



LA TRANSFORMATION DE L'AMIDON POUR USAGES INDUSTRIELS ET ALIMENTAIRES

M. HUCHETTE

Etablissements ROQUETTE Frères — LESTREM
Pas-de-Calais — FRANCE

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique, réuni à Lisbonne du 11 au 15 septembre 1967.

La transformation de l'amidon pour usages industriels et alimentaires requiert, pour être bien comprise, un léger retour en arrière sur la constitution et la nature du produit de base.

Synthétisé par voie biochimique, source d'hydrates de carbone, l'amidon est l'une des matières organiques les plus répandues du monde végétal, où il constitue la réserve nutritionnelle des organismes.

Il présente différentes formes et il est d'usage de discerner les amidons de céréales et ceux de tubercules. A la première classe se rattachent le maïs, le blé, le riz; tandis que la fécule de pomme de terre, le tapioca caractérisent la deuxième classe.

Plus ou moins pur, selon son origine, l'amidon est accompagné de débris organiques et minéraux qui proviennent de la graine elle-même ou du tubercule dans lesquels s'est effectuée la synthèse, ces débris échappant aux procédés les plus modernes de raffinage.

C'est ainsi que l'on trouve encore dans les amidons de grains, jusqu'à 1 % d'impuretés, constituées essentiellement de matières grasses et de matières protéiques, tandis que dans les amidons de tubercules les cendres prédominent.

Différentes également sont les dimensions et la forme des granules selon leur origine.

De 3 à 100 microns, d'un contour rond, oval ou polygonal, tels se présentent physiquement les quelques 1000 à 1500 milliards de granules que contient chaque kilo d'amidon.

1 — LA MOLECULE D'AMIDON

Chimiquement, on y retrouve la même diversité.

En effet, si l'amidon est une macromolécule apparemment simple, d'un motif élémentaire, analogue à celui de la cellulose, par contre la séquence de ce motif glucose, les types de liaisons, les rapports des constituants amylose-amylopectine, varient presque à l'infini, conférant aux produits autant de propriétés, bonnes ou mauvaises, entre lesquelles l'utilisateur doit faire son choix.

Amylose et amylopectine, par leur nature et leur rapport, engendrent sans doute les plus grandes conséquences.

Le premier, l'amylose, polymère α 1-4 du glucose, est pratiquement linéaire, quoique les récentes études de GREENWOOD et BANKS aient prouvé l'existence de cer-

taines ramifications extrêmement faibles. Il constitue la partie cristalline, la plus organisée du granule.

Le second, l'amylopectine, polymère aux mêmes motifs, est, par contre, ramifié en forme de touffe, le réseau étant consolidé surtout par les liaisons transversales α 1-6 toutes les 20 ou 30 unités glucose, et aussi par quelques liaisons α 1-3.

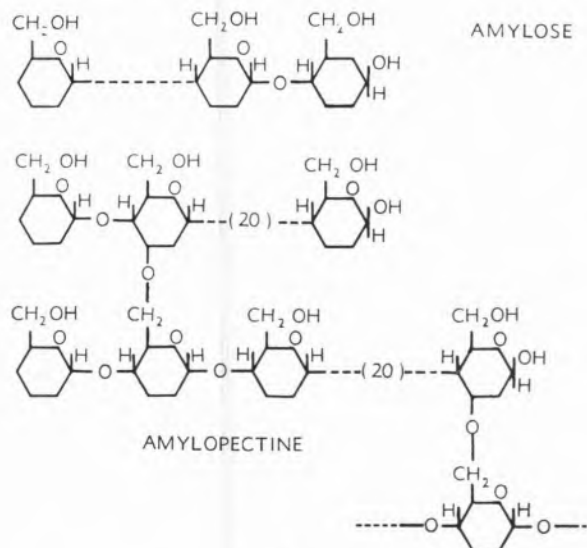


Fig. 1

Ces deux constituants d'apparence simple, comme le montre la fig. 1, feraient, sans doute, de l'amidon une molécule également simple.

