

Étude en microcuite de l'effet de certaines impuretés sur la qualité du sucre blanc de betterave

A. COSMEUR, *Sucrierie Coopérative de Bazancourt, Bazancourt.*

M. MATHLOUTHI, *Laboratoire de Chimie Physique Industrielle, Faculté des Sciences, Reims.*

1. INTRODUCTION

Comme l'avait fait pour la première fois la sucrierie de Carlton, en Californie du sud au début des années soixante, la sucrierie de Bazancourt met en stock son sirop excédentaire. Cette technique a en effet été adaptée aux conditions climatiques de nos régions et nous permet, comme à de nombreuses sucrieries n'ayant pas la possibilité de cristalliser l'ensemble de son sirop, de le conserver pendant des périodes variables de 6 mois à 2 ans.

Des travaux ont montrés l'influence de certains facteurs sur l'état de conservation du sirop. La *température* peut intervenir sur les réactions chimiques de dégradation du sirop, la *pureté* et la *concentration* en modifiant l'état de saturation peuvent favoriser le développement microbien (Sucrierie Française, 1968). Des consignes de brix (66 à 68%) et de températures optimales de stockage (20 à 30 °C) compatibles avec nos climats, ont ainsi été données pour garantir une bonne conservation (Ponant, 1974; Lambrechts *et col.*, 1967; Sargent *et al.*, 1997). Un traitement sanitaire (formol, bactéricides de synthèse) est également largement utilisé pour limiter les développements bactériens (Ponant, 1974).

Malgré le respect de toutes ces préconisations, on peut toutefois constater une détérioration de certains critères de qualité du sirop stocké (coloration, trouble) se traduisant par une plus grande difficulté à l'obtention du sucre désiré.

De manière à mieux comprendre l'origine et les causes de ces phénomènes, il a donc été décidé sur la période de conservation des sirops des campagnes 1996 et 1997 :

– de constater l'évolution de quelques para-

mètres physico-chimiques du sirop et du sucre correspondant, après cristallisation par la technique de micro-cuite

- d'isoler et de caractériser certains non-sucre de haut poids moléculaire
- d'observer l'influence de ces non-sucre sur la vitesse de cristallisation et la qualité des cristaux.

2. PRÉSENTATION DU MATÉRIEL ET DES MÉTHODES

2.1 Conservation et échantillonnage des sirops

La sucrierie de Bazancourt possède des réservoirs à sirop de capacité variant de 3 000 à 35 000 m³. Le sirop peut y être conservé de 6 mois à 2 ans, selon les périodes de « campagne de reprise » des mois de juin ou septembre et les besoins en sucre. Ces réservoirs sont formolés une première fois avant la mise en stock du sirop, puis une seconde fois en fin de remplissage. Chaque cuve est équipée de robinets permettant la prise d'échantillons, régulièrement répartis sur toute sa hauteur.

Pour le suivi de l'évolution du sirop durant sa conservation, un prélèvement mensuel a été réalisé à partir du même robinet situé en niveau haut de la cuve de plus grande capacité.

Les sirops utilisés pour isoler et caractériser les non-sucre, issus des cuves de stockage ou directement en sortie de production, ont été choisis pour leur teneur variable en coloration et en trouble.

2.2 Les techniques de cristallisation

– Cristallisation par micro-cuite

La technique de cristallisation par micro-cuite utilise un faible volume de sirop (2 litres). Ceci permet, dans des conditions standard et reproductibles, de tester l'influence de certains paramètres sur la qualité du sucre. La *figure 1* nous donne le schéma de principe de la micro-cuite utilisée ainsi que ses accessoires.

– Cristallisation par la méthode bout à bout

Cette technique a été mise au point dans le laboratoire du Pr. Mantovani de l'université de Ferrara dans le cadre de l'étude de la croissance et de la morphologie du cristal de saccharose en présence de raffinose. Pautrat (1997) l'a également utilisé pour tester l'influence de certains polysaccharides (arabinogalactane, dextrane) sur la vitesse de cristallisation. Les résultats de

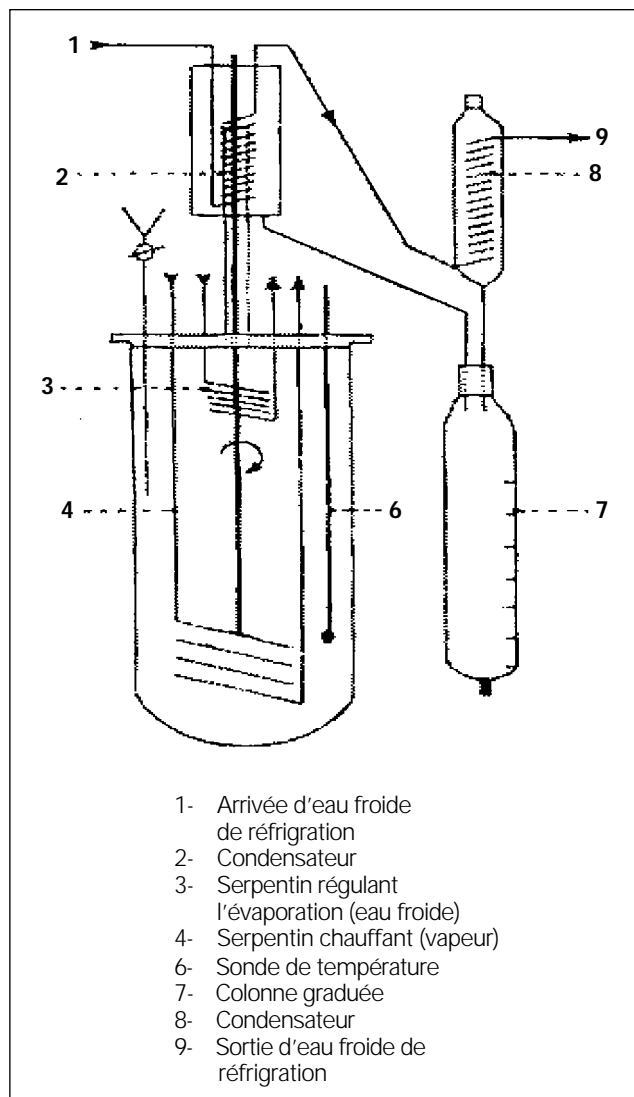


Figure 1 : Schéma de la micro-cuite et de ses accessoires.

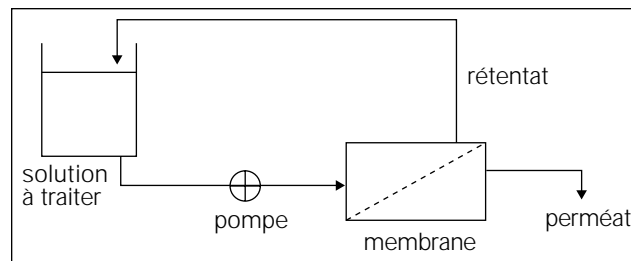


Figure 2 : Schéma de principe d'une installation d'ultrafiltration.

vitesse de cristallisation obtenus avec cette technique bout à bout sont exprimés en terme de longueur par unité de temps. Pour obtenir des résultats comparables à la littérature exprimés en $\text{mg}/\text{m}^2/\text{mn}$, il est nécessaire d'utiliser un facteur de forme. Compte tenu de conditions opératoires similaires, la valeur de 0,71 publiée par Bubnik et Kaldec (1992) et confirmée par Pautrat *et al.* (1997) sera utilisée dans cette étude.

2.3 Non-sucre de haut poids moléculaire

Déjà utilisée par de nombreux auteurs, c'est la technique d'ultrafiltration qui a été retenue pour isoler les macromolécules présentes dans les sirops dont la matière sèche a été réajustée à environ 15%. Des membranes en polysulfone de chez Sartorius ont été utilisées : Ultrasart 2 pour les poids moléculaires $> 10 \text{ kD}$ (surface de filtration de $0,7 \text{ m}^2$ et débit de perméat de 15 à 20 L/h), et Ultrasart micro SM1 pour un seuil de coupure de 100 kD et 300 kD (surface de filtration de 50 cm^2 , débit de perméat de 3 à 4 mL/mn).

