

Université de Reims Champagne-Ardenne

Centre de Recherche en Physico-chimie et Biotechnologie Agroindustrielle « Europol-Agro »

U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Abdelfattah BENSOUISSI

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Spécialité : Chimie Physique Industrielle

AUXILIAIRES TECHNOLOGIQUES UTILISES EN SUCRERIE DE BETTERAVE ET QUALITE DU SUCRE BLANC

Soutenue le 25 Octobre 2007

Devant le jury composé de :

Mme M. DECLoux	Professeur, AgroParisTech, Massy	Rapporteur
Mr G. VACCARI	Professeur, Université de Ferrare	Rapporteur
Mr M. CUER	Directeur de la sucrerie SVI	Examineur
Mr B. ROBILLARD	Dr. Institut Œnologique de Champagne	Examineur
Mr M. MATHLOUTHI	Professeur, URCA	Directeur de thèse
Mr J. DOUGLADE	Professeur, URCA	Président du jury

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans cette thèse ont été principalement effectués au Laboratoire de Chimie Physique Industrielle de l'Université de Reims Champagne-Ardenne sous la direction de Monsieur le professeur Mohamed MATHLOUTHI. Je tiens à le remercier et à lui exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude, pour avoir initié en moi le goût pour la recherche, pour son soutien permanent, pour sa disponibilité, et pour ses conseils et ses encouragements. Je suis particulièrement sensible à la confiance qu'il m'a témoignée et aux excellentes conditions du travail qu'il m'a assurées.

Mes remerciements vont également à Madame Martine DECLoux, Professeur de Génie Industriel Agro-alimentaire à l'École Nationale Supérieure d'Industrie Agroalimentaire (ENSIA) de Massy et Monsieur Giuseppe VACCARI, Professeur de Chimie Industrielle à l'Université de Ferrare (Italie) pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs.

C'est avec gratitude que je remercie Monsieur Jacques DOUGLADE, Professeur de Chimie Physique à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, pour avoir bien voulu présider le jury de cette thèse et pour son accueil chaleureux à plusieurs reprises dans son laboratoire.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à Monsieur Bertrand ROBILLARD, Chercheur à l'Institut Oenologique de Champagne, pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour ses précieux conseils lors du travail sur les antimousses.

J'attache une importance particulière à remercier Monsieur Marcel CUER, Directeur de la sucrerie de Sainte Emilie (Groupe SVI), d'abord pour avoir soutenu ce projet depuis son origine ensuite pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant qu'examineur.

Je voudrais également adresser mes sincères remerciements à Monsieur Guy SASIA, pour ses encouragements, pour sa collaboration et surtout pour

l'accueil qu'il m'a réservé au Laboratoire Central de la sucrerie Saint Louis Sucre d'Eppeville.

Plusieurs personnes de la profession sucrière française ont suivi mon travail et ont apporté leur vision éclairée sur le sujet. Il s'agit de Monsieur Philippe REISER du Centre d'Etudes et de Documentation du Sucre (CEDUS), Monsieur Jean Christophe TOURY de l'Union Coopérative Betteravière (UCB), Monsieur Alain COSMEUR de la Sucrerie Cristal Union de Bazancourt, Monsieur Laurent BIENAIME du groupe Tereos, et Monsieur Jean Marc HUET du Groupement d'Echanges Techniques (GET). Je voudrai leur remercier et exprimer ma sincère gratitude.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Mr Jean GENOTELLE, Ancien Directeur de Groupement Technique de Sucrieries, pour son aide précieuse et pertinente.

Je voudrais adresser un merci particulier à Madame Barbara ROGE, maître de conférences à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, pour son aide constante et pour la façon efficace et amicale avec laquelle elle a suivi mon travail.

Je voudrais également remercier Madame Céline ROUSSE, Maître de Conférence à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, pour son aide et pour le temps qu'elle a bien voulu consacrer à la réalisation des analyses de diffraction de rayons X.

Il me faut également citer que ce travail a reçu le soutien matériel de la profession sucrière française dans sa quasi-totalité : Cristal Union, Saint-Louis Sucre, SVI, Tereos ainsi que les organismes interprofessionnels le CEDUS et l'UCB.

J'ai à cœur de remercier tous les jeunes gens que j'ai pu connaître à Reims et au Laboratoire de Chimie Physique Industrielle pour leur soutien moral et pour leur amitié.

Enfin, le soutien et l'encouragement de mon oncle Youssef, de mes parents, et de mes frères et sœurs ont été très importants pour la réussite de mes études. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde affection.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. LA FORMATION DE LA MOUSSE ET SON CONTROLE.....	5
1.1. La formation de la mousse	5
1.1.1. Introduction	5
1.1.2. Les différentes étapes de la formation de mousse	6
1.1.2.1 La nucléation	6
1.1.2.2. Le détachement des bulles.....	7
1.1.2.3. Le crémage des bulles et le drainage	7
1.1.2.4. La coalescence des bulles.....	9
1.1.2.5. La disproportion de la mousse	12
1.1.3. La mousse en industrie sucrière.....	12
1.1.3.1. Les causes	12
1.1.3.2. Les molécules impliquées	13
1.1.3.3. Les nuisances associées.....	14
1.1.3.4. Les moyens d'élimination	14
1.2. Les agents de contrôle de la mousse.....	15
1.2.1. Les principales classes d'agents de contrôle de la mousse	15
1.2.1.1. Les agents à réactivité chimique	15
1.2.1.2. Les agents sans réactivité chimique.....	16
1.2.2. Les agents de contrôle de la mousse utilisés en industrie sucrière	16
1.2.2.1. Nature des agents utilisés	16
1.2.2.2. Propriétés des agents utilisés.....	18
1.2.2.3. Formulations utilisées	23
1.2.3. Mécanismes d'action des agents de contrôle de la mousse	26
1.2.3.1. Mécanisme d'étalement	26
1.2.3.2. Mécanisme de pontage démouillage	27
1.2.3.3. Mécanisme de pontage-allongement.....	28
2. LA FORMATION DU TARTRE ET SON CONTROLE.....	29
2.1. La formation du tartre.....	29
2.1.1. Introduction	29
2.1.2. Différentes étapes de la formation du tartre.....	30
2.1.2.1. L'initiation.....	30
2.1.2.2. Le transport de la solution à la surface de dépôt.....	31
2.1.2.3. L'attachement des particules à la surface de dépôt	32