Mais dans le granule, amylose et amylopectine sont disposées en couches radiales à arrangements tangentiels, comme l'ont prouvé de récentes études au microscope électronique.

Ces couches radiales sont organisées autour d'un hile qui occupe une position bien déterminée dans chaque amidon, et qui marque le croisement des zones sombres et claires si spécifiques en lumière polarisée.

En outre, une grande diversité existe au sein même des constituants. Il n'y a plus Amylose et Amylopectine, mais des amyloses et des amylopectines.

Le degré de polymérisation de l'amylose, par exemple, varie de 250 à 2000 selon l'origine de la plante: tandis que les mêmes variations se retrouvent dans l'amylopectine, elle même plus lourde que la précédente, les plus grandes masses moléculaires se trouvant dans les deux cas, au sein des tubercules.

Les liaisons aussi sont très différentes d'un amidon à un autre: du type courant α 1-6 $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$ pour les liaisons transversales de l'amylopectine du

grain, elles acquièrent une certaine polarité, dans la pomme de terre où l'on admet une réticulation phosphore, l'édifice pouvant ainsi être assimilé à un poly-electrolyte négatif.

Quant aux proportions relatives des constituants, elles ne font qu'éloigner encore les espèces: la quantité d'amylose très élevée dans certains maïs hybrides, 70 voire 80 %, est en effet inexistante dans l'amidon de maïs cireux, tandis qu'elle avoisine 25 - 30 % dans les amidons de maïs et de pomme de terre ordinaires.

2—COMPORTEMENT D'UNE DISPERSION D'AMIDON

Il est évident qu'une telle diversité dans la matière première sous-entend déjà des comportements très différents en application, où dans la majorité des cas, papeterie, textile, alimentation, adhésifs, etc. ... l'amidon est dispersé, puis solubilisé dans l'eau pour donner l'empois. Tandis que dans le granule, amylose et amylopectine occupent une organisation radiale et tangentielle compacte, la dispersion des macromolécules, qui forment une solution colloïdale, permet de libérer le potentiel macromoléculaire de l'amidon cru.

Les propriétés qui en résultent sont la réflexion directe de l'organisation moléculaire, de la composition chimique et de l'architecture moléculaire de l'ensemble. Toutes, en particulier, le comportement à la chaleur, au froid, aux forces de cisaillement, aux agents chimiques, sels ou acides sont régies par cet édifice moléculaire.

2.1—COMPORTEMENT À LA CHALEUR

Le premier phénomène observé quand l'eau et l'amidon sont mis en présence, c'est l'absorption du premier par le second. Le grain gonfle, son réseau moléculaire se détend et augmente de volume. La pression osmotique intérieure s'intensifie; une partie des molécules diffuse sous forme de gros agglomérats, qui sous l'effet de la température, et dans des conditions de concentrations normales, libèrent peu à peu les molécules une à une.

Le début du gonflement, de même que sa vitesse et sa durée, la température d'apparition de la viscosité, sont des caractéristiques importantes de chaque amidon. Les figs. 2 et 3 donnent une idée de ces caractéristiques, différentes d'une variété à une autre.

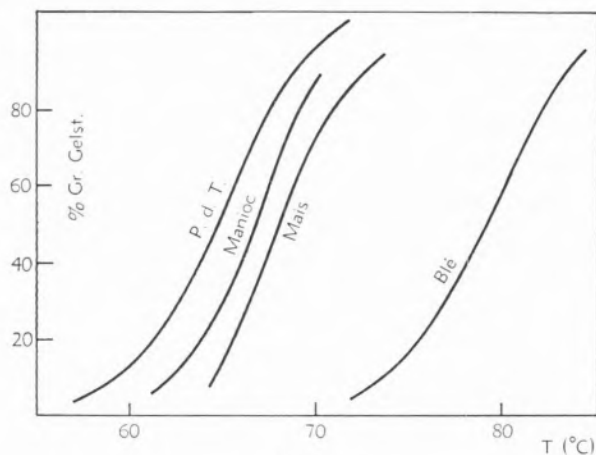


Fig. 2

Les amidons de tubercules ont un point d'absorption, c'est-à-dire un gonflement, plus rapide et plus complet, pour une même température que ceux de céréales. Il est donc plus facile d'empêcher les uns que les autres, et ce phénomène trouve son explication dans la différence des forces micellaires, dans la différence des degrés d'association.