La *figure 2*, nous permet de rappeler le principe de l'installation et les produits obtenus.

2.4 Méthodes d'analyse

– Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (i.r.t.F)

La recherche des interactions au niveau moléculaire entre le saccharose et certaines impuretés a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dont la zone de travail s'étend de 2500 à $2,5 \cdot 10^4 \text{ nm}$ (4000 à 400 cm^{-1}). Les spectres i.r.t.F sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Nicolet 410 Impact, avec une moyenne de 200 scans à une résolution de 2 cm^{-1} .

Les solides sont réduits en poudre puis mélangés à du bromure de potassium (KBr) alors que les échantillons liquides sont déposés sur une cellule-

le à réflexion atténuée (ou A.T.R) munie d'un monocristal de Selenure de Zinc (ZnSe). Une variante à l'utilisation de la cellule ATR proposée par Meurens (1998), permet toutefois de travailler sur des cristaux de sucre tout en amplifiant l'intensité spectrale, après décantation des cristaux déposés sur la cellule dans de l'acétone.

– Spectroscopie UV-visible

L'appareil utilisé pour la détermination des spectres UV-visible des colorants de synthèse et des non-sucre isolés, est un Shimadzu UV-2101 PC double faisceau.

– H.P.L.C.

Une chromatographie ionique a été réalisée sur les impuretés de la fraction du rétentat isolé par ultrafiltration, après hydrolyse à l'acide trifluoracétique 4 heures à 120 °C.

L'analyse des sucres constitutifs a été réalisée à l'aide d'un chromatographe ionique (HPLC) Dionex, équipé d'une colonne d'échange anionique (Carbo-Pac 100 PA) et d'un détecteur à impulsions ampérométriques. Les sucres neutres sont élués avec une solution de soude 200 mM, et les acides uroniques avec un mélange soude et acétate 200 mM. L'addition Post Colonne est utilisée avec une solution de soude 300 mM. La vitesse d'écoulement des éluants est de 1 mL/mn sous une pression de 2 200 Psi.

– Mesure de la coloration et du trouble d'un sirop

La mesure de la coloration est réalisée au moyen d'un spectrophotomètre visible à la longueur d'onde de 420 nm à travers une cuve de 1 cm, sur une solution diluée au 1/5 et filtrée sur une membrane 0,45 µm. A la différence de la méthode ICUMSA, le pH n'a pas été réajusté à 7 et correspond donc au pH naturel du produit (proche de 9).

La mesure du trouble est obtenue par différence des colorations avant et après filtration sur une membrane de 0,45 µm.

Le résultat de la mesure de coloration et de trouble est exprimé en unité Icumsa.

– Mesure de la coloration et du trouble d'un sucre

La coloration en solution est le résultat de la mesure d'absorbance à 420 nm d'une solution à 50% de matière sèche à travers une cuve de 100 mm après filtration sur membrane de 0,45 µm (méthode ICUMSA GS 2/3-9 1994).

La transformation des unités ICUMSA en Points

Européens (P. E) utilisés dans la C.E.E est réalisée en divisant la coloration ICUMSA par 7,5. Le trouble correspond à la différence de points entre la solution filtrée et non filtrée.

2.5 Colorants de synthèse et saccharates

– Les mélanoidines

La méthode utilisée est celle de Guimaraes et al. (1996) et Shore et al. (1984). On ajoute 72 g de glucose et 30 g de glycine dans 60 mL d'eau. Le pH est ajusté à 11 avec de la soude. La solution est ensuite placée 72 heures à 50 °C.

– Les P.D.A.H

La préparation des Produits de Dégradation Alcaline des Hexoses (P.D.A.H) a été effectuée d'après Shore *et al.* (1984), en portant durant 5 heures à ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant, la solution de glucose à 20 g/l, réajustée régulièrement à pH 10.

– Les caramels

C'est le mode de préparation développé par Ahari et Genotelle en 1961 qui a été utilisé. On pèse 20 g de saccharose raffiné et 5 mL d'eau dans des tubes à essai. Ce mélange est chauffé en étuve à 180 °C durant 2 h 30. On introduit ensuite 10 mL d'eau dans chaque tube, et 5 minutes plus tard, on les place dans un bain marie à 100 °C; l'adjonction de 10 mL d'eau supplémentaire permet d'achever la dissolution de la masse. Après refroidissement, ce mélange est amené à pH 8.0 à l'aide d'une solution de soude, puis conservé au froid dans des petits flacons bien bouchés.

– Les saccharates

La fabrication de saccharates solubles nécessite un rapport CaO/saccharose égal à 1 ou 2. La préparation se fera sur la base de celle réalisée par Francotte *et al.* (1979) à une température de 10 °C.

3. RÉSULTATS

3.1 Qualité du sirop durant sa conservation

Le suivi des paramètres qualitatifs a été réalisé à partir d'échantillon mensuel de sirop de campagne 96 prélevé dans les cuves de stockage de janvier à septembre 1997. Les résultats des ana-

lyses de suivi de la qualité donnés dans le *tableau 1* montrent que la température du sirop stocké durant la campagne à 35 °C, n'est plus que de 8 °C après seulement 2 mois de conservation. Les autres paramètres restent stables durant la période de conservation.

Des teneurs plus élevées en trouble (jusqu'à 400 U. I) ont pu être observées pour certaines cuves de stockage du sirop issu de la campagne 97. Ces teneurs enregistrées dès les premières analyses effectuées sur les prélèvements de janvier 1998 sont ensuite restées stables durant toute la période de conservation du sirop.

La qualité du sucre obtenu par mico-cuite à partir de ces mêmes échantillons, ne fait pas non plus apparaître d'évolution significative. En effet, les variations sur la détermination des points européens ne dépassent pas $\pm 0,7$ P. E et l'analyse du trouble oscille entre 1,5 et 2,0 P.E. Les sirops à haute teneur en trouble ont par contre donnés un sucre à teneur en trouble élevé (3 à 6 P. E).

Tableau 1 : Évolution des paramètres de suivi de la qualité du sirop 96 durant son stockage.

Mois	T °C	Coloration (U. I)	Trouble (U. I)	Réducteurs (mg/l)	Viscosité (mPa. s)
Janv	8	2686			
Fev	8	2686	60	50	
Mars	9	2683	70	80	
Avril	9	2631		70	190
Mai	9,5	2690	90		190
Juin	13,5	2744	35	65	190
Juillet	15	2725			200
Août	16,5	2718	60		190
Sept.	-	2766	50	60	190

3.2 Ultrafiltration des sirops stockés

- Non-sucre de poids moléculaires > 10 kD

L'ultrafiltration 10 kD des sirops des campagnes 96 et 97 ont été réalisés sur des membranes ultrasart 2 (10 kD). Ces sirops dont les caractéristiques sont donnés dans le *tableau 2*, ont été

choisis pour leur teneur variable en coloration et en trouble.

Les résultats des ultrafiltrations (*figure 3*) démontrent que le rétentat composé des molécules de poids supérieur à 10000 daltons ne représente que 0.2% du sirop et inclue 4 à 5% des non-sucre présents dans le sirop. On y trouve 30 à 40% de la coloration, et en accord avec Decloux (1992), on constate que le trouble y est concentré à 100%. Les 95 à 96% des non-sucre restant dans le perméat ne contiennent donc plus de trouble mais encore 60 à 70% de la coloration.

- Non-sucre de poids moléculaires > 100 et 300 kD

Pour mieux détailler les différentes fractions de haut poids moléculaire présentes dans le sirop, le rétentat 10 kD du sirop 97 a été ultrafiltré sur les cassettes ultrasart-micro 100 et 300 kD.

Le bilan des matières sèches et les résultats des mesures de coloration (U. I) et de trouble (U. I) réalisées sur les différentes fractions sont résumés dans la *figure 4*. On constate que la fraction la plus colorée n'est pas la fraction de plus haut poids moléculaire mais se situe entre 10 et 100 kD. Ceci nous permet de confirmer les observations de Bento *et al.* (1997). On note également que le rétentat de masse moléculaire supérieure à 300 kD est le plus riche en trouble.