2.1.2.4. <i>L'entraînement des particules déposées</i>	33
2.1.2.5. <i>La maturation du tartre</i>	33
2.1.3. <i>L'accumulation du tartre</i>	33
2.1.3.1. <i>L'accumulation linéaire</i>	33
2.1.3.2. <i>L'accumulation à vitesse décroissante</i>	33
2.1.3.3. <i>L'accumulation asymptotique</i>	34
2.1.3.4. <i>L'accumulation en dents de scie</i>	34
2.1.4. <i>Le tartre en industrie sucrière</i>	34
2.1.4.1. <i>Les causes</i>	34
2.1.4.2. <i>La composition et les précurseurs du tartre</i>	37
2.1.4.3. <i>Formation du tartre composite (silice-oxalate de calcium)</i>	41
2.1.4.4. <i>Les nuisances associées à la formation du tartre</i>	43
2.1.4.5. <i>Les méthodes de prévention du tartre</i>	44
2.2. <i>Le contrôle de la formation du tartre par les antitartres</i>	46
2.2.1. <i>Principales classes d'antitartres</i>	46
2.2.1.1. <i>Les polyphosphates</i>	46
2.2.1.2. <i>Les polyphosphonates</i>	47
2.2.1.3. <i>Les antitartres de type polycarboxyliques</i>	47
2.2.2. <i>Points d'injection des antitartres dans l'évaporateur</i>	48
2.2.3. <i>Mécanismes d'action des antitartres</i>	48
2.2.3.1. <i>Séquestration du calcium</i>	48
2.2.3.2. <i>Inhibition de la croissance</i>	49
3. LA QUALITE DU SUCRE	49
3.1. <i>Introduction</i>	49
3.2. <i>Paramètres influençant la qualité du sucre</i>	51
3.2.1. <i>Paramètres relatifs à la préparation de la liqueur standard</i>	51
3.2.2. <i>Paramètres relatifs à la cuisson</i>	51
3.2.3. <i>Paramètres relatifs à la préparation de la masse cuite</i>	52
3.2.4. <i>Paramètres relatifs à l'essorage et au clairçage</i>	53
3.3. <i>La granulométrie et la distribution granulométrique du sucre</i>	53
3.3.1. <i>Importance de la granulométrie</i>	53
3.3.1.1. <i>Importance de la granulométrie pour les consommateurs</i>	53
3.3.1.2. <i>Importance de la granulométrie pour les fabricants</i>	54
3.3.2. <i>Les facteurs qui influencent la granulométrie</i>	55
3.3.2.1. <i>Conduite de la cristallisation</i>	55
3.3.2.2. <i>La présence d'impuretés</i>	56
3.4. <i>Le trouble du sucre</i>	59
3.4.1. <i>Importance du trouble</i>	59
3.4.1.1. <i>Importance du trouble pour les fabricants du sucre</i>	59
3.4.1.2. <i>Importance du trouble pour les fabricants des boissons</i>	59

3.4.2. Les facteurs qui influencent le trouble	60
3.4.2.1. La présence de sels de calcium	60
3.4.2.2. La présence de macromolécules dans les sirops	60
3.4.2.3. La conduite de la cuisson.....	60
4. CONCLUSIONS DES TRAVAUX ANTERIEURS	61
4.1. Mousse et antimousses	61
4.2. Tartre et antitartres.....	62
4.3. Qualité du sucre.....	64

CHAPITRE 2: MATERIEL ET METHODES

1. LES AGENTS DE CONTROLE DE LA MOUSSE	65
1.1. Nature des formulations utilisées	65
1.2. Caractérisation des formulations utilisées.....	65
1.2.1. Mesure des points de trouble	65
1.2.2. Mesure des angles de contact	66
1.2.3. Caractérisation rhéologique.....	67
1.2.4. Absorption dans le domaine de l'UV-visible	68
1.3. Etude de l'efficacité des formulations utilisées.....	68
1.3.1. Solution de moussage	68
1.3.2. Calcul de l'efficacité	68
1.3.3. Efficacité à température ambiante	68
1.3.4. Efficacité à haute température.....	69
1.3.5. Efficacité au cours de plusieurs cycles de moussages successifs.....	70
1.4. Etude de l'adsorption des agents de contrôle de la mousse à l'interface.....	70
2. LES ANTITARTRES	73
2.1. Analyse de la composition anionique du JAE.....	73
2.1.1. Prélèvement des échantillons du jus.....	73
2.1.2. Analyse qualitative	73
2.1.3. Analyse quantitative	75
2.2. Analyse de la composition du tartre de l'atelier d'évaporation	76
2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	76
2.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	76
2.3. Etude de la solubilité de l'oxalate de calcium	76
2.4. Efficacité des antitartres.....	78
2.4.1. Nature des agents utilisés	78
2.4.2. Efficacité en milieu modèle.....	79

2.4.2.1. Efficacité des antitartres en fonction de la concentration	79
2.4.2.2. Efficacité des antitartres en fonction de la température.....	79
2.4.3. Efficacité dans un JAE industriel.....	79
2.4.3.1. Efficacité au cours de l'évaporation	79
2.4.3.2. Efficacité des antitartres au cours du stockage	81
3. LA QUALITE DU SUCRE.....	81
3.1. Le trouble du sucre.....	81
3.1.1. Mesure du trouble du sucre.....	81
3.1.2. Analyse des particules à l'origine du trouble.....	82
3.1.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage	82
3.1.2.2. Analyse par FTIR.....	82
3.1.2.3. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage	83
3.1.2.4. Analyse par diffraction des rayons X	83
3.1.3. Localisation des particules à l'origine du trouble dans le sucre	83
3.1.3.1. Méthode de tamisage	83
3.1.3.2. Méthode des lavages successifs.....	83
3.1.3.3. Localisation par microscopie électronique à balayage.....	84
3.2. La granulométrie du sucre	84
3.2.1. Effet des antitartres sur la vitesse de croissance du sucre	84
3.2.1.1. Croissance des cristaux par la méthode bout à bout	84
3.2.1.2. Calcul du volume et de la surface d'un cristal de sucre.....	85
3.2.1.3. Préparation et caractéristiques des cristaux utilisés.....	87
3.2.1.4. Calcul de la vitesse globale de croissance ($\text{mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$).....	87
3.2.1.5. Calcul de la vitesse de croissance face par face ($\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$)	88
3.2.2. Effet des antitartres sur la morphologie du sucre.....	88
3.2.2.1. Pilote utilisé et conduite de la cristallisation.....	88
3.2.2.2. Mesure du rapport L_b/L_c des cristaux	90
3.2.3. Effets des antitartres sur la tension superficielle.....	90

CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSION

1. LES ANTIMOUSSES	92
1.1. Introduction.....	92
1.2. Caractérisation des antimousses	92
1.2.1. Classification des antimousses selon leurs hydrophobies.....	93
1.2.2. Comportement rhéologique.....	93
1.2.3. Absorption dans le domaine UV-visible.....	96
1.2.4. Mesure des points de trouble	97
1.3. Efficacité des antimousses	98

1.3.1. Efficacité à température ambiante	98
1.3.2. Efficacité à haute température.....	99
1.3.3. Efficacité pour plusieurs cycles de moussages successifs.....	100
1.4. Adsorption des antimousses à l'interface air/ eau.....	103
1.4.1. Adsorption à la température ambiante	104
1.4.2. Adsorption à haute température.....	106
2. LES ANTITARTRES	108
2.1. Introduction.....	108
2.2. Analyse de la composition anionique du JAE.....	109
2.2.1. Analyse qualitative	110
2.2.2. Analyse quantitative	110
2.3. Analyse de la composition du tartre de la chaîne de l'évaporation.....	111
2.4. Etude de la solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau et en solution sucrée	115
2.5. Efficacité des antitartres vis-à-vis de l'oxalate de calcium	115
2.5.1. Efficacité des antitartres en milieu aqueux	116
2.5.1.1. Efficacité en fonction de la concentration d'antitartre	116
2.5.1.2. Efficacité en fonction de la température.....	117
2.5.2. Efficacité des antitartres dans des jus et sirops industriels.....	118
2.5.2.1. Efficacité des antitartres au cours de l'évaporation	118
2.5.2.2. Efficacité des antitartres au cours du stockage des sirops	120
3. LA QUALITE DU SUCRE.....	121
3.1. Introduction.....	121
3.2. Effet des antitartres sur le trouble du sucre.....	122
3.2.1. Origine et nature des particules responsables du trouble	122
3.2.2. Localisation des particules responsables du trouble dans le sucre	126
3.3. Effet des antitartres sur la granulométrie du sucre	132
3.3.1. Effet sur la croissance cristalline	132
3.3.1.1. Expression de la croissance cristalline.....	132
3.3.1.2. Effet sur la vitesse globale de croissance.....	143
3.3.3. Effet sur la morphologie.....	146
Conclusion générale.....	150
Références bibliographiques.....	153
Annexes	

