

DEXTRINISATION ENZYMATIQUE

DES AMIDONS

en vue de leur emploi dans l'industrie du papier

pour les traitements de surface.

— Etude bibliographique —

E.N.S.I.A. 1968 .

AUTRAN J. CI.

ETUDE DE LA DEXTRINISATION ENZYMATIQUE DES AMIDONS

EN VUE DE LEUR EMPLOI DANS L'INDUSTRIE DU PAPIER

POUR LES TRAITEMENTS DE SURFACE.

I - L'HYDROLYSE ENZYMATIQUE :	page
I.1. Propriétés des amidons :	3
I.2. Propriétés des enzymes :	8
I.3. Mécanisme de la conversion :	II
I.4. Conditions générales de la conversion : ..	I5
2 - LE PROCEDE D'HYDROLYSE :	
2.1. Matériel utilisé en discontinu et en continu :	23
2.2. Formules de conversion :	32
2.3. Application au cas de matières premières contenant des protéines :	34
3 - LES PRODUITS OBTENUS :	38
Caractéristiques - Applications :	38
4 - ETUDE ECONOMIQUE :	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	45

AVANT PROPOS

Cette étude bibliographique a été entreprise dans le cadre de la troisième année d'études à l'E.N.S.I.A. et en liaison avec un stage de dix semaines dans les laboratoires A.R.I.A.

Le but recherché est une mise au point des principales connaissances actuelles relatives au procédé de conversion enzymatique des amidons. Ceci constituera donc la partie la plus importante de l'étude documentaire. Par contre, l'énoncé préalable des propriétés des amidons et des enzymes sera limité aux données nécessaires pour exposer la suite.

Cependant, on ne se bornera pas au cas de l'hydrolyse d'une matière première pure. En effet, cette bibliographie doit amener à la recherche des possibilités d'application dans les traitements de surface du papier, des fractions riches en amidon des farines de blé turboséparées. L'application du procédé d'hydrolyse au cas de matières premières contenant des protéines, sujet encore peu étudié, sera donc examinée.

I.

L'HYDROLYSE ENZYMATIQUE

I.I. PROPRIETES DES AMIDONS.

* I.I.I. Généralités :

L'amidon est le polysaccharide de réserve des végétaux. On le trouve dans les fruits, tiges, racines, tubercules, à l'état de granules dits "grains d'amidon", enfermés dans les cellules de la plante.

Bien que l'amidon ait une composition chimique à peu près constante, ses propriétés physiques varient considérablement selon son origine végétale. Le langage scientifique donne le nom d'amidon à toute matière du type amidon, quelle que soit son origine. Le langage technique réserve ce mot aux amidons de céréales (maïs, blé, riz) et utilise le mot fécule pour tous les autres amidons (pomme de terre, manioc, arrow-root,...) (1)

* I.I.2. Constitution chimique :

L'amidon, glucide de réserve type du règne végétal, contient toujours, même quand il est purifié, des éléments non glucidiques (lipides, protéines, P, Si, Ca, Mg, Na,...) jouant vraisemblablement un rôle dans la structure du granule. (2)

La fraction glucidique, qui correspond à 98 - 99,5 % du poids du granule, libère par hydrolyse totale, un seul type d'ose : le glucopyrannose. (7)

* I.I.3. Structure du granule - Propriétés adhésives de l'amidon :

I.I.3.I. Amylose et amylopectine :

Contrairement à la cellulose et aux autres polyholsides, l'amidon est formé de deux sortes de molécules:

- L'une, l'amylose, est sous forme de chaîne linéaire de glucopyrannoses liés en alpha-1,4 en nombre 200 - 1000 selon l'origine botanique de l'amidon et susceptible de s'enrouler en spirale. (2)

- L'autre, l'amylopectine, est constituée d'une forêt de ramifications de 20-30 unités-glucose liées en alpha-1,4 et greffées en alpha-1,6. Une molécule d'amylopectine peut vraisemblablement contenir 10 000 à 100 000 unités-glucose. (2)

I.I.3.2. Propriétés communes à l'amylose et à l'amylopectine :

En raison du nombre important de groupements OH portés par les unités glucoses, on peut prévoir que des associations inter ou intra moléculaires entre les molécules d'amylose ou d'amylopectine vont pouvoir s'établir par des liaisons du type hydrogène, ou par l'intermédiaire d'une molécule d'eau servant de pont. (5)

De même, ces groupements OH permettent d'établir des liaisons entre l'amidon et d'autres molécules comme la cellulose, ou des pigments comme le kaolin, donnant ainsi à l'amidon, des propriétés adhésives mises à profit dans les opérations de couchage du papier.

Cependant, dans le grain d'amidon, les chaînes d'amylose et d'amylopectine sont intimement mélangées pour former soit des zones organisées ou cristallines, soit des zones amorphes dont l'alternance constitue la succession des couches du granule d'amidon. Ainsi, dans le grain d'amidon intact et surtout dans les zones cristallines, les groupements OH ne sont donc pas disponibles; lorsque la structure granulaire de l'amidon n'est pas détruite (comme dans un lait d'amidon), le pouvoir adhésif est nul.

I.I.3.3. Propriétés particulières à l'amylose ou à l'amylopectine :

- La fraction amylose est la plus soluble dans l'eau, ce qui permet la séparation des 2 sortes de macromolécules.

- La proportion d'amylopectine est généralement très supérieure à celle d'amylose: 70 - 80 % et même 99 % dans les céréales du type "cireux".

- Seule l'amylose donne avec l'iode la coloration bleu intense caractéristique de l'amidon.

- L'amylose, linéaire, peut se lier plus facilement que l'amylopectine ramifiée, à une autre molécule.

Ceci explique que les sols d'amylose présentent des viscosités supérieures aux sols d'amylopectine; que les sols d'amylose forment rapidement des gels irréversibles, présentent des effets physiques anormaux et précipitent parfois. Ceci traduit un processus d'association appelé rétrogradation, que les amylopectines présentent de façon beaucoup moins sensible.

* I.I.4. Comportement de l'amidon dans les traitements hydrothermiques. Propriétés rhéologiques des empois :

Les granules d'amidon natif sont insolubles dans l'eau froide: lorsqu'un lait d'amidon est préparé, les granules se déposent rapidement.

Par contre, si une suspension d'amidon est chauffée au delà d'une température critique variant selon l'origine de l'amidon, on obtient après un temps, une solution colloïdale d'amidon ou empois. Au cours de cette opération, l'eau pénètre dans les régions ~~dan~~ les régions intermicellaires les plus sensibles et fait gonfler puis éclater le grain d'amidon.

Cette "cuisson" ou "gélatinisation" permet donc de développer le pouvoir adhésif de l'amidon car l'éclatement des granules est lié à une libération des groupements OH .

Cependant, un tel empois d'amidon présente, même pour des concentrations faibles, une viscosité très élevée à cause de la présence de granules très gonflés, de la taille énorme des molécules d'amidon et de la tendance de ces molécules à s'associer en unités physiques de plus en plus grandes.

Ainsi, un empois d'amidon chaud n'est pas un fluide newtonien mais a un comportement pseudo-plastique. On peut cependant réaliser une baisse thixotropique de viscosité, par une agitation mécanique sévère ou un pompage prolongé.

Par refroidissement, un empois d'amidon donne un gel colloïdal dont la formation s'explique par une réorientation d'une partie de l'amidon dispersé en une structure réorganisée. Lorsque la concentration est assez élevée, la formation du gel est un phénomène irréversible.

* I.I.5. Application des propriétés des amidons dans les traitements de surface du papier :

I.I.5.1. L'amidon, matière première importante en papèterie :

L'amidon est très employé en papèterie comme adhésif ou "liant": L'industrie USA du papier et du carton consomme 1/2 million de tonnes d'amidons bruts et transformés par an. Un aussi large emploi est dû au fait que les amidons sont nettement moins chers que les autres adhésifs et liants (caséine, CMC, latex synthétique,...)

I.I.5.2. Différentes voies d'utilisation de l'amidon :

On emploie l'amidon, soit:

- Pour lier les fibres de cellulose et assurer la cohésion de la feuille de papier.

- Pour améliorer les caractéristiques de surface du papier.

- Pour lier les pigments (kaolin) à la feuille.

L'amélioration des caractéristiques de surface peut être obtenue par différents procédés de couchage ("à brosse", "machine", à la presse-encolleuse, etc,...). Les adhésifs de couchage peuvent être utilisés "sur machine" ou "hors machine".

I.I.5.3. Propriétés requises pour les amidons, adhésifs de couchage.

Ce sont essentiellement :

- Une bonne rétention de l'eau et des pigments, permettant un bon recouvrement de la feuille support.

- Un bon pouvoir de liaison des pigments assurant l'adhésion de la couche sur le support et une liaison suffisante entre les particules de pigments pour qu'ils ne s'enlèvent pas au cours des opérations de calandrage et d'impression.

I.I.5.4. Nécessité d'une transformation de l'amidon natif :

Les amidons natifs possèdent les principales qualités exigées pour le couchage du papier. Cependant, on a vu que les

empois d'amidon présentent, même pour des concentrations faibles, des viscosités très élevées: il est impossible de préparer une sauce de couchage avec plus de 7 % d'amidon natif.

Or, si les premiers procédés de couchage du papier autorisaient l'emploi de sauces de couchage à basse concentration, les méthodes à la machine ne peuvent utiliser que des adhésifs à haute concentration, ce qui interdit l'emploi d'amidons natifs.

La nécessité de transformer les amidons apparaît donc.

La conversion enzymatique va permettre, tout en essayant de conserver au maximum le pouvoir de rétention de l'eau et le pouvoir adhésif de l'amidon naturel, d'abaisser fortement la viscosité de l'empois.

Cette méthode, bien qu'utilisée aux USA depuis 1933, pose de nombreux problèmes qui n'ont pu être résolus qu'avec l'emploi d'un matériel moderne de régulation.

La conversion enzymatique peut être pratiquée par le fabricant d'amidons, mais il est préférable qu'elle soit effectuée à la papèterie même, aussitôt avant l'utilisation de la sauce de couchage.

I.2. PROPRIETES DES ENZYMES.

* I.2.1. Définition des enzymes :

Les enzymes sont des protéines douées de propriétés catalytiques, produites par tous les êtres vivants. Par catalyse, ils augmentent la vitesse des réactions chimiques intracellulaires.

Il est possible d'extraire certains enzymes et de les utiliser industriellement pour la synthèse ou la dégradation de substances biologiques, car ils peuvent agir indépendamment de la cellule vivante qui les a produits.

* Enzymes dégradant l'amidon : I.2.2.

Comme pour la plupart des corps organiques, il correspond à l'amidon plusieurs enzymes capables de réagir avec lui et de le dégrader. On distingue :

- Les glucosides hydrolases, parmi lesquelles se trouvent : les amylases, l'enzyme R, l'isoamylase, etc,...
- Les transglucosidases (phosphorylases, enzyme D, amylomaltase, etc,...

Industriellement, la dégradation enzymatique des amidons utilise essentiellement les amylases.

* I.2.3. Les amylases :

I.2.3.1. Généralités : Il existe deux types d'amylases.

- La bêta-amylase, qui est un enzyme saccharifiant: il dégrade l'amidon en libérant surtout du maltose. Il n'est donc utilisable que pour une hydrolyse en vue de la production de sucres.

- L'alpha-amylase, qui liquéfie et dextrinise les amidons avec un minimum de saccharification. Pour cette raison, c'est l'enzyme que l'on emploie dans la conversion enzymatique de l'amidon en vue de la production de dextrines utilisables en papèterie.

I.2.3.2. Origines de l'alpha-amylase :

Contrairement aux bêta-amylases qui se trouvent

essentiellement chez les végétaux, les alpha-amylases se rencontrent à la fois chez les animaux, les végétaux et les micro-organismes.

Industriellement, on emploie :

- des alpha-amylases de malt
- " " fongiques
- " " bactériennes (provenant surtout de *B. Subtilis*, *B. Stearothermophilus*, *B. Polymyxa*).

I.2.3.3. Mode d'action des alpha-amylases :

Les alpha-amylases, ou alpha - I,4 glucane - 4 glucanohydrolases (E C: 3.2.1.1.), catalysent une hydrolyse "au hasard" des liaisons alpha-(1,4) à l'exclusion des liaisons terminales.

Avec l'amylose, cet enzyme donne en fin de réaction, un mélange de maltose et de glucose, tandis qu'avec l'amylopectine on obtient de plus, des oligosides de DP plus élevé, du fait que les liaisons situées près des ramifications ne sont généralement pas attaquées.

Avec l'amidon empesé, l'action se fait en 2 phases:

- Une phase de dextrinisation, caractérisée par une baisse rapide de viscosité et l'apparition de dextrans à chaînes relativement courtes.
- Une phase de saccharification, caractérisée par une augmentation du taux de sucres fermentescibles.

I.2.3.4. Action sur le grain d'amidon intact :

L'amidon à l'état granulaire est plus résistant que l'amidon empesé ou que l'amylose et l'amylopectine séparées. La raison de cette résistance est très controversée; il n'y a cependant pas de corrélation entre la sensibilité à l'action enzymatique et la dimension du grain.

L'action de l'enzyme sur le grain d'amidon est donc plus lente que si cette structure est détruite. Cependant, les produits obtenus en fin de réaction sont également des dextrans et des sucres de faible poids moléculaire.

