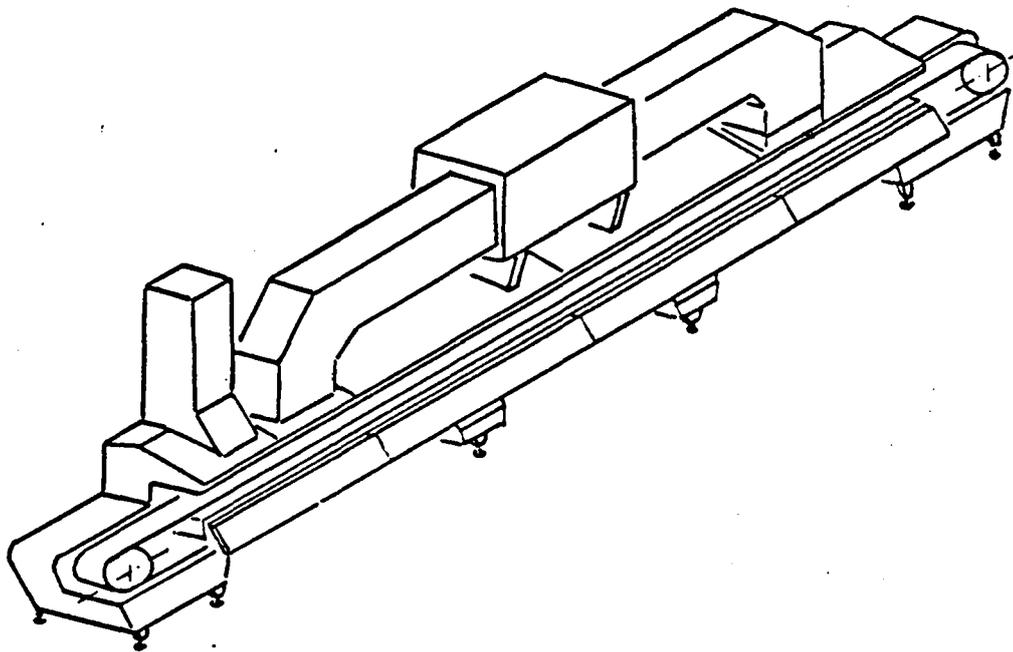
L'étanchéité de la cavité de traitement permet un nettoyage à l'eau. La bande transporteuse large de 40 cm est en Teflon armé, sa vitesse de déroulement est réglable de 0 à 6 m/mn.

Le Gigatron est équipé, outre des divers pièges à ondes, de dispositifs de sécurité, arrêtant l'émission du rayonnement en cas de déverrouillage de la porte latérale.

Le Gigatron peut également être équipé de sonde infra-rouge pour contrôler la température, relié à l'alimentation des magnétrons. Ce dispositif placé dans la chambre de traitement permet une température constante du produit sortant.

Il faut encore signaler que des appareils Gigatron modifiés sont à même de travailler sous vide (Gigavac). Ce type d'appareil est utilisé dans l'industrie alimentaire.

FOUR TUNNEL GIGATRON I.M.1



ANNEXE N° 2
-----*METHODE DE DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE GELATINISATION D'UN AMIDON
ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE**Principe*

Un échantillon de quelques milligrammes d'amidon est chauffé (en comparaison avec un corps de référence à caractéristiques connues) à une vitesse constante sous contrôle très précis dans une enceinte en argent. L'échantillon et le corps de référence sont placés dans deux capsules d'aluminium scellées hermétiquement. La différence de température $\Delta\theta$ entre les deux échantillons est mesurée par des thermocouples plongeant dans les échantillons.

$\Delta\theta$ sera nul sauf si un échantillon subit une modification exo ou endo thermique. Cette modification sera alors enregistrée sous la forme d'un pic positif ou négatif. Les surfaces de ces pics représentent les enthalpies de modification.

