

Documents bibliographiques divers sur la

DEXTRINISATION ENZYMATIQUE DES AMIDONS

(en vue de la bibliographie aux laboratoires
A.R.I.A. des G.M.P.)

par

Jean - Claude AUTRAN

MARS 1968

Résumés manuscrits des documents consultés à l'ATIP
(M. Houdin, archiviste) en Janvier-Février-Mars 1968

L'AMIDON ET SES UTILISATIONS EN PAPETERIE.
=====

par M. ANSART . Pap. Cart. Cellul. vol. 3 , n° I / pp 75-80. 2 fig.
I tabl. Mar-Apr. 1954.

Chimiquement très proche de la cellulose, l'amidon, pourtant si différent dans ses propriétés physiques, a toujours été associé aux divers traitements et utilisations de la cellulose, aussi bien dans l'industrie papetière que dans l'industrie textile.

Les utilisations de l'amidon dans la fabrication et les transformations du papier vont en croissant: en plus des emplois traditionnels, des techniques nouvelles comme l'enduction sur machine, la fabrication des couchés sur machine, le collage des sacs papier à grande contenance, amènent de nouvelles consommations importantes de dérivés d'amidon.

On décrit dans cet article: 1) La nature et les propriétés de l'amidon (définition, propriétés physiques, propriétés chimiques, différents amidons et féculés); 2) La transformation de l'amidon (traitement acide à l'état humide, oxydation, dextrinification, transformation au moyen des enzymes, traitement thermique, amidons gonflants, étherification); 3) Applications de l'amidon et des amidons modifiés dans les industries du papier (collage dans la pile, enduction sur machine. Papier couché, papier gommé, papier peint, utilisations diverses. Finissage. Collage).

I - NATURE ET PROPRIETES DE L'AMIDON .

Définition: L'amidon est le polysaccharide de réserve des végétaux. On le trouve dans les fruits, tiges, racines, tubercules de différents végétaux, à l'état de granules dits "grains d'amidon", enfermés dans les cellules de la plante. La forme du grain est à peu près constante pour une plante déterminée, mais très différenciée d'une plante à l'autre.

Bien que l'amidon ait une composition chimique à peu près constante, les propriétés physiques des amidons varient considéra-

blement selon leur 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 féculé pour tous les autres amidons (Pomme de terre, manioc, arrow-root, ...) sèches (kaolin, BaSO₄ adhésif).

Le bain de couche doit être très fluide: caséine,
II - TRANSFORMATION AU MOYEN D'ENZYMES.

Peu utilisée en Europe, la technique d'obtention de solutions de produits amylics fluides par traitement enzymatique mérite une mention. Elle consiste à ajouter des préparations de diastases, dans des conditions définies de température, concentration, temps, à un empois d'amidon ou de féculé. Il y a donc hydrolyse suivie de fluidification. La réaction est arrêtée par destruction des diastases quand la fluidité désirée est obtenue. On prépare des bains plus concentrés à 60-65%

de matières sèches; par - c'est un mode assez délicat. employer la caséine ou l'amidon car à de telles conditions de concentration, viscosité vraie, platéité, etc. il faut un contrôle très strict, devant tenir compte de l'irrégularité naturelle des amidons et féculés employés. Il est difficile d'obtenir selon ce procédé des produits transformés bien suivis. (cf. FRIEDEN & PRESS. TAPPI Monograph. Série n° 3 . N.Y. 1947.)

il faut aussi, un pouvoir adhésif
aussi grand que possible (d'où un mode de transformation qui dégrade peu les amidons oxydés).
III - APPLICATION DE L'AMIDON ET DES AMIDONS MODIFIES DANS LES INDUSTRIES DU PAPIER.

Amidons ou féculés dextrinisés
Amidons traités par les enzymes
Les industries de la papeterie 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 papeterie est la principale consommatrice après le textile).

N^o 9/19
1-295
1967

Methodes enzymatiques pour la saccharification de l'amidon. 3366
von. H. Barfoed, Kopenhagen (Danemark) sept 67

A part des methodes classiques ou la dégradation de l'amidon se fait par des réactifs inorganiques (acides, oxydants, ...) on a introduit dans les utilisations de l'amidon, des methodes enzymatiques.

Des exemples importants ~~est~~ ^{tel}: la papeterie dans laquelle on emploie des amidons dégradés partiellement par le collage et la fixation des pigments ; la fabrication de dextrane et de sirops d'amidon, dans lesquels l'hydrolyse enzymatique a fait ses preuves.

Cette préférence de l'N. ^(des us industries) ~~est~~ sur l'h. classique est bien connue et on ne la remettra pas en question

Actuellement on s'intéresse beaucoup aux PB ^{chimique} ~~technique~~ et technologiques de la saccharification ; il y a eu beaucoup d'applications sur la question :

- | | | |
|---------------------|------------------|---|
| les applications de | GOOS | 1 |
| | SUKOZI | 2 |
| | KANSEN | 3 |
| | UNDERKOFER et d. | 4 |
| | KINGMA. | 5 |
| | KROYER | 6 |
- dans Die Stärke
(année précédentes)

A part ça il y a un certain n^o de brevets qui traitent les processus. Quelques uns de plus intéressants sont discutés ici.

Le raison de cette discussion est d'avoir une vue générale sur le développement et de faire le point sur ce sujet.

Comme introduction, on va regarder de près les processus physiques et chimiques de la liquéfaction. Il est connu que la suspension liquide de l'amidon devient très visqueuse dans un intervalle de θ très étroit. En m^e temps, on observe une diminution de l'opacité. Ce comportement du mélange amidon-eau laisse soupçonner que la gélification

La viscosité d'une solution d'amidon ou de dextrine dépend du degré de polymérisation de molécules (DP)

Sous l'influence d'enzymes comme le β -amylase ou l'amylglucosidase qui attaquent les molécules d'amidon par le bout et qui découpent la molécule de maltose ou de dextrose. Par ce fait, la viscosité est réduite lentement. Si on prend par exemple, l'amylase du maïs dont le DP est évalué à ≈ 450 , pour un DE de 10 on a théoriquement, par le β -amylase 20% et par l'amylglucosidase 10% des molécules découpées. Le degré de polymérisation de ce qui reste est respectivement de 360 et 405.

Par contre l' α -amylase attaque aussi les liaisons internes des molécules d'amidon, il se forme très vite de dextrines de poids moléculaire très bas. Comme dans l'exemple précédent, on obtient, sous l'influence d'une α -amylase, jusqu'à un DE de 10, un degré de polymérisation de 10, mais seulement très peu de molécules sont différentes de ce degré de polymérisation.

Il est clair que une α -amylase est idéale pour une saccharification. A part ces qualités, il y en a encore d'autres que l'enzyme devrait avoir pour être idéale pour la saccharification.

Thermostabilité

Comme la gélification est favorisée par des θ élevés, il est très important de faire la saccharification sous cette condition. Cela est d'autant plus important qu'un refroidissement éventuel du mélange, qui serait nécessaire si on avait un enzyme non thermostable, pourrait entraîner la rétrogradation et l'insolubilisation de l'amidon.

Pureté de l'enzyme

l'enzyme doit renfermer la plus petite quantité possible
d'impuretés.
etc. --

Résumé: Méthodes enzymatiques pour la liquéfaction de l'Amidon.

L'application croissante des méthodes enzymatiques pour la production de dextrose et des sirups à partir d'amidon a augmenté l'intérêt des problèmes posant sur la liquéfaction de l'amidon. Il a été démontré qu'une liquéfaction, respectivement une gélatinisation totale de l'amidon est nécessaire pour obtenir le rendement maximum, ainsi qu'une filtration facile de l'hydrolysate fini. Pour certains espèces d'amidon par ex: l'amidon de maïs, une bonne filtration ne peut être réalisée que dans le cas où l'amidon, par de moyens convenables a été traité à une liquéfaction totale.

Pour atteindre ce but, plusieurs méthodes ont été développées toutes basées sur le fait que la gélatinisation est accélérée par des α électrolytes. Cependant l'efficacité complète de ce principe dans la liquéfaction enzymatique est impossible à cause de la tolérance limitée de l'enzyme contre la chaleur. Donc les méthodes proposées jusqu'ici doivent être considérées comme des compromis et, probablement, la méthode idéale ne sera réalisée qu'après l'introduction d'enzymes bien plus stables que ceux dont nous disposons aujourd'hui.

Dans la conférence, les méthodes les + importantes de liquéfaction enzymatique d'amidon sont résumées ainsi que leurs avantages et désavantages. Comme les détails constructifs et techniques sont en partie tenus secrets, la présentation se limite aux principes généraux de diverses méthodes.

Literaturnachweis

- (1) GOOS, H. : Stärke 16 (1964) 351-355.
- (2) SUZUKI, S. : — — — — — 285-293
- (3) HANSEN, V. : — — — — — 258-263
- (4) UNDERKOPFER, L.A. et al. : Stärke 17 (1965) 179-186.
- (5) KINGMA, W.G. : — — — — — 282-287
- (6) KROYER, K. : Stärke 18 (1966) 311-316
- (7) ROHM et HAAS GmbH : Dtsch. Pat. Nr. ~~1~~ 1.113.430 (1961)
- (8) HANSEN, V. : 7 Kroyer Glukose Konferenz Wien 1966
- (9) Corn Products Company : Belg. Pat. Nr. 656.171 (1966)

CONVERSION ENZYMATIQUE CONTINUE DE L'AMIDON DE MAÏS

BIDRAWN J.L. TAPPI Vol. 48 ; N° 9 ; Sept. 65
 EWING F.G. Technical Association of the pulp
 and paper Industry.
 LANDIS B.H.
 WHEELER H.R. CLINTON CORN COMPANY (Procédé CLINVERTOR)

La conversion enzymatique est devenue la plus largement acceptée des méthodes de modification de l'amidon de maïs, à cause de sa souplesse qui autorise son emploi dans les traitements de surface du papier.

Avec les enzymes, des produits de caractéristiques rhéologiques comparables aux plus chers des amidons oxydés, peuvent être obtenus à partir d'amidons natifs de maïs, et à un coût plus faible.

La Société MORNINGSTAR PAISLEY s'est employée à tester une unité de conversion enzymatique utilisant des réservoirs de conversion compartimentés. (I)

L'opération MORNINGSTAR préparait la suspension avec addition d'enzyme, convertissait dans un cuiseur compartimenté et inactivait l'enzyme par élévation à une haute température dans un réservoir séparé.

L'empois, qui pouvait être converti jusqu'à 15 % de matières sèches, était ensuite recueilli dans un dernier réservoir.

Un brevet récent (2) décrit un procédé de conversion continue jusqu'à 30 % de concentration, par un système à 2 étages, suivi d'inactivation chimique.

LA COLONNE-CONVERTISSEUR :

Les efforts pour moderniser la conversion discontinue (batch system) se sont poursuivis et la tendance vers une automatisation totale montre clairement les besoins d'améliorations dans les procédés de conversion continue de l'amidon.

Pour développer un tel système, Clinton Corn Processing Co. s'est jointe à Mixing Equipment Co. (MIXCO) pour développer le procédé CLINVERTOR, système pour la conversion enzymatique de l'amidon.

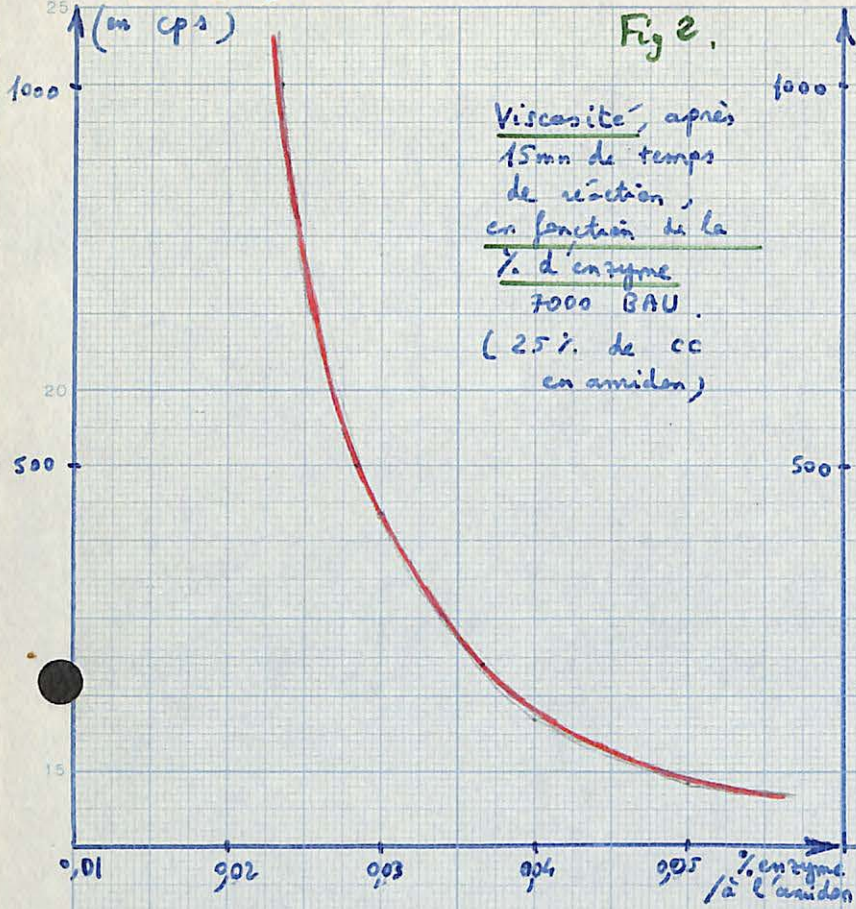
Ce procédé peut convertir l'amidon à 35 % de concentration ou bien, le mélange amidon + pigment à 65 % de matières sèches.

A la différence du système discontinu, à fournées successives, on a ici une colonne unique. Cette colonne comprend un ensemble de "baffles", turbines et bras d'agitation, de manière à maintenir un empois de fluidité homogène.

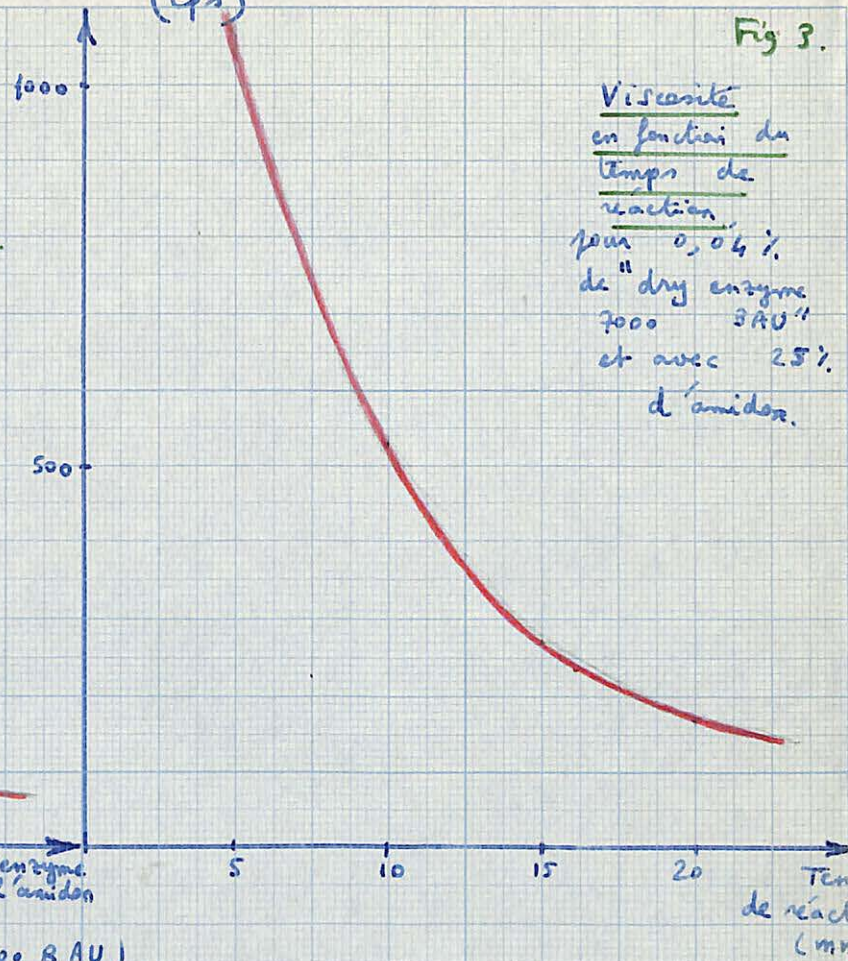
(I) "Conversion enzymatique continue de l'amidon pour applications de size-press", présenté au débat Cunningham en 1963. (Les papetiers et associés, de Californie du Sud).

(2) WALKUP J.H. & LEECH J.G. West Virginia Pulp & Paper Co.
 U.S. Pat. 3.149.049 (15 sept. 1964).