I.2.3.5. Conditions d'action des alpha-amylases :

Les alpha-amylases agissent à une température optimum de 60° à 70° C. Elles sont résistantes à la chaleur, en particulier l'amylase bactérienne qui n'est inactivée qu'après un chauffage prolongé à 100°C.

La température optimum est liée au p_H du milieu réactionnel qui peut varier de 4,5 à 7. De plus, la température et le p_H optima varient avec l'origine des amylases :

Origine de l'alpha amylase.	p_H optimum	Température optimum	Température d'inactivation
céréales (malt)	4 - 5	60°- 70° C	85° C
fongique	5 - 7	65° C	75° C
bactérienne	5 - 7	70° C	inactivation partielle à 100°

La quantité d'enzyme à utiliser est très variable. Elle dépend à la fois de la résistance qu'offre le type d'amidon et aussi des circonstances locales (nature de l'installation, formules de conversion, introduction d'adjuvants, ...)

I.3. MECANISME DE LA CONVERSION .

* I.3.1. Généralités :

Le but de la conversion enzymatique est à la fois de "cuire" l'amidon pour développer son pouvoir adhésif et de modifier l'empois de manière à obtenir un produit fini ayant des propriétés rhéologiques améliorées.

En particulier, on désire obtenir un produit de viscosité faible, stable et ayant un comportement plus proche du fluide newtonien que l'empois d'amidon natif.

* I.3.2. La "cuisson" ou gélatinisation :

On sait que le chauffage d'un lait d'amidon au delà d'une température dite de gélatinisation, permet la destruction de la structure granulaire.

En fait, l'éclatement des grains d'amidon commence à une certaine température mais ne peut être total (perte totale du phénomène de croix noire) qu'à une température d'environ 10° supérieure à la précédente. On observe donc en réalité une zone de gélatinisation.

De plus, ces températures dépendent du type d'amidon et aussi des conditions opératoires; aussi un ordre de grandeur est-il préférable à une "température de gélatinisation". Voici d'après Mr GUILBOT, quelques exemples de zones de gélatinisation:

Pomme de terre	56 - 66° C
Blé	52 - 63° C
Maïs	62 - 72° C
Riz	66 - 77° C
Manioc	61 - 71° C

L'action de l'alpha-amylase sur l'amidon cru étant très lente, l'amidon doit être préalablement gélatinisé pour être liquéfié par l'enzyme.

Cependant, on peut parfois, surtout dans le cas de concentrations élevées, laisser agir l'enzyme à une température inférieure à la température de gélatinisation totale afin

d'éviter une élévation trop importante de la viscosité.

* I.3.3. Théorie de la conversion enzymatique :

I.3.3.I. Différentes actions des enzymes :

L'alpha-amylase agit successivement de trois façons différentes :

- Liquéfaction: cet effet, semblable à un cisaillement mécanique violent, correspond à une réduction du granule d'amidon en unités physiques de meilleure dispersibilité, sans donner de produits de dégradation (dextrines ou sucres).

Cette attaque est fonction du type d'amidon; on peut relier la différence de sensibilité des divers amidons à la différence de résistance de leurs enveloppes. Ainsi, avec l'amidon de pomme de terre, l'alpha-amylolyse progresse par attaque et destruction complète de quelques grains sans altérer apparemment les autres, tandis que dans l'amidon de maïs, l'attaque se produit sur l'ensemble.

- Dextrinisation: c'est un découpage des longues chaînes d'amylose et d'amylopectine en molécules de taille inférieure. Cet effet est dû à une hydrolyse "au hasard" des liaisons alpha-1,4, à l'exclusion des liaisons terminales et pour certaines alpha-amylases, des liaisons situées près des points de ramification.

- Saccharification: c'est la phase finale de l'hydrolyse enzymatique, caractérisée par une augmentation du taux de sucres fermentescibles. Dans le cas de l'amylase bactérienne, on obtient du glucose, du maltose, du maltotriose et des oligosides en G_4 , G_5 , G_6 , G_7 , avec prédominance des G_6 et G_7 .

Ces sucres n'ayant aucun pouvoir adhésif, il est impératif d'arrêter la conversion enzymatique suffisamment tôt, c'est à dire lorsque la liquéfaction est complète et après une certaine dextrinisation.

Cependant, le problème est délicat car l'intensité de l'attaque est fonction du type d'amidon, des conditions opératoires et du type d'enzyme utilisé.

I.3.3.2. Buts à atteindre par la méthode de conversion :

On sait que les sols d'amylose, à l'opposé de ceux d'amylopectine, présentent des viscosités élevées et instables et ont une forte tendance à la rétrogradation. Ils ne conviendraient donc pas pour le couchage du papier qui nécessite des sauces de viscosités faibles et stables.

Tenant compte de ceci, il apparaît que les méthodes idéales de conversion enzymatique devraient tendre à abaisser la teneur en chaînes linéaires au profit des ramifiées, dans les produits finis.

Comme les amyloses sont plus fortement liées que les amylopectines, en particulier dans les zones "organisées" du granule, si la gélatinisation est incomplète, on risque de ne dextriniser que les fractions ramifiées et d'obtenir ainsi un produit final à forte teneur en amylose, donc de mauvaise qualité.

Cependant, l'absence de molécules linéaires dans le produit fini n'est pas non plus à conseiller car certaines propriétés requises pour la sauce de couchage (pouvoir de liaison du kaolin, degré de thixotropie suffisant) sont apportées par une certaine proportion de chaînes linéaires dans l'adhésif.

L'idéal est de pouvoir produire des amidons qui ont été modifiés pour donner toutes les propriétés demandées pour une opération de couchage donnée.

* I.3.4. Mécanisme pratique de la conversion enzymatique :

Après avoir préparé un lait d'amidon additionné de l'enzyme, on chauffe, sous agitation permanente, jusqu'à atteindre un palier de température destiné à permettre l'action de l'enzyme.

Généralement, on admet que ce palier doit être situé au dessus de la zone de gélatinisation de l'amidon, afin de faciliter le travail de l'enzyme. Toutefois, pour des concentrations d'amidon élevées, il peut être préférable d'établir un premier palier de température légèrement au dessous de la température de gélatinisation totale afin de démolir partiel-

lement la structure granulaire avant la conversion proprement dite et d'éviter ainsi une élévation trop grande de la viscosité à la gélatinisation, laquelle serait néfaste pour le mécanisme d'agitation et pour l'homogénéité du produit. Un second palier est alors normalement établi après la gélatinisation.

Lorsque la viscosité désirée est atteinte, il faut inactiver l'enzyme pour éviter une surconversion et une saccharification. Pour cela, plusieurs moyens existent:

- par adjonction d'un composé chimique dénaturant les protéines enzymatiques: par exemple HCl ou H_2SO_4 .

- par chauffage à la température d'inactivation thermique de l'enzyme: 10 à 20 mn à $100^\circ C$ pour une amylase de bactérie.

- l'idéal est un chauffage à $105^\circ C$ dans un récipient pouvant subir une légère surpression.

Si le produit final contient de l'enzyme résiduel, on constatera une variation de viscosité au cours du stockage de la sauce de couchage. Ceci peut d'ailleurs occasionner une perte du pouvoir réducteur si la viscosité s'abaisse trop.

Le degré de conversion peut être suivi:

- en mesurant la viscosité
- en déterminant la quantité de sucres réducteurs
- en faisant des colorations avec l'iode dans l'iodure de potassium. Ces colorations doivent aller du rouge pourpre au brun. S'il n'y a pas de coloration c'est qu'il y a eu formation de dextrans de faible degré de polymérisation, s'approchant des sucres simples.

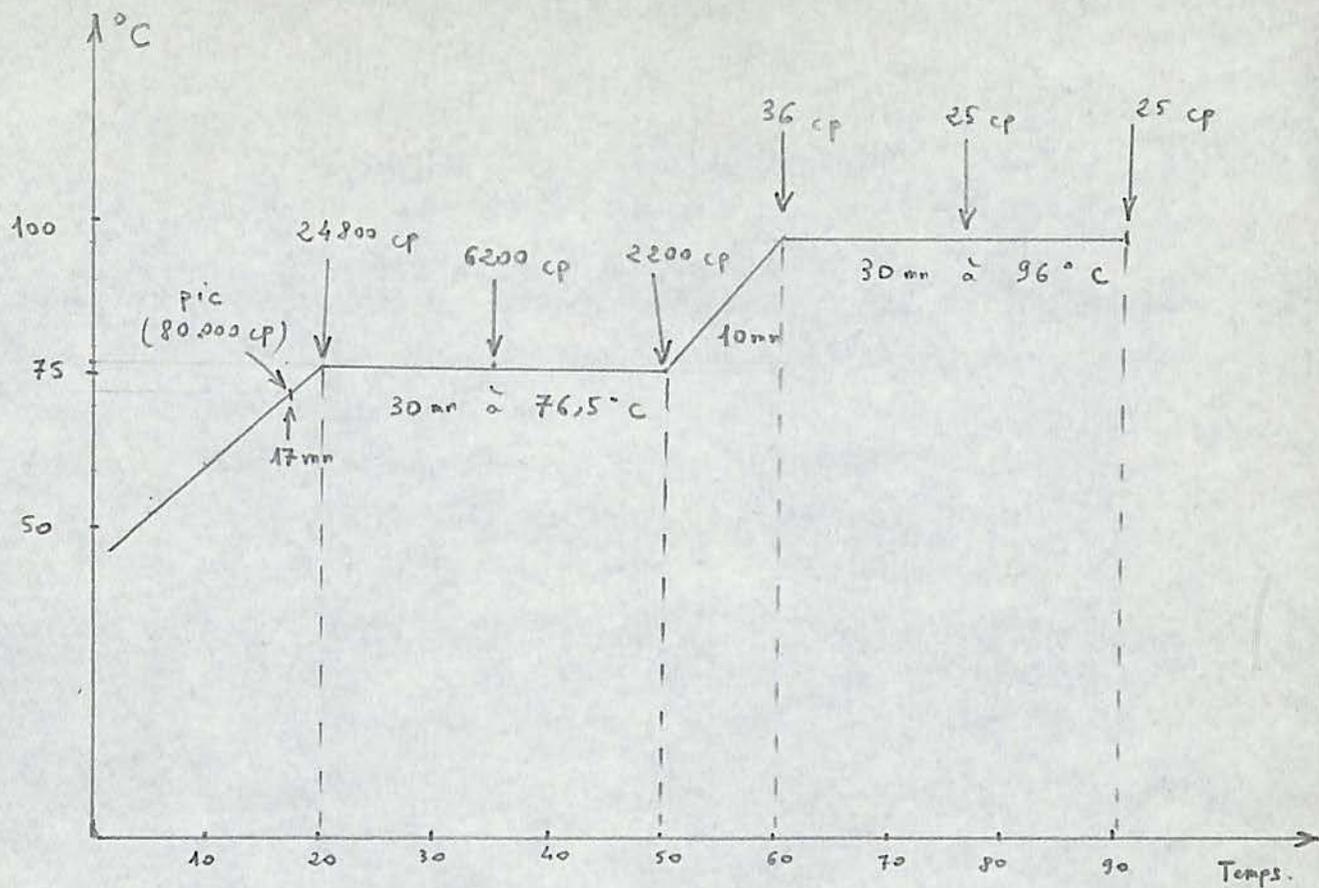


Fig. I

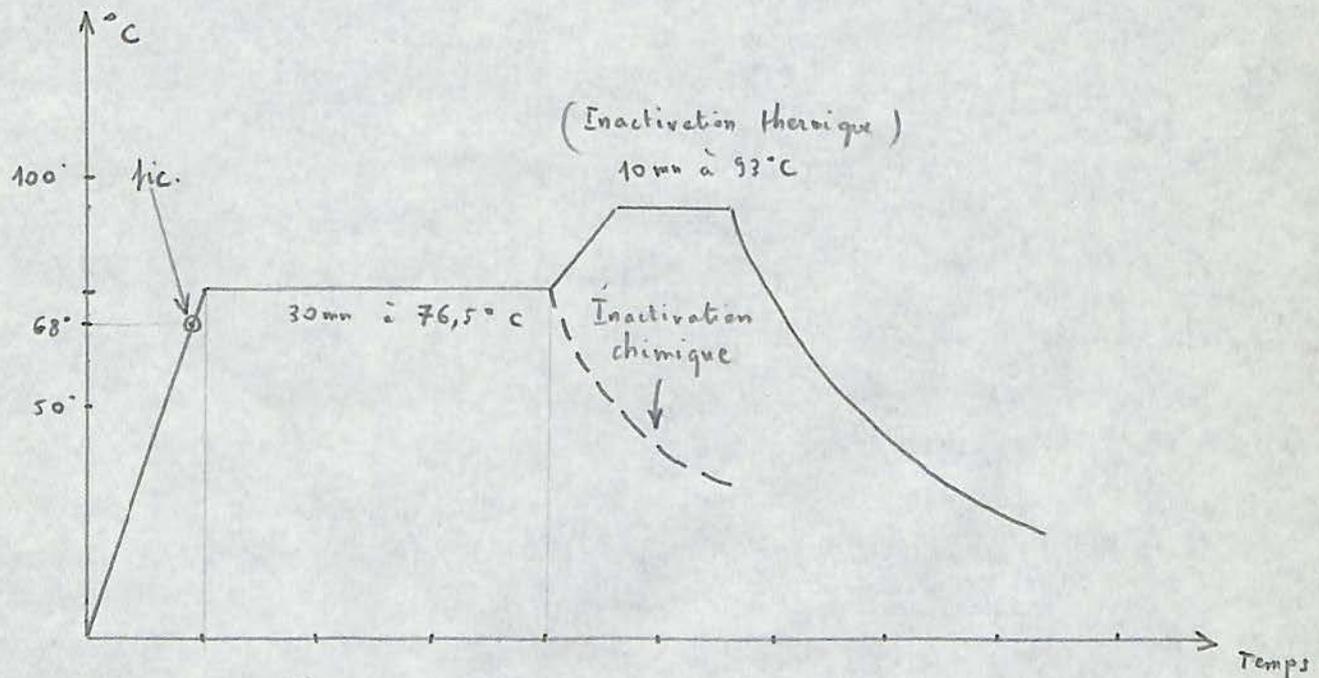


Fig. 2

Exemples de cycles de conversion:

- I - D'après J.E. MARYANSKI (Corn Products Company)
- 2 - D'après D.A. HUGHES & W.L. CRAIG.