On peut donc conclure que :

- l'ultrafiltration 10 kD d'un sirop permet une décoloration de 30 à 40% ainsi qu'une élimination de presque 100% du trouble.
- la fraction la plus colorée se situe entre 10 et 100 kD
- la fraction de plus haut poids moléculaire (>300 kD) qui représente 0.07% du sirop contient la majorité du trouble.

3.3 Caractérisation des non-sucre

3.3.1 le Trouble

a) Relation entre le trouble du sucre et les sels de chaux du sirop

Tableau 2 : Caractéristiques des sirops de sucrerie de la campagne 96 et 97 ayant subi une ultrafiltration à 10 kD.

Référence sirop et U. F	Coloration (U. I)	Trouble (U. I)	Sel chaux (mg/L)	Calcium (mg/kg M. S)	Silice (mg/kg M. S)
sirop « frais » 97	2 160	7	44,8	46	16
sirop stocké 96 C2	2 710	35	28,7	-	-
sirop stocké 96 C1	3 550	148	49,2	61	15
sirop stocké 97 C2	2 510	370	56,0	84	16

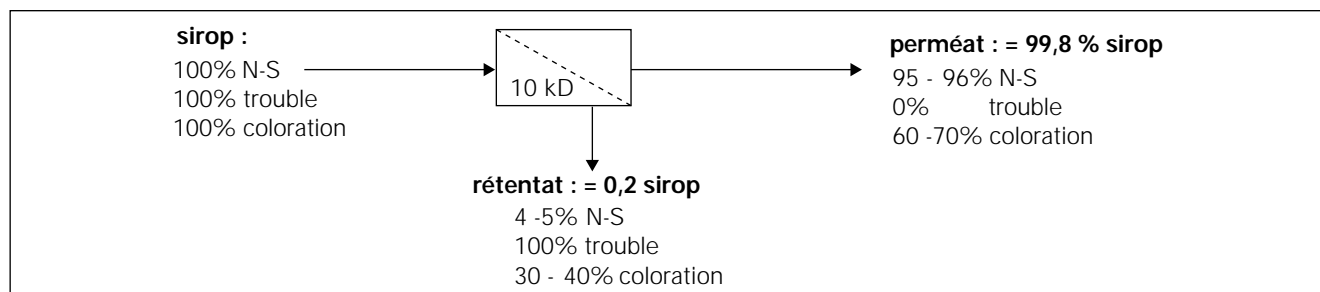


Figure 3 : Bilan de l'effet d'une U. F 10 kD sur les non-sucre, la coloration et le trouble des sirops.

Comme nous avons pu le constater à partir des résultats analytiques des campagnes 96 et 97, les plus fortes teneurs en trouble sur le sucre ont été obtenues avec des valeurs en sels de chaux de sirop très élevées. Le tableau 3 et la figure 5 réalisés à partir de quelques données extraites des moyennes de production, nous montrent qu'il peut exister une relation entre ces deux paramètres. Pour de faibles valeurs de sels de chaux, inférieures à 60 mg/L, le trouble du sucre ne dépasse pas 0.7 Point Européen (P. E), alors que pour des valeurs importantes de l'ordre de 200-300 mg/L le trouble peut varier de 3 à 8 P.E. Mais l'allure différente des courbes obtenues nous permet de penser que les sels de chaux ne sont pas les seuls responsables. Il était alors intéressant de confirmer les observations de Mc Ginnis (1982) et Mauch et Farhoudi (1979) mettant en cause le calcium dans l'apparition de la turbidité du sirop et du sucre.

Tableau 3 : Relation entre les sels de chaux du sirop et le trouble du sucre produit d'après quelques données extraites des campagnes 96 et 97.

	Sels de chaux du sirop (mg/l)	Trouble du sucre (P. E)
Sp 97	30	0,4
Sp 97	49	0,7
Sp 96	63	0,7
Sp 96	97	1,0
Sp 96	100	1,0
Sp 96	155	2,3
Sp 96	213	3,3
Sp 97	230	2,4
Sp 97	287	2,6
Sp 96	306	7,9
Sp 97	529	3,8

b) Influence du calcium sur le trouble du sucre – analyse ionique des sucres riches en trouble
La cristallisation par la méthode micro-cuite, de

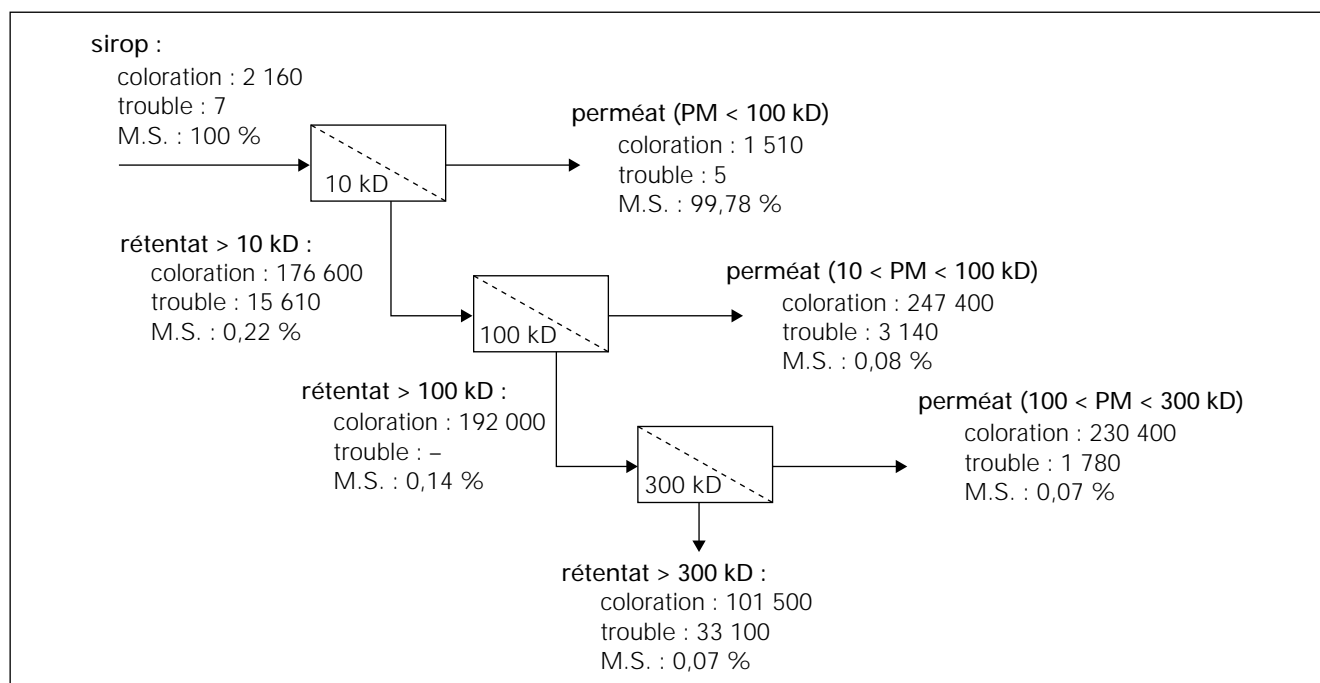


Figure 4 : Bilan matières sèches et résultats des mesures de coloration et de trouble des fractions obtenues après ultrafiltration 10, 100 et 300 kD d'un sirop de campagne 97.