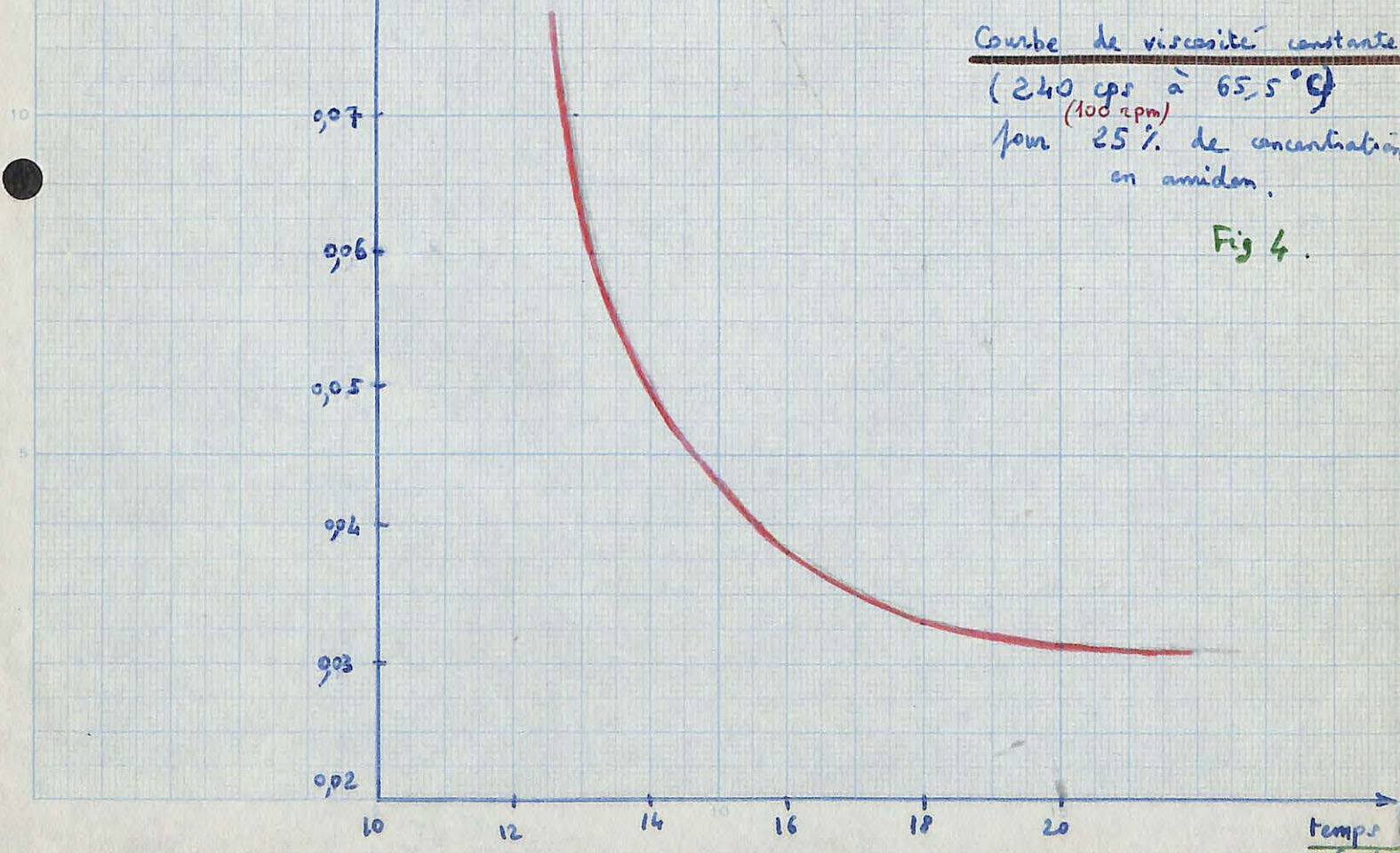
Viscosité à 65,5°C



Viscosité à 65,5°C



Proportion d'enzyme (dry enzyme 7000 BAU) par rapport à l'amidon.



Conversion of Data 58 % Solids Coating Color - 15/100 Starch / Clay Ratio

Sample	Dry E 7000 BAU			Brookfield, cp.					
	%	Cost/100lb starch, cents	Reaction time, min,	35% Solids adhesive at 150°F		Unplasticized color at 140°F		Plasticized color at 140°F	
				100 rpm	20 rpm	100 rpm	20 rpm	100 rpm	20 rpm
Premium converting starch									
Continuous	0.040	13	15	550	550	1300	3000	5400	17,000
Batch	0.030	10	27	910	760	970	2200	5300	19,000
Total: 62									
Regular converting starch									
Continuous	0.057	18	15	3600	3300	1600	3800	5600	20,000
Batch	0.035	14	27	2400	4700	970	2200	5100	15,000
Total: 62									
Premium conv. st. with clay									
Continuous	0.044	14	20			740	2900	5200	13,000
Regul. conv. st. with clay									
Continuous	0.070	22	20			590	1400	5000	12,000

Converting 8% Solids Clear Size application - 18% Solids Conversion

Sample	Dry E 7000 BAU				Brookfield, cp, 20rpm at 140°F		8% solids, diluted	
	Paste pH	%	Cost/100lb starch, cents	Reaction time, min	Fresh	24 hr at 140°F	Brook, cp, 20rpm at 140°F	Dudley 36 sec at 140°F
Premium converting st								
Continuous	8.2	0.026	2.0	15	170	252	18	49
Batch	8.1	0.014	4.5	20	165	372	13	49
Total: 62 min								
Regular converting st								
C	7.4	0.048	15.0	15	128	900	14	48
B	7.8	0.014	4.5	20	242	1100	16	48
T = 62 min								

8% Solids Clear Size Applⁿ - 18% Solids conversion

Sample	% St/50 lb team (3300ft ²)	Bursting strength (muller) psig	Tensile M.D. 10kg load, 4in/min. kg/in.	Fold 1kg load	Smoothness Guley sec/100ml	IGT pick, felt-side		IGT absorption		Wax pick	
						Ink no.	fpm	min	1000/min	OK	Failure
Cont.	3.2	26	4.5	P.C.S. 94	95	2	187	67	15	10	11
B.	3.3	26	4.8	102	141	2	195	75	13	9	11
				R.C.S.							
C	3.5	26	4.5	108	105	2	165	68	15	10	11
B	3.3	26	4.4	84	145	2	218	69	13	9	11

! AMIDON POUR LE COUCHAGE DU PAPIER !

R.T. BINGHAM. Starch for paper coating. TAPPI mon. ser. n° 3
pp. I-I20. 24 fig. I947

Résumé du chapitre 7: Conversions enzymatiques pour le couchage
du papier.

Fonctions de l'enzyme:

- Réduire la viscosité pour permettre l'utilisation de l'amidon aux hautes concentrations requises.
- Liquéfier ou disperser les granules d'amidon gonflés, en une solution colloïdale homogène.

L'amylose: Fraction la plus soluble, mais responsable de la formation de gel de viscosité élevée, lorsque la température décroît, chez un empois d'amidon non modifié.

L'amylopectine: Fraction la moins soluble, mais qui contribue davantage à donner à l'empois une viscosité plus stable qu'avec l'amylose et point de gel.

Les 3 actions différentes de l'enzyme:

- Liquéfaction: réduction du granule d'amidon en unités de haute dispersibilité, sans donner de produits de dégradation (dextrines ou sucres).
- Dextrinisation: coupure des chaînes d'amidon en molécules de taille inférieure (dextrines), sans donner de sucres.
- Saccharification.

Pour la papèterie: nécessité d'avoir une liquéfaction complète et une certaine dextrinisation, mais pas de formation de sucres qui ne sont pas adhésifs du tout.

Sauces de couchage habituellement utilisées:

20 à 30 % d'amidon.

0,35 à 1,0 % d'enzyme.

mais ceci dépend fortement de l'amidon employé.
L'amidon de blé est peu employé.

L'AMIDON DANS L'INDUSTRIE DU PAPIER ET DU CARTON

-----2.2.2

E. COWGILL
R. HADFIELD
M. REECE

/ Starch in the paper and board industry

Pulp & Pap. intern. / v. 8, n° 1, 2, 3 / pp. 57-58, 60, 62; 62-64;
66-67, 69 / 9 fig., 2 phot. / jan., feb., mar. 1966

I° PARTIE: Ce qu'est l'amidon: sortes, propriétés, emplois.

L'industrie USA du papier et du carton consomme 1/2 million de tonnes d'amidons bruts et d'amidons transformés par an. L'industrie Européenne du papier consomme plus de 100 000 tonnes de ces mêmes produits. Les amidons sont donc des matières premières importantes dans la fabrication du papier et du carton.

L'amidon appartient au groupe des ~~xxxxxxx~~ adhésifs et liants.

D'autres adhésifs sont employés dans l'industrie du papier (caséine, CMC, latex synthétiques, colle animale,...). Chacun a un usage spécifique, mais à de nombreux points de vue, ils sont interchangeables. L'usage très répandu des amidons est dû au fait qu'ils sont les moins chers des adhésifs et liants commercialisables; ils ont ainsi le plus large domaine d'emploi dans la papeterie.

Il y a trois voies possibles pour employer l'amidon:

- 1) Pour lier les fibres dans le papier.
- 2) Par application en surface, pour améliorer les caractéristiques de surface telles que: ("printability", "erasability", "handle", "feel of the sheet")
- 3) Comme adhésif, pour lier les pigments à la feuille, dans le cas des formules de couchage avec pigment.

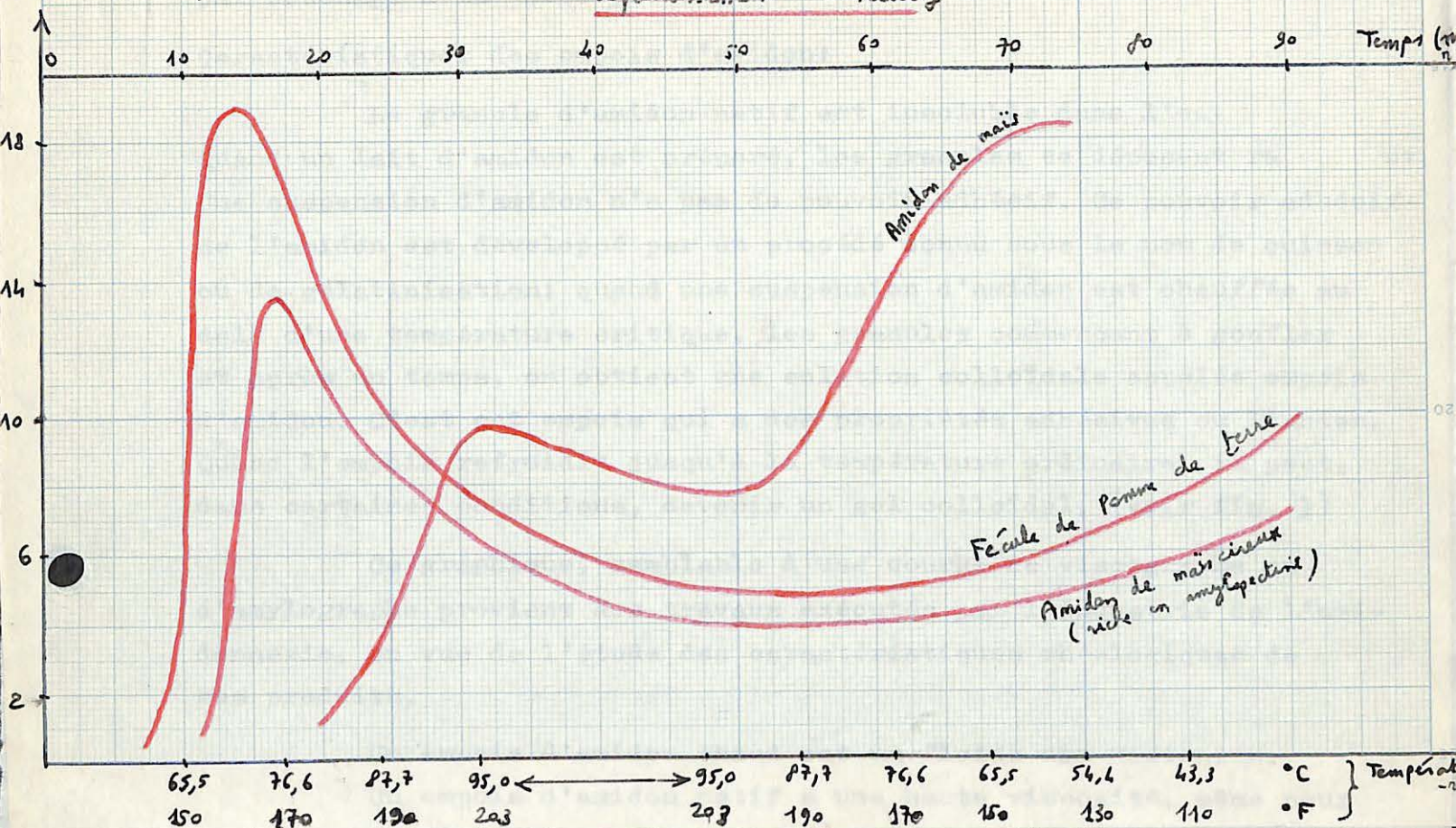
Lier les fibres de cellulose est la principale fonction d'un amidon ajouté à la "wet-end" et aussi l'une des fonctions de l'amidon de "size-press".

L'amélioration des caractéristiques de surface peut être obtenue par application des amidons à la "size-press", au calandreur, ou par "tub-sizing". Les amidons, adhésifs de couchage peuvent être utilisés dans des coucheurs "sur-machine" ou "hors-machine" ou bien

Evolution de la viscosité d'un mélange amidon-eau, au cours de la cuisson et d'un refroidissement consécutif.

Fig. 1

Viscosité (Poises)



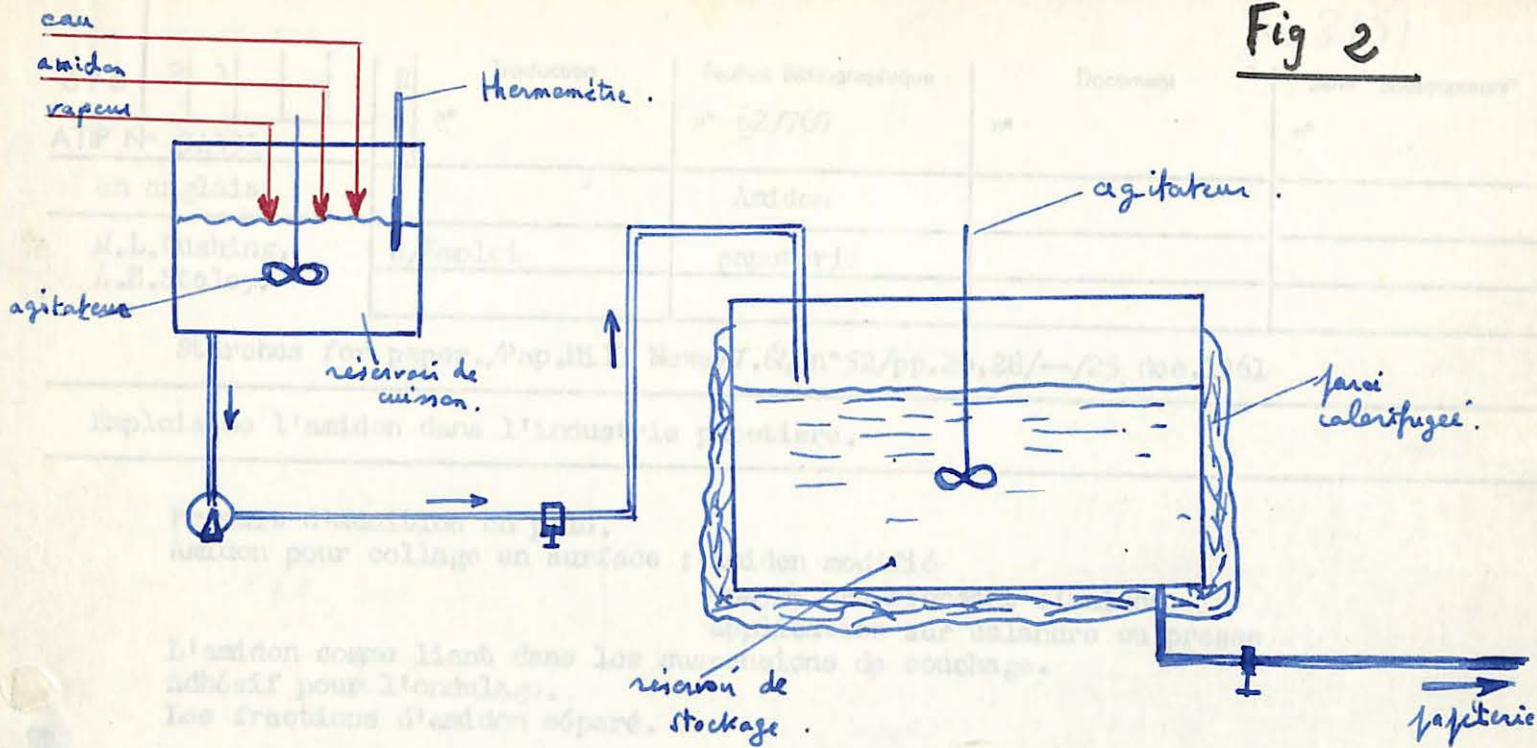
de basses concentrations et pour cette raison, l'amidon non modifié est appelé "thick boiling". Il est à peu près impossible de préparer un empois utilisable, à partir de plus de 7 % d'amidon natif. Cependant, un tel empois est susceptible d'être modifié mécaniquement: la viscosité peut être décrie par un pompage prolongé ou une agitation sévère.

Lorsque la température croît, la viscosité augmente; il en est de même au cours du refroidissement. Cet épaissement est dû à la rétrogradation ou "set-back". Selon la concentration, l'empois peut devenir un gel concret.