I.4. CONDITIONS GENERALES DE LA CONVERSION .

* I.4.I. Généralités :

La conversion enzymatique travaille sur une matière première relativement complexe et présentant des irrégularités naturelles dans ses propriétés physico-chimiques et rhéologiques. Elle emploie aussi des enzymes, produits fragiles, sensibles à de nombreux facteurs et agissant dans des conditions spécifiques.

Il apparait donc que pour pratiquer avec succès la méthode de conversion enzymatique et obtenir des produits finis de qualité élevée et constante, il faut tenir compte de toutes ces propriétés et respecter impérativement de nombreuses conditions opératoires.

Ces conditions sont relatives:

- à la matière première: l'amidon.
- à l'enzyme.
- à l'eau employée.
- au cycle de transformation.

* I.4.2. Conditions relatives à la matière première: l'amidon :

I.4.2.I. Choix du type botanique d'amidon :

Pour préparer des adhésifs de couchage, on utilise principalement les amidons de maïs et la fécule de pomme de terre. Les auteurs sont généralement d'accord pour reconnaître que les meilleurs liants sont ceux préparés avec la fécule; cependant, les procédés modernes de mouture humide du maïs sont capables de fournir des produits de qualité égale.

L'amidon de blé est plus rarement employé, sauf dans certains pays comme le Canada ou l'Australie.

I.4.2.2. Caractères physico-chimiques requis pour l'amidon :

L'industrie de l'amidon a actuellement le moyen d'offrir des produits hautement élaborés en vue de la conversion enzymatique. A de nombreux points de vue, il y a des produits "sur mesure" préparés pour les conditions particulières qui peuvent exister dans une installation.

En plus des amidons perlés non modifiés tels que Globe 3271 et 3272, qui diffèrent seulement dans le p_H , il y a un grand nombre d'amidons spécialement élaborés pour la conversion enzymatique et qu'il est préférable d'utiliser. Exemple: Corn Products Company n° 3275. Cet amidon est pré-traité avec des sels de Ca, pour stabiliser, protéger et contrôler l'action de l'amylase pendant le cycle de conversion pour des résultats optima.

On a intérêt à utiliser un seul type d'amidon à la fois car le mélange d'amidons d'humidités différentes donne des produits de mauvaise qualité.

Il est préférable que l'amidon soit purifié (exempt de protéines et d'autres constituants).

Le choix de l'amidon est lié à celui de l'enzyme: les enzymes de basse température d'éclosion doivent être associées à des enzymes peu thermorésistantes tandis que des amidons à haute température d'éclosion doivent être associés à des enzymes thermorésistantes: par exemple:

- amidon de maïs avec alpha amylase bactérienne
- amidon de tapiocca ou de pomme de terre, avec alpha-amylase de malt. etc...

Le p_H de l'amidon doit être uniforme.

L'amidon ne doit pas contenir d'antimousse nocif, ni d'agent de blanchiment toxique pour l'enzyme.

L'amidon doit pouvoir être gélatinisé aussi complètement que possible. Si, dans les conditions de la conversion, certains granules demeurent non gélatinisés, il faudra les enlever par centrifugation. Sinon, le produit fini risquera d'avoir de fortes tendances à la rétrogradation ou bien entraînera la formation de taches dans le couchage.

1.4.2.3. Emploi d'adjuvants :

Il a été constaté que le traitement préalable du lait d'amidon par 0,01 % de $ZnCl_2$ favorise l'action des amylases.

On peut employer des produits chimiques pour ajuster le pH mais il faut veiller à ce qu'ils soient bien répartis.

Une addition de 2 à 10 % d'urée permet d'abaisser la quantité d'enzyme à utiliser.

Certains produits d'addition permettent des spécialisations dans certains buts. Ainsi: les carbonates de Ca, Mg, Na, les sels d'acide phytique rendent les amidons plus aptes à la transformation enzymatique.

Quand la conversion est effectuée en présence de kaolin, 1 % de silicate de Na empêche l'adsorption de l'enzyme sur ce pigment.

Cependant, certains additifs destinés à améliorer la pâte à papier ou à assurer la conservation de l'amidon converti doivent plutôt être ajoutés après la conversion pour éviter tout risque de dénaturation de l'amylase.

Mais tous ces traitements font partie de "recettes" spécifiques de chaque usine et sont ainsi rarement publiés.

I.4.2.4. Concentration en amidon :

Autrefois, on ne pouvait "cuire" les amidons à plus de 7 % de concentration. Par contre, les procédés modernes de conversion enzymatique permettent de traiter des suspensions de concentrations pouvant aller jusqu'à 40 %. Actuellement, il y a 2 types principaux de concentrations:

- les concentrations moyennes (15-20-25 %) pour les couchages "à la brosse".

- les concentrations élevées (30-35-40^{50%} %) pour couchage "machine", procédé qui nécessite des bains (adhésif + BaSO₄ + kaolin) de 60-65 % de matières sèches. Ces formules à haute concentration tendent à devenir les plus répandues. C'est donc par les performances obtenues dans ces domaines que devraient être comparés les différents procédés de conversion.

Cependant, le travail en haute concentration est celui qui présente le plus de difficultés pratiques:

- problèmes d'agitation mécanique au moment du "pic" de la viscosité.

- difficulté d'obtenir une action homogène de l'enzyme.

- la gélatinisation étant plus difficile, on risque d'obtenir un produit final ayant tendance à rétrograder.

Enfin, au lieu d'ajouter le pigment de couchage au produit converti, une autre méthode consiste à ajouter celui-ci dans la suspension à convertir. La viscosité finale du bain de couchage est même plus faible ainsi.

* I.4.3. Conditions relatives à l'enzyme :

I.4.3.I. Choix du type d'enzyme :

On a vu précédemment que ce choix est lié au type d'amidon. C'est ainsi que les excellents amidons de tapioca d'avant-guerre étaient très bien convertis par l'alpha-amylase de malt. L'introduction d'amidons de maïs a imposé l'utilisation d'alpha-amylase bactérienne très thermostable.

I.4.3.2. Concentration en enzyme:

La quantité d'enzyme à utiliser est très variable: elle dépend de la résistance à la liquéfaction offerte par le type d'amidon (l'amidon de maïs nécessite plus d'enzyme que la féculé de pomme de terre), mais aussi des circonstances locales (concentration en amidon, nature de l'installation, présence du kaolin pendant la conversion, ...).

En général, on emploie des concentrations de 0,3 à 1 % par rapport à l'amidon. Il a été longtemps admis que la demande d'amylase croissait proportionnellement avec la concentration en amidon: ainsi, si le taux d'enzyme est de 1 pour 25 % d'amidon, il doit être de 2 pour 35 % et de 3 pour 45 %. Cependant, il se peut que les demandes observées pour de hautes concentrations soient faussées par le fait que l'homogénéité d'action est alors plus difficile à réaliser.

Les faibles taux d'enzyme sont à rechercher, non point tant pour des raisons d'économie, mais parce qu'ils permettent une transformation moins violente et par là plus régulière.

* I.4.5. Conditions relatives au cycle de transformation :

I.4.5.1. Allure générale du programme de température :

Les auteurs ne sont pas d'accord sur les conditions dans lesquelles doit s'effectuer le chauffage. Cela tient au fait que chaque cycle de transformation exposé est spécifique d'un matériel de conversion donné et qu'on ne saurait transposer un certain programme de chauffage dans une installation différente.

Un cycle de transformation se compose néanmoins toujours d'une période de montée en température, d'un palier au cours duquel l'enzyme agit, d'une phase d'inactivation de l'enzyme.

I.4.5.2. Nombre de paliers de température :

On admet en général que l'amidon doit être gélatinisé avant d'être soumis au traitement enzymatique. Pour de faibles concentrations, du moins, on peut ainsi se contenter d'un seul palier situé à la fois aux environs de l'activité optimale de l'amylase et au dessus de la zone d'éclosion de l'amidon.

Cependant, certains auteurs signalent que le fait de respecter un palier d'une dizaine de minutes vers 60° C permettait d'éviter une augmentation trop brutale de la viscosité du bain, cet épaissement étant susceptible d'entraîner une détérioration du matériel d'agitation. Un second palier est alors observé normalement pour achever la conversion.

Pour de très hautes concentrations, on a même conseillé un cycle à 4 paliers.

I.4.5.3. Température des paliers :

Elle est fixée par le type d'amidon employé car elle est toujours liée à la hauteur de la zone de gélatinisation de l'amidon. Par exemple, pour de l'amidon de maïs et une alpha amylase bactérienne, on peut, soit observer un seul palier vers 77° C, soit 2 paliers, l'un vers 66-68°C, l'autre vers 76-78° C.

I.4.5.4. Durée des paliers :

Pour une même viscosité finale de l'amidon transformé, la quantité d'enzyme à utiliser est inversement proportionnelle à la longueur des paliers.

Mais étant donné la brutalité de l'action des enzymes, on a généralement intérêt à travailler avec une faible quantité d'enzyme et un palier long: on gagne ainsi sur deux plans: économie d'enzyme et régularité du produit fini.

Bien que la littérature cite des durées de paliers allant de 15 mn à 1 heure, avec une certaine préférence pour 30 mn, il semble que la tendance actuelle soit à des cycles très longs, car la qualité et l'homogénéité du produit fini est le facteur le plus recherché pour les adhésifs modernes.

I.4.5.5. Montée en température :

Certains auteurs préconisent une montée brutale en température pour que pratiquement toute la réaction ait lieu à la température choisie. D'autres préfèrent une montée continue et lente aussitôt suivie de l'inactivation.

I.4.5.6. Méthodes d'inactivation :

On a vu (p. 14) qu'il existait plusieurs moyens pour dénaturer l'enzyme lorsque la viscosité désirée était atteinte.

* I.4.6. Exemples de cycles de transformation enzymatique :

- amidon de maïs, 20 %

p_H 6 - 7 , alpha-amylase bactérienne: 0,3 %

chauffage à 75-80° C en 20 mn

maintien à cette température 30 mn

chauffage à 95-98° C en 12 mn

maintien à cette température: 30 mn (inactivation)

- féculé de pomme de terre: 40 %

p_H 6

alpha-amylase de malt: 0,7 %

chauffage à 60° C en 10 mn

maintien de cette température: 12 mn
montée à 75° C en 5 mn
maintien de cette température: 30 mn
inactivation par addition brutale d'acide pour
abaisser le p_H à 3 quand la viscosité désirée est atteinte.

Le nombre élevé de conditions à respecter rigoureusement montre que la conversion enzymatique reste une méthode de transformation dont la pratique exige beaucoup de soins et de précision. Le moindre écart dans la mesure des temps ou dans la température des paliers peut en effet amener des variations considérables dans le produit fini.

Cependant, si il y a 15 ans, certains auteurs pensaient que cette méthode pouvait difficilement donner des produits finis bien suivis, actuellement, les méthodes modernes de régulation automatique permettent d'utiliser pleinement les avantages de la conversion enzymatique.

Nous avons essayé d'énumérer les conditions générales de la conversion. Il faut souligner que l'application pratique du procédé doit tenir compte de tout ceci mais que les conditions à adopter dépendent aussi fortement du matériel choisi. La deuxième partie précisera davantage les matériels continus ou discontinus existant pour réaliser la conversion enzymatique des amidons.

2.I. MATERIEL UTILISE EN DISCONTINU ET EN CONTINU .

* 2.I.I. Procédé discontinu :

L'appareillage employé ne diffère guère de celui utilisé pour la cuisson normale de l'amidon.

2.I.I.I. Réservoir et système d'agitation :

Les cuiseurs sont des réservoirs horizontaux ou verticaux, d'une capacité de plusieurs tonnes, munis d'un système d'agitation efficace et parfois très puissant dans le cas des hautes concentrations (40-50 %).

On utilisera souvent un agitateur du type spiralé, qui balaye complètement les pourtours de la cuve et empêche ainsi les "zones mortes".

2.I.I.2. Chauffage :

On peut utiliser un chauffage indirect par jaquette qui a l'avantage de ne pas diminuer l'activité de l'enzyme par suite des surchauffes locales dues à la vapeur directe. Cependant, on a intérêt à garder les parois de la cuve constamment balayées, sinon des particules d'amidon pourraient trop sécher, rétrograder et contaminer le reste du produit.