Conditions opératoires

*Atmosphère Azote
Vitesse de chauffage 5°C/mn
Vitesse de déroulement de l'enregistreur 20 mm/mn
Sensibilité 4,8 $\mu\text{V} / 10^{-3}$ Joules/S
Poids d'échantillon 10 mg
Matériau de référence Eau
Domaine de température de + 30° C à + 110°C*

- Evaluation de la température de l'échantillon

La température relevée tout au long de l'enregistrement est la température de l'enceinte θ_p

La température de l'échantillon peut être calculée par la formule

$$\theta_s = \theta_p - 0,5 \frac{d\theta}{dt} \pm \frac{\Delta V}{S}$$

θ_s : température de l'échantillon

θ_p : température de l'enceinte

$\frac{d\theta}{dt}$: vitesse de chauffage $5^\circ\text{C}/\text{mn}$

S : sensibilité des thermocouples $100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$

ΔV : différence en μV lue sur l'enregistrement entre la ligne de base et la courbe enregistrée

La quantité de chaleur dH/dt reçue par l'échantillon est égale à la quantité de chaleur reçue par la capsule contenant l'échantillon moins la quantité de chaleur reçue par la capsule contenant le matériau de référence.

$$\frac{dH}{dt} = \left(\frac{dq}{dt}\right)_s - \left(\frac{dq}{dt}\right)_r = \frac{\theta_s - \theta_p}{R} - \frac{\theta_s - \theta_p}{R}$$

$$\frac{\theta_s - \theta_r}{R} = \frac{\Delta\theta}{R}$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\Delta\theta}{R} \quad R \text{ résistance thermique du thermo contact } (^\circ\text{C}/\text{Joules})$$

$$\Delta \theta = \frac{\Delta V}{S} \quad \text{et si} \quad E = RS \quad E \text{ sensibilité thermique } (\mu\text{V/Joules})$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\Delta V}{E}$$

L'enthalpie peut donc être évaluée par mesure des surfaces déterminées d'une part par la courbe enregistrée lors de la gélatinisation, d'autre part le rectangle pris en référence d'enregistrement.

$$\Delta H \text{ en J/g} = \frac{\Delta H \text{ de référence}}{\text{surface de référence}} \times \frac{\text{surface du phénomène}}{\text{masse d'échantillon}}$$

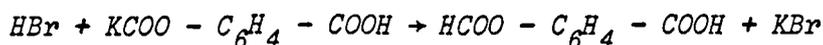
ANNEXE N° 3

 R E A C T I F C A T I O N I Q U E

D O S A G E D E L ' O X I R A N E

Principe

Un composé comportant un pont oxirane traité en milieu anhydre par un excès de HBr donne naissance, d'une façon quantitative à une bromhydrine. Le dosage de l'excès de HBr permet le calcul de la teneur en oxirane.

Réactifs

- 1°) Solution acétique de HBr 0,75 % : verser 700 ml d'acide acétique cristallisable dans une fiole jaugée de 1 litre placée sous une hotte. Additionner 25,0 g d'une solution à 30 % HBr dans l'acide acétique cristallisable. Agiter. Compléter au volume par de l'acide acétique et mélanger soigneusement.
 \ La standardisation n'est pas nécessaire.
- 2°) Acide acétique cristallisable pur pour analyses
- 3°) Phtalate acide de potassium en solution acétique - 0,05 N :
 Peser exactement 10,210 g de Phtalate acide de Potassium pur pour analyses. Transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 1 litre en rinçant avec de l'acide acétique. Ajouter de l'acide acétique jusqu'à un volume de environ 900 ml et tiédir sous agitation jusqu'à dissolution complète. Refroidir à 20° et compléter au volume avec de l'acide acétique. Cette solution constitue la solution titrée étalon et doit être particulièrement soignée.
- 4°) P-Naphtolbenzéine Indicateur 0,2 % : Dissoudre 0,1 g de P-Naphtolbenzéine dans 50 g (48 ml) d'acide acétique.

Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 200 ml parfaitement propre et sec, peser un échantillon du produit à analyser ne renfermant pas plus de 320 mg d'oxirane (soit 0,3 g à 0,35 g). Additionner 50 ml d'acide acétique. Dissoudre. Pipeter (non à la bouche) 20 ml de solution acétique de HBr 0,75 % dans l'erlenmeyer et mélanger.