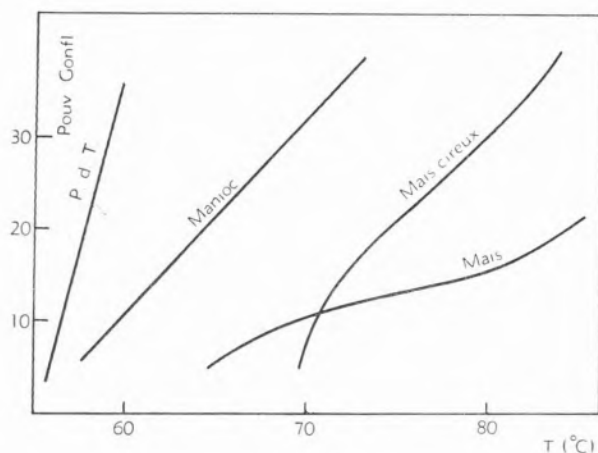


Fig. 3

Le gonflement maximum atteint, survient alors une chute de viscosité due à l'action conjuguée sur les granules gonflés, de la chaleur et souvent des forces de cisaillement. Les molécules s'individualisent, la fragmentation devient de plus en plus grande, n'épargnant que quelques agglomérats de micelles macromoléculaires, ou même certains grains plus résistants. C'est ce magma colloïdal qui caractérise un empois d'amidon. La viscosité de l'amidon de tubercule plus élevée en début du cycle et due à la plus grande solubilité et à la fragmentation plus aisée des grains, est, par contre,

très fragile aux températures élevées et aux forces de cisaillement comme l'indique la fig. 4.

Mais, si les amidons de céréales sont sensiblement plus résistants, il n'existe cependant pas dans la nature d'amidons, pas même dans les hybrides de maïs, susceptibles de supporter des températures élevées et prolongées comme celles d'une stérilisation par exemple, sans perdre une grande partie de leurs propriétés. Et l'on comprend alors toutes les conséquences réelles dans le domaine industriel et surtout alimentaire.

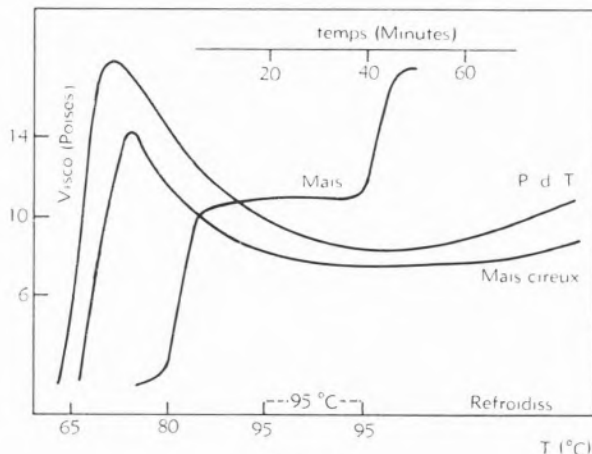


Fig. 4

2.2 — COMPORTEMENT AU REFROIDISSEMENT

Le comportement à chaud des empois bon ou mauvais, c'est donc d'abord ce que l'on constate ou que l'on déplore, quand on teste un amidon.

Mais le comportement au refroidissement n'en est pas moins instructif et important, puisqu'il détermine en final la raison d'être d'un amyloacé en application. L'amidon, rappelons-le, est un polyglucose dont le motif élémentaire a 3 hydroxyles libres. On peut donc le considérer comme un polyalcool dont le taux d'hydroxyle est de 31,5 %.