Un autre système est l'injection directe de vapeur. On ne peut cependant l'envisager que dans le cas où le pourcentage de matières sèches ne doit pas obligatoirement conserver une valeur élevée. En effet, la vapeur ainsi admise au sein du lait d'amidon a pour effet de diluer ce dernier d'environ 12 % et le pourcentage de matières sèches est diminué d'autant.

En fait, les deux systèmes seraient judicieux: la vapeur directe pour augmenter rapidement la température et pour obtenir l'inactivation thermique finale, la vapeur indirecte pour observer les paliers de température.

2.I.I.3. Systèmes de régulation et de contrôle :

Le programme de température est commandé par un jeu de cames réglées pour les différentes périodes temps-température désirées. Les conditions sont ainsi maintenues constantes; tout changement nécessite l'utilisation d'une nouvelle came.

Généralement, on suit en continu la viscosité (viscosimètre Griether ou Brookfield. C'est la mesure de la viscosité qui détermine la durée des paliers de température; en particulier, l'inactivation de l'enzyme est commandée dès que le produit atteint la viscosité finale désirée.

On peut aussi utiliser un régulateur de p_H commandant, s'il y a lieu, l'addition d'acide ou de base.

2.I.I.4. Inconvénients des procédés discontinus :

- Les procédés discontinus ne permettent pas d'atteindre des concentrations très élevées, si l'on veut que la quantité d'enzyme reste dans des limites acceptables. En outre, si l'on utilise une quantité d'enzyme suffisante pour convertir un lait d'amidon de haute concentration, il peut s'ensuivre une dégradation trop poussée et une formation de sucres réducteurs sans pouvoir liant et qui sont souvent le siège de réactions secondaires indésirables.

- Les appareils discontinus doivent être constamment surveillés car il est très difficile de fabriquer des adhésifs de viscosité constante, d'une charge à l'autre.

- Ce procédé exige de fortes puissances dans les systèmes d'agitation. Ceux-ci risquent, de plus, la détérioration au moment de la gélatinisation.

- Un autre inconvénient réside dans le long temps d'immobilisation de grandes charges avant utilisation, ce qui suppose une vigilante inactivation thermique, qui d'ailleurs n'élimine pas toujours les risques d'infection des solutions.

-- Ce procédé ne s'adapte qu'insuffisamment à des changements perpétuels ou inattendus dans le service de l'utilisation de l'amidon.

* 2.I.2. Procédés continus :

Ces procédés sont assez récents; la littérature y fait d'ailleurs peu allusion. Nous allons exposer le principe de quelques uns des procédés continus actuels.

2.I.2.I. Procédé POTLACH FOREST :

L'amidon est mis en suspension et mélangé à l'enzyme dans un réservoir muni d'agitateurs et dont le p_H est réglé automatiquement.

Par trop-plein, la suspension déborde dans un cuiseur où la température est maintenue à 82° C. Après conversion, l'amidon est amené par trop-plein dans un réservoir où l'enzyme est inhibé à 99° C. Le produit est alors pompé jusqu'à un réservoir de stockage d'où il passe, en quantité mesurée, dans un réservoir de service, pour alimenter la presse-encolleuse.

Ce système d'installation peut traiter des laits de 3 à 15 % en amidon.

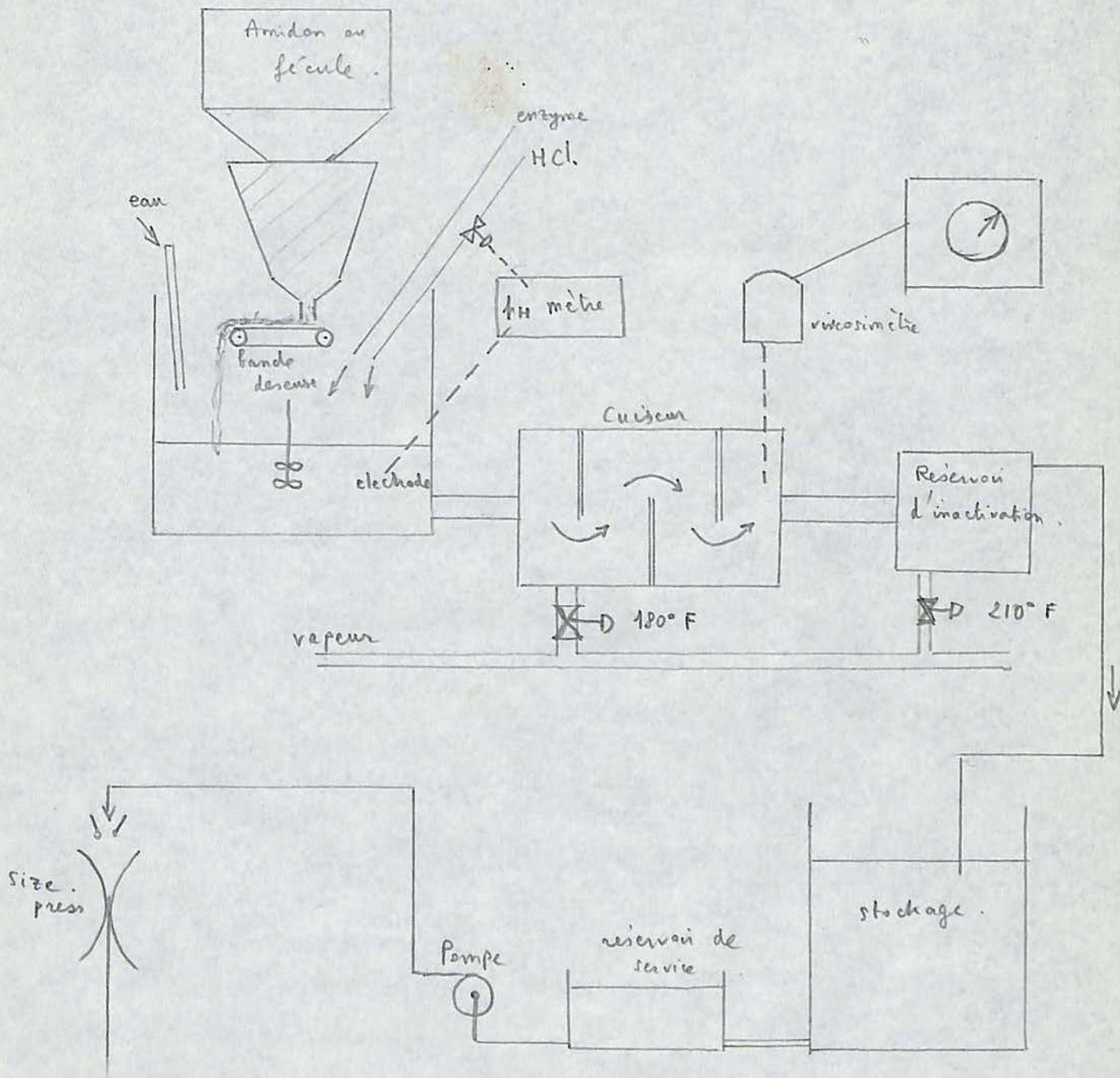
Le temps de passage dans le cuiseur est fonction des indications du viscosimètre enregistreur, pour une concentration dépendant du type de papier que l'on veut fabriquer.

Le pH doit être maintenu entre 6,5 et 7,3 soit en employant un amidon de pH donné, soit par un contrôleur automatique.

Ce procédé est donc particulièrement simple: la réduction de viscosité est uniquement obtenue en laissant agir l'enzyme à une température située au dessus de la zone de gélatinisation de l'amidon. C'est pourquoy, malgré les progrès et les économies réalisées par rapport au système discontinu, ce procédé ne peut convertir que de faibles concentrations.

Un schéma de l'installation est donné à la page suivante.

PROCÉDÉ POTLACH FOREST



2.I.2.2. Brevet de la Société ROQUETTE FRERES :

Dans une enceinte maintenue à 50° C, on prépare le mélange amidon-eau-enzyme, de sorte que la concentration en matières sèches soit 45-50 % (22-24° Bé) et le pH: 5 à 7. La teneur en alpha-amylase est, d'après le brevet, 0,3 pour mille.

Le lait d'amidon ainsi obtenu et préchauffé est introduit en continu dans une enceinte réactionnelle maintenue à 80-85° C (parfois 90-100 avec certains enzymes thermostables). La durée de conversion est voisine de 20 mn, mais peut être modifiée si la viscosité du produit final s'écarte de celle que l'on veut obtenir.

A la sortie de l'enceinte réactionnelle, l'enzyme est inhibé soit chimiquement (sels de Cu ou Hg) soit en portant momentanément l'empois à 100-120° C. Le produit est alors mis en réserve dans une cuve calorifugée, à 70-80° C.

En ce qui concerne le matériel:

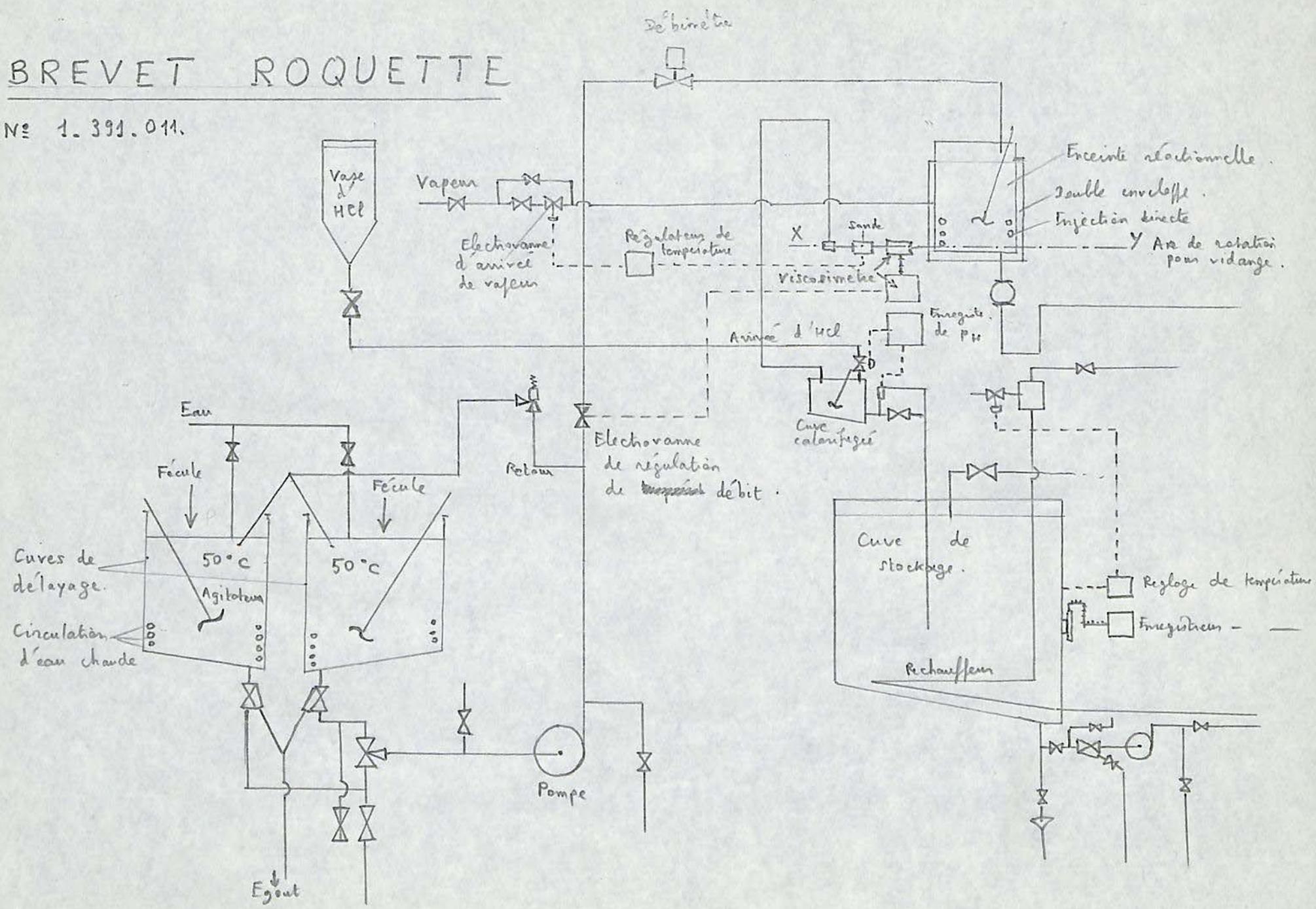
- il y a 2 cuves de délayage débitant alternativement.
- le chauffage de l'enceinte réactionnelle se fait soit par injection directe de vapeur, soit par double enveloppe, soit par combinaison des deux. Un régulateur de température commande l'arrivée de vapeur grâce à des électrovannes.
- l'arrivée du lait d'amidon dans l'enceinte réactionnelle est commandée par le viscosimètre, grâce à des électrovannes.

Ce procédé continu ressemble donc au précédent, mais il permet des performances supérieures, en particulier le traitement des laits à concentrations très élevées. Ce progrès semble dû aux moyens de régulation nombreux et efficaces utilisés. Ceux-ci permettent l'introduction précise de quantités d'amidon en fonction de la viscosité de l'enceinte réactionnelle. L'éclatement des grains d'amidon se fait alors par petites quantités, ce qui évite l'empâtement élevé, aux hautes concentrations. L'efficacité de l'enzyme est alors très supérieure à ce qu'elle serait dans un procédé discontinu.