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I : Diagramme typique d'une usine du sucre montrant les différents points d'introduction des auxiliaires technologiques.....	4
Figure 1-1: Représentation schématique d'une bulle formée à la surface d'un liquide contenant des tensioactifs.....	5
Figure 1-2: Nucléation hétérogène, croissance et détachement des bulles au niveau d'un site mouillé par un liquide.....	7
Figure 1-3 : Structure typique d'une mousse obtenue par cisaillement.....	8
Figure 1-4: Rupture du film initiée par le mécanisme de particule hydrophobe.....	10
Figure 1-5: Rupture du film initiée par le mécanisme d'étalement.....	10
Figure 1-6: Conditions d'étalement d'une gouttelette à la surface d'un film de mousse.....	11
Figure 1-7: Représentation schématique du mécanisme de destruction de la mousse par étalement.....	27
Figure 1-8: Représentation schématique du pontage des surfaces d'un film de mousse par particule solide.....	28
Figure 1-9: Représentation schématique du mécanisme de destruction de la mousse par pontage-allongement.....	29
Figure 1-10: Différentes courbes d'entartrage.....	34
Figure 1-11 : Evaporateur à quatre effets pour la concentration de sucre.....	35
Figure 1-12 : Liaisons impliquées entre motifs des polymères d'antitartres.....	47
Figure 1-13: Motif de base des antitartres de type polyacrylate.....	47
Figure 1-14: Motif de base des antitartres de type copolymère carboxylique.....	48
Figure 1-15: Différentes combinaisons de pontage dans l'eau entre groupements carboxyles des polyacrylates de sodium et calcium.....	49
Figure 1-16: Effet de la température et de la sursaturation sur la morphologie du cristal du sucre.....	52
Figure 1-17: Effet de la distribution granulométrique de la semence sur celle du sucre final.....	56
Figure 1-18 : Différentes faces et axes cristallographiques d'un cristal de sucre.....	57
Figure 1-19: Schéma de piégeage des impuretés par les structures en doigts d'après.....	61
Tableau 1-1 : Teneur en saponines des jus de diffusion et des jus avant évaporation.....	14

Tableau 1-2: Points de trouble de tensioactifs non ioniques copolymères blocs.....	19
Tableau 1-3: Point de trouble pour des séries de tensioactifs non ioniques à chaîne alkyle	20
Tableau 1-4: Points de trouble de tensioactifs non ioniques polyéthoxylés à chaîne alkyle	21
Tableau 1-5 : Variation de la CMC de différentes classes de tensioactifs de chaînes hydrophobes comparables	22
Tableau 1-6: Variation de la CMC de tensioactifs non ioniques en fonction de la longueur de la chaîne alkyle	22
Tableau 1-7: Variation de la CMC de tensioactifs non ioniques en fonction de la longueur de la chaîne hydrophile	23
Tableau 1-8: Variation de la CMC d'un tensioactif non ionique à chaîne alkyle linéaire en fonction de la température.....	23
Tableau 1-9: Compositions typiques des agents de contrôle de la mousse utilisés à l'étape du transport-lavage	24
Tableau 1-10: Compositions typiques des agents de contrôle de la mousse utilisés à l'étape de diffusion	25
Tableau 1-11 : Composition typique du tartre dans un évaporateur multi-effet d'une sucrerie Australienne.....	37
Tableau 1-12: Solubilités des hydrates d'oxalate de calcium dans l'eau à 25°C	38
Tableau 1-13: Solubilité de la silice amorphe SiO ₂ dans l'eau à pH 9	41
Tableau 1-14 : Conductivité thermique du tartre comparée à celles de quelques métaux	43
Tableau 1-15: Coefficients de transfert thermique de surfaces d'échange de chaleur avant et après entartrage.....	44
Tableau 1-16: Nombre maximal de points européens pour les sucres de qualité N°1 et N°2	50
Tableau 1-17 : Différentes classes granulométriques couramment spécifiées par les acheteurs du sucre ainsi que leurs propriétés correspondantes	54

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES

Figure 2-1 : Principe de mesure de l'angle de contact.....	66
Figure 2-2: Principaux éléments du rhéomètre à déformation imposée.	67
Figure 2-3 : Schéma de principe de l'appareil « Foam Scan »	69
Figure 2-4 : Schéma de principe de l'appareil « Jet Scan »	70
Figure 2-5 : Schéma de principe de tensiomètre à bulle montante ,.....	71

Figure 2-6 : Représentation schématique de l'évolution du profil d'une bulle au cours de l'adsorption d'un tensioactif à sa surface.....	72
Figure 2-7 : Profil de la bulle analysé par l'équation de Laplace-Young.....	75
Figure 2-8 : Cellule utilisée pour contrôler la température de l'échantillon.....	75
Figure 2-9 : Montage HPLC utilisé pour l'analyse des anions présents dans le jus avant évaporation.	73
Figure 2-10 : Anions étalons ainsi que leurs temps de rétention dans la colonne de séparation...	74
Figure 2-11 : Courbes d'étalonnage de l'HPLC avec différents anions.....	86
Figure 2-12: Courbe d'étalonnage du spectromètre à flamme.....	78
Figure 2-13: Principe de l'autosuppression avec le suppresseur ASRRS Ultra II	81
Figure 2-14 : Modèle de cristal de saccharose simplifié	86
Figure 2-15: Feuille de calcul « Excel » utilisée pour estimer le volume, la surface et la masse d'un cristal à partir de ses dimensions axiales « L_a », « L_b » et « L_c »	86
Figure 2-16: Schéma du pilote de cristallisation utilisé.....	89
Tableau 2-1: Nature des dérivés d'oxyde d'éthylène et de propylène rentrant dans la composition des agents de contrôle de la mousse étudiés.	65
Tableau 2-2: Produits utilisés pour la préparation des étalons.....	75
Tableau 2-3: Nature des agents antitartres étudiés	78
Tableau 2-4: Gradient utilisé pour la quantification des anions du JAE	80
Tableau 2-5 : Formules utilisées pour calculer les vitesses de croissance face par face	88