Chez les empois très dilués, il n'y a pas de rétrogradation mais seulement un précipité. La rétrogradation est généralement irréversible: un gel concret ne peut pas être rendu utilisable par un chauffage. Si l'empois froid reste longtemps, la rétrogradation continue et un effet de synérèse peut apparaître.

Emploi de l'amidon comme additif de "wet-end" :

Cette première utilisation de l'amidon a pour but de lier les fibres afin de donner une feuille plus solide. Ces possibilités sont utilisées dans plusieurs voies:



Installation de cuisson de l'amidon.

L'application des amidons modifiés pour améliorer la rétention d'eau et/ou la solidité était, jusqu'à ce jour, le domaine d'un amidon cationique particulier. Plus récemment, des amidons cationiques compétitifs sont apparus dans la littérature et dans le commerce. ~~Par conséquent~~. Comme additifs, au moins 2 amidons modifiés anioniques commerciaux ont été offerts comme agents de rétention de l'eau. Ce développement tardif est plutôt surprenant, car il avait été observé depuis longtemps que les produits anioniques étaient des pigments dispersants.

Cependant, la progression de ces amidons jusqu'au stade commercial est due évidemment au fait qu'ils sont très efficaces dans ce domaine d'application.

La littérature des additifs chimiques pour "wet-end" en papeterie reconnaît le manque de connaissances concernant le rapport entre la valeur de l'adhésif et son poids moléculaire.

Starches for paper

by Dr. Merchant L. Cushing
A.E. Staley Mfg. Co.

I Wet-end additives.

The area of wet-end addition, or beater adhesives, pour les produits de l'amidon ont été relativement non-glamoroux pendant quelque temps. Les produits traditionnels n'étaient pas modifiés, les amidons natifs, visqueux à chauds. Internal bonding et strength improvement furent les raisons principales pour l'utilisation.

L'application des produits de l'A. modifié pour improvement of filler retention et / or strength était, jusqu'à aujourd'hui, le domaine d'un A. particulier cationic. Plus récemment des A cationic compétitifs ont affaibli dans la méthode littéraire et dans l'utilisation commerciale. Dans l'addition, au moins l'A modifiés anioniques et commerciaux ont été offerts comme filler retention aids. Ce développement tardif est plutôt surprenant depuis qu'il avait été observé que les produits anioniques sont des pigments dispersants. C'est, l'aplanissement de ce A ^{pour} l'étage commercial est dans sa propre évidence qu'ils sont efficaces dans cette application area.

La littérature des additifs ~~commerciaux~~ chimiques, forte wet-end use en papeterie recognizes le manque de connaissances correlating molecular concernant le poids moléculaire avec performance. C'est, il semble bien établi que le haut pds molé., pituitousness, et la haute viscosité contribuent à un produit de l'A est de forte efficacité comme un wet-end additive. Les nombreux produits commerciaux de l'A, qui ont été légèrement cross-linked dans la forme granulaire, sont plus readily returned in the finished sheet et donne une plus forte strength increase per pound of dosage. Ceci est ~~une~~ vérité particulièrement vrai quand ces A. extra-bouillis visqueux sont pasteed à travers une continueuse machine.

procédé d'oxydation spécifique totalement nouvelle dans la modification de l'A est une oxydation spécifique qui résulte dans l'ouverture du ^{cycle} glucose entre les atomes C₂ et C₃ de carbone, et l'introduction d'une groupe aldéhyde dans chaque position. Le polyaldéhyde résultant, aussi appelé "dialdéhyde A", retient la length moléculaire de la chaîne d'A parentale. Ce n'est pas, strictement parlant, un aldéhyde, mais un dérivé hydroxylé dioxane, qui sous des conditions propres est converti et réagi comme un dialdéhyde. Une travail récent a montré que "l'A dialdéhyde" peut servir comme un agent wet-strengthening temporaire et comme un agent insulabilisant pour les couchages de caséine.

II Surface sizing starches.

1st Supplier-Modified Starches.

Alors que, théoriquement, quelque produit d'A peut être préparé dans une forme pâteuse pour l'application de surface, quelque réduction en viscosité pâteuse est nécessaire pour handling or sizing machines. Antérieurement des solides sufficients doivent être déposés sur la surface sheet pour l'strength improvement, et la création de hold-out properties.

CONTRIBUTION à L'ETUDE des REACTIONS
ENZYMATIQUES dans les MILIEUX BIOLOGIQUES peu HYDRATES :
LA DEGRADATION de L'AMIDON par les AMYLASES en FONCTION
de L'ACTIVITE de L'EAU et de la TEMPERATURE *

Par R. DRAPRON,
Ingénieur à l'I.N.R.A.

* Résumé d'un travail ayant fait l'objet d'une Thèse
d'Ingénieur C.N.A.M.

En technologie, au cours du stockage et de la transformation des produits agricoles et alimentaires, on assiste à des modifications du milieu, qui peuvent être dues à différentes causes : l'action des microorganismes, les réactions chimiques et également, pour une part importante, les actions enzymatiques.

Ces modifications peuvent avoir un rôle néfaste, ou au contraire souhaitable pour l'amélioration des produits.

Or, jusqu'à présent, la majeure partie des travaux concernant l'action des enzymes a été effectuée *in vitro*, en présence d'un excès d'eau ; on peut se demander, dans ces conditions, dans quelle mesure les conclusions de ces travaux sont extrapolables aux actions qui se déroulent dans les milieux naturels relativement peu hydratés, surtout lorsqu'il s'agit d'enzymes tels que les hydrolases, faisant intervenir l'eau directement dans les réactions qu'elles provoquent.

Les quelques travaux entrepris antérieurement dans le but de relier la teneur en eau et l'évolution des processus enzymatiques dans les milieux naturels peuvent donner lieu aux remarques suivantes :

- ou bien on a considéré l'activité de systèmes enzymatiques complexes à laquelle, d'ailleurs, ont pu se superposer l'activité de microorganismes et des modifications chimiques, sans que l'on puisse faire la part de chacun de ces phénomènes.
- ou bien c'est la teneur en eau globale plus que le degré de liberté de cette eau qui a été prise en considération.

Dans ce domaine nouveau de recherches, les études effectuées récemment par divers auteurs en utilisant des mélanges synthétiques modèles, laissent la place à certaines critiques, sur :

- le manque de spécificité dans la mesure de l'activité enzymatique.
- l'absence de précision sur l'état du substrat dans le mélange initial, état qui peut intervenir sur l'évolution des phénomènes ultérieurs ;
- le manque d'information sur l'inactivation éventuelle des enzymes au cours de la préparation et du stockage des mélanges ;

.../...

CONVERSION DE L'AMIDON PAR DES ENZYMES POUR LE COUCHAGE
DU PAPIER



D.A. HUGHES, W.L. CRAIG / Enzyme Conversion of Starch for paper
Coating / TAPPI / v.33, n° 5 / pp 253 - 256 / 5fig. mai 1950

Les amidons sont utilisés en papèterie pour le collage,
le laminage, comme adhésifs.

Pour celà, les solutions doivent être suffisamment
fluides pour pouvoir s'écouler, être étalées, aux concentrations et
températures désirées.

Les amidons gélatinisés natifs sont de bons adhésifs,
mais ils sont trop visqueux aux concentrations requises; de là une
nécessité de traiter l'amidon pour abaisser sa viscosité, sans trop
abaissier son pouvoir adhésif.

I- PROPRIETES DES AMYLASES α ET β

- β : peu de dextrans et beaucoup de sucres
- : attaque spécifiquement les chaînes et réduit

676	2	1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
ATIP N° 1845 E																			A								
en anglais.			Amidon												Matière employée				enzymes								
			Traitement																								
D.A. Hughes, W.L. Craig / Enzyme Conversion of Starch for Paper Coating / TAPPI / v. 33, n° 5 / pp. 253-256 / 5 fig. / mai. 1950.																											
Conversion de l'amidon par des enzymes pour le couchage du papier.																											
Procédé permettant de diminuer les viscosités des dispersions d'amidon sans diminuer de façon excessive leur force de liaison.																											
Les enzymes, ex : l'amylase : types, propriétés, décomposition enzymatique de l'amidon.																											
Influence des cations (certains métaux ont des propriétés stabilisantes, d'autres sont toxiques), du pH et de la température sur l'activité de l'enzyme.																											
Deux procédés de conversion pour les enzymes 1) "inactivation par la chaleur".																											
2) "inactivation chimique".																											
Propriétés des substances de couchage à base d'amidon converti par les enzymes (possibilité d'emploi sur machine). Procédé de préparation de la couche.																											
P.Du.																											
C	P	T	OM												CM				TM								

MODIFICATION ENZYMATIQUE
DE LA FARINE DE BLE

R.W. JACKSON , chief
Fermentation Laboratory, Northern Utilization Research
and Development Division, WDA; Peoria, Illinois

Le traitement de l'amidon par les enzymes et autres agents, pour la préparation des sauces de collage du papier et des adhésifs de couchage a longtemps été mis en pratique. L'amidon natif, seul, n'est pas utilisable pour un grand nombre d'applications, à cause de la viscosité de ses solutions pour des concentrations normales. Cependant, cet inconvénient peut être vaincu et l'expérience a montré que pratiquement, n'importe quel amidon natif peut être modifié pour répondre aux conditions requises par une grande variété d'applications dans les adhésifs.

Dans le collage de surface du papier ("size press"), une solution d'amidon modifié est simplement appliquée, alors que dans le couchage du papier, l'amidon modifié est employé pour faire adhérer un mélange de kaolin et de pigment à la surface du papier. Plus d'un milliard de livres d'amidon natif sont consommés annuellement dans l'industrie du papier et dans ceci, près de la moitié sont employés comme agents collants de surface, et adhésifs de couchage. Ces deux applications demandent des amidons qui ont été modifiés afin de réduire la viscosité de l'empois.

La modification des amidons est pratiquée par plusieurs techniques différentes. Les plus importantes pour le collage du papier sont l'oxydation, le traitement par enzyme et la cuisson.

Le traitement de l'amidon par les enzymes dans la préparation des adhésifs a beaucoup d'avantages. En dehors du faible coût de l'agent traitant, la méthode enzymatique a une flexibilité extraordinaire. La concentration de la colle ou de l'adhésif peut être changée, de même que la teneur en enzyme, le ph, le temps; le programme de température, ajustés aux besoins d'utilisation.

La viscosité finale dépend, toutes choses égales par ailleurs, de la quantité d'enzyme employée. Pendant la cuisson, lorsque la viscosité désirée est atteinte, l'enzyme est inactivée par chauffage ou addition d'un produit chimique.

Généralement, aucune farine de blé convertie par enzyme, n'est utilisée dans les papèteries, pour le collage de surface ou comme adhésif de couchage, mais plusieurs compagnies papetières ont récemment exprimé leur intérêt au procédé. Elles aimeraient avoir des informations utiles sur la conversion enzymatique des farines de céréales pour la préparations de colles et d'adhésifs de couchage.

La conversion de la farine de blé en produits de viscosité désirée est, naturellement, plus compliquée que la conversion de l'amidon du fait que les protéines de la farine de blé doivent être aussi modifiées. L'amidon et les protéines à la fois, doivent être transformées en produits dispersables avec une distribution de poids moléculaire suffisamment élevée et de préférence uniforme.

Les enzymes protéolytiques doivent être comparées aux enzymes qui attaquent l'amidon. Par conséquent, le problème de modification de couchage a été abordé avec les deux sortes d'enzymes en question. Nous sommes, naturellement, plus intéressés envers une "capitalizing" (?) sur les protéines de la farine en tirant un avantages d'elles, si possible, pour notre utilisation.

Plusieurs enzymes protéolytiques ont été examinées pour leur aptitude à dégrader un gluten de blé commercial vital. Les enzymes essayées étaient des produits de divers animaux, de plantes et des produits microbiologiques.

Dans le tableau I, se trouve une liste de 8 enzymes protéolytiques essayées et les protéines solubilisées comme résultats de leur action.

Tableau I : Effet des enzymes protéolytiques sur le gluten de blé

Enzyme	% de protéines solubilisées	% dialysable	% non-dialysable
Subtilisin	89,2	79,7	9,5
Pepsin	76,8	22,9	53,9
Trypsin	27,9	16,1	11,7
Papain	67,0	64,9	2,1
P-II	80,8	66,0	14,8
P-4I	84,2	73,8	10,4
P-33	68,4	56,3	12,1
Pan protéase	91,9	84,8	7,1

Bien que la présence d'enzyme amylolytique et protéolytique dans la farine ait été connue depuis longtemps, ce n'est que récemment que nous venons d'apprécier leur pouvoir dans la modification de la farine à des fins industrielles. En même temps, nous avons découvert une "parenté" intéressante. Nous avons travaillé avec une série de fraction de farines turboséparées, fournies par notre Labo Engeneering de Developpement.

Celles-ci contenaient des protéines de 2,5 à 23%.

Ces échantillons ont été traités par la pepsine et par l' α -amylase cristallisée.

Le but était de modifier à la fois les protéines et les sucres. A chaque fraction de farine, fut ajoutée la même quantité d'amylase bactérienne.

Avec l'accroissement de la teneur en protéines 9 , 13 , 23%, il y eut une décroissance progressive du temps de réaction nécessaire pour atteindre la viscosité désirée.

Nous avons expliqué ceci en prétendant que les fractions en forte teneur en protéines, contenaient plus d'enzymes natifs qui s'ajoutaient à l'enzyme additionné et ceci permettait à la réaction de se dérouler plus vite.

Dans une autre expérience, avec les mêmes échantillons de farine, la pepsine, était employée comme ci-dessus pour solubiliser le gluten, mais l' α -amylase cristallisée était employée à des teneurs différentes afin que la viscosité finale de chaque échantillon soit voisine de 1000 - 5000 cps. Les produits traités par l'enzyme ont été ensuite testés comme des matériaux de collage de surface.

Les farines représentées figure I, avaient 0% de protéines (amidon), 7% , 13% , 23% , de protéines.

Les tests standard TAPPI ont été appliqués au papier traité par ces produits pour tester leur qualité d'agent collant.

- "Facteur de déchirement": Une bande de papier découpée est tirée
(Tear factor) de part et d'autre.
- "Longueur de rupture" : Mesure de la tension (chiffrée par une longueur
(Breaking length) en mètres de papier découpé qui supporte son propre poids)?
- ("Porosity") Porosité : Mesure de la perméabilité à l'air, qui correspond au toucher, à l'impression ("permeability"), etc...

- ("Burst") Eclatement : Test d'éclatement de "mullen" ("Mullen burst test").

La figure montre que lorsque la teneur en protéines est augmentée, les valeurs des tests de collage sont généralement abaissées. Il est possible, par contre, comme cela n'a jamais été fait encore, d'appliquer des traitements qui amélioreraient les performances des échantillons de farine, comme matériaux de collage de surface.

Nos observations, ainsi que d'autres faites par le Laboratoire d'Engineering, nous permettent d'évaluer de façon plus spécifique, l'effet des enzymes natifs ou ajoutées à notre farine contenant 7% de protéines.

Des suspensions de farine à 20% ont été employées.

Le temps de réaction, la température et le pH ont été étudiés. Le temps de réaction optimum est 2 - 4 heures quand la température est 60 - 65°C et le pH est conservé à 5,0 - 6,0. Les farines modifiées de cette façon sont de bons adhésifs de surface.

Dans le tableau 3, on inscrit 3 témoins : papier non collé, papier collé avec un amidon oxydé à l'hypochlorite, du commerce (superfilm 40) et amidon de blé traité par l'amylase.

Tableau 3 : "Tub size values": farines de blé modifiées

Colle Traitement	Viscosité (cps)	Burst g/cm ² g/m ²	Breaking length dry (m)	Tear factor g/g/m ²	Porosity /100cc
Rien (KC "base paper)	----	16,0	4 350	89	40
superfilm 40 rien---	4700	22,9	4 990	69	47
amidon de blé amylase -----	5000	21,1	4 710	70	55
farine de blé pepsine-amylase-	1780	18,9	4 320	73	54
farine de blé subtilisine-amyl-	1400	17,7	4 000	95	38
de blé amylase-----	4520	20,4	4 910	83	44
de blé enzyme natif -----	3000	20,7	5 150	80	75

De la farine de blé à 7% de protéines a été employée.

Certains de ces traitements cités de la farine de blé, donnent des résultats plutôt médiocres. Mais la farine modifiée jusqu'à une viscosité exploitable avec son amylase naturelle ou plus rapidement par addition d'amylase bactérienne, donne des valeurs de résistance ("breaking length") approximativement égales à celles obtenues avec des matériaux de collage, de choix, du commerce?

Cependant, des essais d'utilisation en continu, sur équipement industriel, seront nécessaires pour démontrer que le produit est satisfaisant à tout point de vue, pour le commerce.

Les sucres réducteurs produits au cours de la modification de la farine par ses propres amylases, sont en quantité désirable.

Il apparaît que la production excessive de sucres réducteurs est évitée par l'emploi d'une amylase bactérienne, à une température élevée, ce qui inactive la β -amylase dans la farine.

Par conséquent, nous avons fait des recherches sur l'inhibition de l'activité β -amylasique, par des quantités croissantes d'acide ascorbique.

Dans le tableau 4, nous voyons en particulier ce qui advient aux sucres réducteurs, aux glucides dispersés, aux sucres non-dialysables et au papier couché, avec ces produits.

Tableau 4: Modification enzymatique de la farine.