Additionner 20 gouttes de P-Naphtolbenzéine Indicateur et titrer par la solution de Phtalate acide de Potassium jusqu'à virage du vert au jaune. (La teinte finale sera appréciée par comparaison avec la coloration de l'essai à blanc.)

De la même manière titrer un blanc portant sur 50 ml d'acide acétique et 20 ml de solution acétique de HBr 0,75 %.

Calcul

$$\% \text{ Oxirane} = \frac{(\text{Titre du blanc} - \text{Titre de l'essai}) \times 0,758}{\text{Poids de la prise d'essai en g.}}$$

ANNEXE N° 4

DERAMIFICATION ENZYMATIQUE ET SEPARATION CHROMATOGRAPHIQUE DES FRACTIONS
LIBEREES A PARTIR D'AMIDONS NATIFS ET TRAITES SOUS RAYONNEMENT
HYPERFREQUENTIEL

Comme nous l'avons déjà signalé, ces techniques furent élaborées par Mercier 36 - Robin 8 - 37 - 15 - Hood et Mercier 38 - pour la détermination de l'ultrastructure de l'amylopectine des amylicés et pour la localisation des groupements hydroxypropyliques dans les amidons modifiés. Nous résumons ici la partie de ces méthodes que nous avons exploitée.

1) Déramification enzymatique



La déramification de l'amidon peut se pratiquer à l'aide d'une des deux enzymes débranchantes (la pullulanase ou l'isoamylase) toutes deux actuellement commercialisées par les Laboratoires Hayashibara - Le choix de l'une ou l'autre de ces enzymes repose en grande partie du substrat à traiter. La pullulanase étant seule capable de déramifier les liaisons α 1 \rightarrow 6 du pullulan et totalement β limites dextrines résultant de l'action de la β amylase sur l'amidon. Par contre seule l'isoamylase peut agir sur des fractions glycogéniques et c'est pour cette dernière raison que nous l'avons choisie avec l'approbation du Dr Christiane Mercier depuis que cette dernière enzyme est commercialisée avec une pureté suffisante (W.J. WHELAN la préconisait dans une publication privée : *Fundamental Aspects of the uses of starch degrading enzymes*).

L'action de l'isoamylase se pratique sur un échantillon d'amidon préalablement empesé. La matière sèche d'amidon mise en oeuvre sera dosée par la méthode dite à "l'agase" et l'évolution de la réaction (dosage des groupements réducteurs) sera suivie par la méthode dite de Nelson.

Après inhibition de l'isoamylase les fractions linéaires contenues dans le substrat seront séparées par chromatographie sur gel Sephadex G 50.

Le mode opératoire suivi est consigné ci-après.

Préparation du substrat

0,5 g (sec) d'amidon est dispersé dans 50 ml d'eau distillée. La suspension est portée à l'ébullition et maintenue à cette température pendant 3 minutes puis elle est placée pendant une heure dans un autoclave sous une pression de 2,5 bars.

Le substrat ainsi préparé est refroidi à 30°C dans un bain-marie thermostaté et le volume de 50 ml est ajusté.

Déramification

10 ml de substrat sont additionnés de 10 ml de tampon acétate pH 4,8 20/1000 M et de 20 µl d'isoamylase commerciale. Cette enzyme peut être fournie par :

Hayashibara Biochemical Laboratoires
Shimoishi Okayama - JAPON

sous la référence EN 100 EC 3-2-1-68
à 59 000 U/mg et 1 mg/ml

L'hydrolyse est maintenue à 30°C. La matière sèche exacte de l'amidon mis en oeuvre est déterminée par la méthode dite à "l'agase".

L'hydrolyse sera suivie jusqu'à stabilité par la méthode dite de "Nelson". Elle dure environ 45 Heures.

L'inhibition de l'enzyme est effective après 20 minutes au bain-marie bouillant dans lequel on aura placé le substrat. Après refroidissement on pourra pratiquer la chromatographie sur gel Sephadex 650 en introduisant 10 ml de substrat précédemment préparé.

ANNEXE N° 5a

DETERMINATION DE LA DENSITE D'UN AMIDON HYDRATE

Dans une fiole de 50 ml préalablement pesée, introduire 20 - 30 ml d'une suspension d'amidon contenant 4 à 5 g de matière sèche. Peser la quantité de suspension introduite. Compléter à volume avec une solution de bleu Dextran à (2,5 - 3,0 g/l).