Un schéma de l'installation est donné à la page suivante.

BREVET ROQUETTE

N° 1.391.011.



2.I.2.3. Procédé ESCHER-WYSS :

Il s'agit essentiellement d'un réacteur vertical dans lequel la suspension d'amidon, mélangée à une alpha-amylase bactérienne est acheminée à une concentration de 25-45 %. Le chauffage se fait à la vapeur directe.

Après une zone de gélatinisation, le produit liquéfié primaire pénètre soit directement, soit après passage dans un désintégrateur, dans un récipient réactionnel où se produit la liquéfaction définitive à 85-95° C.

Ce désintégrateur a pour rôle d'intensifier le mélange de l'amidon avec l'eau et l'enzyme ainsi que d'abaisser la viscosité par cisaillement élevé.

Le récipient de réaction peut être soit un serpentin, soit un récipient muni d'un système d'agitation.

Ensuite, le mélange passe dans un dispositif fonctionnant suivant le principe de cuisson sous pression, dans lequel l'enzyme est inactivé.

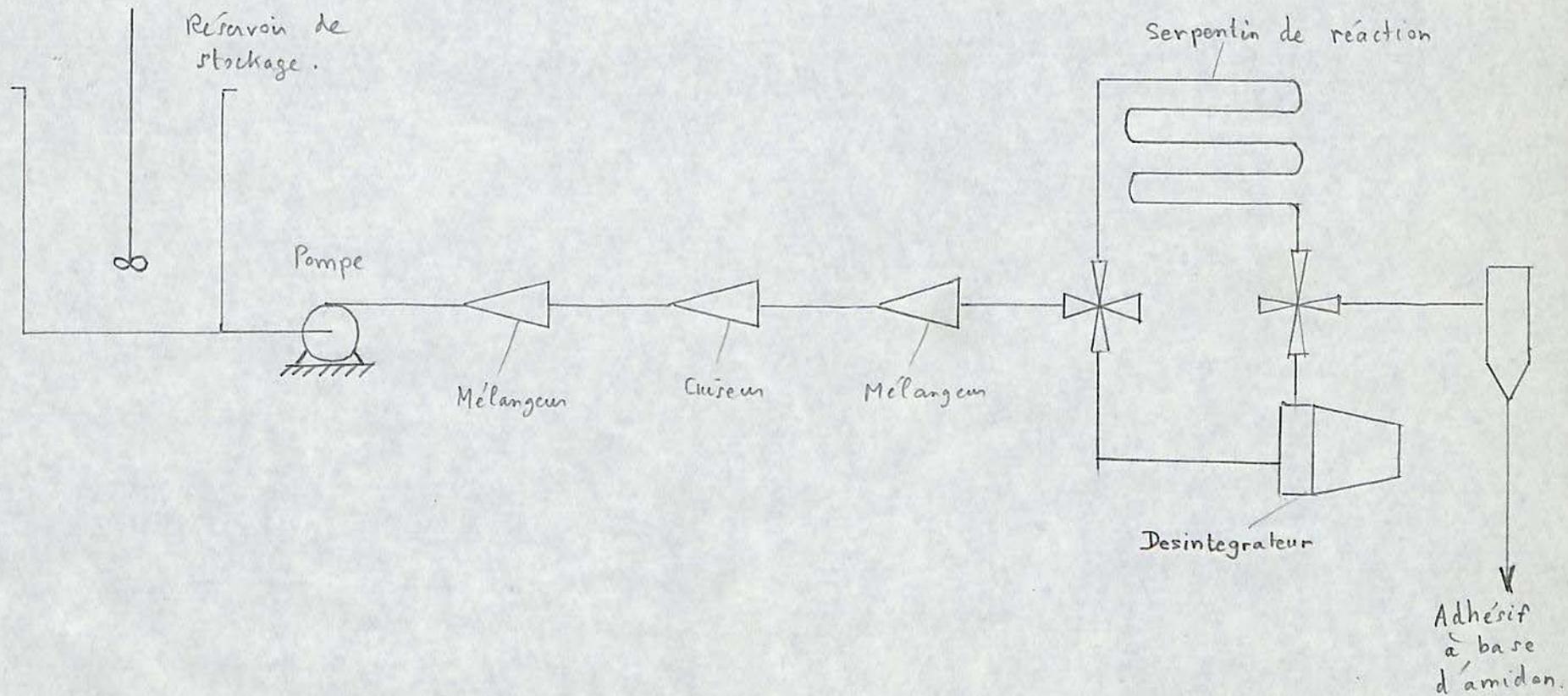
Enfin, le produit arrive dans un récipient détenteur qui en même temps, remplit le rôle d'antimousseur.

Une qualité importante de ce procédé est de pouvoir travailler à haute concentration. Cet avantage est acquis par une baisse importante de viscosité, obtenue par:

- le programme de température
- le brassage violent, par un agitateur.

Un bref schéma de l'installation est donné à la page suivante.

PROCÉDÉ ESCHER-WYSS



2.I.2.4. Procédé CLINVERTOR (Clinton Corn Processing Co)

L'installation comprend une colonne verticale unique.

Cette colonne contient un ensemble de compartiments et d'agitateurs dont le rôle est de maintenir une viscosité constante de l'empois. Chaque compartiment, ou "unité de conversion" est entièrement calculé en fonction de l'analyse du produit et du rendement désiré.

La colonne a environ 6-10 fois son diamètre comme hauteur: par exemple: 0,6 m. de diamètre et 4,8 m de hauteur.

La suspension d'amidon est introduite au bas de la colonne par une pompe à vitesse variable et traverse ainsi tous les compartiments de la colonne. Les rotors des agitateurs ont, pour les unités pilotes, une vitesse optimum pour chaque sorte de conversion.

Le chauffage est réalisé par injection directe de vapeur en bas de la colonne; de même, l'inactivation de l'enzyme est réalisée par injection de vapeur, dans le haut de la colonne.

Le palier de température se situe vers 74-79° C (15-20 mn); l'inactivation de l'enzyme a lieu vers 107-148° C.

Le contrôle de la colonne est réalisé grâce à la manipulation de 2 facteurs: le dosage de l'enzyme et le temps de réaction.

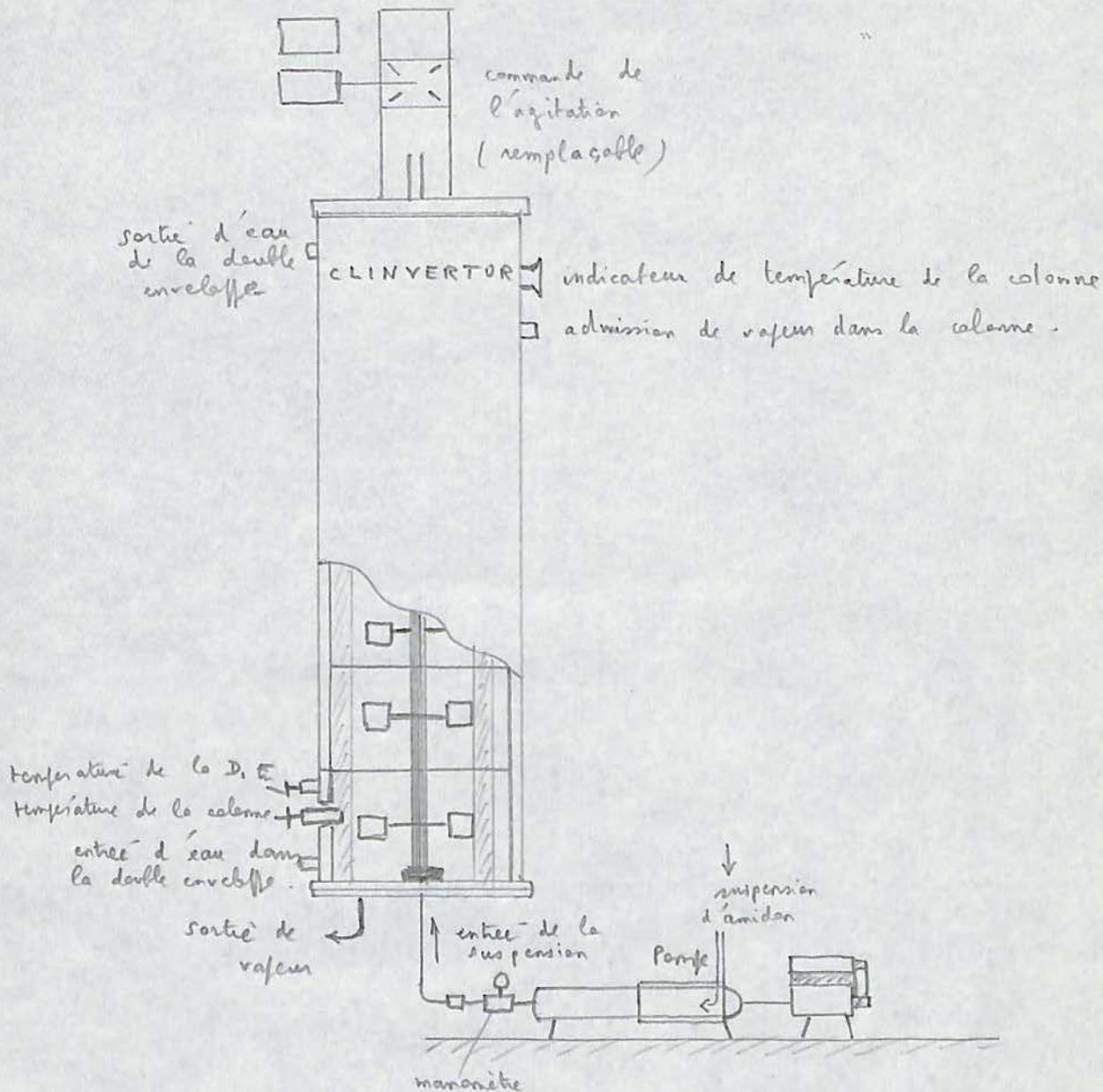
Avec ce système, il est possible de convertir à des concentrations de 35 % en amidon ou de 65 % en amidon+pigment.

Les facteurs de réussite de ce procédé sont:

- chauffage instantané à la température de conversion.
- contrôle continu de l'empois, du début à la fin.
- inactivation inédite de l'enzyme.
- encombrement réduit (colonne unique).

Un schéma de la colonne est donné à la page suivante.

PROCÉDÉ CLINVERTOR.



2.I.2.5. Autres procédés :

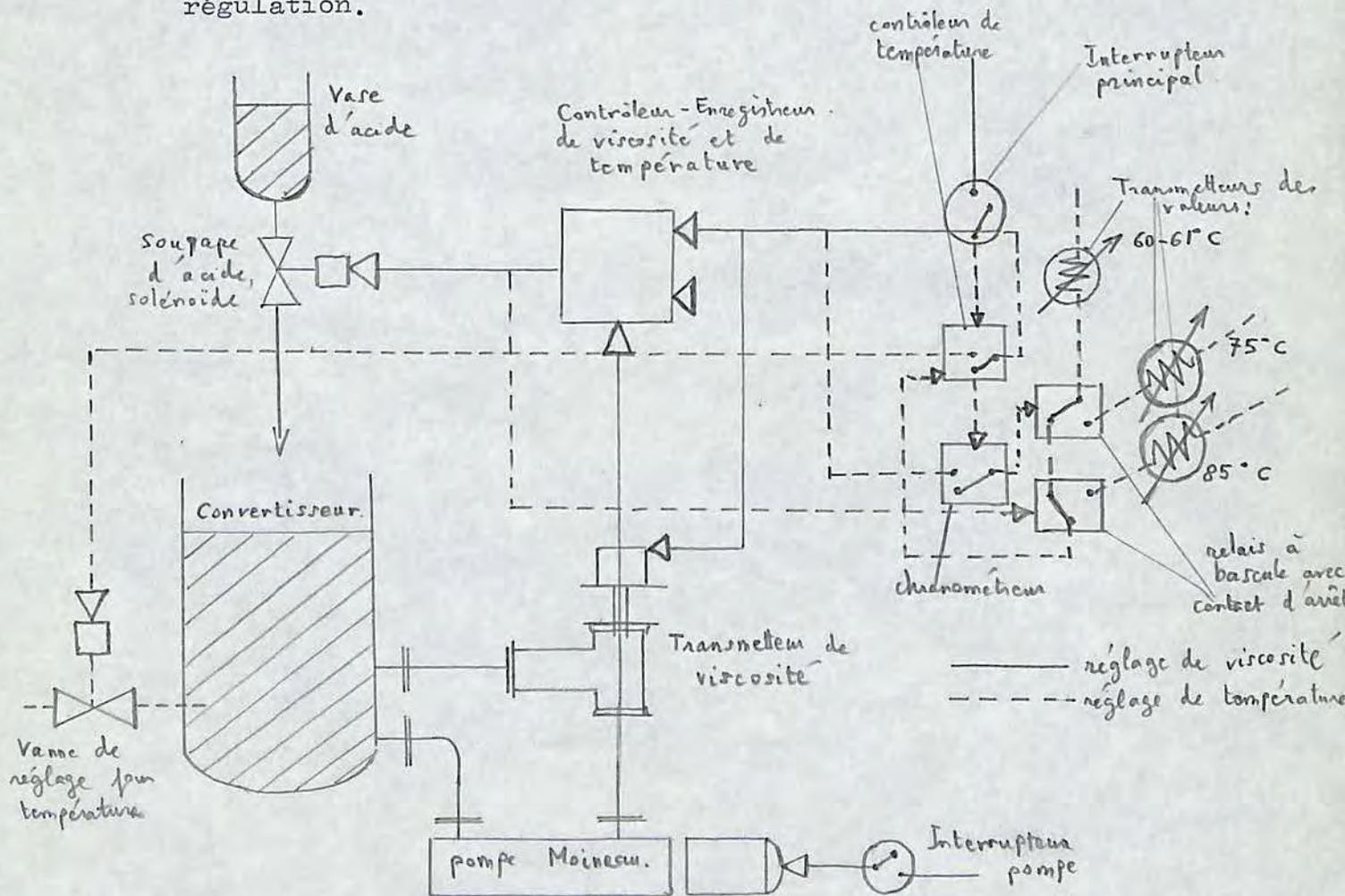
- Procédé de la Société Suisse des Ferments: SA Bâle.