Et, c'est précisément aux hydroxyles que l'on doit le comportement rhéologique à froid des empois.

Entre eux, se créent en effet les liaisons hydrogènes qui engendrent la réassociation des chaînes moléculaires, lesquelles ont tendance à se paralléliser, une tendance beaucoup plus marquée d'ailleurs pour l'amylose. L'amylopectine, grâce à son réseau ramifié, s'oppose, quant à elle, à cette réassociation. Elle ne contribue que partiellement, et seulement grâce à ses bouts de chaînes linéaires, au phénomène que l'on nomme: la rétrogradation.

Et, en fait, celle-ci est une cristallisation: des empois dilués à 1 % précipitent, en effet, une amylose de structure cristallisée que l'on peut schématiser comme à la fig. 5.

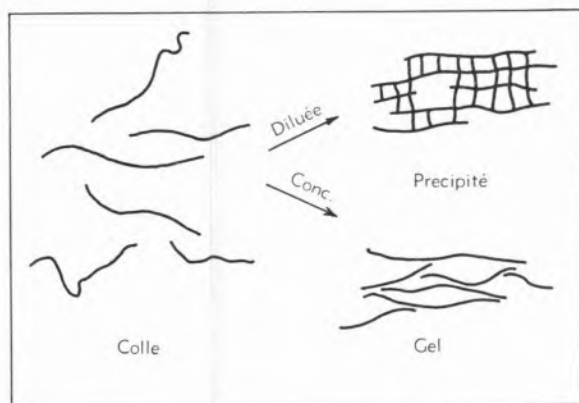


Fig. 5

Aussi devine-t-on les conséquences:

- la viscosité du milieu augmente
- les amidons de pomme de terre, de maïs, de blé, donnent au refroidissement des gels durs. Ils renferment, rappelons-le, jusqu'à 25 et 30 % d'amylose.
- et, seul, l'amidon de maïs cireux conserve une certaine viscoélasticité due à une réassociation très faible et à un taux de solubilité élevé.

Cette rétrogradation est évidemment inacceptable dans la majorité des applications, et si l'on songe qu'elle s'amplifie, en outre, au fur et à mesure que la température s'abaisse, l'on comprend alors les problèmes que pose un tel phénomène, dans par exemple, l'industrie de la congélation.

Dans ce cas d'ailleurs, les gels n'en restent pas là. Ils se séparent en deux phases. Il y a synérèse, phénomène irréversible, dans les conditions d'emploi, à la décongélation. La cristallisation de l'empois est devenue trop intense: une barrière s'oppose de nouveau à la pénétration de l'eau. Voilà encore des difficultés qui peuvent se présenter pour l'utilisation des amidons.

2.3 — COMPORTEMENT EN MILIEU ACIDE OU SALÉ

Une autre peut en outre, s'ajouter: l'exigence des milieux acides, en particulier, dans les applications ali-

mentaires, ou des milieux salés dans certaines applications industrielles, les forages, les piles par exemple. On aboutit alors, rapidement, surtout à haute température, à l'hydrolyse des liaisons glucosidiques, à la dégradation des empois, à leur liquéfaction.

3 — PROPRIÉTÉS RECHERCHÉES

Mais alors, pensera-t-on, l'utilisation des amidons ne présente que des inconvénients?

Non pas, fort heureusement, parce que s'il faut admettre que peu d'amidons sont, en fait, utilisés, à l'heure actuelle, à l'état natif, naturel, parce qu'ils ne répondent pas, le plus souvent, aux propriétés souhaitées, il faut aussi reconnaître la multitude des transformations qu'a pu subir, que subit et que subira à l'avenir, la molécule d'amidon, dans un but de facilité et de noblesse d'emploi.

Et nous ne parlons pas des transformations, qui par hydrolyse et hydrogénation, conduisent à la multitude des glucose, malto-dextine, dextrose ou sorbitol, mais seulement de celles réalisées pour modifier l'une ou l'autre des propriétés physiques ou chimiques de l'amidon à l'état de granule.