Peser la quantité de colorant introduite.

Agiter et centrifuger.

Pipeter 20 ml de surnageant.

Remplacer ces 20 ml de colorant par 20 ml d'eau. Mélanger. Centrifuger.

Déterminer à 580 nm les concentrations C_1 et C_2 de colorant dans les surnageants avant et après dilution.

Quantité de colorant introduite (non absorbé) dans la fiole $m_1 = V_1 C_1$

Quantité de colorant retirée $m_2 = V_2 C_1$

Quantité de colorant restante (non absorbé) $m_r = m_1 - m_2 = V_1 C_1 - V_2 C_1$

$$m_r = V_1 C_2$$

$$C_1(V_1 - V_2) = V_1 C_2$$

$$V_1 = \frac{C_1 V_2}{C_1 - C_2} = V_2 \frac{1}{1 - \frac{C_2}{C_1}} \quad (1)$$

la masse totale dans la fiole m_t

$$m_t = V_1 \rho_w + m_s + m_w$$

ρ_w densité du liquide

m_s masse d'amidon

m_w masse d'eau associée à l'amidon

$$m_w = m_t - V_1 \rho_w - m_s$$

$$\rho_h \text{ de l'amidon hydraté} = \frac{m_s + m_w}{V_h}$$

$$m_s + m_w = m_t - V_1 \rho_w$$

$$V_h = V_t - V_1$$

$$\rho_h = \frac{m_t - V_1 \rho_w}{V_t - V_1} \quad \text{ou encore avec (1)}$$

$$\rho_h = \frac{(m_t - V_2 \rho_w) C_1 - m_t C_2}{(V_t - V_2) C_1 - V_t C_2}$$

Cette technique permet de déterminer la densité de l'amidon hydraté sans devoir déterminer les quantités exactes d'amidon et de colorant introduites, ni la densité de l'amidon sec.

ANNEXE N° 5b

DETERMINATION DE LA CRISTALLINITE RELATIVE ET DU FACTEUR DE GONFLEMENT
D'UN AMIDON

1) Facteur de gonflement d'un amidon

Ce facteur peut s'exprimer par le rapport $\frac{V_h}{V_s}$ des volumes de l'amidon à l'état hydraté et à l'état sec.

Ces volumes étant liés par la relation

$$\rho_s = 1,514 - (0,995/3) R \quad \text{relation de Nara (61)}$$

R étant l'humidité ramenée à l'amidon sec

R à l'état totalement hydraté = 0,645 pour l'amidon de maïs

$$\text{avec } V_h = \frac{1}{\sigma_h} \quad \text{et } V_s = \frac{1}{\sigma_s}$$

Si σ_w est la densité du liquide de dilution (méthode de détermination de la densité d'un amidon hydraté).

$$\frac{V_h}{V_s} = 1 + \frac{(\rho_s - \rho_h)}{(\rho_h - \rho_w)}$$

$$\text{En effet } \frac{m_w}{m_s} = \frac{\rho_w V_w}{\rho_s V_s} = \frac{\rho_w (V_h - V_s)}{\rho_s V_s} = \frac{\rho_w V_h}{\rho_s V_s} - \frac{\rho_w V_s}{\rho_s V_s}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\rho_w (m_w + m_s)}{\rho_s V_s \rho_h} - \frac{\rho_w}{\rho_s} = \frac{\rho_w m_w}{\rho_s V_s \rho_h} + \frac{\rho_w}{\rho_h} - \frac{\rho_w}{\rho_s} \\
 &= \frac{m_w \rho_w}{m_s \rho_h} + \frac{\rho_w}{\rho_h} - \frac{\rho_w}{\rho_s}
 \end{aligned}$$