L'appareillage est classique et comprend en particulier un convertisseur dont la température est réglée par un programmeur. Contrairement aux procédés déjà vus, le cycle de température comprend ici 2 paliers:

- l'un vers 60-61° C (7 à 12 mn)
- l'autre vers 75° C.

Le succès de la méthode semble dû surtout à la régulation précise qu'elle utilise, à partir d'un viscosimètre.

Voici un schéma de l'installation et des moyens de régulation.



- Brevet Karl KROYER :

Bien que prévue pour la saccharification, cette méthode peut donner des idées de valeur pour l'étude de la conversion, grâce à son principe inédit:

En particulier, la baisse de viscosité est obtenue:

- par un chauffage en plusieurs étapes à l'aide d'échangeurs de chaleur.

- en réalisant le passage sous pression de l'empois dans des rubes convertisseurs de forme étudiée, de sorte qu'à la pression d'utilisation, il se produise une baisse thixotropique de la viscosité.

L'amélioration est donc due à l'action combinée des effets mécanique, thermique et enzymatique pendant l'écoulement en continu du lait d'amidon dans l'appareillage.

2.I.2.6. Avantages de la conversion continue :

A l'inverse des procédés discontinus, les continus permettent de convertir des laits de haute concentration, qui sont d'ailleurs de plus en plus demandés par l'industrie du papier.

Les procédés continus permettent de vaincre les difficultés dues à l'augmentation de viscosité au moment de la gélatinisation car ils peuvent:

- faire circuler le lait d'amidon dans des tubes de petit diamètre, permettant ainsi une montée en température quasi instantanée.

- utiliser d'autres moyens que le programme de température pour abaisser la viscosité: par exemple: un cisaillement intense par un brassage efficace.

- être soumis à une régulation très précise, en particulier en ce qui concerne l'arrivée de l'amidon dans le récipient réactionnel en fonction de la viscosité et de la demande en aval.

Il semble donc que le procédé continu de conversion enzymatique de l'amidon soit parfaitement au point et qu'il

soit capable de donner des produits finis ayant des propriétés élevées et une qualité constante.

Cependant, il convient d'insister sur le fait qu'un tel progrès n'a pu être réalisé que grâce à des moyens modernes et très poussés de régulation et de contrôle.

2.2. FORMULES DE CONVERSION :

Nous allons donner une idée des principales formules pouvant être employées avec succès dans les différents types de procédés de conversion enzymatique.

2.2.1. Concentration en amidon :

Selon les possibilités des appareils de conversion et selon la demande de l'industrie, il existe différents types de concentrations en amidon. Pour chacune de ces concentrations, on doit utiliser, en principe, un type d'amidon déterminé.

En outre, on convertit parfois directement le mélange amidon-pigment, ce qui donne un lait de teneur plus élevée en matières sèches.

Ainsi, pour les "hautes concentrations", on compte 35 - 50 % d'amidon, soit 70 - 75 % en amidon + kaolin.

Pour les "moyennes concentrations": 25 - 35 % d'amidon et 50 - 60 % en amidon + pigment.

Pour les "faibles concentrations": 15 - 25 % d'amidon et 20 - 30 % en amidon + pigment.

2.2.2. Teneur en enzyme :

Elle varie en sens inverse du temps de réaction, ce qui oblige à rechercher un compromis entre la diminution du taux d'enzyme et l'augmentation du temps de réaction. En fait, selon la concentration en amidon et le temps de réaction admis, on emploie de 0,3 à 1,0 % d'enzyme par rapport à l'amidon.

Cependant, pour certains procédés et avec certains types d'enzymes, on emploie 0,03 à 0,06 % .

2.2.3. Quelques exemples de formules de conversion :

- Procédé ROQUETTE : Amidon de maïs: 500 g/litre (23-2 4° B)
0,03 % d'enzyme
pH 6,4
production: 600 l/heure.

- Procédé CLINVERTOR : Amidon 19 %
Amidon + kaolin 58 %
Enzyme (sans kaolin et en continu): 0,04 à 0,057
Enzyme (sans kaolin et en discontinu): 0,03 à 0,05
Enzyme (avec kaolin et en continu): 0,04 à 0,07

- Procédé ESCER^H-WYSS : Amidon: 25 - 45 %
Enzyme: 0,1 à 0,5 %

- Procédé FERMENTASE : Amidon ou féculé: 40 % max.
Fermentase: 0,3 à 1,0 %

On constate donc en particulier que la teneur d'enzyme utilisée est légèrement supérieure dans les procédés continus et qu'elle est aussi supérieure lorsqu'on convertit le mélange amidon + kaolin, du fait de l'adsorption d'une partie de l'enzyme sur ce pigment.

2.3. APPLICATION AU CAS DE MATIERES PREMIERES CONTENANT DES PROTEINES .

2.3.I. Présence de protéines dans les amidons :

Les amidons produits par l'industrie contiennent toujours des impuretés et en particulier, des protéines. La raison de ceci est d'une part la difficulté de séparer totalement les protéines de l'amidon lors de l'extraction de ce dernier; d'autre part, le granule d'amidon purifié contient toujours, même purifié, 0,07 à 0,30 % environ de protéines. Aussi, les amidons de maïs, par exemple, du commerce, contiennent-ils environ 0,25 à 0,45 d'impuretés protéiques. (71)

Cette quantité dépend surtout du mode de fabrication et de la matière première de base. Certaines usines fournissent de l'amidon avec des quantités uniformément faibles de protéines. Mais pour certaines récoltes, lorsque les séparations sont difficiles, toutes les usines ont tendance à produire des amidons avec des quantités plus élevées de protéines. (71)

2.3.2. Influence de ces impuretés protéiques sur le produit fini:

La littérature y fait peu allusion et généralement, les auteurs traitent le cas de l'hydrolyse totale en vue de la production de glucose, sirops, ... (69), (70)

2.3.2.I. Cas des produits obtenus par hydrolyse complète :

Dans ce cas, les inconvénients dus aux impuretés protéiques sont les suivants:

- Apparition de troubles dans les sirops.
- Apparition de mousses (les protéines solubles ont les propriétés d'agents moussants, à leur point isoélectrique).
- Développement d'une coloration du produit, par réaction des sucres et des protéines au cours du chauffage.

Ces impuretés protéiques, de même que certaines autres impuretés (sels, corps gras, HMF, ...), ont donc même à faible concentration une grande influence sur le produit fini. (70)

Aussi, sur le marché des amidons, le mot qualité

est-il devenu synonyme de produit pur, d'autant plus que les produits hautement purifiés donnent de meilleures performances et sont plus facilement acceptés par les utilisateurs. 69

2.3.2.2. Élimination des impuretés protéiques :

A cause de leurs propriétés gênantes, il apparaît nécessaire d'éliminer ces impuretés.

Les protéines insolubles peuvent être éliminées au moyen de filtres-presses et de centrifugeuses, en discontinu ou en continu, après avoir subi une floculation en amenant le pH du milieu vers 4,5 (point isoélectrique).

Les protéines solubles peuvent être ôtées soit par adsorption sur du charbon activé, soit, ce qui est plus efficace, par des résines échangeuses d'ions. 70(63)

2.3.2.3. Cas particulier de la dextrinisation enzymatique :

La littérature est encore plus discrète sur ce cas. On sait seulement que la présence de protéines dans les amidons peut provoquer une apparition de boues dans les sauces de couchage ou encore des taches sur les papiers couchés.

Ces effets étant indésirables, il semble donc que les amidons utilisés donneront des produits de qualité supérieure s'ils sont davantage purifiés. En outre, on a intérêt à purifier l'empois aussitôt après la conversion, par exemple à l'aide d'une centrifugeuse.

Il faut aussi signaler le fait que, les enzymes hydrolysant l'amidon contiennent toujours comme impureté, des protéases, de sorte qu'une certaine activité protéolytique peut avoir lieu, produisant ainsi des acides aminés. Cependant, nous ignorons le rôle éventuel de ces acides aminés dans les sauces de couchage ainsi que leur action sur le pouvoir adhésif de celles-ci.

2.3.3. Conversion directe de l'amidon présent dans les matières premières sans aucun traitement d'élaboration de celui-ci :

On se place à un point de vue très différent: au lieu de convertir un amidon élaboré, on convertit directement une

farine - ou une fraction pauvre en protéines d'une farine turboséparée - en essayant de pratiquer la purification sur le produit fini. Bien qu'il faille s'attendre à de nombreuses difficultés, les recherches dans cette voie sont guidées par le fait qu'un tel procédé réduit les coûts d'investissement de 25 à 40 % par rapport à la méthode traditionnelle. (69)

2.3.3.1. Possibilités d'emploi d'un tel procédé :

Théoriquement, il n'y a pas de raison que les enzymes soient inapplicables à la conversion directe du produit brut. En fait, aucune méthode telle n'a été développée. La raison est peut-être le manque d'information technologique parmi les fabricants d'enzymes, des détails du processus de conversion de l'amidon.

Dans la littérature, peu d'allusions sont faites au sujet de l'hydrolyse directe du produit brut. Les rares méthodes envisagées rencontrent de nombreuses difficultés, en particulier pour purifier les produits finis. Cependant, ces recherches étaient relatives à l'hydrolyse acide de l'amidon. S'il a été prouvé que la purification du matériau brut est plus économique que celle des produits de son hydrolyse acide, rien n'a été prouvé en ce qui concerne l'hydrolyse enzymatique.

Au contraire, des recherches récentes ont donné à ce sujet des résultats très prometteurs. Une nouvelle méthode pouvant contrebalancer l'ancienne a été mise au point. (69)

2.3.3.2. Méthode de conversion directe de l'amidon des produits bruts.

L'amidon utilisé, au lieu de renfermer 0,3 à 0,4 % d'impuretés protéiques, renferme ici 8 à 10 % de protéines.

Si la matière première est le maïs, par exemple, les seules opérations préliminaires seront:

- mouture sèche, suivie de dégermage.
- lavage pour éliminer les composés solubles.
- mouture fine
- délayage et obtention d'une suspension d'amidon contenant 8 % de protéines dont 0,1 % de protéines solubles.

La suspension peut alors subir l'hydrolyse enzymatique.

Cependant, ces recherches ont été menées en vue de la production de sucres et non de dextrines. Aussi les résultats obtenus ne peuvent-ils pas s'appliquer intégralement à notre sujet. Néanmoins, les solutions apportées au problème peuvent être utiles. Aussi signalerons-nous que dans le procédé étudié:

- les composés insolubles sont otés de l'hydrolysats par filtration ou par séparation centrifuge suivie de filtration.

- le résidu de filtration constitue I2-I4 % des matières sèches initiales et contient 6I % de protéines ainsi qu'une certaine quantité de fibres (il est donc utilisable comme aliment du bétail). Ce résidu ne contient que des quantités négligeables d'amidon

- le produit obtenu ne contient plus que 0,II % de protéines et après purification (traitement au charbon activé, échange d'anions et de cations, filtrations) il ne contient plus que 0,0I % de protéines.

D'après les résultats de ces recherches, un tel procédé est économique et peut fournir des produits de qualité en ce qui concerne la fabrication de sirops de glucose.

Pour la dextrinisation enzymatique, il semble que les recherches en vue d'une conversion directe d'une farine soient encore à effectuer car le procédé précédent ne recherchant pas le même produit fini peut tout au plus apporter quelques idées à la question.

Bien que pendant la dernière guerre, la pénurie d'amidon ait fait utiliser de la farine pour obtenir des adhésifs (c'était de la farine dans laquelle les propriétés des protéines étaient modifiées de sorte qu'elles soient aussi inertes que possible), il semble que le problème ne sera pas aussi simple quant à la conversion directe de farines en vue d'obtenir des sauces de couchages de haute qualité.

(72)

3.

LES PRODUITS OBTENUS CARACTERISTIQUES - APPLICATIONS.
--

3.1. GENERALITES.

Les amidons natifs cuits constituent d'excellents adhésifs, mais ils sont peu utilisables à cause de leur viscosité élevée. La conversion enzymatique a pour but de créer des produits ayant un pouvoir adhésif et un pouvoir de rétention de l'eau aussi élevés que possible, tout en ayant une faible viscosité.

3.2. CONTROLE DU PRODUIT FINI.

3.2.1. Concentration et p_H :

Il est nécessaire de contrôler la concentration après conversion, par exemple au réfractomètre.

Le p_H doit être connu, soit par détermination au pH-mètre, soit par un appareil enregistreur.