Ce que l'on cherche, en réalité, se déduit des exigences déjà décrites:

- ou bien simplement, un pouvoir épaississant ou liant à froid ou à chaud
- ou bien un pouvoir liant modéré permettant des concentrations importantes
- ou bien des propriétés rhéologiques spécifiques: stabilité à la stérilisation et même résistance à une simple cuisson prolongée, translucidité, onctuosité des empois, bonne tenue en milieu acide, ou à la fois en milieu acide et à la stérilisation, résistance à la congélation, décongélation et...
- ou bien des caractères particuliers: caractère hydrophobe, caractère anionique ou cationique, insolubilisation totale dans l'eau, à chaud, ou en présence d'alcalis ou de sels minéraux...

Autant de propriétés que le fabricant s'est efforcé de conférer à l'amidon le plus souvent à la demande de l'utilisateur.

4 — AMIDONS SPÉCIAUX

Nous ne nous attarderons pas, malgré leur très grande importance en applications, sur les traitements classiques connus depuis très longtemps, de prégélatinisation, d'hydrolyse, de dextrinification.

— le premier étant simplement une transformation physique du grain, qui le rend soluble dans l'eau froide, après empesage et séchage sur des rouleaux chauffés à la vapeur. Les amidons prégélatinisés, par leur importance, forment néanmoins une classe à eux seuls, qui touche les vastes domaines de l'alimentation humaine et animale et ceux de l'industrie.

Ils entrent, par exemple, en grande quantité dans la formule des laits de reconstitution, en raison de leurs caractères nutritif et suspensif, comme traceurs également, la révélation à l'iode étant fortement accentuée par la prégélatinisation.

— en panification,
— dans la constitution des puddings instantanés etc..

Tandis que dans les domaines industriels de la papeterie, du textile, des collages divers, des forages, de la fonderie, leur propriétés absorbantes et épaississantes dans l'eau froide les rendent d'utilisation avant tout pratique.

— Le second traitement, l'hydrolyse acide, donne naissance aux amidons dits fluides, qui permettent d'obtenir des colles à matières sèches élevées et qui donc, sauf la viscosité, conservent pratiquement toutes les caractéristiques des amidons natifs.

Leur emploi, est, par contre, très intéressant dans certains domaines où l'on requiert une très grande fluidité des empois à chaud, avec un faible empesage.

Quant à la dextrinification, elle pourrait, à elle seule, également, faire le sujet d'un exposé, tellement le traitement réalisé, par grillage à sec, à haute température est différent de ceux dont nous allons parler, tellement les formules de fabrication sont différentes et les applications diverses.

L'industrie de la dextrinification est, en outre, très ancienne. Plusieurs centaines de types existent, sur le marché, depuis les dextrines blanches jusqu'aux dextrines jaunes, employées dans tous les secteurs, du collage en particulier, où elles apportent le poissant désiré grâce à leur très grande solubilité.

Laissons donc ces trois types d'amidons spéciaux pour ne parler que des traitements plus récents d'oxydation, d'estérification et d'éthérification, de réticulation ou de greffage, qui conduisent, selon les réactifs utilisés, à des dérivés beaucoup plus spécifiques, par modification de l'une ou l'autre imperfection de l'amidon de base.

Ces traitements d'ailleurs ont des points communs. Tout d'abord, ils laissent intact le granule d'amidon. Jamais il n'y a gélatinisation.

— Ils se passent ensuite tous en milieu aqueux hétérogène, sous forme de lait, à des températures ambiantes, à des pH voisins de la neutralité.

— Les quantités de réactifs qui entrent en réaction sont généralement et en particulier quand il s'agit de produits destinés à l'alimentation, ces réactifs sont utilisés à des doses très faibles. Dans certains cas même, ils peuvent être considérés comme de simples catalyseurs.