D'où

$$\frac{m_w}{m_s} \left(1 - \frac{\rho_w}{\rho_h} \right) = \frac{\rho_w}{\rho_h} - \frac{\rho_w}{\rho_s} \text{ soit } \frac{m_w}{m_s} = \left(\frac{\rho_w}{\rho_h} - \frac{\rho_w}{\rho_s} \right) \left(\frac{\rho_h}{\rho_h - \rho_w} \right)$$

$$\frac{m_w}{m_s} = \frac{\rho_w \rho_h}{\rho_h (\rho_h - \rho_w)} - \frac{\rho_w \rho_h}{\rho_s (\rho_h - \rho_w)} = \frac{\rho_w}{(\rho_h - \rho_w)} \left(1 - \frac{\rho_h}{\rho_s} \right)$$

$$\frac{m_w}{m_s} = \left(\frac{\rho_w}{\rho_h - \rho_s} \right) \left(\frac{\rho_s - \rho_h}{\rho_s} \right) = \frac{\rho_w}{\rho_s} \left(\frac{\rho_s - \rho_h}{\rho_h - \rho_w} \right)$$

$$\text{et } \frac{V_h}{V_s} = \frac{V_s + V_w}{V_s} = 1 + \frac{V_w}{V_s} = 1 + \frac{m_w}{\rho_w} \times \frac{\rho_s}{m_s} = 1 + \frac{\rho_s - \rho_h}{\rho_h - \rho_w}$$

2) Cristallinité de l'amidon

La cristallinité peut être évaluée comme celle de la cellulose (Heisler 1962) par l'équation $V_o = X V_c + (1 - X) V_a$

$V_o - V_c - V_a$ volume spécifique de l'amidon - de la forme cristalline et de la forme amorphe.

Le volume spécifique de la forme cristalline de l'amidon a été étudié par Rundle (63) - Kreger (64) et French (10).-

Ces auteurs admettent que les zones cristallines ne contiennent pas d'eau et les valeurs de V_c sont 0,629 pour les amidons et 0,628 pour la cellulose.

Le volume spécifique de la forme amorphe déterminé par Nara (60) à partir de la diffraction des rayons X semble dépendant de l'humidité.

Mais nous savons qu'en fait ceci n'est dû qu'à une orientation des cristaux existants (Charbonnière (5)).-

Le volume spécifique déterminé par reprise d'humidité par Nara (60) semble plus constant.

Les valeurs admises sont les suivantes :

$V_a = 0,680$ pour la cellulose, $0,673$ pour la fécule de pomme de terre, $0,687$ pour le maïs et le blé, $0,673$ pour le maïs waxy.

Si X est la cristallinité :

$$X = (0,687 - V_c) / (0,687 - 0,629)$$

ANNEXE N° 6

ESTIMATION DE LA CRISTALLINITE A PARTIR DE LA MESURE DE REPRISE D'HUMIDITE
 METHODE DE NARA (DIE STARKE 30 (1978) 6 - 183-186)

Se basant sur les mesures des cristallinités d'amidon pour des RH de 81,7 % et 100 % Nara (73) - Nara (60) et Hellman (74) (mesures effectuées à partir des spectres de diffraction de rayons X) et en appliquant la formule de Kast (75) et Fillette (76) relativement à l'accessibilité d'un polymère compte-tenu de l'accessibilité de la zone cristalline et de la cristallinité, Nara établit une formule donnant la reprise d'humidité d'un amidon en fonction de la cristallinité. Cette formule sera exploitée pour estimer la cristallinité après traitement hyperfréquentiel bien qu'elle ne soit applicable, en toute rigueur, que pour des amidons natifs non détériorés.

La formule de Kast s'écrit :

$$A = \sigma x + (1 - x)$$

A accessibilité du polymère

σ accessibilité de la partie cristalline

x la cristallinité

Les dimensions de la cellule unitaire d'amidon furent établies par Rundle (63) - Kreger (64) et French (10), celles de la cristallinité de l'amidon par Hizukiri (68) Robin (8).

En admettant qu'une cristallite d'amidon mesure 13 nm, il est possible, par la méthode de Mark de calculer l'accessibilité des zones cristallines de l'amidon.

$$\sigma = 0,18$$

Si l'on définit maintenant par r le rapport du nombre de mole d'eau se fixant sur un anhydro-glucose.