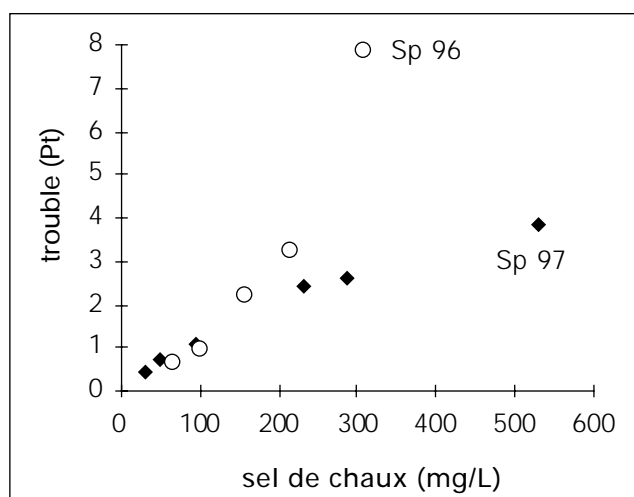


Figure 5 : Relation entre les sels de chaux du sirop (mg/L) et le trouble du sucre (P. E).

sirop à teneur variable en trouble a permis d'obtenir une gamme en trouble du sucre s'étendant de 0,3 à 24 P.E. La plus haute valeur obtenue est le résultat d'un mélange réalisé à partir de sirop prélevé avant le nettoyage d'un ancien fond de cuve (ancien sirop conservé plusieurs années).

Les résultats des analyses ioniques (*figure 6* et *tableau 4*) attestent de l'assez bonne relation qu'il peut exister entre le trouble du sucre et sa teneur en calcium ($R^2 = 0,87$).

Le calcium n'étant pas uniquement sous la forme d'oxalate, il pouvait être intéressant de rechercher l'existence de liaisons éventuelles avec le saccharose, grâce à l'utilisation de la spectroscopie infrarouge.

– *spectre infrarouge des sucres à teneur élevée en trouble*

Les sucres de teneurs variables en trouble (0,4, 7,7 et 24 P. E) obtenus par micro-cristallisation ont donc été utilisés pour la réalisation des spectres infrarouges (*figure 7*). On peut noter une grande similitude des spectres pour les sucres de trouble 0,4 et 7,7. Le spectre du sucre

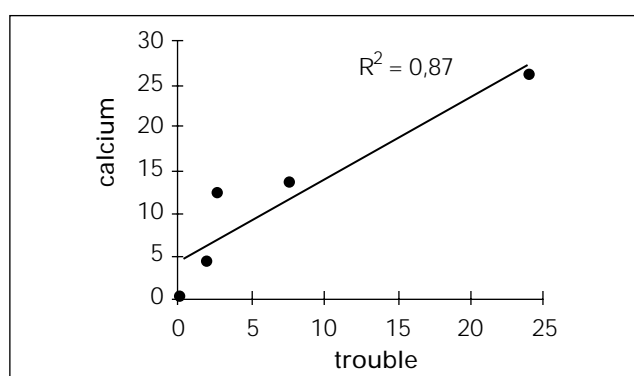


Figure 6 : Relation entre teneur en calcium du sucre (mg/kg M. S) et le trouble du sucre (P. E).

à plus forte teneur en trouble est par contre perturbé, puisque certains pics sont décalés ou voient leur intensité atténuée (cf. Tajmir-Riahi, 1983). C'est le cas des bandes d'absorption des liaisons C-C vers 840 cm^{-1} , C-H vers 900 cm^{-1} et de la zone 1200 à 1400 cm^{-1} des groupements CH_2 . Seule, la zone des C-O entre 980 et 1100 cm^{-1} ne paraît pas être perturbée par la présence des composés inclus dans le cristal de saccharose.

Il semble donc qu'une teneur très élevée en trouble soit favorable à l'établissement de certaines liaisons avec le saccharose durant la phase de cristallisation.

Tableau 4 : Analyse ionique des sucres blancs (en mg/kg M.S.) suivant leur teneur en trouble (P. E).

Trouble	Calcium	Potassium	Oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)
0,3	0,3	30	0,18
1,9	4,6	34	2,6
2,8	12,3	26	6,6
7,7	13,4	25	5,6
24,0	26,3	25	7,5

3.3.2 les Polysaccharides

Comme l'avaient déjà montré certains auteurs (Vogel et Schiweck, 1988; Clarke *et al.* 1989; De Bruijn, 1996), nous avons également voulu vérifier la présence de polysaccharides dans les fractions de haut poids moléculaire isolées à partir de nos sirops.

Les rétentats d'U. F 10 kD ont donc subi une attaque à l'acide trifluoroacétique, avant de pouvoir réaliser l'analyse des monomères par H.P.L.C. (*tableau 5*).

On constate que l'arabinose et le galactose y sont majoritaires, avec une teneur plus importante pour les sirops 97. Les acides uroniques y sont également mieux représentés y compris dans le sirop 97 choisi pour ses faibles teneurs en coloration et en trouble.

Ceci nous permet donc de confirmer la présence de polysaccharides dans nos sirops, avec une teneur plus importante pour les sirops de la campagne 97 que les sirops 96.

Les résultats obtenus à partir des sirops 97 sont très proches de ceux obtenus par Vogel et Schiweck (1988), et nous permettent de penser que nous sommes en présence d'hémicellulose. Le faible pourcentage d'acide galacturonique ne permet pas de confirmer la présence de pectine.

3.3.3 les Colorants

Nous avons voulu comparer les non-sucres de

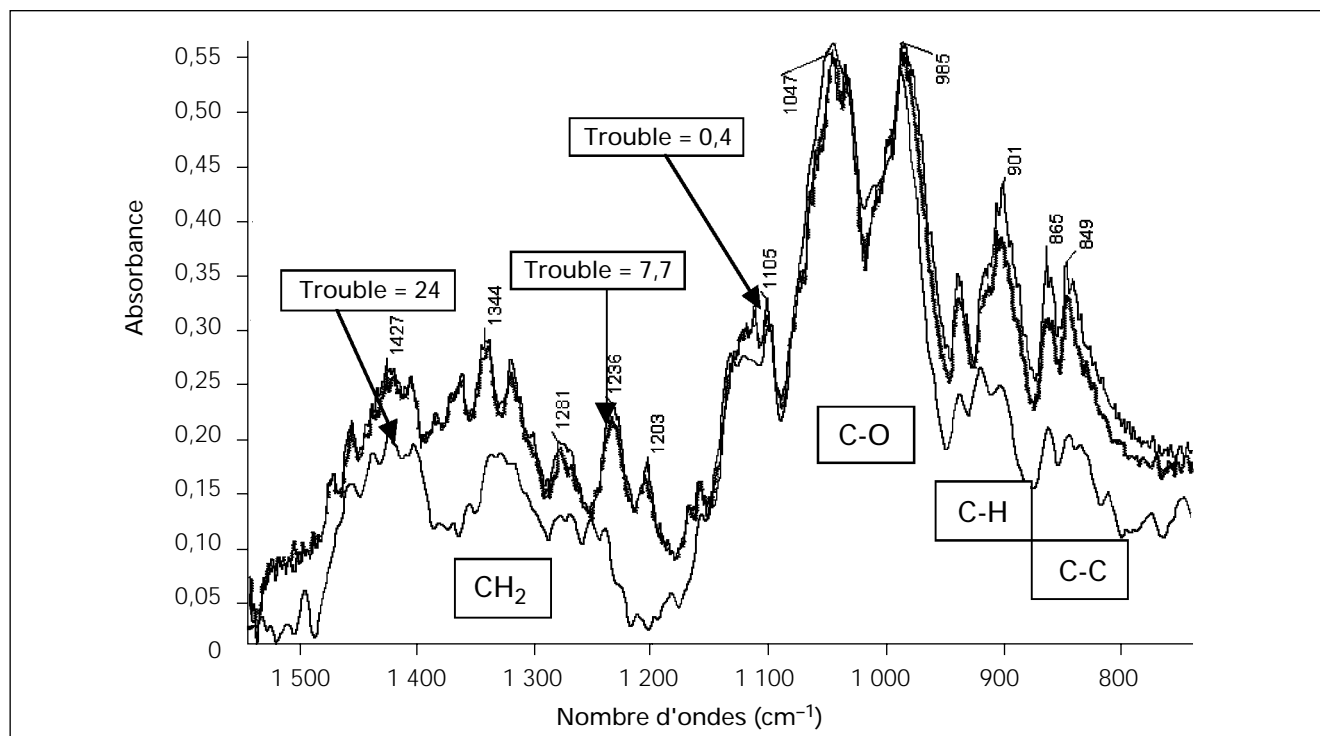


Figure 7 : Spectre infrarouge de cristaux de sucre à teneur variable en trouble.

haut poids moléculaire aux trois grandes classes de colorants issus des réactions non enzymatique qui peuvent exister dans les produits de sucrerie. La synthèse réalisée au laboratoire des colorants du type Produits de Dégradation Alcaline des Hexoses (P.D.A.H), mélanoidines et caramels nous a ainsi aidé à caractériser ceux en présence dans nos rétentats.