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

Figure 3-1 : Viscosités en fonction de la vitesse de cisaillement des antimousses étudiés à 22 et 70°C.	94
Figure 3-2: Viscosité en fonction de la température des antimousses étudiés.	95
Figure 3-3: Spectres UV-visible des antimousses enregistrés entre 300 et 500 cm^{-1}	96
Figure 3-4: Points de trouble des différents copolymères entrant dans les formules des antimousses ainsi que celui de l'antimousse AM6.	97
Figure 3-5: Efficacité relative des antimousses à la température ambiante du laboratoire en fonction de leurs concentrations ajoutées.	99
Figure 3-6: Volume de mousse après 3 cycles de moussages successifs à 70 °C et pour 3 doses d'antimousses AM6 (10, 50 et 100 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$).	101

Figure 3-7: Volume de mousse après 3 cycles de moussages successifs à 85 °C et pour 3 doses d'antimousses AM6 (10, 50 et 100 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$).	101
Figure 3-8: Représentation schématique des différents équilibres entre forme monomérique et micellaires des molécules moussantes en solution aqueuse	103
Figure 3-9 : Tension superficielle en fonction du temps de bulles formées dans des échantillons de jus de diffusion contenant ou pas 20 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ d'antimousses enregistrées à 22°C.....	104
Figure 3-10: Evolution de la tension superficielle d'un jus de diffusion mélangé ou non avec 20 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ d'antimousse enregistrées à deux températures différentes (22 et 70°C).	108
Figure 3-11: Chromatogramme montrant les anions présents dans le JAE	110
Figure 3-12 : Concentrations des anions présents dans des JAE de sucrerie de betterave prélevés au milieu, au début et à la fin de la campagne.....	111
Figure 3-13: Photos correspondantes aux échantillons de tartre prélevés à différents endroits de l'atelier d'évaporation d'une sucrerie française qui ne pratique pas la décalcification mais utilise des antitartres.....	126
Figure 3-14 : Diffractogrammes correspondants aux échantillons de tartre prélevés à différents endroits de la chaîne d'évaporation d'une sucrerie française qui ne pratique pas la décalcification mais utilise des antitartres.	114
Figure 3-15: Solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau et dans une solution sucrée (45°Brix) en fonction de la température.....	115
Figure 3-16 : Efficacité des AT en fonction de leurs concentrations ajoutées à 85°C.....	116
Figure 3-17 : Efficacité des AT en fonction de la température pour une dose de 10 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$	117
Figure 3-18 : Concentration d'oxalate soluble en fonction de la matière sèche déterminée au cours de la concentration de jus mélangés ou non avec 10 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ d'antitartre à la température de 85°C	119
Figure 3-19: Evolution de la concentration d'oxalate soluble en fonction du temps de stockage du sirop.....	121
Figure 3-21 : Morphologies des cristaux d'oxalate de calcium monohydrate, dihydrate et trihydrate	124
Figure 3-20 : Images MEB des particules retenues sur une membrane de porosité égale à 0,45 μm à partir d'une solution de sucre trouble.....	123
Figure 3-22 : Spectres superposés de l'oxalate de calcium monohydrate et des particules responsables du trouble du sucre dans la zone spectrale comprise entre 1200-1800 cm^{-1}	124
Figure 3-23 : Thermogrammes correspondants aux particules responsables du trouble et à un sucre pur de chez Merck®	Erreur ! Signet non défini.

Figure 3-24 : Diffractogramme correspondant aux particules responsables du trouble.....	126
Figure 3-25 : Evolution de la turbidité en fonction de la granulométrie moyenne pour différentes fractions de sucre obtenues par tamisage d'un sucre possédant une forte turbidité.	127
Figure 3-26 : Evolution de la turbidité du sucre en fonction de l'épaisseur de couche de sucre enlevée à la surface des cristaux.....	127
Figure 3-27 : Images correspondant à la surface d'un cristal de sucre isolé à partir d'un sucre trouble non lavé.....	128
Figure 3-28 : Images correspondant à la surface d'un cristal de sucre isolé à partir d'un sucre trouble lavé.....	129
Figure 3-29 : Images correspondant à l'intérieur d'un cristal de sucre isolé à partir d'un sucre trouble lavé.....	129
Figure 3-30 : Images prises à la surface d'un cristal de sucre lavé montrant les différentes morphologies des particules responsables du trouble du sucre	131
Figure 3-31 : Relation entre masse de cristal déterminée par pesée et ses dimensions linéaires L_b et L_c	134
Figure 3-32 : Relation entre masse de cristal déterminée par pesée et sa dimension linéaire L_b	134
Figure 3-33 : Volume d'un cristal de sucre de dimensions « L_a , L_b et L_c » en fonction du volume d'un parallélépipède enveloppe ayant les mêmes dimensions pour des cristaux de provenances différentes	141
Figure 3-34 : Evolution de la surface d'un cristal de sucre de dimensions « L_a , L_b et L_c » en fonction de la surface d'un parallélépipède enveloppe ayant les mêmes dimensions pour des cristaux de provenances différentes	142
Figure 3-35 : Evolution de la dimension « L_a » en fonction de la masse « m » et des dimensions « L_b » et « L_c » pour des cristaux de provenances différentes	143
Figure 3-36 : Vitesse globale de croissance en fonction de la sursaturation en absence et en présence d'antitartres.....	144
Figure 3-37A : Isothermes de croissance de la face « a » en solution pure et en présence d'antitartres.....	147
Figure 3-37B : Isothermes de croissance des faces « r et c » en solution pure et en présence d'antitartres.....	147
Figure 3-37C : Isothermes de croissance des faces « p et p' » en solution pure et en présence d'antitartres.....	148
Figure 3-38 : Rapport « L_b/L_c » en fonction de l'ouverture moyenne des cristaux obtenus en pilote de cristallisation.....	148

Tableau 3-1: Angles de contact des antimousses sur téflon	93
Tableau 3-2: ER des antimousses AM4, AM5, AM6 à différentes températures et proportions .	100
Tableau 3-3. : Pentas des tangentes à l'origine des courbes d'évolution de la tension superficielles obtenues en absence et en présence de 20 $\mu\text{L.L}^{-1}$ d'antimousses à $22\pm 2^\circ\text{C}$ ainsi que les efficacités relatives des antimousses	105
Tableau 3-4 : Comparaison entre masses pesées et masses calculée par l'équation 3-4 (formule 5 de la publication de Bubník et Kadlec).	135
Tableau 3-5: Dimensions des cristaux obtenus par cristallisation en microcuite de laboratoire à partir d'un sirop de sucre pur	138
Tableau 3-6: Dimensions des cristaux de provenance industrielle	139
Tableau 3-7: Dimensions des cristaux obtenus en microcuite de laboratoire et reportés dans le tableau N°1 de la publication de Bubník et Kadlec (1992).....	140
Tableau 3-8: Dimensions des cristaux de morphologies inhabituelle et de provenance industrielle.....	140
Tableau 3-9 : Tension de surface de solutions sucrées (10% m/m de solution) mélangées ou non avec 100 $\mu\text{L.L}^{-1}$ ainsi que celle de l'eau ultra pure.....	146

LISTE DES ABREVIATIONS

AT : antitartre

AM : antimousse

Bx : °Brix (% de matière sèche)