On peut écrire :

$$R = r (\sigma x + 1 - x)$$

avec r dépendant du nombre de mole d'eau fixé par anhydro-glucose

$$r = 0,111 \text{ lorsqu'une seule mole se fixe par anhydro-glucose.}$$

Il est alors possible en estimant la reprise d'humidité d'évaluer la cristallinité d'un amidon après un traitement :

$$x = \frac{r - R}{r(1 - \sigma)} = \frac{r - R}{0,82 r}$$

Mode opératoire

Après séchage sous vide sur P_2O_5 à température ambiante, les échantillons seront placés dans des flacons à humidité relative contrôlée. Après stabilisation les humidités seront évaluées par calcul.

ANNEXE N° 7

CHROMATOGRAPHIE DU GEL SEPHADEX G50 DES FRACTIONS LINEAIRES LIBEREES
PAR DERAMIFICATION DE L'AMIDON NATIF PAR L'ISOAMYLASE

Matériel

Colonne Pharmacia (Rue de Marly Paris 2
78150 Le Chesnay)

Diamètre 2,5 cm

Longueur 1 mètre

Volume = 480 ml

Gel Sephadex G50 "Fine" granulométrie 20 - 80 μ m

Préparation du gel

- 60 g de gel (sec) commercial sont dispersés dans 800 ml de tampon phosphate pH 7,0 10/1000 M sans azide de sodium.
- Porter à ébullition pendant 1 heure puis refroidir.
- Laver le gel au moins 4 fois avec le tampon phosphate additionné de 0,02 % (volume) d'azide de sodium.
- Filtrer sur verre fritté n°4 type buchner sans jamais mettre à sec.
- Remettre en suspension dans 800 ml de tampon.
- Dégazer dans une fiole à vide pendant 1 heure 30 minutes.

Remplissage de la colonne

- Remplir la colonne avec la solution tampon + azide de sodium.
- Laisser au moins une demi-heure pour dégazer les parois de la colonne.
- Introduire le gel le long des parois en une seule fois en drainant la solution tampon par le bas avec un maximum de différence de niveau de 30 cm.
- Laisser reposer pendant deux jours.
- Assurer l'élution en alimentant par le bas de la colonne avec la solution tampon, additionner d'azide à raison de 20 ml/heure environ.
- Collecter des fractions de 10 ml toutes les 30 minutes.
- Recueillir au moins les 50 premières fractions.
- Les fractions sont analysées par la méthode dite à "l'agase" après estimation de la concentration par la méthode au phénol.

ANNEXE N° 8

VITESSE DE β AMYLOLYSE

- Un échantillon d'amidon de 1,9 gramme (pesé très précisément), est mis en dispersion dans 70 ml d'eau.
- Il sera alors additionné 80 ml de tampon pH 4,9 et 30 ml d'une préparation de β amylase à 10 mg/ml.
- La température sera maintenue à 30°C.
- Des échantillons de volume précisément connu seront prélevés durant toute la β amylolyse et le taux de maltose sera déterminé par la méthode de Nelson.
- Les β dextrines limites pourront être évaluées et même retraitées après dialyse à 0°C en présence d'azide de sodium.

ANNEXE N° 9

DOSAGE A L'AGASE

Concentration du substrat après déramification de l'amidon par l'isoamylase
5 mg/ml.

Concentration à respecter pour le dosage (gamme étalon) 0 à 50 µg/ml
d'où une dilution de 0,2 ml dans 25 ml.

Action amyloglucosidase :

Prise d'essai 0,75 ml

+ 0,2 ml tampon acétate pH 4,8 0,2 M

+ 0,05 ml solution enzyme amyloglucosidase

(Merck 3 mg/ml

(Art : 1330

(50 U/mg

Laisser 3 heures à 30°C.

Dosage du glucose formé par la glucose-oxydase-peroxydase.

Ajouter 2 ml eau

+ 2 ml de mélange GOD POD ABTS dans tampon Trisphosphate.

Laisser la réaction se développer à l'obscurité 30 minutes exactement à
20 ± 1°C.

Mesurer la DO à 560 nm.