– spectroscopie UV-Visible

Certains travaux ont déjà démontré une spécificité d'absorption de ces colorants aux longueurs d'onde suivantes :

- PDAH : entre 250 - 265 nm
- caramels : entre 282 - 283 nm
- mélanoidines : entre 285 - 295, ou entre 300 - 330 nm (selon les auteurs)

Un maximum à 190 nm est commun pour les trois groupes.

La comparaison des maximums d'absorption des sirops, des non-sucre > 300 kD et des colorants de synthèse est donnée dans le *tableau 6*.

Comme Saprionov et Koltcheva (1975), on constate un pic commun pour l'ensemble des colorants vers 200 nm, avec des maximums d'absorptions spécifiques proches de celles

Tableau 5 : Monomère identifié par H.P.L.C dans les rétentats d'U. F 10 kD hydrolysés à l'acide trifluoroacétique 2M. (en % des sucres totaux identifiés).

Référence monomère	sirop 96 stocké C1	sirop 96 stocké C2	sirop 97 stocké C2	sirop "frais" 97
Arabinose	24	8	37	41
Galactose	15	5	22	24
Rapport Ara/Gal	1,6	1,6	1,7	1,7
Rhamnose	0,5	< 0,1	1	1
Glucose	30	53	13	8
Fructose	15	26	7	5
Xylose	4	1	4	3
Acide galacturonique	< 0,1	< 0,1	0,4	0,5
Acide glucuronique	< 0,1	< 0,1	0,4	0,5
Saccharose	0,4	< 0,1	< 0,1	0,3
Total identifié	89%	93%	85%	83%

observées par Bento et Mota (1996) et Godshall (1991), à savoir 300 nm pour les mélanoidines, 285 nm pour le caramel et 260 nm pour les PDAH.

Le spectre des non-sucre < 300 kD n'est pas très net et n'offre que deux faibles épaulements à 270 et 320 nm. Il n'apporte rien de plus que ceux obtenus par simple dilution des sirops dont le pic de plus haute intensité à 260 nm est caractéristique de l'ensemble des sirops 96 et 97. Ceci permet de penser que les colorants isolés par ultrafiltration à partir de notre sirop sont majoritairement des P.D.A.H.

L'observation de ces maximums d'absorption permet toutefois de confirmer ce que signalait Valter en 1964, quand il invitait déjà le monde sucrier à réviser la technique de mesure de la coloration des produits sucrés à 420 nm, adoptée à l'époque où les spectrophotomètres étaient limités aux mesures dans le visible. Cette mesure n'est sans doute pas le reflet exact des colorants présents, puisqu'elle fait abstraction des non-sucre incolores, précurseurs de colorants à l'origine de recoloration.

Tableau 6 : Longueur d'onde et intensité maximale des pics observés sur les spectres U. V- visible des colorants de synthèse des non-sucre < 300 kD et des sirops de sucrerie.

	λ et intensité du 1 ^{er} pic	λ et intensité du 2 ^e pic	λ et intensité du 3 ^e pic
mélanoïdine	200 nm (3,2)	300 nm (0,9)	
caramel	200 nm (3,2)	220 nm (3,4)	285 nm (1,5)
PDAH	190 nm (3,1)	260 nm (1,7)	
N. S < 300 kD	200 nm (3,2)	270 nm (0,66)	320 nm (0,45)
sirop de sucrerie	210 nm (3,5)	260 nm (1,4)	

– spectroscopie FTIR

La *figure 8* nous permet de comparer les spectres infrarouges réalisés entre 2900 et 900 cm^{-1} à partir de solutions des non-sucre > 10 kD et des solutions colorantes de référence (solutions à environ 10% M. S).

N'ayant pas constaté de différences entre les spectres des non-sucre isolés à partir des sirops des différentes campagnes, nous n'avons fait figurer qu'un seul spectre. On peut remarquer une grande similitude entre ce spectre et le spectre des mélanoidines, notamment un pic de plus haute intensité vers 1090 cm^{-1} représentatif des groupes C-O des esters et acides, à 1300 et 1400 cm^{-1} pour les OH des alcools, ainsi qu'à 1650 cm^{-1} pour le groupe N-H des amines (Agarwal *et al*, 1974).

La *figure 9* détaille le spectre infrarouge complet de ces non-sucre de 400 à 4000 cm^{-1} . On peut noter les pics identiques à ceux trouvés par Shore *et al* (1984) dans les spectres des sirops; à savoir, un pic vers 1650 cm^{-1} caractéristique du groupe C=O des amides trouvés dans les mélanoidines, et le pic vers 1070 cm^{-1} du groupe C-O des esters et acides carboxyliques. On peut également noter une large bande vers 600 cm^{-1} qu'Agarwal *et al* (1974) ont rencontré dans certaines mélanoidines, spécifiques de la vibration des amines primaires et secondaires.

La spectroscopie U. V-visible nous incite donc à penser comme l'avaient fait Fares *et al*. (1995) pour certains produits sucrés, que les colorants isolés dans ces non-sucre sont majoritairement du type P.D.A.H. L'analyse qualitative par spectroscopie infrarouge permet par contre de conclure à la présence de mélanoidines. Ces deux techniques nous permettent toutefois de constater l'absence des caramels.

3.4 Effet du trouble du sirop sur la vitesse de cristallisation

L'étude de l'effet de la présence de non-sucre sur la vitesse de cristallisation du saccharose a été menée avec la technique de cristallisation «bout à bout» pour une sursaturation de 1,1 à la température de 30 °C. Nous considérerons la vitesse de cristallisation calculée à partir de la dimension Lb comme étant représentative de la vitesse globale. Les résultats des essais réalisés sur les sirops stockés 96, 97 et le mélange 97 + sirop de fond de cuve sont indiqués dans le *tableau 7*.

Tableau 7 : Influence du trouble sur la vitesse de cristallisation du saccharose ($\text{mg}/\text{m}^2.\text{min}$) à 30 °C, et $\sigma = 1.10$.

Sirop	Trouble (U. I)	Vc.	Vb.	Rapport Vb/Vc
sirop saccharose pur	0	350	660	1,9
sirop 96	150	280	450	1,6
sirop 97	400	150	230	1,5
sirop 97 + fond cuve	2750	100	140	1,4

Par comparaison à la croissance cristalline du sirop de saccharose pur selon l'axe b, il a été constaté une réduction de 32% pour le sirop 96 et de 65% pour le sirop 97. Le mélange réalisé à partir d'un sirop riche en trouble voit quant à lui sa vitesse diminuer de 79%. On peut s'étonner de la variation de près de 50% entre les sirops stockés 96 et 97. La vitesse diminuant plus rapi-