— Le protocole opératoire enfin bien connu se décompose en différentes phases :

- activation des groupes hydroxyles de l'amidon par un catalyseur alcalin très modéré
- addition du réactif qui met en compétition l'eau et l'amidon considéré alors comme un alcool de haut poids moléculaire
- purification et conditionnement du dérivé obtenu par les opérations classiques de filtration, lavage, séchage; chaque grain ayant conservé son individualité se comporte donc séparément. Il est ainsi débarrassé aisément de l'excès éventuel de réactif. Il répond tout à fait aux critères de pureté des amidons natifs.

Malgré ces points communs, deux grandes classes de produits se distinguent néanmoins par leur application: ceux destinés au secteur industriel et ceux destinés à l'alimentation.

Les premiers, font, évidemment, intervenir des réactifs multiples, sans autre restriction que le prix de revient.

Les seconds, par contre sont plus limités, et soumis, au préalable, à des études très longues biologiques et toxicologiques.

Dans la première classe: les amidons cationiques ont été très étudiés et sont appliqués, à l'heure actuelle, principalement en papeterie. Mis au contact des fibres

cellulosiques négatives, ils sont attirés par ces dernières, s'y fixent totalement par de véritables liaisons formant un réseau solide qui a l'avantage d'augmenter les caractéristiques du papier et de retenir le maximum des charges utilisées. D'où un double intérêt: un intérêt à la fois technique et économique, par récupération du maximum des charges, de l'oxyde de titane en particulier; un intérêt hygiénique par la clarification des eaux blanches qui forment les rejets.

Ce caractère cationique peut ainsi être conféré par de nombreux réactifs azotés, mais particulièrement par les dérivés d'amines tertiaires, portant des radicaux du type alkyle, aryle, aryalkyle, cycloalkyle, hydroxyalkyle, alkylène, hydroxyalkylène, tous se différenciant par la positivité plus ou moins accentuée de l'ion ammonium, et, par conséquent, par la réactivité plus ou moins grande conférée à l'amidon.

Les amidons anioniques eux, par opposition aux précédents, ont reçu une polarité négative, par apport de groupements carboxyliques, sulfoniques amidés.

De nombreux moyens existent pour introduire ces derniers.

L'oxydation ménagée par les hypochlorites jusqu'aux carboxyles et aux carbonyles est le plus ancien et le plus courant. Cette oxydation conduit néanmoins le plus souvent à la production simple d'amidons fluides à chaud.

Les Carboxyméthyl amidons obtenus par l'action de l'acide monochloracétique tout comme les CMC sont, par contre, un autre exemple de produits gonflants, riches en carboxyles.

L'acrylonitrile lui, conduit aux amides puis aux acides. Les lactones aux acides.

Les sulfones aux acides sulfoniques.

Les orthophosphates alcalins aux monoesters phosphatés de l'amidon.

Par introduction de ces groupements, il se crée des sites négatifs: les molécules paraissent se comporter comme des dipôles se repoussant, entre lesquels l'eau libre est capable de s'introduire. De ce fait, la viscosité augmente. Ces amidons possèdent donc, en général, un pouvoir gonflant élevé, dû, non pas à une polymérisation de la molécule, mais bien à la création des charges négatives.

Polarité très sensible malheureusement aux ions métalliques, tels que le calcium, qui, par voie de conséquence, influencent défavorablement la viscosité des empois.

D'autres amidons, à caractère non ionique, sont, par

contre, beaucoup moins influencés par le milieu dans lequel ils ont été empesés. Ce sont les amidons hydroxyalkylés à faible degré de substitution, obtenus par action de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène.

L'introduction de 0,05 à 0,1, groupe hydroxyéthyl et hydroxypropyl par unité glucose, suffit par exemple pour réduire la température de gélatinisation de l'amidon de base, pour en augmenter la vitesse de gonflement et la solubilité, pour changer totalement la transparence des empois, et empêcher la rétrogradation.

Nous ne ferons que citer les nombreux esters obtenus avec les anhydrides d'acides, tels les acétates dont nous reparlerons, ou avec les acides minéraux: nitrates, sulfates, xanthates, qui présentent peu d'intérêt pratiquement pour l'instant.