Inhibition de la β -amylase par l'acide ascorbique

	cc en acide ascorbique en g/60g de farine			
	5,0	2,5	0,25	0
% de dispersion totale	73,5	66,2	75,3	78,4
% de sucres réducteurs	4,9	8,0	20,6	21,7
% de glucides dispersés	67,8	70,3	80,6	93,7
% de sucres non dialysables	87,9	87,3	46,8	40,9
% de protéines dispersées	30,0	31,7	36,8	40,8
"Burst"	22,2	20,8	20,6	20,4
"Breaking length"	5260	5110	4720	4550
"Tear factor"	72	70	71	81
"Porosity"	53	65	47	60

Comme le montre le tableau, l'incorporation d'acide ascorbique abaisse manifestement la quantité de sucres réducteurs produits et en même temps, augmente la résistance de 10 - 15% (mesurée par "burst" ou par "breaking"length"). Cette amélioration est probablement due à l'augmentation des glucides dispersés non dialysables.

En vue de la réussite que nous avons obtenue en modifiant la viscosité des farines non blanchies, avec ses propres enzymes, nous avons entrepris des expériences similaires avec de la farine blanchie ("bleached").

Un échantillon de farine blanchie, obtenu à partir de blé "dur"- "rouge" d'hiver a été incubé 4 heures à 62°C, ensuite "gelled" 45minutes à 95°C.

Le produit avait une médiocre dispersabilité et une viscosité trop élevée pour le couchage du papier.

Le blanchissement contrarie évidemment l'action des enzymes natifs, de sorte que la farine blanchie ne peut pas être auto convertie en vue d'obtenir un produit adhésif.

Il faudrait cependant, comparer cette expérience avec une autre semblable sur des farines non blanchies, de la même origine, mais nous admettons, pour le moment, qu'une telle farine non blanchie pourrait, comme les autres qui ont été testées, donner un bon adhésif de papèterie.

EN RESUME : Je pourrais peut être répéter que l'adaptation de la farine de blé à des utilisations d'apprêts de papèterie ou d'adhésifs de couchage met en jeu les deux constituants principaux: amidon et gluten. Vous avez remarqué que j'avais reporté plus de résultats, sur la modification de l'amidon que sur celle des protéines présentes. C'est un reflet naturellement, de la plus grande difficulté d'obtenir une contribution favorable dans les propriétés désirées à partir des protéines.

Nous pouvons montrer qu'un enzyme protéolytique tel que la pepsine, pourrait être employé pour solubiliser le gluten tout en gardant à la plus grande partie de protéines une taille suffisante pour qu'elles ne dialysent pas. Mais la modification semble n'avoir qu'un petit effet sur les propriétés collantes ou adhésives.

On aurait besoin d'essayer d'aborder des voies chimiques et enzymatiques.

Nous avons trouvé qu'un traitement de la farine de blé par alcali suivi par un traitement à l' α -amylase, donnait un produit qui était bon collant et aussi, pour la première fois, un bon adhésif de couchage. De tels résultats sont encourageants.

Notre principal progrès effectué jusqu'ici dans cette recherche, a été de montrer à l'échelle d'application de laboratoire, qu'une farine à 7% de protéines peut être convertie par les enzymes, en un "paper-sizing" comparable aux agents de "surface-sizing" commerciaux.

Effet des protéines de la farine de blé sur le pouvoir collant.

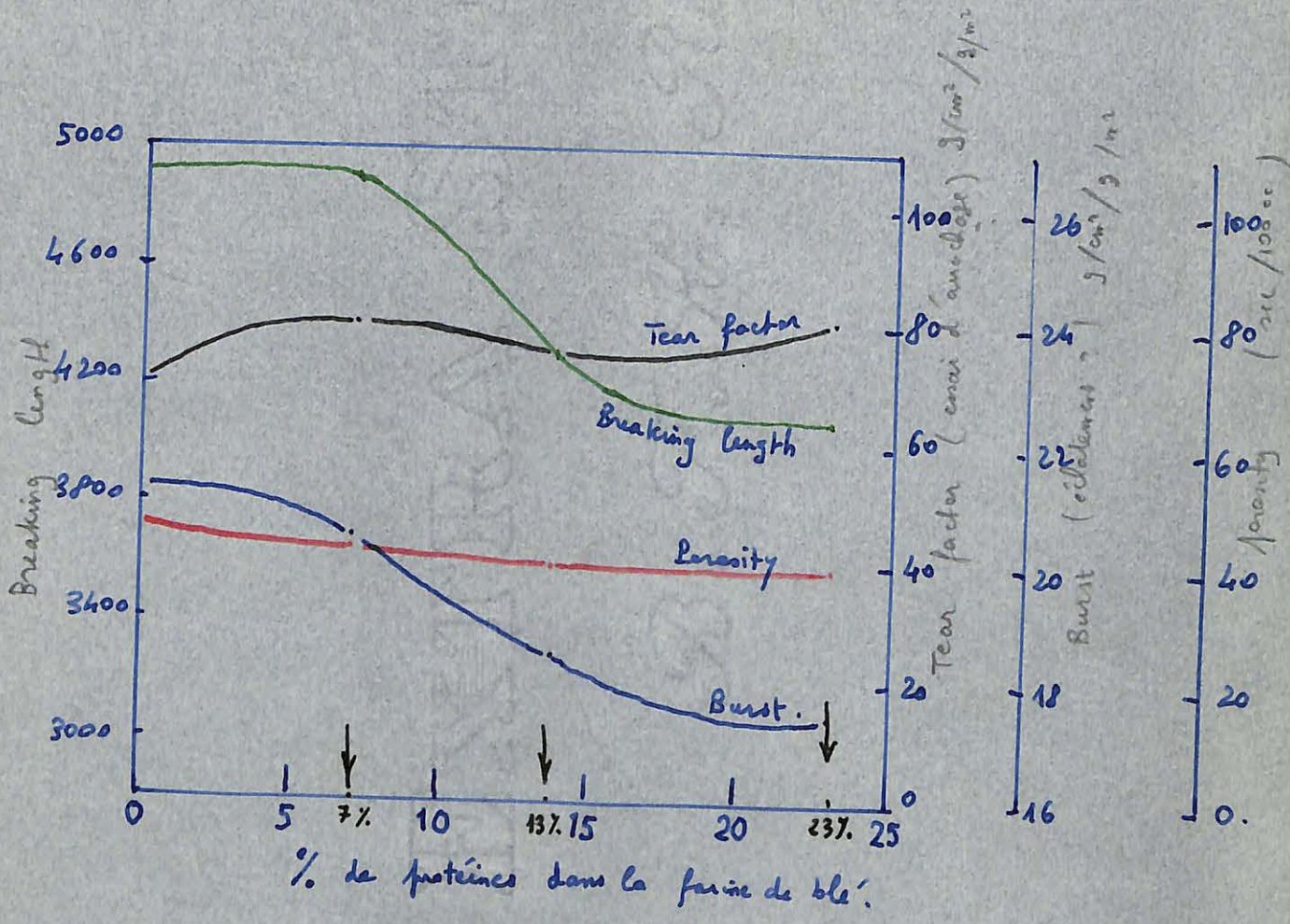


Fig 1

Modification enzymatique de la farine de blé.

R.W JACKSON, chief
Fermentation Laboratory, Northern Utilization Research
and Development Division, UDA, Peoria, Illinois.

Le traitement des amidons par les enzymes et autres agents, pour la préparation des saucis de ~~colles~~ de papier et des adhésifs de couchage a longtemps été mis en pratique. L'amidon natif, seul, n'est pas utilisable pour un grand nombre d'applications, à cause de la viscosité de ses solutions pour des conditions normales. Cependant, cet inconvénient peut être vaincu et l'expérience a montré que pratiquement, n'importe quel amidon natif peut être modifié pour répondre aux conditions requises par une grande variété d'applications dans les adhésifs.

Dans le collage de surface du papier, une solution d'amidon modifié est simplement appliquée, alors que dans le couchage du papier, l'amidon modifié est employé pour faire obtenir un mélange de taslin et de pigment à la surface du papier. Plus d'un milliard de livres d'amidon sont consommées annuellement dans l'industrie US du papier. Et dans ceci, près de la moitié sont employées comme agent collant de surface, et adhésif de couchage. Ces 2 applications ~~exigent~~ demandent des amidons qui ont été modifiés afin de réduire la viscosité de l'impureté.

La modification des amidons est pratiquée par plusieurs techniques différentes. Les plus importantes pour le collage de papier sont l'oxydation, le traitement par enzyme et la cuisson (le chauffage?)

Le traitement de l'amidon par les enzymes de la préparation des adhésifs a beaucoup d'avantages. En dehors de fait, c'est de l'agent traitant, la méthode enzymatique a une flexibilité extraordinaire. La concentration de la colle ou de l'adhésif peut être changée, de même que la teneur en enzyme, le pH ~~est~~, le temps de le programme de θ qu'est aux besoins d'utilisation.

La viscosité finale dépend, toutes choses égales, par ailleurs, de la quantité d'enzyme employée. ~~Plus~~ pendant la ~~phase~~ cuisson, la viscosité désirée est obtenue, l'enzyme est inactivée par chauffage ou addition d'un produit chimique.

Généralement, aucune ~~est~~ farine de blé convertie par enzyme n'est utilisée pour le collage de surface ou comme adhésif de couchage, dans les papeteries, mais plusieurs Cies. papeteries ont récemment exprimé leur intérêt au produit. Ils aimeraient avoir des informations utiles sur la conversion enzymatique des farines de céréales pour la préparation de colle et d'adhésif de couchage.

La conversion de la farine de blé en produits de viscosité désirée est, naturellement, plus compliquée que la conversion de l'amidon, du fait que les protéines de la farine de blé doivent être aussi modifiées. L'amidon et les protéines à la fois, doivent être transformés en produits dispersibles avec une distribution de poids moléculaire suffisamment haute et de préférence uniforme.

Moderne Methoden zur Raffinierung von Stärkehydrolysaten

Zusammenfassung

Die in der Industrie hergestellten Stärkehydrolysate enthalten, sowohl in Suspension als auch in Lösung, kleine Mengen von unerwünschten Komponenten. Die Beschaffenheit und Quantität dieser Unreinheiten hängen von der Art des verwendeten Rohmaterials ab, und infolgedessen müssen die Raffinierungsmethoden den individuellen Forderungen der einzelnen Anlagen angepaßt werden.

Unlösliche Verunreinigungen können durch Filtrierung und Zentrifugalseparation entfernt werden. Die Prinzipien dieser beiden Prozesse sind Gegenstände einer kritischen Diskussion in Verbindung mit Pilot-Versuchen mit verschiedenen Rohmaterialien.

Lösliche Unreinheiten können mittels Aktivkohle und Ionenaustauschern entfernt werden. Hydrolysate aus Mais-, Weizen-, Reis-, Kartoffel- und Tapioka-Stärke sind in einem kontinuierlich arbeitenden Pilot-Konverter hergestellt und danach mittels Aktivkohle und Ionenaustauscher raffiniert worden.

Der Einfluß von ~~unlöslich~~ unlöslichen Proteinen, 5-Hydroxymethyl-furfural, Kationen und Anionen auf die Qualität des fertigen Produktes wird auf Grund der Versuchsergebnisse diskutiert.

Méthodes modernes de purification des hydrolysats d'amidon.Procédé
KROYER

Par J. KARKALAS, Aarhus-Viby (Danemark).

Introduction.

Une forte proportion des produits d'hydrolyse de l'amidon est disponible sous forme liquide. Ces produits, très connus, comme les sirops sont obtenus par dégradation acide ou enzymatique de l'amidon.

Les marchés sophistiqués actuels imposent des qualités élevées et "standard" à ces produits. Bien que "qualité" soit un terme difficile à définir dans le domaine de la technologie du glucose, c'est souvent un synonyme de "produit pur". Des produits hautement purifiés donnent de meilleures performances et sont facilement acceptés par les consommateurs.

Des techniques modernes qui conduisent à des produits de performance satisfaisante ont été recherchées dans le laboratoire et le matériel pilote et quelques données pertinentes seront discutées et présentées. Les recherches ont été mises au point sur des sirops, principalement employés dans l'industrie de la confiserie, et sur les produits par l'hydrolyse acide de l'amidon.

Séparation des composants insolubles.

Les composants insolubles des hydrolysats d'amidon sortant du convertisseur sont principalement des protéines et des matières grasses sous forme finement dispersée. Au pH de l'hydrolyse (habituellement 1,7) les particules sont maintenues en suspension colloïdale à cause de leur charge électrique. Leur séparation spontanée n'a pas lieu. Mais si le pH est augmenté jusqu'à 4,5, le point isoélectrique des protéines est atteint et les particules flocculent facilement. A l'état de flocculation, elles peuvent être séparées par filtration ou par séparation centrifuge.

Parmi les types variés de filtres employés dans le matériel de glucose de l'amidon le filtre presse et des versions diverses du leaf filter sont les plus communs. Cependant, avec l'introduction du procédé continu de l'hydrolyse, la nécessité d'une filtration continue apparaît aussitôt. Une solution était le filtre à tambour rotatif, avec ~~précouche~~ ^{précouche}. Plus récemment, on a employé, dans le même but des centrifugeuses continues.

Filtration.

Dans la filtration, les particules solides sont éliminées au moyen d'une liaison poreuse qui permet au fluide seul de passer. Les particules se déposent sous forme d'une couche dont l'épaisseur augmente au fur et à mesure que le liquide est filtré. Lorsque l'épaisseur du gâteau dépasse un certain point, le taux de filtration décroît. Si un taux constant est demandé, il faut augmenter la pression appliquée au fluide.

Séparateurs Centrifuges

Principe de l'opération

Loi de Stokes

libre installation sous la pesanteur

$$u_0 = \frac{d^2 g}{18 \mu} (\rho_s - \rho_l)$$

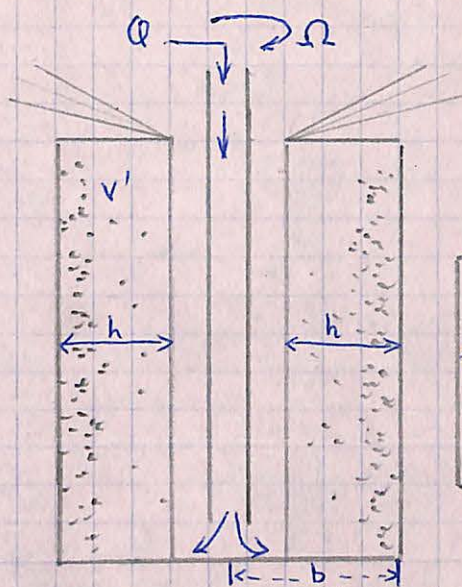
- u_0 = Settling Velocity of Particle
- d = Diameter of Particle
- g = Accélération due à la gravité
- μ = Viscosité du liquide
- ρ_s = Densité du solide
- ρ_l = Densité du liquide

Settling Velocity croît si l'on augmente :
le diamètre of Particle (d)
Densité of Particle (ρ_s)
ou

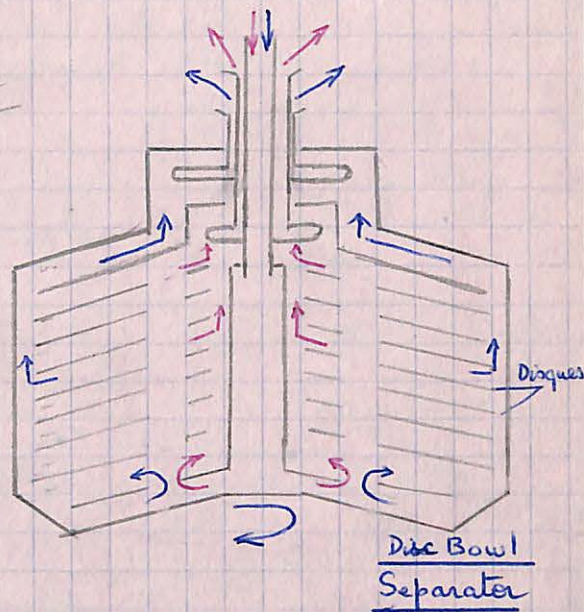
l'on diminue :
Viscosité du liquide (μ)

Flow must be laminar and Reynolds Number :

$$Re = \frac{\rho_l u_0}{\mu} < 0,2$$



Closed Bowl Separator



$$\text{Settling Velocity} = \frac{dh}{dt} = \frac{d^2}{18 \mu} (\rho_s - \rho_l) b \Omega^2$$

- Ω = Angular Velocity
- b = Radius of Bowl
- h = Thickness of layer

$$Q = \left[\frac{d^2 g}{18 \mu} (\rho_s - \rho_l) \right] \left[\frac{b \Omega^2 V'}{h g} \right]$$

Q = litres / h = Throughput

V' = Volume holdup of Bowl, therefore : $Q = u_0 \Sigma$

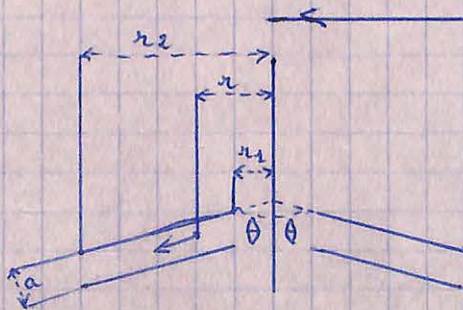
Σ = Depends on the Properties of the machine
for a given Separation

u_0 = Depends on the Properties of Slurry

$u_0 = Ct$ for machines of \neq Throughput =

$$\frac{Q_1}{\Sigma_1} = \frac{Q_2}{\Sigma_2} = \frac{Q_i}{\Sigma_i} = u_0$$

Fig 4



$$\Sigma_D = \frac{2 \pi}{3 g} \frac{n \Omega^2}{\tan \theta} (r_2^3 - r_1^3)$$

Nombre total de disques = n

CHIMIE ET INDUSTRIE DE L'AMIDON

Ralph W. KERR / Chemistry ... starch / Academic Press Inc.,
Publishers, New-York / 2° ed. / pp. I-719 / 1949

§ sur la DEXTRINISATION :

Les dextrines sont les produits de dégradation de l'amidon. Au cours de la "démolition" ou du clivage de la molécule d'amidon, soit par un traitement enzymatique, soit par un acide, il y a un changement progressif de certaines propriétés. Le pouvoir réducteur et la solubilité croissent tandis que la viscosité de l'empois décroît. L'amidon, généralement coloré en bleu par l'iode, perd graduellement cette propriété.