CMC : concentration micellaire critique

COD : oxalate de calcium dihydrate

COM : oxalate de calcium monohydrate

COT : oxalate de calcium trihydrate

CV : coefficient de variation

D : densité

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

DTPA : acide diéthylène triamine pentacétique

DRX : diffraction des Rayons X

EDTA : acide éthylène diamine tétra-acétique

EO : oxyde d'éthylène

EP : oxyde de propylène

ER: efficacité relative

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

g: accélération de pesanteur

JAE : jus avant évaporation

JD : jus de diffusion

HLB: balance hydrophile lipophile

HPLC : chromatographie liquide à haute performance

ICUMSA : commission internationale de l'unification des méthodes d'analyse des sucres

K : coefficient de transfert thermique

La : longueur d'un cristal de sucre le long de son axe cristallographique « a »

Lb : longueur d'un cristal de sucre le long de son axe cristallographique « b »

Lc : longueur d'un cristal de sucre le long de son axe cristallographique « c »

Ls : dimension caractéristique

MEB : microscopie électronique à balayage

m: masse

MA : ouverture moyenne de tamisage

NTA : acide nitriloacétique

R : rayon de courbure de la paroi d'une bulle

R_c : rayon minimum critique

rpm : rotation par minute

S : surface

S_{ppe} : surface d'un parallélépipède enveloppe de dimensions « La, Lb et Lc »

V : volume

V_a : vitesse de croissance de la face « a »

V_{am} : volume maximal de mousse obtenu en présence d'antimousse

V_m : volume maximal de mousse obtenu en absence d'antimousse

V_M : volume moléculaire

V_{p,p'} : vitesse de croissance des faces « p » et « p' »

V_{ppe} : volume d'un parallélépipède enveloppe de dimensions « La, Lb et Lc »

V_{r,c} : vitesse de croissance des faces « r » et « c »

ρ: masse volumique

Θ : angle de contact

σ_w : tension de surface du film liquide

σ_o : tension de surface de la gouttelette

σ_{ow} : tension interfaciale film liquide-gouttelette

σ : tension d'étalement

γ : tension superficielle

Γ : capacité d'adsorption des hydrates d'oxalate de calcium aux additifs polymériques

\emptyset : diamètre

ΔG : énergie libre totale

ΔG_s : énergie libre de surface nécessaire à la création de la surface d'un amas de molécules

ΔG_v : énergie libre de volume libérée par les molécules du sucre lors de leur passage de la solution aqueuse à la surface de l'amas

Δp : différence de pression

Δt : temps de croissance

$\Delta \mu$: variation du potentiel chimique

INTRODUCTION GENERALE

Les auxiliaires technologiques, appelés également auxiliaires de fabrication, sont des substances volontairement utilisées en quantité nécessaire et suffisante pour permettre, faciliter ou optimiser une étape de la fabrication d'un aliment. Contrairement aux additifs alimentaires, les auxiliaires technologiques ne doivent pas avoir d'utilité dans la denrée alimentaire (Escargueil, 2002). La première utilisation de ces produits ne date pas d'aujourd'hui. Dans l'antiquité déjà, les Grecs utilisaient des extraits d'estomac de veau pour fabriquer du fromage. Inconnue à cette époque, la substance active contenue dans ces extraits n'était autre que la chymosine, une enzyme qui coagule les protéines de lait. Les Romains quant à eux utilisaient la craie et la chaux pour clarifier le vin. Depuis le XIXe siècle, avec l'essor de la chimie et des pratiques industrielles, de nombreux auxiliaires technologiques ont été découverts.

En France, à l'heure actuelle, 17 catégories d'auxiliaires technologiques, regroupant environ 400 substances (Annexe 1), sont autorisées dans la fabrication de denrées alimentaires. Parmi ces catégories, six au moins sont utilisées en sucrerie de betterave. On distingue, les antimousses, les antitartres, les flocculants et coagulants, les biocides, les résines échangeuses d'ions, les composés minéraux et autres... Ces auxiliaires sont utilisés pratiquement à tous les stades de fabrication. Ils interviennent dès la réception, le transport et le lavage des betteraves jusqu'à la cristallisation en malaxeur et dans certains cas jusqu'à la fermentation des mélasses (figure I). Parmi ces auxiliaires, les antimousses et les antitartres présentent un intérêt à la fois technique et économique. Du point de vue technique, l'emploi adéquat de ces auxiliaires est encore mal maîtrisé et les effets qu'ils présentent sur la qualité du sucre final sont inconnus (Bensouissi et *al.*, 2007 a). Du point de vue économique, après les importantes restructurations du marché Européen et mondial du sucre, la rationalisation des coûts de production concerne, sans exception, tous les postes et en particulier celui des auxiliaires de fabrication les plus coûteux : les antimousses et les antitartres . Conscients de l'importance du sujet, les groupes sucriers (Tereos, Saint Louis Sucre, Cristal Union, Sucreries Distilleries des Hauts de France, Société Vermandois Industrie) et les deux organismes interprofessionnels (CEDUS et UCB) se sont associés pour financer cette étude.

L'étude bibliographique que nous avons menée a permis d'une part de rappeler les règles physicochimiques qui régissent les formations de la mousse et du tartre et d'autre part de faire le point sur les produits antimousses et antitartres utilisés en sucrerie pour inhiber ces formations. L'étude a montré que les formations de la mousse et du tartre commencent lorsque les conditions

physicochimiques deviennent favorables pour faire apparaître respectivement des germes de bulles ou de cristaux de tartre. L'apparition de ces germes est dictée par les lois de solubilité qui elles-mêmes dépendent de la température et de la concentration. La présence d'antimousses et d'antitartres respectivement dans les mélanges binaires eau/précurseurs de la mousse et eau/précurseurs du tartre rend les mélanges ternaires et par conséquent complique le problème. L'étude ne semble pas simple c'est pourquoi nous avons employé plusieurs techniques pertinentes et indépendantes pour l'aborder.

La première partie du travail concerne l'optimisation de l'emploi des antimousses. Nous avons été amenés à caractériser six formulations commerciales d'antimousses utilisées à l'étape de diffusion à comparer leurs efficacités et à étudier leurs cinétiques d'adsorption à l'interface air/eau en présence des précurseurs de la mousse. La caractérisation a été réalisée par des techniques reproductibles et pointues telles que la rhéologie, la spectroscopie UV-visible et la tensiométrie à goutte et a permis de classer les antimousses selon leur hydrophobie. L'hydrophobie étant une propriété importante qui définit la solubilité des antimousses, elle a été corrélée aux points de trouble et à l'efficacité des antimousses. Cette dernière a été déterminée à différentes concentrations, températures et cycles de moussage en utilisant deux appareils de moussages différents : le premier « le Foam Scan » permet d'obtenir la mousse par bullage et le deuxième « le Jet Scan » par cisaillement. Enfin les corrélations établies entre hydrophobie et solubilité des antimousses d'une part et solubilité et efficacité d'autre part nous ont conduit à étudier l'adsorption des antimousses à l'interface air/eau. Celle-ci a été réalisée grâce à la tensiométrie à bulle et a permis de proposer un mécanisme d'action des antimousses (Bensouissi *et al.*, 2007 b).