→ Tampon Trisphosphate

36,3 g de tris (trihydroxyméthylaminométhane)

+ (50,0 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

ou (45,5 g de NaH_2PO_4 anhydre

ou (56 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Compléter à 900 ml

Ajuster le pH à 7,0 avec l'acide orthophosphorique

Compléter à 1000 ml

→ *Solution GOD / POD / ABTS*

Dans 100 ml de tampon tris

Ajouter (100 mg GOD type II Sigma 1500 u

(3 mg POD type I Sigma

(50 mg ABTS "Boehringer"

ANNEXE N° 10
-----DOSAGE DES SUCRES REDUCTEURS (SOMOGYI - NELSON 1944)Principe

En milieu alcalin, le groupement pseudoaldéhydrique des sucres réduit les ions cuivriques Cu^{++} en ions cuivreux Cu^+ ; ces derniers réagissent avec le réactif arséniomolybdique en donnant une coloration bleue dont la densité optique mesurée à 520 nm, varie linéairement avec la concentration en oses : 0 à 250 $\mu\text{g/ml}$.

RéactifsSolution A

- 200 g sulfate de Na anhydre
- 25 g de carbonate de sodium anhydre
- 25 g de tartrate de potassium et de sodium
- 20 g de bicarbonate de sodium anhydre

Dissoudre dans environ 800 ml d'eau distillée. Transvaser dans une fiole de 1 litre ; compléter avec de l'eau. Filtrer sur papier filtre. Conserver dans un bain-marie à 30 - 37°C.

Solution B

- 30 g de sulfate de suivre hydraté
- Dissoudre dans de l'eau distillée, compléter à 200 ml. Ajouter 4 gouttes d'acide sulfurique concentré.

Solution C

Cette solution est préparée extemporainement en mélangeant : 1 volume de solution B pour 25 volumes de solution A.

Solution D

Dissoudre 25 g de molybdate d'ammonium dans 400 ml d'eau distillée. Ajouter 25 ml d'acide sulfurique concentré. Ajouter encore 3 g d'arséniate de sodium $7 \text{ H}_2\text{O}$ dissout dans 25 ml d'eau distillée. Compléter à 500 ml. Laisser à 37°C pendant 24 heures, puis stocker dans un flacon brun.

Solution de glucose

Solution à 5 g/litre. Diluer cette solution pour obtenir une concentration en glucose de 250 $\mu\text{g/ml}$.

MODE OPERATOIRE

Introduire (dans l'ordre) 1 ml de solution C et 1 ml de la solution à doser, ou d'une dilution, dans un tube de Folin. Agiter et plonger le tube dans un bain d'eau bouillante pendant 30 mn.

Refroidir sous un courant d'eau.

Ajouter 1 ml de la solution D. Agiter et laisser en contact pendant 10 mn.

Ajuster à 25 ml avec de l'eau distillée et enfin mesurer la densité optique à 520 nm, contre un essai à blanc.

Effectuer dans les mêmes conditions une courbe d'étalonnage en glucose correspondant à 50, 100, 150, 200, 250 μg .

Remarque : Dans les conditions expérimentales identiques, les courbes d'étalonnage obtenues avec le glucose, le xylose, l'arabinose sont très semblables.

*Facteur constant pour des dosages effectués sur le spectrophotomètre
Coleman :*

dans 25 ml 5,20

dans 12,5 ml . 2,64

dans alcool 80° 5,26

ANNEXE N° 11

PROFIL BRABENDER (STANDARD)

35 g d'amidon (base 12 % d'humidité) soit 30,8 g sec sont dispersés dans de l'eau distillée pour obtenir un poids total de suspension de 485 g.

La suspension est placée dans le "cup" du viscosigraphe Brabender et l'appareil mis en marche, l'enregistrement étant réglé sur la ligne de base.

Le programme de température respecté est le suivant :

- Pendant les 40 premières minutes : Echauffement régulier de 35 à 95°C à raison de 1,5°C par minute.
- Pendant les 30 minutes suivantes : maintien de la température à 95°C.
- Pendant les 30 minutes suivantes : Abaissement régulier de la température de 95 à 50°C à raison de 1,5°C par minute.
- Pendant les 30 minutes suivantes : Maintien de la température à 50°C.