Le nom de dextrines est donné à la classe de composés correspondant à la région dans laquelle ces propriétés ne peuvent plus être considérées comme typiques de l'amidon, mais sans avoir cependant atteint le stade de sucres.

I) Les dextrines pour les adhésifs :

Les dextrines sont très utilisées dans la préparation des adhésifs. La préparation à partir d'amidon brut est similaire à la précédente pour l'amidon "thin-boiling", sauf que la dégradation va plus loin. Les enzymes de sources céréalière, bactérienne ou fongique, sont utilisées, quoi que les fongiques ne soient pas adaptables à la dextrinisation de l'amidon de maïs natif ou d'autres amidons ayant une température de gélatinisation relativement élevée.

Les amidons de maïs, pomme de terre, tapioca sont tous utilisés, mais on choisit l'un ou l'autre, selon l'utilisation envisagée pour l'empois résultant.

Pour l'amidon de maïs, une température de conversion de 65-72° C est en général utilisée. Cette température est tout à fait favorable pour la dextrinisation enzymatique et empêche la formation extensive de sucres par l'enzyme saccharifiant.

Au lieu de maintien à cette température, le chauffage peut être prolongé au delà de la gélatinisation. La quantité d'enzyme peut

AP 17
die Stärke
10-1966

Un court aperçu de la production de glucose, dextrose et de sucres totaux.

3181

par Mr Karl. Kroyer - Aarhus-Viby, Danemark.

Pendant 150 ans, les acides minéraux ont été presque les seuls catalyseurs utilisés dans la fabrication des amidons hydrolysés. Quand l'amidon est employé comme matière première il doit évidemment être le plus pur possible. Une grande pureté est nécessaire car outre la dégradation des molécules d'amidon, l'acide catalyse aussi la dispersion des ~~particules~~ impuretés protéiques. De plus, il a été prouvé que la purification du matériau brut, c'est-à-dire l'amidon est plus économique que la purification des produits de son hydrolyse acide.

De nos jours, les enzymes de liquéfaction et de saccharification de l'amidon sont disponibles à des prix permettant leur utilisation industrielle. Par conséquent, la production d'amidons hydrolysés par l'action des enzymes est constamment en croissance. Pour la production de dextrose et de sucres totaux, les enzymes sont actuellement couramment utilisées et offrent des avantages considérables. A cause de leur grande sélectivité, les enzymes actuellement disponibles dans le commerce, offrent d'excellentes occasions pour la fabrication de sirops de propriétés particulières par exemple sirops riches en maltose, sirops difficiles à cristalliser...

Théoriquement, il n'y a pas de raison que les enzymes soient inapplicables à la conversion directe de l'amidon présent dans les produits bruts sans aucun traitement d'élaboration de celui-ci. En fait, cependant, aucune méthode telle n'a été développée. La raison peut être le manque d'information technologique parmi les fabricants et enzymes, des ~~processus~~ détails du processus de conversion de l'amidon.

Dans la littérature peu d'illustrations sont trouvées, au sujet de l'hydrolyse directe du produit brut, sans isolement et purification préliminaire de l'amidon. En 1956, Diastal (1) décrit une méthode de préparation des hydrolysats d'amidon par les acides, à partir de ~~maïs~~ la farine de maïs, de millet, de manioc. Dans la littérature récente, officielle (?) Brown (2) décrit une méthode semblable. Cependant, les produits obtenus ne satisfaisent pas exactement les grandes qualités qu'exige l'époque actuelle.

Il y a quelque temps, nos laboratoires ont exécuté un ensemble d'expériences sur l'hydrolyse acide de matériaux bruts contenant 7-10% de protéines mais sans résultats acceptables. La purification des produits de l'hydrolyse acide présente de sérieux problèmes.

Depuis que notre laboratoire et notre matériel pilote de recherche sur la liquéfaction continue de l'amidon ont été amenés au niveau de la fabrication, nous nous sommes efforcés de rechercher la possibilité de fabriquer les hydrolysats d'amidon par le moyen de la conversion directe de l'amidon des produits bruts. Jusqu'ici, nous avons concentré nos efforts sur la conversion directe du maïs et à une moindre étendue, du riz.

Dans ce qui va suivre je décrirai brièvement les résultats de notre recherche complète pour l'instant et je résumerai les possibilités qu'il entraine. Les détails du procédé sont contenus dans 5 applications brevetées.

LA CONVERSION ENZYMATIQUE DES AMIDONS

J.E. MARYANSKI (Technical Service Department, CORN PRODUCTS CO.)

Le procédé de modification enzymatique de l'amidon s'est bien établi dans l'industrie U.S.A. du papier. Les pâtes d'amidon converti peuvent être employées dans la plupart des collages de surface du papier et dans les couchages.

Alors que quelques papèteries préfèrent simplifier le procédé de cuisson de l'amidon par l'emploi d'amidons modifiés par les producteurs d'amidon, le traitement de l'amidon par enzyme, par l'utilisateur a deux avantages différents:

- 1) C'est un procédé économique grâce à un coût peu élevé de l'amidon non modifié et qui ajoute seulement le faible coût de l'enzyme. Ceci montre l'avantage économique par rapport aux procédés de cuisson simplifiés, utilisant des amidons modifiés.
- 2) D'autre part, l'opération de conversion enzymatique est souple, dans la mesure où de faibles modifications dans la concentration de l'enzyme ou dans le temps de conversion sont nécessaires pour changer la viscosité du produit fini.

Ceci permet à l'industrie de fabrication du papier d'acheter et d'utiliser des amidons pour des applications variées, même si on a besoin de produits de viscosité différentes.

Il faut rappeler que le procédé de conversion enzymatique est à la fois un art et une science. Un soin extrême doit être pris pour convertir l'amidon en vue d'obtenir un adhésif de haute et constante qualité.

Pour quelques applications, l'amidon converti par les enzymes peut être un produit de remplacement direct des amidons oxydés, éthylés ou modifiés par acide. Dans quelques cas, cependant, il faudra des pâtes converties à des concentrations de 5-10 % de plus, pour obtenir des papiers aux mêmes caractéristiques que ceux fournis par les amidons modifiés. Habituellement, le type et la qualité du produit de base sera le facteur déterminant.

Exemples de procédés de conversion enzymatique en vue de la production de dextrines utilisables dans l'industrie du papier :

Ces procédés comportent une mise en suspension de l'amidon à la concentration désirée, une addition de la quantité convenable d'enzyme et un cycle spécifique de conversion. Le cycle de conversion est habituellement établi en relation avec le matériel spécifique d'équipement et les nécessités relatives au temps disponible pour la conversion.

Voici un exemple de cycle typique:

- chauffage à 76,5° C en 20 mn
- maintien à 76,5° C pendant 30 mn
- montée à 96° C en 12 mn
- maintien à 96° C pendant 30 mn.

Dans n'importe quel cycle, la température doit être portée à la température d'éclosion de l'amidon. En ce point, il y a gélatisation et ainsi, transformation de la suspension (lait) en empois. Selon la concentration en amidon, on note un accroissement de viscosité: le pic de viscosité est un facteur important dans les conversions à haute concentration.

Dans de nombreux cas, le pic est si élevé que les agitateurs doivent être arrêtés jusqu'à ce que l'enzyme ait pu liquéfier quelque peu l'amidon.

Des exemples de conversion de l'amidon au laboratoire ont signalé un pic de viscosité de 35 000 centipoises Brookfield, pour 15 % de concentration en matières sèches et de 170 000 cps Brookfield pour 30 %. Voici d'ailleurs un tableau de quelques pics de viscosité mesurés au BRABENDER, pour des amidons couramment employés dans l'industrie, et pour 20 % de matières sèches

Amidon	Pic de viscosité (Unités BRABENDER)
3272	3400
3372	3150
3377	2870
3387	2510
3345	2560
4372	2930

La baisse de viscosité a lieu surtout pendant les 30 mn de maintien à 76,5° C. On pense que l'action de l'amylase sur les chaînes de la fraction amylose se fait "au hasard" de sorte que les longues chaînes sont attaquées sans distinction et sont transformées en chaînes courtes. Celles-ci, tour à tour, sont découpées, et ceci jusqu'à l'arrêt de l'action enzymatique.

Sur l'amylopectine, ~~l'alpha-amylase~~ l'alpha-amylase a aussi une action au hasard: elle provoque des coupures entre les points de liaison I - 6. Si on poursuit l'alpha amylolyse, on obtient du maltose et d'autres produits à bas P.M. (sucres réducteurs). Ces produits n'ayant que peu ou pas de valeur adhésive, il est à éviter de mener la conversion enzymatique jusqu'à ce point.

Du fait de l'action au hasard de l'alpha-amylase, quelques sucres réducteurs sont toujours formés, même dès les premiers stades de la conversion enzymatique et se retrouvent donc dans le produit fini. Généralement, on admet que la teneur en sucres réducteurs peut ~~être~~ aller jusqu'à 3 % maximum, dans le produit fini.

Ceci dépend surtout de la quantité d'enzyme et de la pureté de l'enzyme (des traces de bêta-amylase pourraient accroître dangereusement l'allure de la saccharification).

Voici le résultat d'une analyse chromatographique d'un empois d'amidon converti, avec les % des différents sucres réducteurs trouvés : (pour une suspension à 25 % de matières sèches).

	% de chaque sucre.	DE relatif à chaque sucre.
Monosaccharides	-	-
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

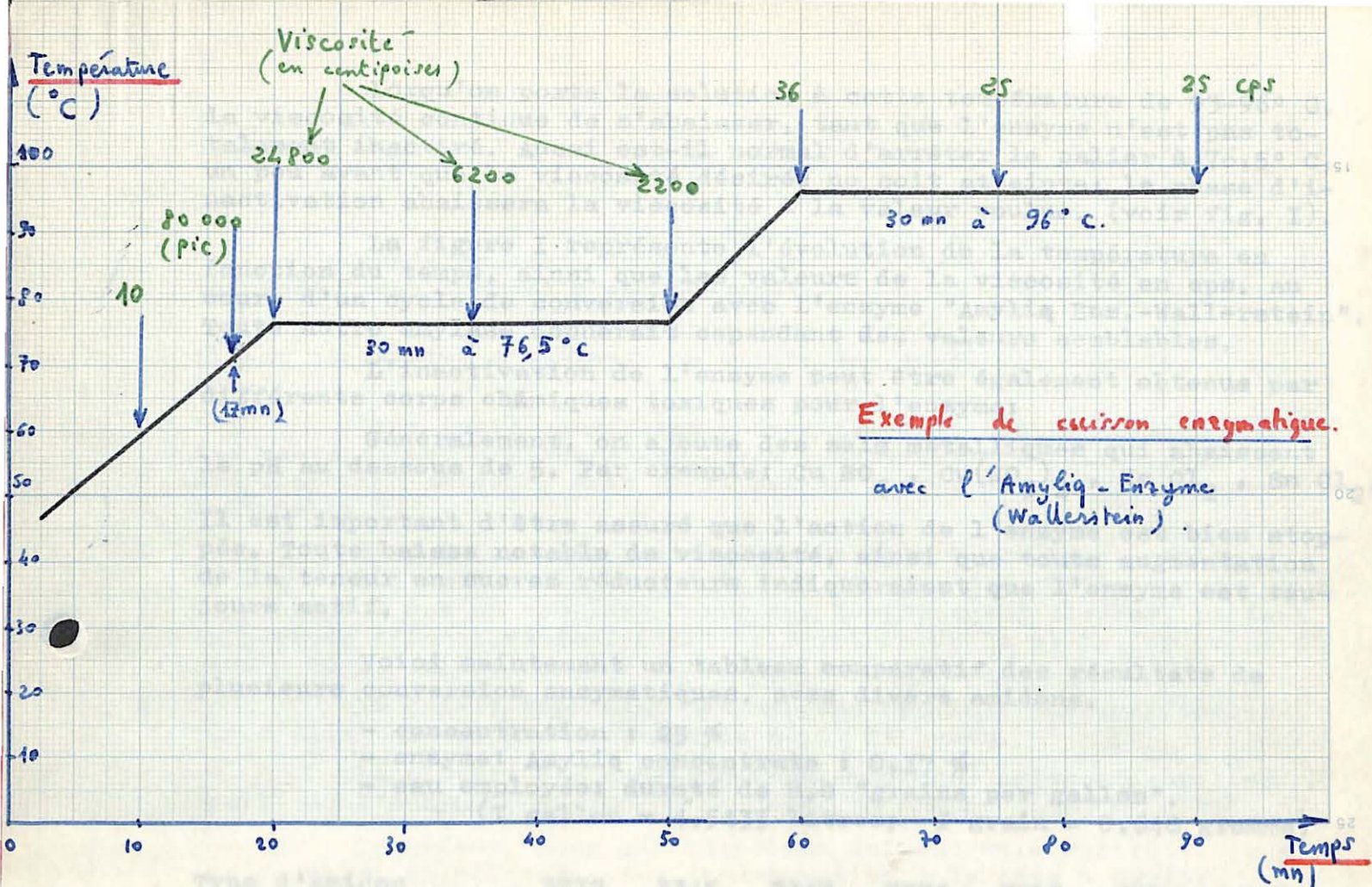
Total (DE équivalent: % de sucres réducteurs/mat. sèche: 0,7)

Viscosité BROOKFIELD à 20 rpm et 93° C, immédiatement après conversion: 50 centipoises.

L'inactivation de l'enzyme (à la fin du cycle) peut être obtenue par chauffage à 200-205° F (93-96° C) et maintien à cette température pendant 15 à 40 mn.

Ce temps est fonction de la concentration de la solution, mais une règle empirique est la suivante:

Pour être assuré de l'inactivation, on chauffe 15 mn à 93-96° C, pour une concentration de 15% ou bien, 15 mn + 1mn pour chaque 1 % dépassant les 15 %.



	20	35	50	60	75	90	45/12
pH de la suspension	6,8	6,7	6,8	6,7	6,9	6,6	6,9
pH de l'empois	7,3	7,0	7,3	7,3	7,6	7,4	7,7
Viscosité BROOKFIELD Cps. à 20 rpm.							
93° C	26	23	25	25	24	23	33
65,5° C après 1 heure	70	66	70	61	43	52	68
25° C après 2 heures	2000	700	780	1150	1080	600	640
25° C (24 heures)	48000	8800	10000	33900	19100	8900	30000

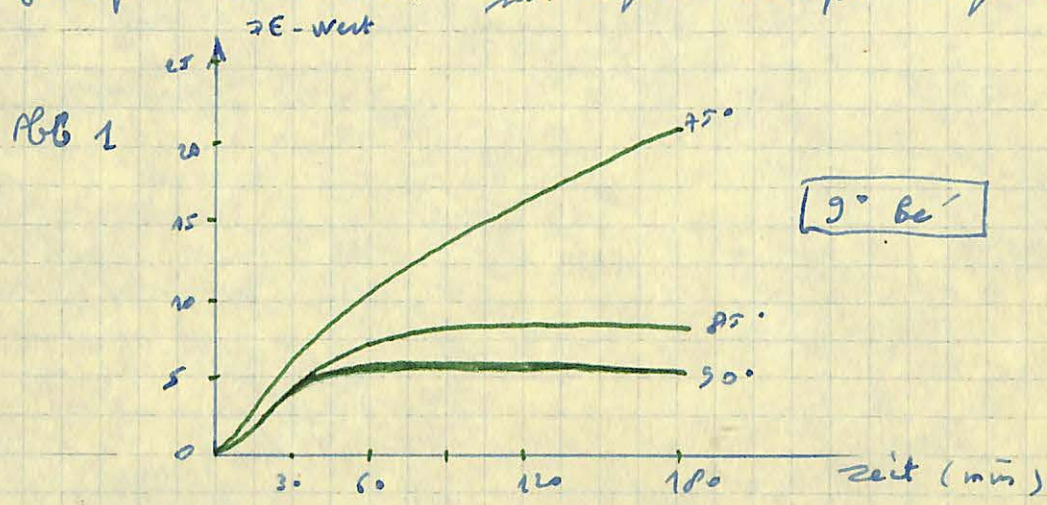
Effet des conditions de la conversion :

- le pH a une grande importance.
- les ions Ca stabilisent l'amylase à la chaleur. Aussi sont-ils employés dans la conversion enzymatique de l'amidon de maïs à 76° C. La quantité de Ca à employer est assez controversée car si on en utilise trop, cela peut rendre l'inactivation de l'enzyme plus difficile à réaliser.