De même, les amidons dialdéhydes obtenus industriellement par action totale de l'acide périodique, mais encore trop coûteux pour être développés véritablement.

Ou les éthers allyliques.

Ou les amidons hydrophobes, très curieux parce qu'ils ont une répulsion pour l'eau et une mobilité extraordinaire, obtenus par fixation d'un acide gras, à un degré très faible de substitution.

Ou encore les carbamates obtenus par action des isocyanates, ou même aux obtenus par greffage avec d'autres polymères multiples, comme les acétates polyvinyliques, les acrylamides, et polyacrylamides, acrylates et metacrylates, très importants, très étudiés mais qui manquent encore d'intérêt pratique.

Par contre, d'autres traitements, beaucoup plus modestes, inoffensifs, mais aussi très efficaces, confèrent à l'amidon des propriétés extrêmement intéressantes, dans les domaines de l'industrie sans doute, mais aussi dans celui de l'alimentation.

Ces dérivés sont utilisés aux USA par exemple, depuis de nombreuses années et comprennent les amidons estérifiés, «avec au maximum 5 % d'anhydride acétique, 0,12 % d'anhydride adipique et 5 % d'anhydride acétique, avec l'acétate de polyvinyle jusqu'à 2,5 % de groupements acétyle dans le produit, avec 4 % d'anhydride succinique, avec 3 % d'anhydride 1-octényle succinique, 2 % d'anhydride 1-octényle succinique et 2 % de sulfate d'alumine, 0,1 % d'oxychlorure de phosphore et le trimetaphosphate de soude, jusqu'à fixer 0,04 % de phosphore dans le dérivé». La FDA approuve également différents agents éthérifiants comme l'acroléine jusqu'à 0,6 %, l'épichlorhydrine jusqu'à 0,3 %, l'oxyde

de propylène jusqu'à 25 % ainsi que les combinaisons acroléine-acétate de vinyl, épichlorhydrine-acide succinique, oxychlorure de phosphore et oxyde de propylène.

Certes, cette liste est un peu longue, et nous n'irons pas jusqu'à l'approuver sans aucune réserve. Par contre, nous avons la certitude que certains de ces amidons possèdent toute la valeur alimentaire des amidons natifs.

— parce que, d'une part, ils sont élaborés à partir de réactifs courants, utilisés le plus souvent en très petites quantités et dont l'excès est de toute manière éliminé par hydrolyse puis par lavage.

— parce que, surtout, les produits obtenus ont été soumis à des essais nutritionnels et toxicologiques très sérieux.

Ces études réalisées sur un nombre important de rats, recevant des régimes très riches en amidons (50 % de la ration) ont démontré que la valeur énergétique de ces amidons était intacte, et tout à fait comparable à celle des produits natifs. A la fin des expériences, aucune anomalie physiologique n'a pu être constatée sur les animaux.

Il en a été ainsi des amidons acétylés, des amidons réticulés ou stabilisés.

Les premiers obtenus par simple action de l'anhydride acétique en milieu aqueux légèrement alcalin sont remarquables de simplicité. Leur degré de substitution est très faible. Pour les variétés qui intéressent le domaine alimentaire, il ne dépasse jamais 0,07 groupe acétyle par unité anhydro glucose.

Par contre, cette faible substitution suffit pour donner aux empois des propriétés extrêmement intéressantes de stabilité. La tendance à la rétrogradation est pratiquement éliminée. Les groupes acétyle influencent de plus très favorablement leur pouvoir filmogène, leur pouvoir liant et leur température de gélatinisation.

Quant aux seconds, ils sont encore moins substitués. Alors qu'un carboxyméthyl amidon, ou une CMC faiblement substituée par exemple, ont un degré de substitution de 0,15 à 0,30, ce qui représente une quantité de réactif comprise entre 10 et 20 %, un traitement réticulant n'en demande que 0,01 à 0,1 %.