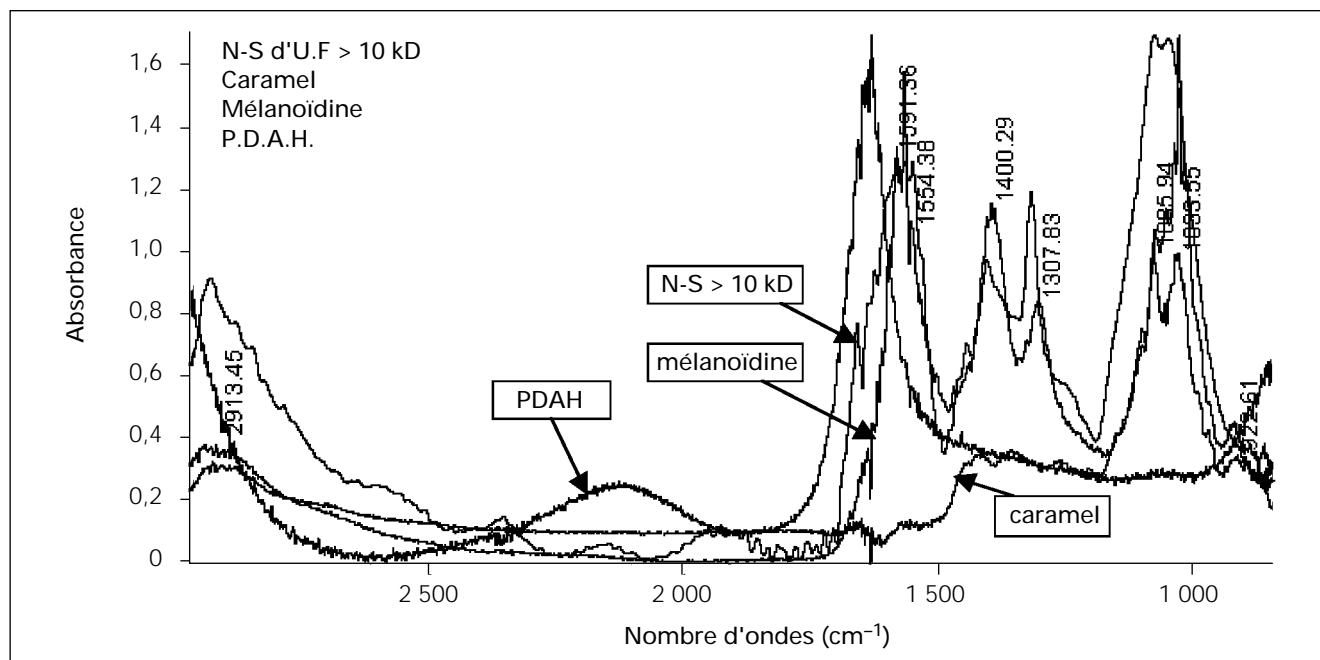


Figure 8 : Spectre infrarouge des colorants de synthèse et des N-S d'U. F > 10 kD.

dement selon l'axe b permet d'expliquer la réduction du rapport Vb/Vc de 1,9 à 1,4.

N'ayant pas observé de variation de la viscosité entre ces différents sirops testés, on peut considérer que les composés à l'origine du trouble du sirop, sont des macromolécules qui augmentent la phase de diffusion des molécules de saccharose, réduisant ainsi la vitesse de cristallisation en empêchant leur incorporation.

La figure 10 met bien en évidence la baisse de vitesse de cristallisation du saccharose lorsqu'il est en présence d'impuretés, alors qu'elle est augmentée avec l'élévation de la sursaturation. Cette hausse est toutefois très atténuée en présence de non-sucre. Le passage d'une sursaturation de 1,1 à 1,18 permet en effet d'augmenter la vitesse de cristallisation de la solution de sac-

charose pure de 85 % alors que le sirop 97 (trouble = 405) ne voit sa vitesse augmenter que de 70 %.

3.5 Influence des non-sucre sur la qualité du sucre

3.5.1 Effet des colorants

Des mélanges ont été réalisés à partir d'un sirop de saccharose saturé (sucre à 5 P. E) dans lequel a été ajouté 3 % de caramel, 0.8 % de mélanoïdine et 4 % de NS > 10 kD, de manière à obtenir un mélange dont la coloration est voisine de 3200 U.I.

L'analyse des sucres obtenus par micro-cristallisation (cf. tableau 8) permet d'observer un effet beaucoup plus pénalisant du caramel comparati-

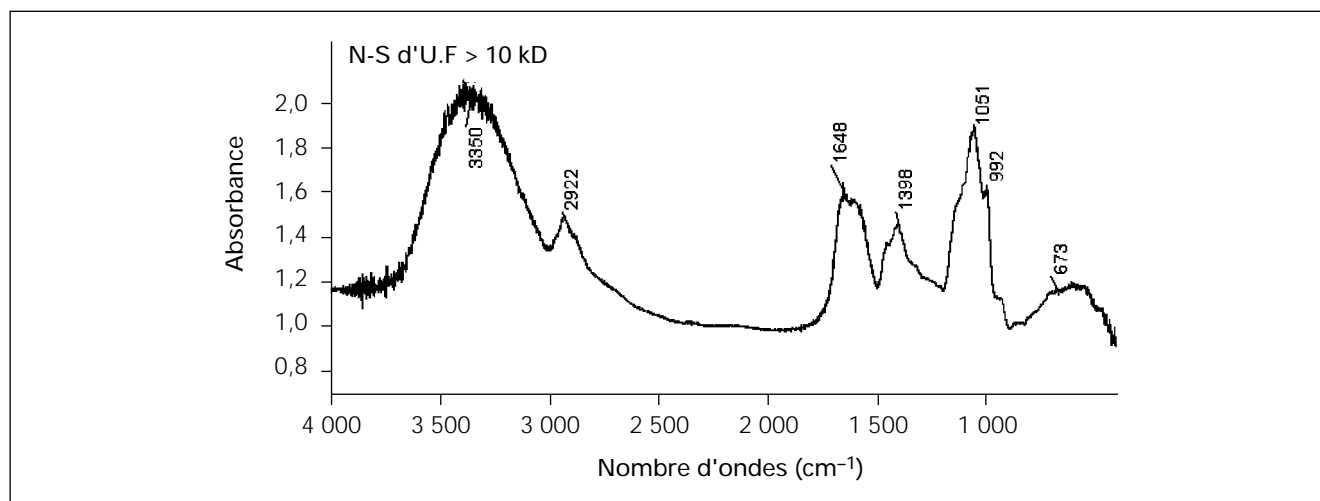


Figure 9 : Spectre infrarouge des N-S d'UF > 10 kD.

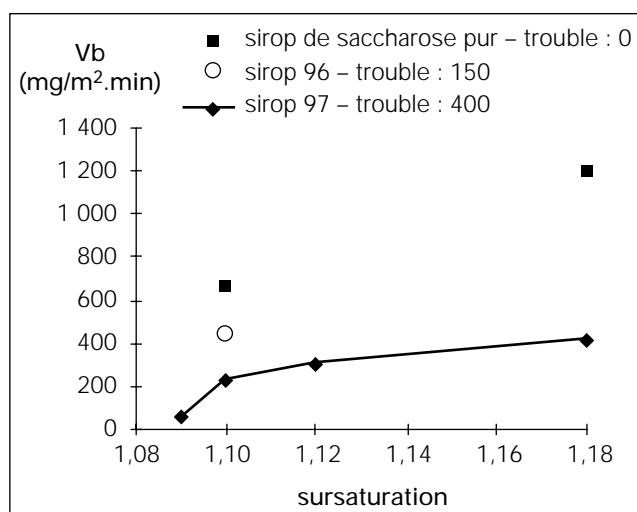


Figure 10 : Influence de la teneur en trouble du sirop sur la vitesse de cristallisation du saccharose en fonction de la sursaturation.

vement aux mélanoidines (coloration augmentée de 4,6 à 10,3 P. E) et confirme ainsi les essais d'Ahari et Genotelle (1961) et de Shore *et al.* (1984).

On peut s'étonner du résultat obtenu par l'ajout des non-sucre, dont l'effet très prononcé sur la coloration du sucre (8,3 P. E) est en contradiction avec la similitude des spectres infrarouges des mélanoidines.

On peut l'expliquer en s'appuyant sur les observations de Clarke *et al.* (1988); Godshall *et al.* (1991) et Vaccari (1996) qui précisent que les colorants peuvent être associés aux polysaccharides et qu'ils sont alors d'autant plus facilement inclus à l'intérieur du cristal. La présence de ces polysaccharides peut également être une des raisons de la baisse de la granulométrie observée. La faible valeur de l'O. M dans le cas des N. S (0,59), comparée aux 0,69 pour les colorants peut en effet être liée à l'augmentation de la phase de diffusion des molécules de saccharose vers le cristal (Sanyal *et al.* 1992). Ces macromolécules agiraient comme barrière physique empêchant la migration des molécules de saccharose.

Tableau 8 : Influence du type de colorant ajouté à un sirop de saccharose saturé, sur la qualité du sucre produit.