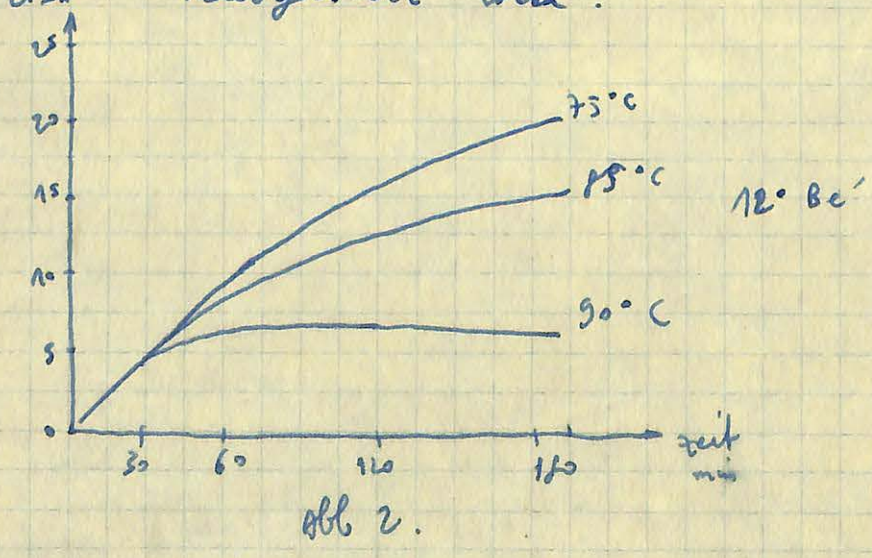
De même, les ions Na et K stabilisent l'alpha-amylase, mais moins que les ions Ca.

(Essai sur la liquéfaction enzymatique de l'amidon)
 Par Von W. NIERLE, Detmold. (Die Stärke 1967 N° 12)

La liquéfaction et saccharification enzymatique de l'amidon p. 389 ont été étudiés. L'action et les propriétés des enzymes amylolytiques sont discutées à l'aide de nombreuses courbes. En dehors de la cc du substrat, l'action de ces enzymes est influencé par le volume du μ et par les variations de θ . Les essais semi techniques ont montré que l'agitation mécanique au cours de la liquéfaction du substrat de force cc en amidon n'est pas économique, cela n'est ni nécessaire. Pour cette raison, l'auteur propose une méthode de liquéfaction enzymatique de l'amidon sans agitations techniques importantes.



Die Abbildungen 1 bis 4 zeigen Verlauf des Stärkeabbaues mit NT 1000, einer Bakterien α -Amylase, in Abhängigkeit von Stärkekonzentration und Temperatur. Als Maß für den Abbaugrad wurde der D-E Wert gewählt. Dabei fällt sofort auf, daß sich mit steigender Stärkekonzentration höhere DE Werte bei den verschiedenen Temperaturen mehr und mehr angleichen. Dies dürfte damit zusammenhängen, daß die Temperaturempfindlichkeit dieser α -Amylase durch steigende Substratkonzentration herabgesetzt wird.



Aus unseren Untersuchungen kann gefolgert werden daß die Stärkeverflüssigung mit α Amylase ohne großen apparativen Aufwand in relativ kurzer Zeit befriedigend durchgeführt werden kann. Dabei ist es auch nicht notwendig, bei höheren Stärke-cc die Stärke proportionalerweise zuzugeben, wie von verschiedenen Seiten vorge schlagen wird. Auch der Einsatz eines starken Kühlorgans wie er bisher immergefordert wird, ist noch unseren Erfahrungen keineswegs notwendig. Es bestehen im Gegenteil unsererseits gewisse Bedenken, die Verflüssigung unter ständigem Rühren durchzuführen da sich ja bekanntlich Makrokollektive beim starken Rühren // ausrichten so daß ein enzymatischer Angriff erschwert werden kann.

Wir schlagen vielmehr vor einen Verflüssigungskolben mit möglichst großer Heizoberfläche zu verwenden, damit ein optimaler Wärmeübergang stattfinden kann.

Zusammenfassung.

Es wird über Versuche zur enzymatischen Verflüssigung und Verzuckerung berichtet. Anhand von zahlreichen reichen Kurven werden Wirkungsweise und Eigenschaften der amylytischen Enzyme erörtert. Neben der Substratkonzentration werden die Enzyme auch durch m -Wert und Temperaturänderung, in ihrer Wirkungsweise beeinflusst. Durch halbtechnische Versuche wird nachgewiesen, daß bei höheren Stärke-cc ein mechanisches Rühren während der Verflüssigung nicht nur unwirtschaftlich, sondern sogar unnötig ist. Daher wird ein Weg aufgezeigt, wie ohne großen technischen Aufwand das Problem der enzymatischen Stärkeverflüssigung gelöst werden kann.

TRANSFORMATION ENZYMATIQUE DES AMIDONS.

Eléments Bibliographiques.

Cette étude bibliographique a été entreprise sur demande des papeteries de Condat. En effet, de forts tonnages d'amidons-oxylés AMISOL de ROQUETTE ou PAPEROL de DOITTAU sont consommés à la rize-press des 2 machines à papier. Il a donc paru intéressant de réaliser à Condat la transformation enzymatique de féculé de P. de terre ou d'amidon de maïs.

Notre étude documentaire porte sur les points suivants :

- les enzymes et leur mode d'action,
- choix de l'amidon
- caractéristiques du bain : pH, concentration, nature de l'eau utilisée
- définition du cycle,
- procédés industriels et contrôle de qualité.

Notons au passage que cette technique est déjà ancienne : les premières applications industrielles aux USA datent de 1935. Son utilisation a été freinée jusqu'à présent par les précautions que nécessite sa mise en œuvre et qui ne peuvent être observées que grâce aux moyens modernes de contrôle et de régulation.

I Les enzymes et leur mode d'action :

Les enzymes sont des corps organiques produits par une matière vivante qui ont la possibilité d'accélérer certaines réactions : les amylases liquéfient, détruisent et saccharifient partiellement les amidons.

L'effet de la 1^{re} phase d'enzymation est comparable à celui obtenu par un usinage mécanique intense sur un sol d'amidon : les particules d'amidon gonflé sont rompues. Lors de la gelatinisation, des suspensions d'amylase, c'est à dire au moment du passage à l'état de sol, il y a rupture des grains d'amidon. Cette rupture se produit à une θ d'autant + basse que la dimension des particules élémentaires de l'amidon est plus forte : les grains les plus gros sont les plus ~~rapides~~ fragiles et leur gonflement est rapide. Pour économiser du réactif, l'enzymation doit donc être pratiquée à une θ supérieure à celle de gelatinisation de l'amidon utilisé.

Après ce 1^{er} stade de réaction les enzymes qui favorisent le recyclage des gaines d'amidon, il se produit une réaction de déshydrogénation par raccourcissement des chaînes puis finalement une saccharification avec formation de maltose, qui représente le stade final de la dégradation de la molécule d'amidon.

Cette action des enzymes sur l'amylase et l'amyloglucosidase externes doit être suffisamment violente et relativement rapide. Cette réaction doit donc être suivie suffisamment tôt car les maltoses et autres sucres réduits sont les produits n'ayant pratiquement aucun pouvoir adhésif.

Les amidons naturels possèdent une rétention d'eau tout à fait remarquable dont il n'est pas possible de profiter car leur viscosité est excessive. La modification enzymatique fait chuter cette rétention de car de une façon très sensible (fig. 7). Ceci s'explique fort bien: en effet, les gels formés par les amidons transformés sont moins importants que ceux que l'on obtient avec les amidons bruts.

Les enzymes utilisées avec l'amidon appartiennent à 2 types: les α -amylases qui travaillent bien à une faible saccharification et les β -amylases qui favorisent une forte saccharification, ce qui les rendent très utiles pour la fabrication de malt-press ou la cuisson à l'eau de la céréale. Le β -amylase peut être obtenu à partir de malt d'orge, de blé ou de seigle. La stabilité thermique de ces enzymes est celle qui présente le plus grand intérêt. Les α -amylases sont particulièrement bien adaptées à des températures de 60°C. Les β -amylases ont une stabilité naturelle plus élevée que les plus utilisées.

Il est possible de transformer l'amidon en sucre, mais les enzymes, aussi bien les α -amylases que les β -amylases, ne peuvent pas travailler à la même température: il faut plus de 60°C avec l'amidon de maïs.

La quantité d'enzyme à utiliser est très variable: elle dépend de la quantité d'amidon à transformer. Elle dépend aussi de la nature du produit utilisé, mais aussi des circonstances locales, comme la nature de l'installation, la concentration, etc. Les faibles rendements de α -amylase sont à retenir, non point tant pour des raisons économiques, mais parce qu'ils permettent une transformation moins coûteuse et plus rapide. Les rendements de β -amylase sont généralement plus élevés, mais ils sont plus sensibles à la température. On introduit dans certains procédés de fabrication de sucre dans le grain de maïs un certain pourcentage de β -amylase.

L'augmentation de la pression ou de la température, dans le cas d'utilisation d'enzymes, a des effets très importants sur la vitesse de réaction par déshydrogénation de l'enzyme. Cette propriété est utilisée dans certains installations pour l'amélioration de la modification.

Certaines enzymes ont un effet réducteur sur la transformation enzymatique; d'autres ont au contraire un effet réducteur sur la transformation enzymatique; d'autres ont un effet réducteur sur la transformation enzymatique; d'autres ont un effet réducteur sur la transformation enzymatique.

Cations	Effets sur l'enzyme
K, Na, Ca	Stabilisants
Zn, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Al	Légèrement toxiques.
Cu, Pb, As.	Toxiques.
Au, Ag, Hg	Très —

Cette propriété est utilisée dans certains cas pour l'arrêt de la réaction.

Les enzymes doivent être stockées à la θ ambiante, à cond. que celle-ci ne dépasse pas $30-35^{\circ}\text{C}$. La conservation des enzymes sous forme pulvérisée n'est possible que si l'on évite toute humidification susceptible d'amorcer la dégradation de ce réactif. La perte d'activité est normalement estimée à $15-20\%$ par an.

Les principaux facteurs influant sur le résultat de l'enzymation sont :

- choix de l'enzyme et quantité utilisée.
- pH et concentration du bain.
- nature de l'eau.
- cycle de réaction retenu (température, durée, ...).
- nature de l'installation.

II Choix de l'amidon :

Comme il a été dit précédemment, l'ensemblé d'amidon de maïs nécessite plus d' α amylase que la féculle de pomme de terre. Les auteurs sont généralement d'accord pour reconnaître que le liant obtenu à partir de féculle est celui qui a aussi le meilleur pouvoir adhésif.

La température de gélatinisation est de 80°C pour les amidons de maïs ou de blé et de 70°C pour la féculle de P. de terre et le manioc. Le choix de l'amylase fixera donc les θ de transformation possibles.

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

III pH du Bain :

Le pH optimal pour l'activité de l' α amylase dépend de la source de l'enzyme. Par exemple, pour une α amylase d'origine animale, la gamme de pH la plus favorable sera comprise entre 6 et 7, alors que pour une amylase tirée du malt, le pH

deura rester voisin de 5 (fig 1). Cette variation de la réactivité avec le μ se retrouve dans l'évolution de la viscosité de l'amylacé transformé, toutes choses étant égales par ailleurs. (fig 2.)

Il est donc particulièrement intéressant de transformer le lait d'amidon avant la réaction; il existe déjà certains fournisseurs qui livrent des amidons pour la transformation déjà transformés. Il est évident que plus l'eau de fabrication est dure, et moins il est nécessaire de transformer l'eau de lait amylacé. Compte tenu de l'effet favorable des ions Ca^{++} sur la modification enzymatique, il est donc intéressant d'utiliser du $CaCO_3$ pour régler le μ .

L'urée, introduite dans les suspensions d'amidon ou de fécule avant transformation, tend à élargir la gamme des μ favorables à la réaction. Avec de l'urée, il est possible, dans certains cas, de travailler en milieu nettement alcalin, $\mu \approx 8$ par exemple.

IV Concentration du bain :

En ce qui concerne la valeur de la concentration du lait en amidon natif, les opinions sont très partagées sur le niveau correspondant à une consommation minimale d'enzyme.

Pendant longtemps, il a été admis que la demande en α amylase croissait proportionnellement avec la concentration de la suspension. La consom. en enzyme était estimée devoir être doublée, si la cc passait de 25 à 35% et triplée par une cc. de 25 à 45%.

Il est évident qu'il faut un système de mélange soigné pour W à des cc élevés. Il semble bien que les consommations excessives d'enzyme qui avaient été relevées aux fortes cc étaient dues à la mauvaise qualité du mélange. La médiocrité de la qualité du produit obtenu dans ces conditions semble due au fait que l'action de l'enzyme est irrégulière par suite de la très forte viscosité du bain : certaines chaînes d'amylacé sont beaucoup trop raccourcies, alors que d'autres ne sont pas touchées.

Aujourd'hui, avec l'amélioration des techniques de mélange, en contact un regain d'intérêt pour le W à cc élevés qui laisse plus de liberté pour la mise en œuvre des pigments et autres composants du bain de caouche. Il a même été reconnu possible de procéder à la conversion enzymatique en présence de kaolin : le vase fingle du bain de caouche ainsi obtenue est in plus faible, toutes choses étant égales par ailleurs. Comme les enzymes ont tendance à s'adsorber sur le kaolin, il faut satisfaire préalablement le besoin d'adsorption de ce pigment en le saturant par addition de 1% de $SiO_2 Na_2$.

// - enzyme déjà - ten compte
- ajout d'eau p fin régler
(2 cond. optées)

V Nature de l'eau utilisée :

Étant donné la nature des engrais il faut être absolument sûr de la présence dans l'eau de l'élément actif susceptible de leur être assimilés. Le terrain choisi est de $0,2$ %...

Par contre la présence d'ions métalliques tels que Na , K , Ca stabilise les solutions d'engrais comme nous l'avons vu plus haut. Un bon résultat peut être obtenu par introduction dans une eau douce de $6 g/l$ de $NaCl$ et de $0,5 g/l$ de $CaCl_2$. L'emploi d'eau calcaire est donc bénéfique.

La présence de ces ions de certains phosphates et citrates peut être néfaste, car ces réactifs ont une réaction complexe vis-à-vis du Ca. Puis il est possible de réagir avec les engrais et certains sels de Ca, des complexes stables.

VI Définition du cycle de transformation :

Le transport de l'amidon ou de β D-Glucose dans le conduit réaline avant le début du cycle. Le lait ainsi obtenu devra être lauré, sur un brouis de maïs de 100 ml le mot. Il est impur ou trop grossier.

Il est admis que l'amidon lait est gélifié avant β de β D-Glucose ou traité enzymatique proprement dit. Si cette β de gélification est bonne, on pourra éliminer comme engrais une β amylase sur le β D-Glucose est bonne.

Au cours de la transformation, l'épauinement combat au stade de la gélification qui fait passer l'amylase à l'état de colle, peut être très important. Il peut être dans une certaine mesure d'arrêt à l'opération propre au moment où la réaction s'opère. La modification commence à se faire lentement. Il est aussi normal d'obtenir à ce stade la gélification, une viscosité de 170 cps pour 30% de séides.

Les auteurs ne sont pas d'accord sur les conditions dans lesquelles doit s'opérer le chauffage. Selon certains, il est nécessaire de réaliser une matrice en la poursuivant, et pour que la réaction soit atteinte avant la fin de cuisson chauffage. D'autres estiment, par contre, nécessaire d'avoir un chauffage brutal pour que s'établisse la réaction ait lieu à la β de la viscosité en fonction de la qualité du produit dérivé.

Pour une β viscosité finale de l'amidon transformé et toute dose étant égale, par ailleurs, il est évident que la β de l'engrais à modifier en cours est à modifier à la longueur du polysaccharide et à obtenir pour la modification. (A33)

Etant donné la brutalité de l'action des enzymes on a généralement intérêt à vr avec le plus faible qte possible et donc avec des taliers relativement longs. On rencontre ds la littérature des durées de talier allant de 15 mn à 1h.

Il a été constaté par un certain nombre d'auteurs que le fait de respecter un talier d'une dizaine de mm vers 60° C au cours de la montée en θ , permettrait d'éviter une trop brutale de la viscosité du bain d'amidon: cet épaississement étant susceptible d'entraîner une détérioration du dispositif mécanique d'agitatio.

La θ doit être définie avec une gr. précision: un écart de 2 à 3° C sur la θ du talier peut provoquer une variation de 25% sur la viscosité de la colle.

Il en est de m. pour la durée des taliers de θ observés au cours du cycle: certains auteurs estiment que le temp. doit être défini à - d'une 1/2 mn près.

L'introduction d'urée permettrait d'améliorer le rendement de l'opération et donc de réduire la qte d'enzyme nécessaire.

L'action des enz. peut être interrompue de 7 manières:

- par l'action de la chaleur avec des enzymes thermo-sensibles.
- par une action combinée de la chaleur et du tripolyphosphate de sodium qui complexe le Ca nécessaire à la stabilisation de l'enzyme.
- par l'action de sels métalliques toxiques pour les enzymes comme le $Cu SO_4$, $Cu NO_3$, $Sn Cl_2$, $Hg Cl_2$, qui acidifient le bain.
- par une acidification brutale jusqu'à pH 3 par HCl , $H_2 COOH$, $CH_3 COOH$, puis, une alcalinisation avec du carbonate.
- par l'introduction de glyoxal qui en m. temps confère aux films de la colle une bonne résistance à l'eau.
- par des oxydants comme l'hypochlorite ou $C^H_2 O_2$.