3.2.2. Viscosité :

C'est un facteur important dans le contrôle du produit fini:

Pour des essais de laboratoire (conversion enzymatique dans le viscosigraphe BRABENDER), on aura les valeurs du maximum et du palier en unités BRABENDER.

Pour des essais semi-industriels, il est nécessaire d'effectuer des prélèvements et de les étudier au viscosimètre BROOKFIELD, par exemple.

Dans l'industrie, on utilise généralement un viscosimètre enregistreur qui contrôle la viscosité en continu.

3.2.3. Teneur en sucres réducteurs :

Cette mesure donne une idée de la régularité de la transformation car le degré de polymérisation moyen et donc la viscosité qui en résulte peuvent ne représenter que la

moyenne d'une longue série de valeurs.

Le taux de sucres réducteurs ne doit pas dépasser 3 % pour les liants de size-press et 2 % pour les liants de couche. Ce taux maximum est même de 1 % pour certains auteurs.

3.2.4. Pouvoir adhésif et rétention d'eau:

Pour contrôler ces qualités, on peut pratiquer par exemple, l'essai à la cire (wax-test) qui donne une idée du pouvoir adhésif de l'empois. En outre, les résultats de cet essai sont proportionnels à la rétention d'eau.

3.2.5. Stabilité de ces propriétés :

Pour que les machines produisent des papiers couchés de qualité constante, il est nécessaire de les alimenter avec une sauce dont les propriétés sont stables.

Il faut donc tenir compte de la tendance qu'ont les empois à rétrograder, ce qui peut déjà accroître considérablement leur viscosité. Mais il faut veiller de plus à ce que la destruction de l'enzyme soit totale. Dans le cas contraire, on assisterait à une chute rapide de la viscosité et généralement une perte irréversible du pouvoir adhésif.

3.3. QUELQUES EXEMPLES DE PRODUITS FINIS .

3.3.1. D'après le procédé ESCHER-WYSS :

Essai	1	2	3	4
% enzyme/amidon	25	0,2	0,2	0,2
temps de réaction	95°	95°	95°	90°
BROOKFIELD (cp)	25000	52	180	350
% d'amidon	13	13	25	35

On constate donc une énorme chute de viscosité, de l'amidon cuit à l'amidon converti avec seulement 0,2 % d'enzyme. (Pour la même concentration la viscosité est 500 fois plus faible).

3.3.2. D'après la "Corn Products Company" :

3.3.2.1. Analyse des sucres d'un produit fini à 25 % d'amidon:

	% en poids	DE relatif à chaque sucre.
Monosaccharides	xx,2	xx,2
Di "	0,2	0,12
Tri "	0,2	0,08
4 "	0,2	0,06
5 "	0,2	0,05
6 "	0,6	0,12
7 "	0,6	0,10
8 "	0,3	0,04
9 et + "	97,7	0,13

DE total = 0,7

Viscosité BROOKFIELD (20 rpm et 93° C aussitôt après conversion) = 50 cp.

3.3.2.2. Viscosité BROOKFIELD d'un empois converti à 25 % :

Quantité d'enzyme: 0,17 "Amyliq concentrate" %

Type d'amidon	3372	3345	3347	3372	3377
pH de la suspension	6,8	6,7	6,8	6,7	6,9
pH de l'empois	7,3	7,0	7,3	7,3	7,6
BROOKFIELD 20 rpm					
93° C	26	23	25	25	24
65,5° C après 1h.	70	66	70	61	43
25° C après 2h.	2000	700	780	1150	1080
25° C après 24h.	48 000	8 800	10 000	33 900	19 100

Ce dernier tableau montre surtout l'importance de l'augmentation de viscosité avec le temps à cause du phénomène de rétrogradation de l'empois.

3.3.2.3. Essais à la cire (arrachage) :

% d'enzyme	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
BROOKFIELD (cp)	320	215	155	120	95	50	45
Essai à la cire	6,0	5,7	5,2	5,0	4,5	4,0	3,5

(Pour une concentration de 40 % en amidon.)

3.3.2.4. Rétention de l'eau et essai à la cire :

% d'enzyme	0,4	0,6	0,8	I;0
Rétention de l'eau (secondes)	25	20	I2,5	9
Essai à la cire (arrachage)	5,2	4,0	2,5	2,0

Ces résultats sur un empois à 45 % montrent que l'emploi de fortes teneurs d'enzymes a pour effet de diminuer les qualités adhésives du produit final. On a donc intérêt à convertir avec de faibles quantités d'enzyme et pendant un temps plus long.

3.4. APPLICATION DE CES PRODUITS :

Les industries de la papèterie consomment de grandes quantités d'amidon sous toutes ses formes. Aux USA, la fabrication et la transformation du papier absorbent plus de 25 % de l'amidon destiné à l'industrie. (La papèterie est la principale consommatrice après le textile).

Au point de vue des applications de ces produits dans les traitements de surface du papier, nous avons déjà cité les principales voies dans lesquelles on les utilise. (voir § I.I.5.2.)

Les amidons convertis par les enzymes ont les mêmes utilisations que les amidons natifs. Bien que par rapport à ces derniers, la conversion enzymatique ait entraîné une nette diminution du pouvoir de rétention d'eau, ce procédé a le mérite de permettre l'utilisation des amidons à de hautes concentrations.

ETUDE ECONOMIQUE

4.

4.1. GENERALITES :

Les auteurs sont généralement d'accord pour reconnaître l'insuffisance du procédé de cuisson simple des amidons natifs pour la production d'adhésifs de couchage utilisables dans les machines modernes.

L'utilisation d'amidons transformés semble donc nécessaire.

4.2. AMIDONS TRANSFORMES :

La conversion enzymatique de l'amidon apparait comme un procédé économique à cause du coût peu élevé de l'amidon natif et du coût relativement faible de la quantité d'enzyme minime utilisée, à côté des dépenses considérables de vapeur, d'énergie, d'électricité au cours d'une cuisson.

La rentabilité peut encore être augmentée si l'on utilise des amidons spécialement élaborés pour la conversion enzymatique (pour des sauces de propriétés identiques, la quantité d'amidon employé peut être réduite de 30 % avec ce type d'amidon).

Enfin, il semble que les procédés continus soient les plus économiques du fait qu'ils fournissent des produits plus réguliers avec une quantité moindre d'enzyme et qu'ils permettent une économie de main d'oeuvre.

Cependant, la conversion enzymatique n'est pas l'unique moyen de produire des sauces de couchages. On peut aussi employer d'autres amidons transformés, comme les amidons oxydés. Le problème est alors le suivant: est-il plus économique d'acheter un amidon oxydé et d'en faire la cuisson simple, ou bien d'acheter un amidon natif et d'en réaliser la conversion enzymatique ?

Dans le premier cas, on a l'avantage d'une installation moins coûteuse et d'une économie du fait qu'on n'utilise pas d'enzyme. Par contre, on a l'inconvénient d'une matière première coûteuse.

Dans le second cas, si on a l'inconvénient de l'achat d'enzyme et d'une installation plus chère, on a l'avantage du bas

prix de l'amidon natif.

4.3. COMPARAISON THEORIQUE DE LA CONVERSION ENZYMATIQUE ET DE LA CUISSON SIMPLE DES AMIDONS :

Soit une papèterie utilisant des sauces de couchage à base d'amidon: elle a le choix entre la conversion enzymatique d'un amidon natif et la simple cuisson d'un amidon oxydé.

Si X est le coût annuel de l'amidon oxydé et Y le coût annuel de l'amidon natif, la différence X - Y représente la marge dont on dispose pour réaliser la conversion enzymatique, ou plus exactement, la différence entre le coût d'utilisation de la conversion enzymatique et celui de la cuisson simple.

Explicitons la différence X - Y :

	cuisson simple	conversion enzymatique
Installation (amortissement : 15 ans)	I	I'
Matériel (amortissement : 5 ans)	M	M'
Coût de l'amidon/an	X (oxydé)	Y (natif)
Coût de l'enzyme/an	-	E
Coût de main d'oeuvre	T	T'

Donc, en se plaçant pour une année, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{I}{15} + \frac{M}{5} + X + T = \frac{I'}{15} + \frac{M'}{5} + Y + E + T' + \Delta$$

Donc:

$$X - Y = E + \frac{I' - I}{15} + \frac{M' - M}{5} + T' - T + \Delta$$

Pour une usine consommant A kg d'amidon par an, la marge X - Y par kg d'amidon est :

$$X - Y / \text{kg} = \frac{I}{A} \left(E + \frac{I' - I}{15} + \frac{M' - M}{5} + T' - T \right)$$

$$\Delta = (X - Y) + \frac{I' - I}{15} + \frac{M' - M}{5} + T - T' - E$$

4.4. EXEMPLE DU PROCÉDE POTLACH FOREST : (46)

Voici une estimation des économies réalisées en une année en utilisant l'équipement de conversion enzymatique continue par rapport à une cuisson en cuves, pour une consommation de 2 700 tonnes d'amidon par an.

	Cuisson en cuves.	Conversion enzymatique en continu.
Coût de l'amidon (2 700 t/an) non-converti : 0, 58 F/ kg converti : 0, 85 F/kg	2 325 000 F	I 575 000 F
Coût de l'équipement (amorti en I an)	75 000 F	I50 000 F
Coût de l'enzyme (225 kg à IIO F/ kg)	-	25 000 F
Economie de main d'oeuvre (I homme par équipe)	I60 000 F	-
TOTAL	2 560 000 F	I 750 000 F

Economie/an : 8IO 000 F

4.5. CONCLUSION :

La conversion enzymatique constitue un procédé intéressant en particulier pour l'économie sur le prix de la matière première et pour sa grande souplesse d'utilisation. Malheureusement, c'est un procédé délicat à mettre en oeuvre qui nécessite un ensemble coûteux de contrôle et régulation. De plus, ses performances dépendent pour beaucoup des circonstances locales de sorte qu'il faut utiliser un mode opératoire particulier pour chaque installation nouvelle.

Compte tenu de tout ceci, c'est un procédé qui s'adapterait mieux d'une part à une production continue, d'autre part, à des usines produisant de grandes quantités d'adhésifs "standard". C'est peut-être la raison pour laquelle ce procédé, encore peu employé en Europe, est bien installé depuis longtemps aux USA.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

I - L'HYDROLYSE ENZYMATIQUE :

I.I. Propriétés des amidons :

- I - ANSARD M. L'amidon et ses utilisations en papèterie.
Pap. Cart. Cellul./ vol. 3 , n° I / pp 75-80 / 2 fig.
I tabl. / mar-apr. 1954.
- 2 - GUILBOT A. Progrès en chimie agricole et alimentaire. Chap. I
(Structure de l'amidon) p. II-28 . 80 réf. Hermann
Ed. des Sciences et des Arts.
- 3 - JEMMALI M. Synthèse et dégradation enzymatique de l'amidon.
I.A.A. 1965 . pp I27I-I292. I45 réf.
- 4 - BINGHAM R.T./ Starch for Paper Coating./TAPPI/ mon. ser. n° 3
pp. I-I20. chap. 2, 3,4,5,9,10,II. I947
- 5 - TAPPI Monograph séries n° I7. Chap. I, II, V. I957
L'amidon et les produits à base d'amidon dans le
couchage du papier.
- 6 - COWGILL E. HADFIELD R. REECE M. / Starch in the paper and
board industry./ Pulp & paper intern./ v. 8, n° I,2.
pp. 57-58, 60, 62; 62-64 / jan. feb. I966
- 7 - GUILBOT A. Cours E.N.S.I.A. I968.
- 8 - KERR Ralph W./Chemistry and industry of starch/ Academic press
Inc., Publishers, Nex York/ 2° Ed/ pp I-7I9/ I949.
- 9 - FLETCHER C.H. Starches, coating adhesives/ Pap. Tr. J./ v. I42
pp 32-35. 6 réf. 20 oct. I958
- IO - HUGHES D.A. CRAIG W.L. / Enzyme conversion of Starch for
paper coating/ TAPPI/ v. 33, n° 5. pp. 253-256/mai I950.
- II - BURE J. CASAUBIELH J. MUNIER M. Transformations physico-
chimiques des amidons obtenus par voie sèche.
I.A.A. I966. pp. 58I-585. I3 réf.
- I2 - CUSHING M.L. STALEY A.E. / Starches for paper./Pap. Mill News
v. 84, n° 52/ pp. 26,28. 25 dec. I96I.
- I3 - RIVAT-LAHOUSSE A. Les colles industrielles . Dunod I956

- I4 - RADLEY J.A. Starch and its derivatives. Chapman & Hall LTD
2 vol. 3^o Ed. 1953
- I5 - HONSCH W.M. (Von) Weizen Stärke in der Australischen Paper-
industrie. Die STARKE. 1962 n^o 2. 23 ref.
- I6 - SULLIVAN, JOHNSON / Cereal Chem. v. 41/ n^o 2. pp. 73-79. Mar.64
- I7 - MARTIN G. Le papier. Que-sais-je ? n^o 84 . P.U.F.