Référence colorant	Coloration sirop (U.l)	O.M	(P.E)			
			aspect	coloration	cendres	total
mélanoidine	3 100	0,69	3,6	4,6	0,8	9,0
caramel	3 300	0,68	7,1	10,3	0,5	17,9
N. S >10 kD	3 170	0,59	5,2	8,3	1,1	14,6

3.5.2 Influence des produits riches en trouble

Ces essais étaient destinés à établir l'importance du calcium et des composés de haut poids moléculaire sur l'établissement d'éventuelles liaisons avec le saccharose, et les conséquences sur le trouble du sucre.

- Influence du calcium

Un premier essai a été obtenu par l'ajout de chaux, juste avant cuisson, à un échantillon de sirop de la campagne 96. Une seconde série d'essais a été réalisée par mélange d'un sirop de saccharose obtenu par dissolution de sucre de qualité n° 1 (trouble = 0,2), à des produits à base de calcium (saccharate, lait de chaux...).

Le *tableau 9* permet de démontrer que l'ajout de calcium « libre » est sans effet sur le trouble du sucre, alors que « lié » sous forme saccharate, il permet d'augmenter le trouble de 0,3 à 3,3 P.E.

Tableau 9 : Influence de l'ajout de calcium « libre » et « lié » sur le trouble du sucre.

Référence	O. M	Trouble sucre
Sirop 96	0,62	1,5
Sirop 96 + 250 mg/L CaO	0,64	1,5
Sirop pur (sucre Q1)	-	0,3
Sirop pur + 0.75 % saccharate	0,62	3,3
Sirop pur + 0.5 % lait chaux	0,61	3,3

- Influence des non-sucre isolés par ultrafiltration

Le sirop de saccharose pur (trouble = 0,2), a été mélangé aux différentes fractions isolées par ultrafiltration 10 et 300 kD afin d'obtenir des solutions plus ou moins riches en trouble dont les résultats des cuissons sont donnés au *tableau 10*.

Le trouble est ainsi augmenté de 0,3 à 4,7 P. E lors de l'ajout des fractions > 10 kD, et de 0,3 à 3,6 P. E avec les fractions > 300 kD. La faible valeur de 0,7 P. E de trouble obtenu à partir de la cuisson du sirop contenant les non-sucre de plus faible poids moléculaire (<300 kD) nous incite à penser que les composés de haut poids moléculaire (polysaccharides et colorants associés) s'intègrent le plus facilement à l'intérieur

du cristal, favorisant l'emprisonnement du calcium et l'apparition du trouble du sucre. Ceci est en accord avec les travaux de Vaccari (1996), Godshall *et al* (1991) et Shore *et al.* (1984).

Tableau 10 : Influence de l'ajout de non-sucre d'U-F 10 et 300 kD sur le trouble du sucre.

Référence	Trouble sirop	Trouble sucre
Sirop pur (sucre Q1)	0	0,3
Sirop pur +N. S > 10 kD	330	4,7
Sirop pur + N. S < 300 kD	110	0,7
Sirop pur + N. S > 300 kD	170	3,6

3.5.3 Répartition des non-sucre dans le cristal

Pour constater leur répartition à l'intérieur du cristal nous avons utilisé la méthode de Ahari et Genotelle (1961) et Broughton *et al* (1987). Un refus de sucre tamisé entre 0.5 et 0,63 mm (O.M mesuré à 0,60), a donc été mis en contact avec un sirop légèrement sous saturé pour réduire la taille des cristaux. Un premier essai a permis de porter la granulométrie mesurée par technique photo (Genotelle, 1996), à 0,52, puis un second à 0,44. Après chaque étape, le sucre obtenu est centrifugé, lavé à l'alcool puis séché. Les mesures d'aspect, de coloration en solution et de trouble ont ensuite pu être réalisés.

Comme on le constate dans le *tableau 11*, la couleur de surface mesurée par l'aspect reste constante quelle que soit la granulométrie alors que chaque dissolution fait par contre baisser la coloration en solution. Ces résultats confortent donc les propos de certains auteurs (Broughton *et al.* 1987; Van der Poel *et al.* 1987, Godshall *et al.* 1991), qui précisaient qu'une dissolution d'une très faible épaisseur de cristal peut éliminer 20 à 30% de coloration.

Tableau 11 : Répartition de la coloration et du trouble à l'intérieur d'un cristal.

Réf. sucre	O. M	Aspect	Coloration	Trouble
Sucre d'origine	0,60	1,6	2,31	7,7
1 ^{re} dissolution	0,52	1,6	2,04	5,4
2 ^e dissolution	0,44	1,6	1,78	8,5

Le fait que la diminution de l'O.M par enlèvement des couches successives reste sans effet sur le trouble nous permet de penser qu'il est uniformément réparti dans l'ensemble du cristal. A la différence de la coloration, l'opération de clairçage réalisée durant la centrifugation de la masse cuite sera sans effet sur le trouble.

3.5.4 Réduction du trouble du sucre

Des essais d'ajout d'antitartre ou de filtration de sirop à teneur élevée en trouble ont été réalisés de manière à réduire le trouble du sucre cristallisé correspondant.

– Ajout d'antitartre

Certaines sucreries utilisent des antitartres à base de solution aqueuse d'acide polycarboxylique, pour éviter les incrustations de calcium dans les caisses d'évaporation. Il était intéressant de voir si ce type de produit pouvait avoir une action sur la formation du trouble des cristaux de saccharose.

Un premier essai de micro-cristallisation a donc été réalisé sur du sirop 96 avec 150 ppm d'antitartre, et un second à partir de sirop 97 (trouble = 400 UI) additionné de 500 ppm. Le sirop 96 étant faible en trouble, l'ajout de sirop de fond de cuve a permis d'obtenir un sirop à 2750 UI de trouble.

Les résultats du *tableau 12* montrent que l'antitartre ajouté lors de la cristallisation est sans effet sur le trouble du sucre, et permettent de penser que l'association entre le saccharose et les autres molécules responsables du trouble est antérieure à la cristallisation.

Tableau 12 : Influence de l'ajout d'antitartre sur un sirop riche en trouble, sur le trouble du sucre.

Référence sirop	Trouble sirop (U. I)	Trouble sucre (P. E)
Sirop 96+ sp fond cuve	2750	18,5
Sirop 96 + 150 ppm antitartre		18,8
Sirop 97	400	7,4
Sirop 97 + 500 ppm antitartre		7,2

– Filtration du sirop

Nous avons pu constater que le trouble du sucre était d'autant plus important que le trouble du sirop était élevé. Il paraissait donc intéressant de voir si la réduction du trouble du sirop après filtration pouvait permettre une baisse du trouble du sucre.

Un premier essai industriel a été réalisé en passant le seuil de filtration de nos filtres à liqueur standard de 25 à 10 µm. Cet essai de courte durée (colmatage rapide des filtres) fut sans action sur le trouble du sucre.

Un essai de laboratoire a ensuite été effectué avec la société Loeffler, de manière à tester une filtration encore plus serrée de ce sirop sur une toile de 1,3 µm. La réduction du trouble du sirop

de presque 70 % (435 à 135 UI) pouvait présager d'un bon résultat.

Le *tableau 13* confirme malheureusement l'inefficacité de la filtration sur le trouble du sucre. La baisse de trouble du sirop à 135 UI aurait dû nous donner d'après la figure 5 un sucre à moins de 3 points de trouble. Le résultat obtenu (6,6 P.E) nous permet de confirmer que ce ne sont pas les particules non solubles, constituées en partie de calcium, qui sont responsables de ce phénomène. Seule une petite partie du calcium complexée au saccharose et aux autres macromolécules serait donc suffisante pour donner un sucre riche en trouble.

Tableau 13 : Influence de la filtration d'un sirop riche en trouble, sur le trouble du sucre produit en micro-cuite.

Référence sirop	Trouble sirop (U. I)	Trouble sucre (P. E)
Sirop non filtré	435	7,8
Sirop filtré 1,3 µm	135	6,6
% de réduction	69 %	15 %

CONCLUSION

La première phase de cette étude nous a permis de démontrer l'absence d'évolution du sirop durant la phase de conservation. Les augmentations de coloration ou de trouble ont donc lieu durant les 4 ou 5 premières semaines qui suivent la fin du remplissage des cuves de stockage.