Et pourtant, l'influence sur la rhéologie des empois est extraordinaire comme l'indique le graphique 6.

Sur les empois à chaud, le gonflement devient con-

trôlable. Pour les faibles réticulations (1 pont pour 1000 à 2000 unités glucose) le gonflement augmente, car le granule doit absorber davantage d'eau afin d'équilibrer sa pression osmotique.

Pour les réticulations de l'ordre de 1 pour 100 à 1 pour 1000, le gonflement diminue progressivement, le réseau devenant plus imperméable à l'eau.

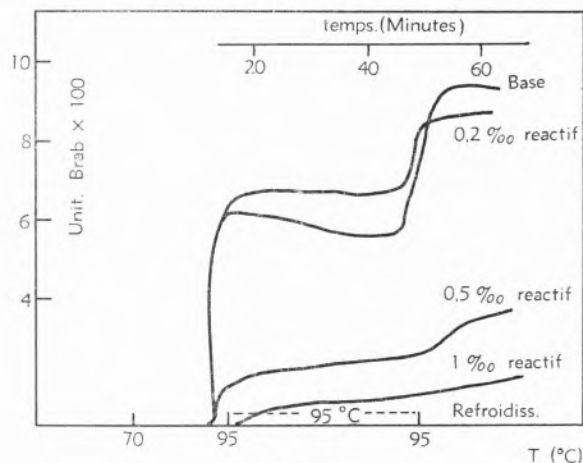


Fig. 6

Mais si le gonflement est contrôlé, alors la viscosité à chaud devient elle-même contrôlable, car la réticulation empêche la dispersion des agrégats et des molécules.

Elle renforce la résistance au cisaillement mécanique, ainsi que la résistance aux acides, comme le montre la fig. 7.

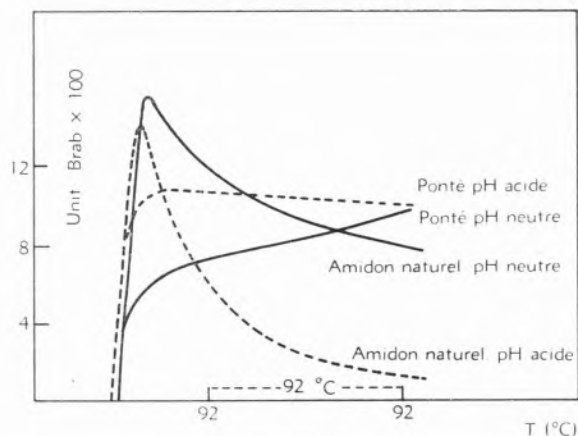


Fig. 7

Plus extraordinaires encore sont les conséquences sur le plan pratique.

Ces traitements pris séparément ou conjointement en raison de toutes les propriétés nouvelles qu'ils peuvent conférer aux empois d'amidon:

- texture courte, consistance crémeuse,
- résistance exceptionnelle aux températures élevées de la stérilisation, ou aux basses températures de la surgélation, même en milieu acide,
- résistance également aux variations provoquées par la congélation-décongélation.

peuvent, sans aucun doute, avantager de nombreuses applications alimentaires, où interviennent habituellement des amidons et des féculles natives, ou de la farine, tout en ouvrant de nombreuses perspectives pour la fabrication des compositions alimentaires nouvelles.

Nous ne citerons que:

- Les potages appertisés, surgelés, ou en sachets
- Les plats cuisinés
- Les sauces en boîtes, surgelés ou en sachets
- Les garnitures pour tartes
- Les crèmes-desserts en boîtes
- Les baby-food etc. ...

Cette liste, pour être complète, serait trop longue.

Elle suffit, néanmoins, avec les précédents, pour donner une idée de l'intérêt de la transformation des amidons, sous forme de granules, tant dans le domaine industriel qu'alimentaire.

Chaque classe d'amidon transformé pouvant d'ailleurs faire l'objet d'une étude séparée, c'est avec intérêt que nous nous proposons d'y revenir.