ANNEXE N° 12

VISCOSITE DURANT DIGESTION ENZYMATIQUE

Méthode Brabender

35 g d'amidon (à 10 % H₂O) soit 31,5 g sec sont dispersés dans de l'eau distillée pour obtenir une suspension de 450 g total.

Le pH est ajusté à 6,5 et 0,1 % d'alpha-amylase en proportion à l'amidon est ajouté.

La suspension est chauffée jusqu'à 75°C et maintenue à cette température pendant 35 minutes.

ANNEXE N° 13

DISPERSIBILITE DE L'AMIDON

- Les échantillons sont préalablement broyés et passés sur tamis 0,5 μ .
- 500 ml d'eau distillée sont maintenus à 90°C.
- L'agitateur utilisé est une turbine tournante à 133 t/mn à demi-immersée dans l'eau.
- 5 grammes d'échantillon sont alors déposés à la surface de l'eau.
- Après 15 secondes l'eau est soutirée au travers d'un filtre et la quantité d'amidon dispersé est estimée par séchage et pesée.

ANNEXE N° 14

DETERMINATION DU NIVEAU GLOBAL DE RUPTURE (DEGRADATION) DE L'AMIDON

Réactifs

Tampon acétate pH 4,6 :

17 g acétate de sodium 3 H₂O

7,5 ml acide acétique

Compléter à 2,5 litres

Acide sulfurique 10 %

Tungstate de sodium 12 % :

60 g de tungstate de sodium dans 400 ml d'eau distillée

Refroidir - Compléter à 500 ml

Ferricyanure de potassium :

16 g de ferricyanure de potassium dissous dans 500 ml d'eau distillée

+ 22 g de carbonate de sodium

Compléter à 1 litre

Réactif en milieu acétique :

50 g de sulfate de zinc 7 H₂O dans 500 ml d'eau distillée.

Dans 1 litre d'eau distillée ajouter 175 g de chlorure de potassium et 500 ml d'acide acétique.

Mélanger les deux solutions et compléter à 2,5 litres avec eau distillée.

Iodure de potassium :

25 g d'iodure de potassium dans de l'eau distillée + 1 goutte de soude à 50 %.

Compléter à 50 ml avec de l'eau. Solution instable.

Amidon :

5 g d'amidon soluble sont gélatinisés avec 50 ml d'eau distillée.

*Additionner la préparation à 300 ml d'eau distillée bouillante.
Après refroidissement ajouter 150 g de chlorure de sodium et compléter à 500 ml.*

Thiosulfate de sodium :

6,205 g de thiosulfate dans 400 ml d'eau distillée + 1 goutte de chloroforme.

Compléter à 500 ml.

Mode Opératoire

- *5 g d'amidon seront pesés dans un flacon de 150 ml. Ajouter quelques billes de verre. Mettre à 30°C pendant 15 minutes.*
- *Préparer une solution contenant 0,6 g de beta-amylase dans le tampon acétique. Mettre à 30°C et compléter à 100 ml avec le tampon.*
- *Ajouter 46 ml de la solution enzymatique dans le flacon contenant l'amidon. Laisser agir pendant 4 heures à 30°C avec agitation chaque 30 minutes. Déterminer l'humidité de l'amidon.*
- *Après 4 heures, ajouter 2 ml d'acide sulfurique à 10 %, 2 ml de la solution de tungstate de sodium à 12 % et mélanger. Filtrer en recyclant les premières fractions.*
- *Prélever 0,5 ml du filtrat dans une fiole de Kjeldahl de 100 ml contenant 10 ml de la solution de ferricyanure et 2,5 ml H₂O. Porter la fiole dans un bain-marie bouillant pour 20 Minutes. Refroidir et transférer le contenant dans une fiole conique de 100 ml. Rincer la fiole de Kjeldahl avec 25 ml de réactif acétique.*
- *Ajouter 1 ml de la solution d'iodure de potassium + 2 ml de la solution d'amidon soluble et titrer l'iode libéré par la solution de thiosulfate de sodium.*

- Calculer la quantité de maltose libéré.
- Calculer le degré de dégradation 100 % de rupture (dégradation) correspondant à 371 mg/g de maltose libéré.