Si l'on constate dans le temp. un abaissement de la viscosité de la sol. amyliacée au lieu d'un épaississement, c'est que l'action des enzymes n'a pas été interrompue complètement. Pour lutter contre la tendance à l'épaississement, certains fournisseurs, comme Kodak, ont proposé des stabilisants; mais en dehors des notices commerciales, la littérature est assez discrète sur l'efficacité de tels produits. Il est vivement conseillé lorsque on désire conserver la solution d'amidon, m. seulement qq. heures, d'y ajouter un antiseptique.

Selon le Brevet de West Virginia Pulp, une amélioration des résultats a été obtenue en réalisant successivement 2 cycles de modification avec introduction d'une partie de l' α amylose au début de chacun des 2 cycles. Par contre, la Mead Co propose de modifier partiellement l'amidon, puis de cisailier rapidement la colle à une θ de 150° C. Le liant ainsi obtenu se caractérisait par une fluidité et un pouvoir adhésif remarquable.

VII. Procédés industriels :

↳ Procédés discontinus :

L'appareillage employé ne diffère guère de celui utilisé pour la cuisson normale de l'amidon. Tout au plus peut-on dire que les moyens de contrôle et de régulation sont plus développés, en particulier en ce qui concerne le contrôle de la θ et la mesure du temps.

↳ Procédés continus :

a) ESCHER - WYSS :

Il s'agit essentiellement d'un réacteur vertical chauffé à la vapeur directe et alimenté en lait de colle à 15-25%. Le mélange est fortement brassé par un agitateur qui tout en fournissant le mvk du lait de colle, le soumet à un fort cisaillement.

b) POTLACH FOREST :

Le type d'installation est prévu pour traiter des laits dont la cc est comprise entre 5 et 15%.

Une courroie doseuse alimente un mélangeur où le pH est ajusté automatiquement et où l'enzyme est incorporé. Par trop plein le lait de colle pénètre dans un cuiseur horizontal conjointement dont la θ est maintenue vers 82°C pour l'enzyme utilisée, par trop plein encore, le cuiseur principal alimente un cuiseur secondaire dont la θ est maintenue vers 98°C pour réduire l'inactivité thermique.

c) CLINTON CORN - procédé CLINVERTOR.

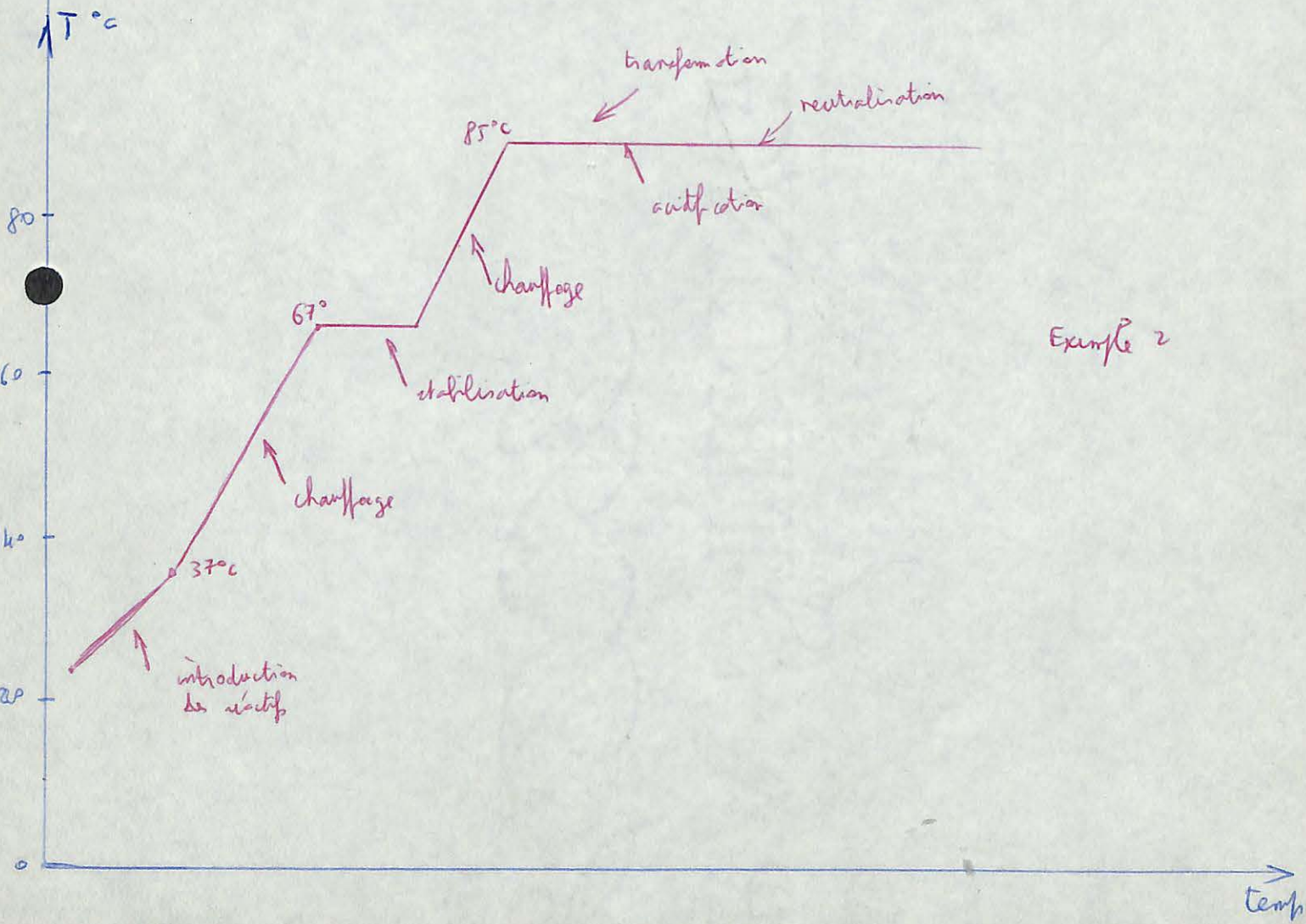
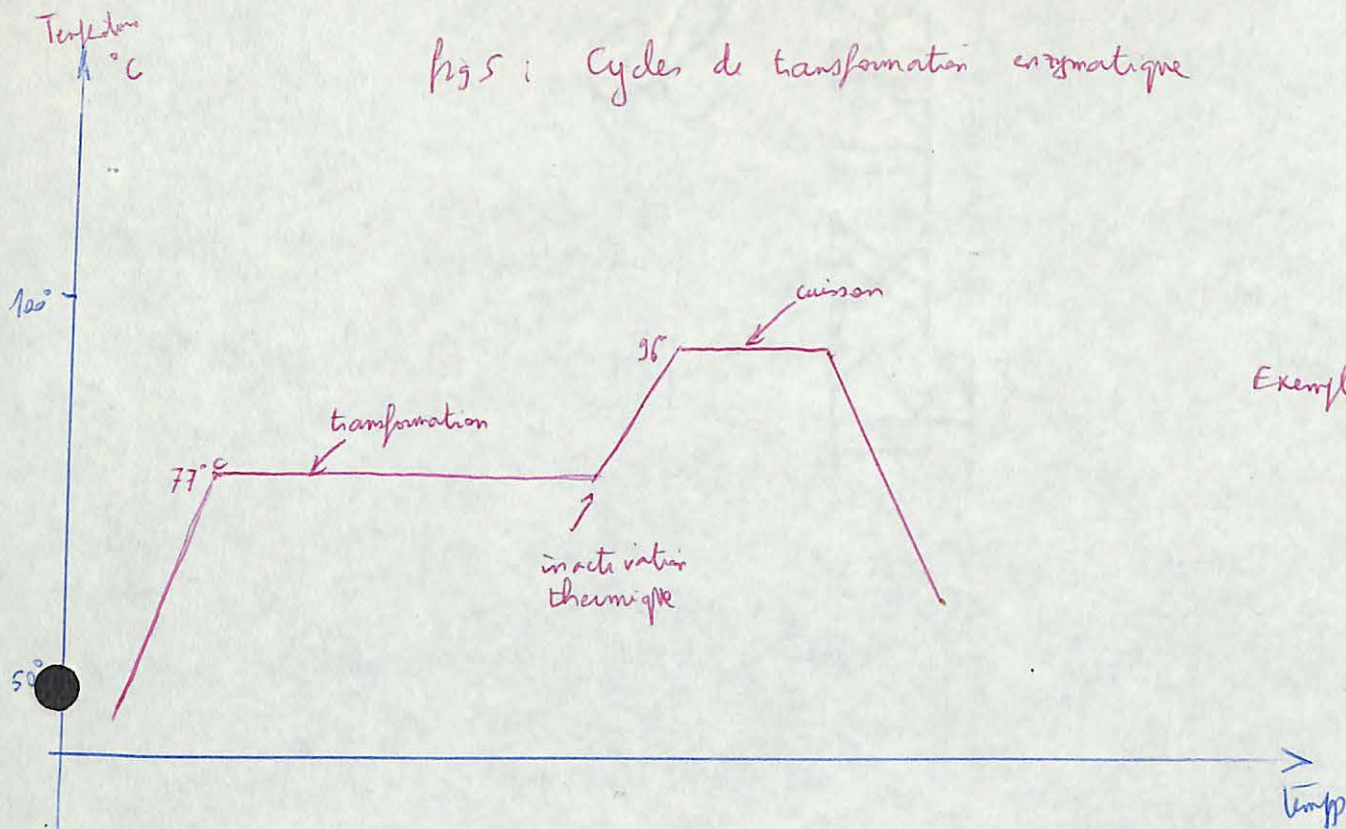
Cette méthode permet d'après les auteurs de W ~ 35% de matières riches en amidon seul ou à 65% en présence de pigments.

L'appareillage principal est constitué par un réacteur vertical muni d'une agitation particulièrement soignée. Le lait de colle est injecté au bas du réacteur et chauffé instantanément à la vapeur directe ; une seconde injection de vapeur directe a lieu de la hauteur de la tour pour désactiver l'enzyme.

De tous les procédés industriels décrits dans la littérature, on attache une gd importance aux moyens de contrôle et de régulation des facteurs suivants :

- temps
- pH
- θ
- concentration

fig 5 : Cycles de transformation enzymatique



L'amidon et les produits à base d'amidon

3339

dans le couchage du papier.Introduction.

1^{er} papiers: couchés à la main une face, séchés sur ratières puis polis.

Plus tard: coucheuses à brosses oscillantes; après couchage: papier suspendu en festons pour le séchage.

1880: Début de la simili-gravure et introduction d'illustrations dans la publicité. → Augmentation de la demande des papiers couchés-2 faces
Jusqu' alors, l'adhésif était la gélatine.

Mais θ de séchage agit sur la qualité de liaisons couche - support (défaut de la gélatine) ⇒ 1895 ⇒ caséine qui n'a pas ce défaut.

Début du XX^e: Essais avec amidons acétylés (E. Case)

1903: Edwin Sutermeister → procédé à l'amidon oxydé-
exploité 30 ans avec succès (Union S. D. Warren Co.)

1900 - 1913: L'utilisation de l'amidon se répand peu avant le développement du couchage sur machine qui en fait l'adhésif le plus largement utilisé.

Le couchage sur machine exige que la surface couchée puisse être rapidement mise en contact avec les cylindres sécheurs sans qu'il y ait danger d'adhérence aux cylindres ou de marquage. Ceci demande des solutions de couchage à forte teneur en M.S. ou une faible absorption d'eau par le support suffit alors à amener la couche à une teneur en M.S. suffisante pour entreprendre le séchage avec succès.

Association technique de l'industrie Papetière.
154 bd Haussmann PARIS - 8^e

A: papiers couchés étaient couchés à la main ~~par la couche à bras~~
~~ou à la machine~~, après couchage, la une face ritché en ateliers pour polis

Plustard ~~ou~~ couche à bras oscillante; après couchage, papier suspendu en festons pour le séchage.

1880: devt de simili-gravure et introd. de illustrations de la pollicite
=> de la demande de papier couché 2 faces. Jusqu'alors: l'adhérent de couchage était le séloène -

Ø de séchage a un effet déterminant sur la qualité de liaisons de la case de au support (défaut de collage à la gelatine).

1855 ~~ou~~ caverne: a'a pas a défaut.

Début de ~~ou~~ essai avec amidons acétylés en France

1903 Edwin Sutermeister ~~ou~~ produit à l'amidon oxydé exporté avec succès 30 ans (Union S. D Warren Co.)

576	2	1			R	Traduction n° T 3488	Feuille Bibliographique n° 57/890	Document n°	Série "Souscripteurs" n° 2536
ATIP N° 17636							Amidon		3339 -
en anglais									
-- /					R) Emploi	couchage			

Starch ... coating / TAPPI Monogr. Series / n° 17 / pp. 1-175 / fig., tabl. / 1957

l'amidon et les produits à base d'amidon dans le couchage du papier.

- I - Chimie de l'amidon au point de vue de son emploi dans le couchage du papier.
- II - Variétés d'amidon: céréales, tapioca (manioc), pomme de terre, maïs, blé, sagou, sorgho.
- III - Modifications de l'amidon en vue du couchage du papier selon l'importance de la modification: non modifié, modifié par des acides (chlorhydrique ou sulfurique), oxydés (par une solution d'hypochlorite), dextrines obtenues par grillage de l'amidon, dites encore pyrodextrines.
- IV - Dérivés de l'amidon: obtenus par emploi de substances qui réagissent avec les groupes hydroxyles de l'amidon. Catégories: à faible degré de substitution, à degré élevé de substitution.
- V - Amidon modifié par des enzymes: propriétés des enzymes, amidon à utiliser, conditions de traitement, propriétés des amidons ainsi obtenus.
- VI - Examen physique et chimique des produits à base d'amidon; échantillonnage, forme, couleur, étude microscopique, humidité, cendres, pH, protéines, solubilité à l'eau froide, matière.

I Chimie de l'amidon en fonction de son utilisation

3340

Ralph W. Kern

dans le couchage de papiers

Etude de la structure & et de l'amidon permet de comprendre son rôle ds le couchage de papier, car pour cet usage, l'amide est modifié chimiq^t.
 => il faut étudier les modif. qui donnent des résultats spécifiques et trouver des signets de couchages et des produits d'addition qui réagissent entre eux et l'adhesif à base d'amidon. (voir pte II)

AMYLOSE ET AMYLOPECTINE

Amidons du commerce (mais pas ces) sont de hauts polymères de glucose. cependant amidon ≠ d'autre - hydrate de carbone, car leur unité botanique - cellulose

est composé de 2 types de molécules ≠. l'élément botanique visible de l'amidon est le granule -
 • Insol. ds eau froide
 • Dissous à gelatinose par la chaleur.

Le sol d'amidon peut être divisé en 2 par add d'alcool de haut p_m ou de solvants polaires

- 1 partie insoluble (1 légèr fraction ou amylose)
- 1 ~~partie~~ grande fraction soluble = amylopectine.

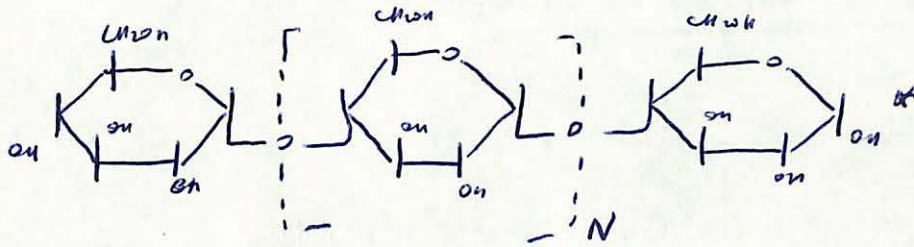
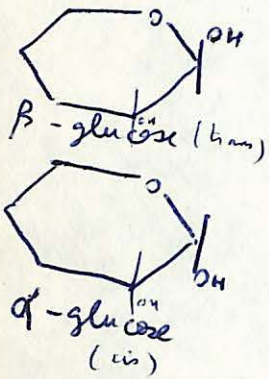
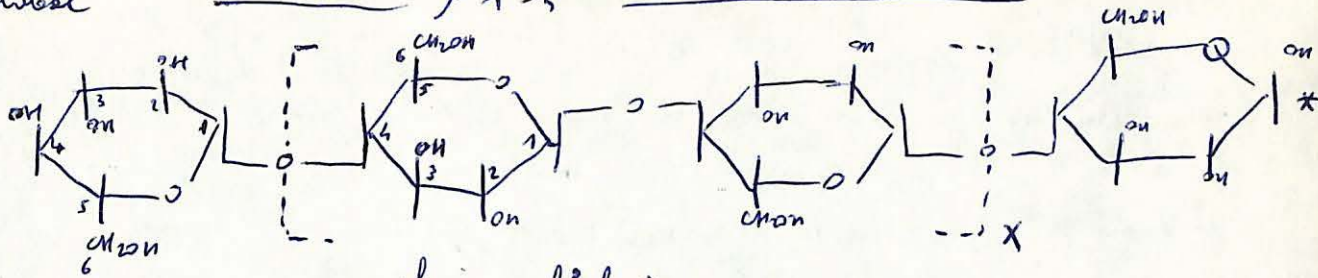
qté d'amylose :
 mais 17-29% de poids du granule.
 id_T
 topioca

Polymères essentiel^t linéaires semblable à la structure japon de la cellulose
 (amyloses purses ou leur dérivés (acétate) peuvent → fibres, films
 de prop. ≈ des prod. cellulosique correspondants

Amidon	Amylose		Amylopectine	
	Poids %	DP _n (en d. glucose)	Poids %	DP _n (en d. glucose)
Maïs	29	480	71	1450
Pomme de terre	25,5	850	74,5	> 2000
Manioc	20	1050	80	1300
Ble ?	?	?	?	?
id _T ?	?	?	?	?
topioca ?	?	?	?	?