La deuxième partie du travail concerne l'optimisation de l'emploi des antitartres. Celle-ci a été abordée en plusieurs étapes et a fait appel à des techniques sensibles et performantes. Dans la première étape nous avons été amenés à caractériser et quantifier les précurseurs du tartre (anions susceptibles de réagir avec le calcium pour former le tartre) et de comparer les quantités obtenues avec les limites de solubilités de ces précurseurs. La caractérisation et la quantification des anions ont été réalisées par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et la quantification du calcium par spectrométrie à flamme en mode absorption atomique. Dans la deuxième étape, nous avons été amenés à caractériser la composition du tartre dans l'atelier d'évaporation d'une sucrerie qui ne pratique pas la décalcification mais qui utilise des antitartres. L'analyse a été réalisée grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) et a permis d'élucider le rôle joué par les antitartres. Enfin dans la troisième étape, nous avons été amenés à étudier l'efficacité de six formulations commerciales d'antitartres.

Celle-ci a été déterminée dans l'eau à différentes températures et concentrations d'antitartres et dans des jus industriels à différentes concentrations en matière sèche et différents temps de stockage. L'efficacité a été déterminée par HPLC et son étude dans des conditions comparables à celles de l'évaporation en sucrerie a permis de mettre en évidence le mécanisme d'action des antitartres attendu d'après les analyses préalables.

La troisième partie du travail concerne l'effet des antitartres sur le trouble et la granulométrie du sucre. Cela s'inscrit en continuité de la partie précédente pour deux raisons : la première concerne l'origine des particules responsables du trouble et la deuxième concerne le devenir des antitartres après l'étape de l'évaporation. En effet, les résultats de la partie précédente montrent clairement que les antitartres protègent les tubes de l'évaporateur de la formation d'oxalate de calcium, principal constituant du tartre, mais cela ne fait que décaler le problème qui se manifeste sous forme de trouble dans le sirop. Etant donné que les sirops troubles conduisent à des sucres troubles (Cosmeur, 1999 ; Rogé et *al.*, 2007), il est fort probable que le trouble du sucre soit lié à l'usage des antitartres. Pour mettre en évidence cette hypothèse, nous avons été amenés à caractériser les particules responsables du trouble du sucre et les comparer à celles du tartre. La caractérisation a été réalisée par différentes techniques (microscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et diffraction des rayons X) et a permis de confirmer l'hypothèse énoncée auparavant. Après avoir caractérisé le trouble du sucre, nous avons été amenés à le localiser. Pour cela trois méthodes différentes et complémentaires ont été employées (tamisage, lavages successifs et microscopie électronique à balayage). Ces méthodes ont permis de mettre en évidence la présence du trouble aussi bien à la surface qu'à l'intérieur des cristaux de sucre. Enfin, l'effet des antitartres sur la croissance et la morphologie des cristaux de sucre a été étudié dans un premier temps dans des tubes à essais par la méthode « bout à bout » ensuite dans un pilote de cristallisation. L'étude a permis de montrer que l'usage des antitartres n'affecte pas seulement le trouble du sucre mais modifie également la morphologie des cristaux. Pour démontrer cet effet nous avons été amenés à établir et valider les expressions du volume de la surface et la dimension « La » d'un cristal de saccharose. Ces calculs sont basés sur la constance des angles entre les faces d'un cristal et la validation a été réalisée sur un nombre élevé de cristaux de provenances et de morphologies différentes (1600 cristaux).

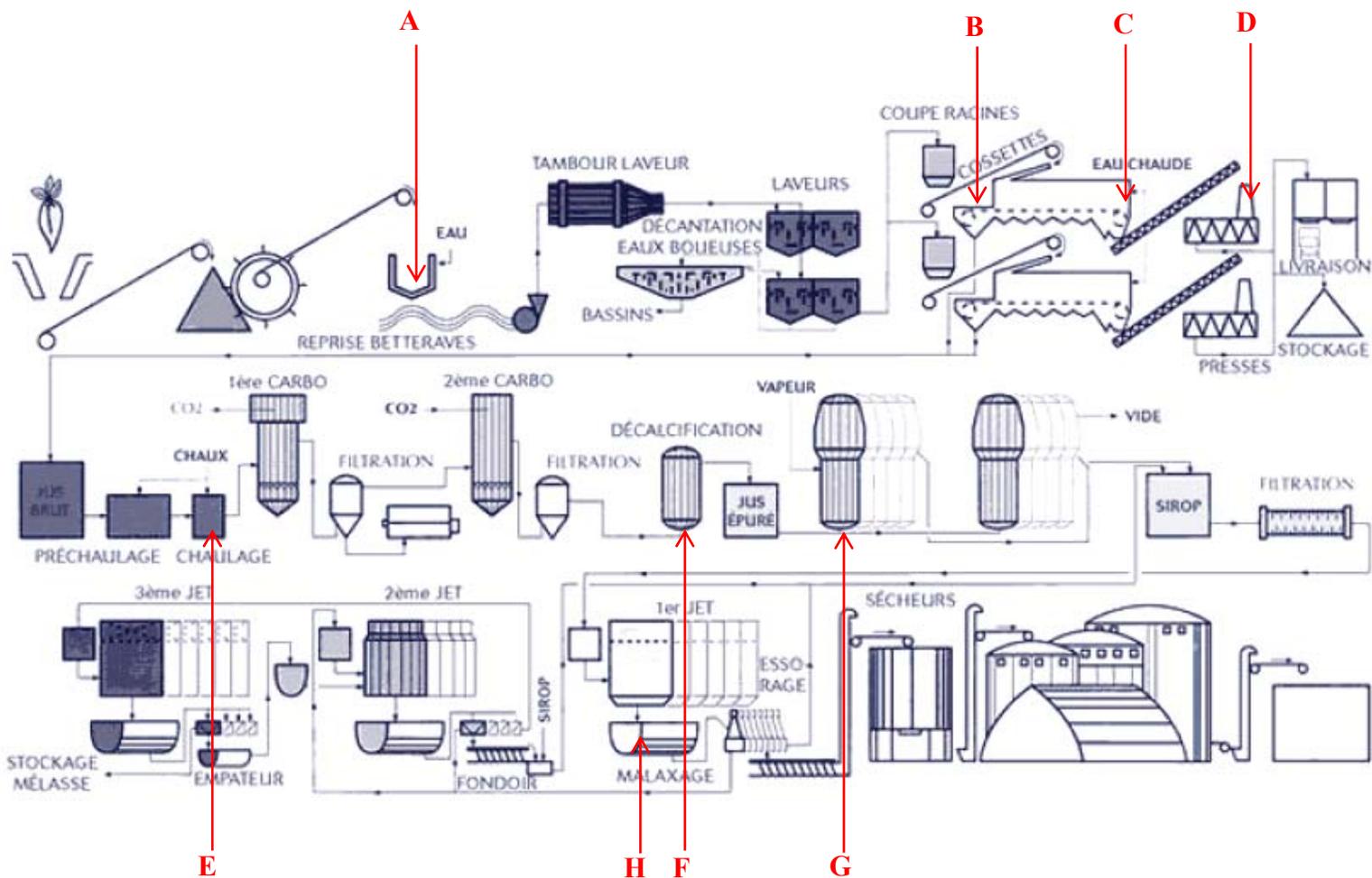


Figure I : Diagramme typique d'une sucrerie montrant les différents points d'introduction des auxiliaires technologiques (A : antimousse et flocculant ; B : antimousse et biocide ; C : antimousse et biocide ; D : adjuvant et biocide ; E : flocculant ; F : résine échangeuse d'ions ; G : antitartres ; H : antimousse).