I.2. Propriétés des enzymes;

- I8 - BINGHAM R.T. (cf. 4) Ch. 7
- I9 - HUGHES D.A., CRAIG W.L. (cf. 10) pp. 253-256.
- 20 - PROGIL L.C.R. Transformation enzymatique des amidons. § I. 1967.
- 21 - SANDRET F.G. Cours ENSIA 1966.
- 22 6 GUILBOT A. (cf.7)
- 23 - JEMMALI M. (cf. 3)
- 24 - TAPPI n^o 17 (cf. 5) ch. V.
- 25 - WHELAN W.J. The action Patterns of alpha-amylase.
- 26 - GUILBOT A. (cf. 2) chap. II. Dégradation enzymatique de l'a-
midon. pp. 29-46. 72 réf.

I.3. Mécanisme de la conversion

I.4. Conditions générales de la conversion.

- 27 - HUGHES & CRAIG (cf. 10)
- 28 - BINGHAM R.T. (cf. 4) chap. 7
- 29 - NIERLE Von W. Versuche zur enzymatischen Stärkeverflüssigung.
STARKE 1967 n^o 12. p. 389
- 30 - PROGIL (cf. 20) § I - VI.
- 31 - ROQUETTE FRERES. Perfectionnements apportés aux moyens pour
la liquéfaction des amidons. BREVET N^o I 391 011. 1963
- 32 - WOOD L.J., MAZEAU J.R. / Technique nouvelle de préparation de
l'amidon par les enzymes./ TAPPI/ vol 36/ n^o 12/
pp. 141 A-143 A/ 10 fig. dec. 1953.

- 33 - SOCIETE SUISSE DES FERMENTS. FERMENTASE dans la dégradation enzymatique des féculés utilisées dans l'industrie papetière.
- 34 - TAPPI n° 17 (cf. 5) chap. V.
- 35 - COWGILL, HADFIELD & REECE. (cf.6) vol. 8, n° 3/ pp.66-67, 69.
- 36 - BARFOED H. Enzymatic methods of Starch liquefaction. STARKE 19 , n° 9. pp. 291-295. Sept. 1967.
- 37 - LARSON L.L. Système de modification en continu de l'amidon à la Blach Forest./Pulp & pap./ V.37,n° 16/pp.44-45 aug. 1963.
- 38 - KROYER K.K.K. Procédé pour convertir l'amidon et d'autres polysaccharides en produits contenant du dextrose et du maltose. BREVET D'INVENTION.
- 39 - CUSHING & STALEY (cf.12) .
- 40 - MARYANSKI J.E. La conversion enzymatique de l'amidon. Pap. Ind./ V. 46 n° 3. pp. 209-212. jun. 64.
- 41 - FLETCHER(CF. 9)
- 42 - KERR R.W. Ch. 4: Modification de l'amidon par les enzymes et p. 590 et p. 598.
- 43 - JEMMALI M. (cf. 3)
- 44 - GUILBOT A. (CF. 26)
- 45 - DRAPRON R. Dégradation de l'amidon par les amylases.(Thèse CNAM)

2 - LE PROCEDE D'HYDROLYSE :

2.I. Matériel utilisé en discontinu et en continu :

- 46 - LARSON L.L. (cf. 37) Procédé POTLACH (Blach Forest)
- 47 - MAURER W. Kontinuierliche Verkleisterung und enzymatische Hydrolyse von Stärke für die Papierindustrie. Die STARKE N° 6. 1962 p.205. 47 réf.
- 48 - PROGIL (cf.20) chap. 7 20 réf.
- 49 - KROYER (cf. 38) Brevet d'invention.
- 50 - ROQUETTE (cf. 31) Brevet d'invention.

- 51 - BIDRAUWN J.L., EWING F.G., LANDIS B.H., WHEELER H.R. (Clinton Corn Co - Iowa). Continuous Enzyme Conversion of corn Starch. TAPPI/ Vol. 48. n° 9 . Sept. 1965.
(Procédé CLINVERTOR)
- 52 - TAPPI Monograph Series n° I7. Chap. V:(Le matériel d'hydrolyse.)
- 53 - COWGILL, HADFIELD & REECE . (cf. 6) vol 8. n° 3. pp. 66-67, 69.
Cuisson et conversion enzymatique en discontinu.
- 54 - FERMENTASE (cf. 33). Procédé en continu, de la Société Suisse des ferments.
- 55 - WOOD & MAZEAU (cf. 32)

2.2. Formules de conversion :

- 56 - NIERLE Von W. (cf. 29)
- 57 - FERMENTASE (cf. 33) p. 9 .
- 58 - TAPPI n° I7 (cf. 5). Ch. V. (Conversion de l'amidon en présence de pigments).
- 59 - BIDRAUWN, EWING, LANDIS & WHEELER . (cf. 51)
- 60 - ROQUETTE FRERES (Brevet d'invention) (cf. 31).
- 61 - PROGIL (cf. 20) Ch. I & IV.
- 62 - MAURER (cf. 47)
- 63 - LARSON (cf. 37)
- 64 - FLETCHER (cf. 9)
- 65 - MARYANSKI (cf. 40)
- 66 - KERR (cf. 42)
- 67 - BINGHAM (cf. 4) Chap. IO.

2.3. Cas de matières premières contenant des protéines:

- 68 - KROYER Brevet d'invention. (cf. 38)
- 69 - KROYER K. Unbref aperçu de la production de glucose.
Aarus-Viby - Danemark. STARKE N° IO. 1966
- 70 - KARKALAS J. Modern Methods of Purification of Starch Hydrolysates. STARKE N° IO 1967

- 71 - TAPPI N° 17 (cf. 5). Chap. III : Amidons natifs.
" V : Amidons pour la conversion.
72 - KERR - (cf. 8) p. 598.

3. - PRODUITS OBTENUS - CARACTERISTIQUES - APPLICATIONS.

- 73 - MARYANSKI J.E. (cf. 40)
74 - TAPPI N° 17 (cf. 5) (Propriétés des amidons convertis par les enzymes: chap. V).
75 - ANSARD M. (cf. I)
76 - KERR (cf. 8) Ch. 5: Les dextrines pour les adhésifs.
77 - FLETCHER (cf. 9)
78 - CUSHING & STALEY (cf. I2)
79 - MAURER (cf. 47) p. 207.
80 - PROGIL (cf. 20) § VIII.
81 - ROQUETTE FRERES : Brevet d'invention. pp. 5-6.
82 - BIDRAUWN (cf. 5I) (Clinvertor)
83 - WOOD & MAZEAU (cf. 32) : Résultats obtenus dans différentes usines.
84 - HUGHES & CRAIG (cf. IO)
85 - RADLEY (cf. I4).

4. - ETUDE ECONOMIQUE .

- 86 - KROYER (cf. 69).
87 - COWGILL (cf. 53)
88 - LARSON § cf. 46)
89 - WOOD & MAZEAU (cf. 32)
90 - TAPPI N° 17 (cf. 5) Ch. V.
91 - MARYANSKI (cf. 40)
92 - BIDRAUWN (cf. 5I).
-

REFERENCES ADDITIONNELLES

- 93 - BEHNKE D.M. /Wbl Pap. Fabr. vol 82. n° 9. pp. 318-320. Mai 1954
- 94 - --/ Kontinuierlich enzymatisch konvertierte Stärke in der Papierindustrie. ALLG Pap. Rdsch. n°6, 9. pp. I-IV; 556 / 3 fig. 20 mar, 5 mai 1965.
- 95 - PULLAR W.A. L'amidon et ses dérivés: Etude bibliographique. Pap. Maker & brit. Pap. Tr. J./ International Number pp. 98-99, 108-109 / 1962
- 96 - BARFOED H. Die Verwendung von Enzymen bei der Herstellung von dextrose und Stärkesirup. STARKE 1967 p. 2
- 97 - BARFOED H. Enzymatische Methoden zur Stärkeverflüssigung. STARKE 1967 p. 291. 9 réf.
- 98 - GOOS H. STARKE 16 (1964) pp. 351-359.
- 99 - SUZUKI S. " " pp. 285-293
- 100 - HANSEN V. " " pp. 258-263
- 101 - UNDEKOFLEER L.A. & al. STARKE 17 (1965) pp. 179-184
- 102 - KINGMA W.G. " " pp. 282 - 287
- 103 - ROHM & HAAS Gmb H : Dtsch. Pat. Nr. I II3 430 (1961)
- 104 - HANSEN v. 7 Kroyer Glukose Konferenz. Wien 1966
- 105 - TAPPI Monograph n° 8 (Machinery for paper coating) 1950
- 106 - LUCAS D.E., BOND R.W. New Starches products in coating adhesives. Tappi vol. 39 . N° 10 Oct. 1956
- 107 - LUCAS D.E., BULLARD J.G. Corn Starches for surface sizing at size-press. Pap. Tr. J. Mar. 31. 1958
- 108 - BOOTH G.L. Survey of Machine Coating Methods. Tappi vol. 39 n° 12. Dec. 1956
- 110- WILLE K. Preparation of coating colours. Calco. Technical Bulletin 832. America Cyanamid Co.
- 109 - CUSHING M.L. TURNER C.W. TAPPI Vol. 41 . N° 7 .pp 345-349 jul. 1958
- 111 - BURTON J.S. Pulp & Pap. vol. 33. n° 4. pp. 61-62. avr. 1959.

- II2 - HARVEY & ALII. Boum. Prom. n° 7. pp. 9-12. juil. 61.
- II3 - IVANOV & ALII. Tappi. vol. 42. n° II. pp. 878-883. nov. 59.
- II4 - HARSVELDT. TAPPI. vol. 45. n° 2. pp. 85-89. fév. 62.
- II5 - SULLIVAN & JOHNSON . Cereal Chem. vol. 41. n° 2. pp. 73-79.
Mar. 64
- II6 - --/ Methods in carbohydrate chemistry. vol. IV (Starch)
Academic Press . New York. 1964.
- II7 - MARIANSKY & Alii. Allg. Pap. Rdsch. n° 6 & 9 (Mars & mai 1965)
- II8 - COWGILL. / Biotechnol. Bioeng. vol. 6 n° 4. pp. 469-471.
- II9 - EWING R.G. & H.S. DE GROOT. / Pap. Tr. J. v. 150. n° 12. pp.
58 - 61 (Mar. 66) et n° 36. pp. 32-35 (sept. 66)
- I20 - SCHOCH T.J. TAPPI 35 n° 7 p. 22A (july 52)
- I21 - MEYER K.H. Experientia 8 405 (15 nov. 1952)
- I22 - PREECE I.A. Progress in organic chemistry. vol. I p. 248. 1952.
- I23 - LANSKY, SYLVIA, KOOL, MARY, SCHOCH. J. Am. Chem. Soc. 71
p. 4066. (1949)
- I24 - PATTER A.L. & HASSID W.L. / J. Am. Chem. Soc. 73. 1951.
- I25 - MYRBACK K. Wallerstein Laboratories Communications. vol. II
p. 209 .1948
- I26 - KNEEN E. in KERR p. 413.
- I27 - FROST F.H. Tappi 35 n° 7 p. 20A . July 52.
- I28 - CASEY J.P. Pap. Tr.J. II4 n° 8. TS 78 . 19 feb. 1942.
- I29 - SEVENSON G.M. in KERR p. 448
- I30 - NEWTON J.M. & OUGH L.D. US pat. 2 497 838.
- I31 - MASON M.J. & HORST R.J. Tappi 35 n° 7 p. 64A (july 52)
- I32 - KERR R.W. p. 143.
- I33 - GILLAN B.P. Pap. Tr. J. II5 n° 14.
- I34 - FISHER, EARL & LINDSLEY. J. Colloid Science 3 III. May 48.
- I35 - HEALD A.M. Tech. Assoc. Pap. 24:; 213 (1941)
- I36 - WILBER J.E. Tappi 36. n° 2. p. 156A (feb 1953).

- I37 - DAHLSTROM, D.A., and D.B. PURCHAS: in "Symposium on Scaling-up"
Instn. Chem. Engrs, London 1957. s I20
- I38 - LAVANCHY, A.C. & KEITH F.W., Jr.: in Kirk-Othmer "Encyclopedia
of Technical Chemistry". vol. IV. J.Wiley and sons
Inc. N.Y. 1964, 710.
- I39 - COULSON J.M. & RICHARDSON J.F. "Chemical Engineering" vol. 2
Pergamon Press Oxford 1960, 453
- I31 - SCHACHTEL R. & BRAVERMAN J.B.S. & GROAG W. Bull. Res. Council.
of Israel. C7 1959, 37.
- I32 - LINDEMANN E. STARKE 7 (1955), 87.
- I33 - SCALLET B.L./ STARKE 16 (1964), 359.
- I34 - SINGH, DEAN, CANTOR./ J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 517.
- I35 - TEGGE G. / STARKE 18 (1966), 285.
- I36 - BORUD, NIELSEN./ STARKE 8 (1956), 25.
- I37 - LINDEMANN E. /STARKE 5 (1953), 175
- I38 - ZELENKA S. RASPER V. & PAULU M.: Die Stärke 12 (1960), 137.

BREVETS.

- 1 - USP 3149 049 15 9 64 (West Virginia Pulp & Paper)
- 2 - BF 1343 623 14 10 63 (Escher Wyss)
- 3 - USP 3251 748 17 5 66 (National Industrial Products)
- 4 - BP 1026 444 20 4 66 (Mead Co.)
- 5 - BF 1403 807 17 5 65 (Nobel Bozel)
- 6 - I391 011 27 12 63 (Roquette frères)
- 7 - US 2497 838 (Newton & Ough)
- 8 - US 2392 662 (Greisheimer)
- 9 - US 2360 828, 2388 526, 2394 233 (Craig W.L.)
-