≠ manière entre amylose et cellulose:

amylose liaisons α 1-4 entre les glucopyranoses.
 cellulose β 1-4



liaisons β de la cellulose \rightarrow rigidité

α de l'amylose \rightarrow certaine flexibilité.

(facilité avec laquelle, les amyloses s'incorporent en hélice autour de longues molécules polaires comme des AG)

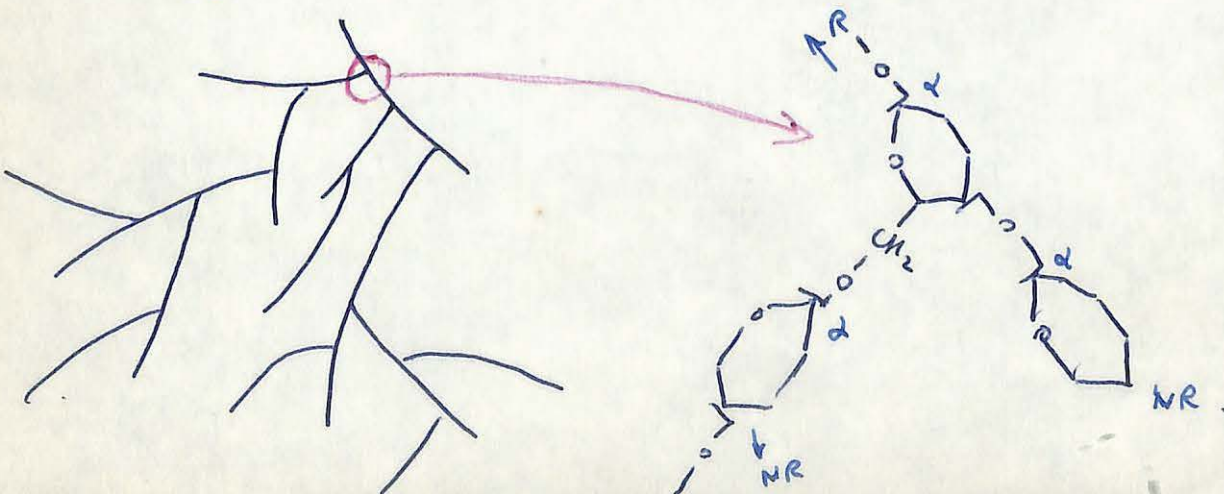
Amylopectine : constituant principal du granule.

aussi polymère de glucose, mais ramifié.

on a aussi liaisons α -1,6.

Mais périodiquement des α -1-6 \rightarrow ramifications.

Structure extrêmement ramifiée



III Modifications de l'A. pour le couchage du papier

1

3342

- 3 sortes d'A de l'ind. du papier / mais
/ pomme de t. / Tapioca. / \Rightarrow propriétés comparables
en tant que:
- A natif ou non modifié
 - A subissant 1 ou + modifications \rightarrow les A non
- On considère les caractéristiques physiques de l'adhésif modifiés et préférables pour les formules de couchage.
- Mais, les dispersions aqueuses d'A natif ont 1 grade viscosité pour de faibles concentrations. Ces dispersions ont aussi 1 tendance marquée à se figer et à rétrograder. \Rightarrow 1 gel, qui n'a aucune des qualités de fluidité requises pour 1 seme de couchage.
- \Rightarrow Modifier les propriétés de viscosité de ces A de haut pds moléculaires avant de les utiliser ds le couchage au Kao-leri du papier.
- Modifi. ^{on} peut se faire ~~à~~ à la papeterie \rightarrow transfo^{on} enzy. de l'A natif
~~à~~ à l'atelier de transfo^{on} de l'A par traitem^t chimique

A. NATIFS ou NON MODIFIÉS

- On peut isoler les A natifs sans toucher à leurs prop.^{tes} phys. et chim.
- *A.N. cuts à concentrations de l'ordre de 3 à 4% \rightarrow sols de gels viscosité \rightarrow refroidis \rightarrow gels mous.
 - *A.N. 5 à 10% \rightarrow gels semi-solides.
- la consistance des gels dépend de
- | | | |
|--|--------------------------|--------------------|
| | la variété | } de l'échantillon |
| | la concentration | |
| | la pureté | |
| | la méthode de dispersion | |

— En papeterie on appelle AN = A perlé. Pourtant fausse appellation.

Le terme de perlé se rapporte seulement à la taille des particules et ne définit pas la sorte d'A. Il est donc possible d'avoir des AN, oxydés, ou modifiés par 1 acide en forme de perlé. C'est pour cela que nous préférons désigner les A non-modifiés, ayant 1 haute viscosité après cuisson, par le terme d'AN plutôt que d'AP.

A. Pour la conversion enzym.

JAPP 17 - V 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

— Vaut mieux utiliser certains AN. = uniformité + grade.

cf d'humidité doit être cte = le mélange

d'A très secs et ± humides → mauvais.

Frost → importance du manque de dispersion d'1 petite cf de granules qui affaiblissent sous forme de tâches de la couche. Les granules doivent être enlevés de l'A converti par centrifugaⁿ.

Schoch → ces aggrégats se forment par gélification partielle lors de la fabrication de l'A par opération de séchage clofettueuse, de l'eau condensée ayant été mise en contact avec l'A chaud.

d'A ne doit \subset ni \hat{a} l'insoluble noir

agents de blanchiments qui soit toxiques pour l'enzyme

Le pH de l'A doit être uniforme.

Produit chim. employé pour ajuster ce pH → uniformité répartie.

A en pâte et non sous forme de poudre → préférable → mouillage et dispersion de l'eau, uniforme.

A → exempt de protéines et d'autres constituants.

de + important : avoir l'A uniforme de telle sorte que pour des conditions standardisées de conversion, on ait 1 produit fini unif.

Casey⁹ : → tx de conversion de l'A → variables avec mode de préparatⁿ

Severson¹⁰ → méthodes de coupures de la structure des granules →
faiblissent l'action de l'E ; ces méthodes sont 1 chauffage à sec,
1 broyage
1 trait^t ac. sous certaines conditions

— Wood et Mazeau¹¹ → Nécessité de suroxygéner l'A

pour ↓ la rétrogradation (collage en cuve à ↓ concentrations).

Nécessité de modifier l'A avant la conversion enzym.

par 1 léger trait^t chimique → amélioration de la stabilité

↓ de la tendance à la gélification après vieilliss^t.

Cet A traité offre - de résidu après conversion que l'A normal

se convertit + facile^t à 1 viscosité sans perte de qualité

Type d'A	Amylose				Amylopectine	
	Fractions	%	DP	Pds moléculaire	DP	Pds moléculaire
P. de t.	A ₁	10	200	32.000	00	00
	A ₂	12	700	110.000	00	00
	A ₁ + A ₂	22	300	50.000	1100	178.000
Maïs	A ₁	10	250	40.000	00	00
	A ₂	11	2100	340.000	00	00
	A ₁ + A ₂	21	450	72.000	280	45.000
Tapioca	00	17	300	50.000	1000	102.000
Riz	00	17	700	130.000	1000	162.000
Maïs creux	00	0	00	00	1850	300.000

Les proportions d'Ase et Ane et le DP déterminent, parmi les autres ~~prop~~ prop^{tes}, de caract. phys. de l'A. Meyer pense que les A de céréales, dont les solés concentrés → rapide^t des gels, ont 1 fraction A₂ de très haute pds moléculaire, qui est à peine soluble ds l'eau ds son état fin et cristallise à partir de solés chauds. Il pense que les A de racines, de tige de maïs creux ne C pas cette fraction et donc ne forment pas les cristaux qui st responsables de l'opalescence. Meyer croit, de +, que le DP de l'Ane contrôle l'absorption de l'eau des grains gonflés.

- P de t, tapioca, maïs creux absorbent 100% de leur pds d'eau alors que - gros de maïs et de blé (qui C Ane = DP ≈ 300) élaborent après avoir absorbé 40% de leur pds d'eau.

Ane = molé. à 3 dimensions, bcp de ramifications.

Schock → les ramificat^{ns} ext^{res} peuvent être si longues et linéaires qu'il stant. en // font apparaître à haute concentration (30% de Solides / ou ex H₂O) en formant 1 gel dur.

Viscosimètre et Amylographe Baabender.

VII
3345

Le viscos. est semblable à l'amylographe, ils sont du type enregistreur du moment d'un couple et ils utilisent l'agitateur à vis etc. Il n'y a pas de bain-marie employé de son sens ordinaire. A la place, l'apportement de chaleur produit par des éléments de chauffage électrique est transmis au bécot contenant le sol à t déterminée par un thermomètre plongeant de la préparation, de telle sorte que la θ max. soit t_{ys} obtenue selon l'courbe de chauffage prédéterminée. Le système a de la valeur, mais il ne fonctionne pas très bien si la concentration du sol est trop \rightarrow

(Pagenstedt a décrit le Brab. en détails en donnant de nombreux diagrammes obtenus avec des A divers naturels et modifiés)

Viscosimètre Brookfield

On utilise de + en +. Le principe de l'opération est le moment du couple développé sur un ressort calibré par l'axe tournant à ω etc par l'intermédiaire d'un moteur synchrone. Le mom^t du couple est lu direct^t en centipoises sur 2 échelles de 33 cm. de long (0-100 et 0-500). De simples facteurs de mult^x convertissent ces lectures en unités de visc; ces facteurs dépendent de la ω et du type de ressort utilisé. Certains modèles peuvent avoir 6 ω et 7 ressorts pour mesurer des visc. allant jusqu'à 32.000.000 cp.

Les liquides non Newtoniens ou sols peuvent être mesurés à des t_x de visc^t \neq , en donnant un rapide moyen de déterminer la présence et l'étendue des prop^{tes} thixotropiques, dilatantes et des autres prop^{tes} rhéologiques. Le succès de l'appareil est basé sur ces caractéristiques : \rightarrow t o u p.

Starches...adhésives / Pap.Tr.J / v. I42, n° 42 / pp. 32 - 35

3 fig / 20 oct. 1958

Des types spéciaux d'amidons ont été introduits pour le travail à haute concentration, dans le couchage sur machine, ainsi que pour les liants à moyenne et faible concentration destinés à la conversion et à la "size-press" (presse-encolleuse).

L'accroissement de la vitesse des machines et l'augmentation de la quantité d'adhésif employé ainsi que des améliorations dans les méthodes de couchage, ont stimulé la recherche et le développement, à la fois, dans le couchage du papier et dans les industries de fabrication de l'amidon. Le résultat a été l'introduction sur le marché d'une grande variété d'amidons, ces dernières années, pour l'emploi comme adhésifs de couchage.

Il y a deux grandes classes de méthodes de couchage avec incorporation de pigment:

- application sur machine
- application hors machine ("converting-coating")

En 1957: I.800.000T ont été couchés sur machine

I.000.000T ont été couchés hors machine

Ces deux types de procédés nécessitent différents types d'amidons.

- Le couchage sur machine: utilise des sauces de couchage à fortes concentrations en amidon, fabriquées à partir d'amidons par conversion enzymatique dans l'atelier de couchage.

- Le couchage hors machine emploie des sauces de concentrations moyennes (amidons oxydés).

I SAUCES DE COUCHAGE A HAUTE CONCENTRATION

Le premier type de couchage décrit, utilise l'amidon pour le travail à haute concentration dans le couchage "sur machine". Ce type de couchage ne doit pas être confondu avec le couchage "hors machine", c'est à dire, le traitement par la presse encolleuse.

Le couchage à la "size-press" est fait à l'aide de formules à basse concentration qui seront décrites plus loin dans cet article? Des concentrations de 58 à 63% sont nécessaires dans les couchés "aux rouleaux" ("printing-press type multi-roll coaters") à cause du poids élevé de couchage requis par les dispositifs employés.

Dans de nombreux cas, des poids de couchage allant jusqu'à 10-12 livres, sont appliqués de chaque côté de la feuille afin de rendre la meilleure surface couchée possible pour la "Printability". Ceci serait impossible avec les vitesses actuelles des machines à papier de 450 à 550 mètres/mn sans une formule de couchage à haute concentration.

De fortes teneurs en matières solides sont aussi nécessaires pour que cette couche soit convenablement séchée après qu'elle ait quitté la machine et qu'elle vienne en contact avec une nouvelle section de sècheurs. Pour des vitesses élevées de la machine, le couchage doit contenir aussi peu d'eau que possible de sorte que la feuille couchée soit sèche après qu'elle ait passé au dessus de la capacité "limited-drying" de la machine à papier.

Pour produire le papier couché à la machine, l'amidon est nécessaires; c'est pourquoi, il supplante de plus en plus la caséine (utilisée dans la pâte comme liant) dans les couchages à la machine. L'amidon réalise pleinement les exigences pour des adhésifs à forte teneur en solides dans les bandes de papier couché.

Le fait que les papiers couchés avec l'amidon comme adhésif puissent être séchés dans les séchoirs avec un minimum de difficultés par rapport aux papiers couchés à la caséine aide beaucoup le procédé de couchage à la machine.

II-LES AMIDONS ORDINAIRES DOIVENT ETRE MODIFIES

Les amidons ordinaires cependant, ne peuvent pas être employés comme adhésifs de couchage dans l'état dans lequel ils arrivent de la fabrication. Sous cette forme, ils possèdent des caractéristiques de gélification qui rendent impossible leur emploi dans les hautes concentrations, du fait qu'ils n'ont pas de bonne propriété d'écoulement. Pour cette raison, les amidons employés dans le couchage à la machine, doivent être en plus, convertis ou modifiés pour présenter des propriétés rhéologiques convenables. Ceci est obtenu par liquéfaction enzymatique dans l'usine de couchage.

The action Patterns of α -amylase

Les α -amylases sont connues pour hydrolyser les liaisons glucosidiques α -1-4. Celles-ci prennent place par la scission du C₁ oxygène et non le C₄ oxygène et le groupe réducteur semble libre et garde la configuration .

Ce sont des endo-enzymes qui fragmentent les molécules polymères en morceaux de plus en plus petits, agissant ainsi comme des ions hydrogènes si bien que la coloration à l'iode disparaît longtemps avant que l'hydrolyse soit complète. En même temps, la viscosité et la turbidité des digestions diminuent remarquablement et le fait que ces changements prennent place sans qu'il y ait une forte augmentation du pouvoir réducteur laisse supposer qu'il y a deux enzymes: un "dextrinisant" l'amidon et l'autre le "saccharifiant". Cette idée a maintenant été abandonnée.

Une similitude entre toutes les α -amylases examinées, est qu'elles contiennent au moins un atome de Ca par molécule. Le métal est essentiel pour l'activité de l'enzyme et protège celui-ci contre la dégradation protéolytique.

L' α - amylase du bacillus subtilis est formée de deux moles de protéine~~x~~ reliées par un atome de Zn. Cet élément peut-être enlevé sans perte d'activité catalytique.

Les α - amylases diffèrent entre autre par leur composition en acides aminés, leur poids moléculaire et leurs rapports avec les ions Cl agissant comme activateurs.

L' α - amylolyse de l'amylose

En 1941 MEYER et BERNFELD ont donné une hypothèse expliquant l'action de l' α -amylase sur l'amylose.

L'hypothèse qui est plus retenue par MEYER et GONON est que toutes les liaisons de l'amylose exceptées celles en position terminales, sont hydrolysées avec une égale facilité.

Ceci conduit à la formation de maltose et maltotriose contenant seulement des "bonds" terminaux. On suppose que le maltotriose est lentement hydrolysé par l' amylase en maltose et glucose et on considèrerait ce trisaccharide comme la seule source de glucose. Des calculs montrent que dans une telle réaction le taux final de glucose et maltose serait dans un ordre de 3,35/I.

Dans les travaux de WHELAN et ROBERTS l'amylose était dégradée exclusivement par l' amylase salivaire et presque quantitativement en maltose et maltotriose dans le taux molaire 2,39/I, très près du taux théorique 2,35/I.

Le maltotriose est vraiment hydrolysé par l' α -amylase salivaire cristallisée mais le taux de l'hydrolyse est si lent par rapport aux maltodextrines supérieures, que l'on distingue deux étapes dans la réaction. La 1ère est l'hydrolyse de l'amylose en maltose et maltotriose; la 2ème, consiste en l'hydrolyse du maltotriose en maltose et glucose.

Le maltotétraose est hydrolysé par l' α -amylase salivaire à un taux comparable à celui de l'amylose de même le ~~maltotétraose~~ maltohexaose, mais le maltose est tout à fait résistant à celle-ci et autres .

Le comportement de l' α -amylase salivaire envers le maltose, maltotriose et maltotétraose est parallèle à celui des deux autres enzymes attaquant l'amidon et le glycogène.

La β -amylase n'attaque pas le maltose, elle attaque le maltotriose très lentement et le maltotétraose rapidement.

Des investigations de l'action de l' α -amylase salivaire sur les maltodextrines, tendent cependant à la conclusion que l'apparence des produits finaux dans le taux attendus pour l'attaque au hasard est fortuite.