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. LA FORMATION DE LA MOUSSE ET SON CONTROLE

1.1. La formation de la mousse

1.1.1. Introduction

La mousse est un ensemble de bulles de gaz dispersées dans un liquide. Les bulles sont généralement obtenues lorsqu'un liquide contenant des substances tensioactives subit une agitation, une diffusion d'un gaz ou une dépression. Dans ce dernier cas, si le liquide est saturé en gaz, la diminution de la pression diminue la solubilité du gaz et l'oblige à quitter la solution sous forme de bulles. Ces dernières ne sont stables que lorsque le liquide contient des substances tensioactives en quantité suffisante pour former des couches de stabilisation autour du gaz appelées également d'adsorption. Les substances tensioactives peuvent former des couches de stabilisation en raison de leur structure particulière comprenant un enchaînement organique hydrophobe lié à un site hydrophile. La présence de tels enchaînements permet aux molécules tensioactives de s'organiser en deux monocouches d'adsorption séparées par quelques micromètres de liquide (2 à 50 μm) et d'assurer la stabilisation des bulles nouvellement formées (figure 1-1).

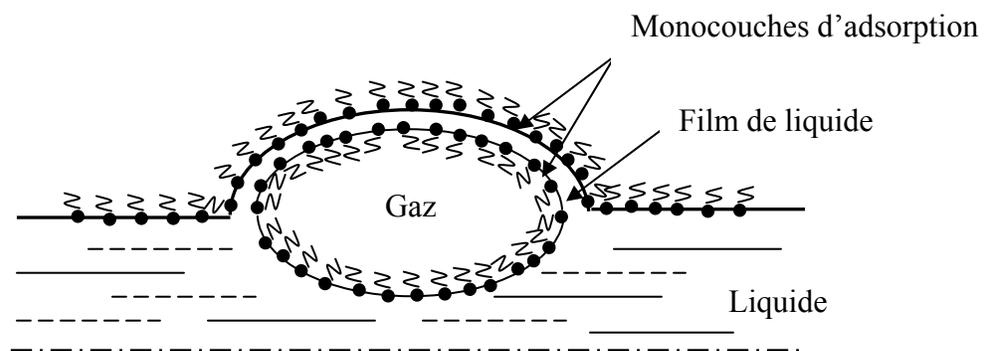


Figure 1-1: Représentation schématique d'une bulle formée à la surface d'un liquide contenant des tensioactifs

La cellule unitaire de la mousse donnée par la figure 1-1 peut se trouver en surface ou au sein même du liquide et sa stabilité dépend à la fois de l'épaisseur du film de liquide et de la résistance des parois externe et interne qui le délimitent. La connaissance de la nature du gaz emprisonné et celle des substances tensioactives susceptibles de former les monocouches d'adsorption permet d'étudier les phénomènes de formation ou de destruction de la mousse qui obéissent à certaines lois. Dans la présente étude, nous ne nous intéresserons qu'aux phénomènes

de moussage impliquant l'eau et l'air. De même, nous détaillerons tous les aspects relatifs à la nature des substances tensioactives impliquées.

Le nombre de substances tensioactives identifiées dans la nature ou fabriquées par la chimie de synthèse est important ; plusieurs milliers de produits ont été proposés, et chaque jour on en découvre de nouveaux. Malgré cette variété, il est possible de classer ces substances en quatre groupes distincts suivant la nature des groupements fonctionnels hydrophiles qu'ils contiennent et selon la nature de l'ion avec lequel ils sont en équilibre. Ainsi on distingue :

- ◆ Les agents de surface anioniques : de charge négative,
- ◆ Les agents de surface cationiques : de charge positive,
- ◆ Les agents de surface non ioniques: de charge légèrement positive variable suivant la composition du milieu et la nature des sels ionisés présents (NaCl, Na₂SO₄),
- ◆ Et les agents de surface amphotères, de charge positive ou négative suivant le pH du milieu.

Les agents de surface peuvent également être classés au sein de leurs groupes en fonction de leur solubilité dans l'eau. Celle-ci va des faibles valeurs, comme celles des acides gras, à de fortes valeurs, comme celles des agents dits « hydrotropes », tels la famille des sulfonates de benzène et de toluène. L'activité de surface de ces composés est liée à leur tension superficielle dans l'eau qui elle-même dépend de la concentration.

1.1.2. Les différentes étapes de la formation de mousse

Le processus de formation de la mousse est généralement constitué de cinq étapes :

1.1.2.1 La nucléation

C'est au cours de cette étape que les bulles à l'origine de la mousse naissent. Une revue sur la nucléation des bulles a été publiée par Blander (1979). L'auteur explique que deux types de nucléation peuvent être distingués : homogène et hétérogène. L'occurrence de l'une ou de l'autre est conditionnée par le franchissement d'une barrière énergétique nécessaire pour provoquer l'expansion de la surface du liquide. Cette barrière est plus élevée lors de nucléation homogène et correspond à l'énergie nécessaire pour vaincre les forces de cohésion qui relient les molécules de la phase liquide entre elles. Dans le cas homogène, la nucléation ne peut se produire que lorsque la sursaturation du gaz au sein du liquide est importante (Walstra, 1989). La nucléation hétérogène nécessite une énergie relativement faible mais, exige la présence d'un site de nucléation. Il peut s'agir d'une brisure sur la paroi du récipient contenant la solution ou d'une poche de gaz dans un liquide. La formation de ces poches de gaz a été particulièrement étudiée

par Ward et *al.* (1983) qui ont démontré que la géométrie, la tension de surface et la mouillabilité du site de nucléation sont les principaux facteurs qui gouvernent l'occurrence de la nucléation hétérogène. Indépendamment du type de nucléation, un germe de bulle ne se transforme en bulle que si son rayon dépasse une dimension minimale appelée rayon minimum critique (R_c). Si le rayon est inférieur à R_c , le germe est instable et se dissout rapidement avant que sa croissance ne commence (Ward et *al.*, 1970; Ward et *al.*, 1982). Pour que cette croissance puisse avoir lieu, les germes de bulles doivent tout d'abord se détacher des sites de nucléation (Bisperink et Prins, 1994).

1.1.2.2. Le détachement des bulles

Les bulles se détachent du site de nucléation lorsque leur flottabilité devient supérieure à la force d'adhésion qui les retient à ce site (Bisperink et Prins, 1994). La flottabilité et l'adhésion ne sont pas les seules forces qui définissent le moment de détachement des bulles. Celui-ci dépend également des forces de convection tangentielles au sein du liquide qui peuvent intervenir pour accélérer le détachement des bulles. La nucléation hétérogène, la croissance et le détachement des bulles sont schématisés dans la figure 1-2.