La seconde partie de cette étude a démontré que les sels de chaux semblent être un facteur nécessaire mais non suffisant à l'apparition puis à la propagation du trouble dans le sirop.

La recherche de la présence de macromolécules par ultrafiltration des sirops entre 10 et 300 kD a permis de montrer que seulement 0.2 % du sirop, représentant 4 à 5 % des N-S, ont un poids moléculaire supérieur à 10 000 daltons. La fraction la plus colorée se situe entre 10 et 100 kD alors que la majorité du trouble est concentrée dans la fraction supérieure à 300 kD.

La caractérisation de ces N-S par spectroscopie UV et IR ainsi que l'analyse par HPLC des rétentats hydrolysés nous ont conduit à l'identification de colorants de type mélanoidines et P.D.A.H, et de polysaccharides de type hémicellulose.

L'utilisation de la cristallisation par micro-cuite a permis de confirmer l'importance du calcium sur la présence du trouble du sucre, principalement lorsqu'il est lié au saccharose sous forme saccharate.

Les composés isolés (calcium, colorants de haut PM, polysaccharides) à partir des rétentats d'U. F 10 kD puis 300 kD ont donc confirmé la présence de macromolécules dans les sirops. La diminution de la vitesse de cristallisation ainsi que la baisse de l'ouverture moyenne observée par les techniques de cristallisation (méthode bout à bout et micro-cuite) ont démontré l'action de ces macromolécules sur l'augmentation de la phase de diffusion des molécules de saccharose. Pour une même viscosité, une réduction de 60 à 80 % de la vitesse de cristallisation a en effet été constatée selon la teneur en trouble du sirop.

L'allure des spectres I. R des sucres les plus riches en trouble nous permet de penser que certaines liaisons peuvent s'établir entre ces N-S et le saccharose, durant la période de conservation du sirop.

Le fait qu'une diminution de 70 % du trouble du sirop après filtration sur 1,3 µm, soit restée sans effet sur le trouble du sucre, confirme l'action pénalisante et la cohésion de ces molécules solubles. Même en faible quantité, ces macromolécules sont incluses régulièrement dans le cristal durant l'opération de cristallisation. Une réduction de la taille des cristaux par la technique de dissolutions successives des couches superficielles, montre que la teneur en trouble engendrée par ces macromolécules est stable et homogène quelle que soit la taille du cristal. A la différence de la coloration, le clairçage est donc inefficace sur le trouble du sucre.

L'établissement de ces liaisons permettrait également d'expliquer que pour une même teneur en trouble de sirop, le trouble du sucre cristallisé à partir du sirop ayant subi une conservation, soit très supérieur au trouble du sucre obtenu par cristallisation du sirop sorti directement de l'évaporation.

BIBLIOGRAPHIE

- AGARWAL, S.K.D., JOHARY, P.C., MISRA, D.S. (1974), Infrared spectroscopic studies on different constituents of sugar colorants as obtained by paper chromatographic elution and on dialysis. *Zuckerind.*, 24, 10, 532-535.
- AHARI, D., GENOTELLE, J. (1961), La coloration en sucrerie. *Industr. Alim. Agr.*, 742-747.
- BENTO, L.S.M., PEREIRA, M., SA S. (1997), Improved analysis of sugar colorants by gel chromatography with UV and ELS. *Int. Sugar Jnl.*, 99, 1187, 555-562.

- BROUGHTON, N.W., SARGENT, D., HOUGHTON, B.J., SISSONS, A. (1987), The inclusion of colour and ash components in U. K beet white sugar. XVIII Assemblée Générale, Commission Internationale Technique de Sucrierie, Ferrara, Juin 1987.
- BUBNIK, Z., KADLEC, P. (1992), Sucrose crystal shape factors. *Zuckerind.*, 117, 5, 345-350.
- CLARKE, M.A., TSANG, W.S.C, GODSHALL, M.A. (1988), Structure of colorants. *Proceedings of the Conference on the sugar processing research*, 183-191.
- CLARKE, M.A., GODSHALL, M.A., BLANCO, R.S., PERRET, G.T. (1989), Beet sugar colorant : Recent studies. *Zuckerind.*, 114, 9, 709-713.
- DE BRUIJN, J.M. (1996), Polymers in sugarbeet processing. Poster presentation at the 1996 Conference on Sugar Processing Research, New Orleans, April 1996.
- DECLoux, M., BEN MESSAOUD, E., LAMELOISE, M.L. (1992), Etude du couplage microfiltration tangentielle/échange d'ions en raffinerie de sucre de canne. *Industr. Alim. Agr.*, 7-8, 495-502.
- FARES, K., MOUROU, Y., RZINA, Q., MAUCH, W. (1995), The problem of colour formation in beet sugar factories. *Sucr. Maghrébine*, 62-63, 5-15.
- FRANCOTTE, C., VANDEGANS, J., JACQMAIN, D., MICHEL, G. (1979), Etude spectroscopique de complexes calciques du saccharose. *La Sucrierie Belge*, 98, 5, 137-144.
- GENOTELLE 1996, Communication personnelle.
- GODSHALL, M.A., CLARKE, M.A., DOOLEY, C.D., BLANCO, R.S. (1991), Progress in beet sugar colorant research. *Journal of Sugar Beet Research*, 28, 3-4, 155-165.
- GUIMARAES, C., BENTO, L., MOTA, M. (1996), A study of sugar colourants through ion exchange and salt regeneration. *Int. Sugar Jnl*, 98, 1175, 584-587.
- LAMBRECHTS, L., GIBON, R., SIMONART, A. (1967), *Sucrierie Belge*, 87, 139.
- MAUCH, W., FARHOUDI, E. (1979/80), Quality factors in commercial white granulated sugar. *Sugar Technology Reviews*, 7, 87-171.
- Mc GINNIS, R.A., (1982), Sugar Quality. Dans *Beet Sugar Technology* 3^e édition, Beet Sugar Development Foundation, 545-567.
- PAUTRAT, C. (1997), Contribution à l'étude de l'influence de quelques impuretés polysaccharidiques sur la cristallisation du saccharose. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, France
- PONANT, J. (1974), Le stockage du sirop. *Industr. Alim. Agr.*, 7-8, 889-911.
- SANYAL, P., GUPTA, A.K., SHUKLA, N.P. (1992), Size and colour in cane sugar crystals. *Int. Sugar Jnl*, 94, 1123, 150-154.
- SAPRONOV, A.R., KOLTICHEVA, R.A. (1975), Les matières colorantes et leur influence sur la qualité du sucre. Traduction G.T.S. Extrait du livre en russe, Moscou, éd. Industrie Alimentaire 1975, communication au 15^e congrès C.I.T.S à Vienne.
- SARGENT, D., BRIGGS, S., SPENCER, S. (1997), Thick juice degradation during storage. *Zuckerind.*, 122, 8, 615-622.
- SHORE, M., BROUGHTON, N.W., DUTTON, J.V., SISSONS, A. (1984), Factors affecting white sugar colour. *Sugar Technology Reviews*, 12, 1-99.
- SUCRERIE FRANCAISE (1968), Stockage des sirops. *Sucrierie Française*, 1^{re} partie, n° 10, 289-295, seconde partie, n° 11, 359-366.
- TAJMIR-RIahi, H. A (1983), Sugar complexes with calcium ion : Infrared spectra of crystalline D-glucuronic acid and its calcium complexes. *Carbohydrate Research.*, 122, 241-248.
- VACCARI, G. (1996), Cristallisation continue par refroidissement comparée à la cristallisation par évaporation. A.v.H. association, 3rd Symposium, Reims, March 96, 51-62.
- VAN DER POEL, P.W., STRUIJS, J.L.M., VRIENDS, J.P.M., MARIJNISSEN, A.A.W. (1987), Colour formation and elimination from crystals. *Int. Sugar Jnl.*, 89, 1060, 72-78.
- VOGEL et SCHIWECK (1988), Polysaccharides in juices and syrups from sugar beet : Isolation and characterisation. *Zuckerind.*, 113, 9, 773-775.