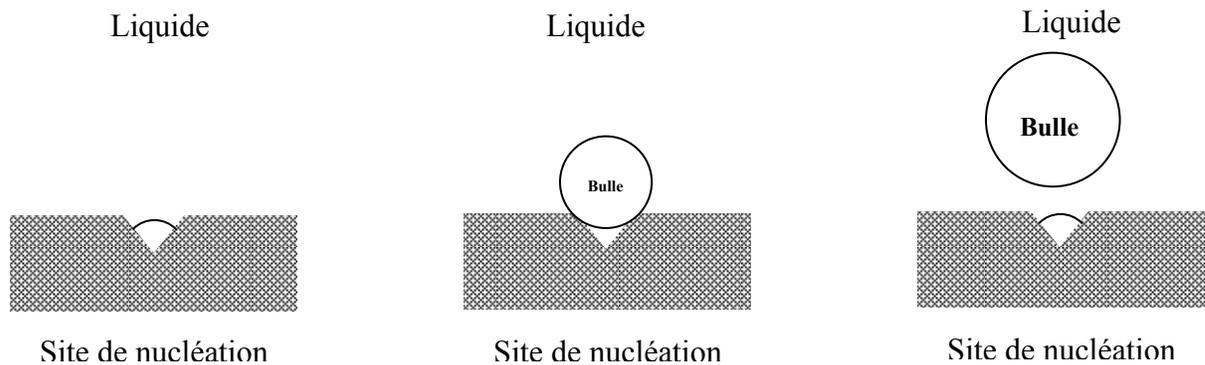


Figure 1-2: Nucléation hétérogène, croissance et détachement des bulles au niveau d'un site mouillé par un liquide (Casey, 1988)

1.1.2.3. Le crémage des bulles et le drainage

Au moment de leur détachement, les bulles sont de forme sphérique et constituent, avec le liquide une dispersion diluée instable en raison de la différence de densité entre les bulles et le liquide. Pour aboutir à un système stable, les bulles montent à la surface du liquide et le phénomène est appelé « crémage ». Au cours de cette montée, la structure et l'organisation des bulles évoluent graduellement et la mousse proprement dite est obtenue. La structure typique de cette mousse est illustrée par la figure 1-3. Celle-ci montre que les bulles de la partie inférieure sont de faible taille, de forme sphérique et les films de liquide interstitiels sont épais.

Contrairement à la partie inférieure, la partie supérieure est composée de bulles polyédriques de tailles relativement importantes et sont séparées par des films de liquide de faible épaisseur. Ces films se rejoignent entre eux par des lignes de contact (canaux) réguliers appelés « bordures de Plateau ». Etant donné que la mousse résulte de l'expansion de la surface du liquide, la mousse de la partie supérieure résulte de l'évolution dans le temps de la mousse de la partie inférieure. Il en découle que l'amincissement des films de liquide de la mousse supérieure résulte de l'écoulement du liquide de la mousse vers la solution en dessous (phénomène de drainage).

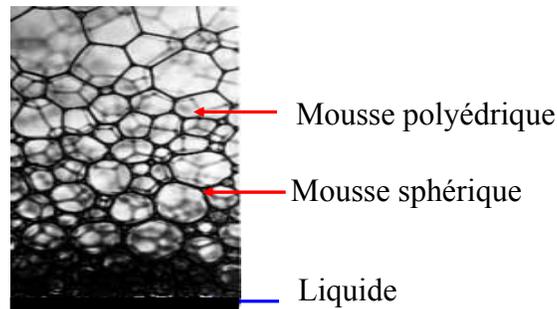


Figure 1-3 : Structure typique d'une mousse obtenue par cisaillement

Dans la littérature, les moments d'arrêt du crémage et celui du début de drainage sont mal définis. Certains considèrent que ces deux processus se produisent simultanément puisqu'ils sont tous les deux influencés par la force de pesanteur. D'autres considèrent que le drainage commence avant que le crémage ne soit achevé, plus précisément quand la coalescence des bulles commence.

Le processus de crémage peut être décrit par la loi de STOKES malgré le fait que l'application de celle-ci soit restreinte aux particules de surfaces constantes. En effet, il a été montré que le cisaillement tangentiel d'une bulle au cours de son crémage permet de dilater la bulle au niveau de son extrémité supérieure et de la comprimer au niveau de la base. En conséquence, le gradient de tension superficielle résultant de la déformation de la surface de la bulle neutralise la force de cisaillement ce qui permet d'assimiler la bulle à une particule solide (Van't Reit et *al.*, 1984). Contrairement au crémage, le phénomène de drainage résulte de plusieurs événements dont les principaux ont été décrits par Ivanov et Jain (1979), Wasan et Malhotra (1986) et Ivanov et Dimitrov (1989). Ces auteurs ont montré qu'au cours du drainage, les bulles initialement sphériques évoluent graduellement pour devenir polyédriques. Lorsque cette forme est obtenue, les bordures du Plateau déjà formées jouent le rôle de force motrice pour le drainage qui s'ajoute à la force de pesanteur (Sheludko, 1967). En effet, la courbure des bordures du plateau est à l'origine d'une différence de pression entre les zones droites et les zones courbées des films interstitiels. En conséquence, le liquide initialement présent au niveau

des zones droites est aspiré dans un premier temps vers les bordures du Plateau et dans un second temps en dehors de la mousse sous l'effet de la pesanteur. En réalité, l'aspiration et la pesanteur ne sont pas les seules forces à définir la vitesse de drainage. Celle-ci dépend également des propriétés de surface et rhéologiques du liquide. Plus la viscosité du liquide est élevée plus la vitesse de drainage est faible et plus la tension superficielle de liquide est élevée plus la vitesse de drainage est faible (Malysa et *al.*, 1980).

La différence de pression (Δp), responsable en partie du drainage de liquide, n'est pas constante (Sheludko, 1967). Elle diminue lorsque l'épaisseur du film entre les bulles devient faible et se stabilise lorsque la force d'aspiration devient égale à la force d'entraînement capillaire du liquide à travers le film. Dans ce cas, le film peut rester stable pendant une longue période si les couches d'adsorption qui les délimitent ne subissent aucune perturbation. Cette stabilité ne peut être obtenue que lorsque les effets de répulsion électrostatiques et les effets stériques entre molécules des couches d'adsorption sont suffisamment importants pour contrebalancer la différence de pression Δp . De tels effets dépendent de la nature des substances tensioactives et sont en général importants lorsque les substances tensioactives sont de nature polymérique (protéines par exemple).

1.1.2.4. La coalescence des bulles

La coalescence dans les mousses résulte de la fusion de bulles adjacentes due à la rupture du film interstitiel. Ainsi deux bulles de faibles tailles fusionnent pour donner une seule bulle plus grande. Malgré la diversité des mécanismes qui décrivent ce phénomène nous n'en retiendrons que deux : le mécanisme de « particules hydrophobes » et le mécanisme « d'étalement ».

1.1.2.4.1. Le mécanisme de particules hydrophobes

Le mécanisme de particules hydrophobes a été décrit par Garrett (1979) et Aronson (1986). Ces auteurs s'accordent sur le fait qu'une particule hydrophobe de faible taille lorsqu'elle se trouve dans un film de liquide séparant deux bulles adjacentes peut initier la coalescence de ces deux bulles. En effet, la présence de la particule dans le film entraîne la déformation de sa surface de part et d'autre de la particule en raison des faibles propriétés de mouillage de celle-ci. En conséquence, la pression de Laplace aux alentours de la particule est supérieure à celle régnant à l'intérieur des bulles et à celle au niveau des zones planes de film du liquide. L'établissement de ce gradient de pression entraîne un écoulement du liquide des zones en contact avec la particule vers les zones planes du film ce qui aboutit à la rupture du film (figure 1-4).

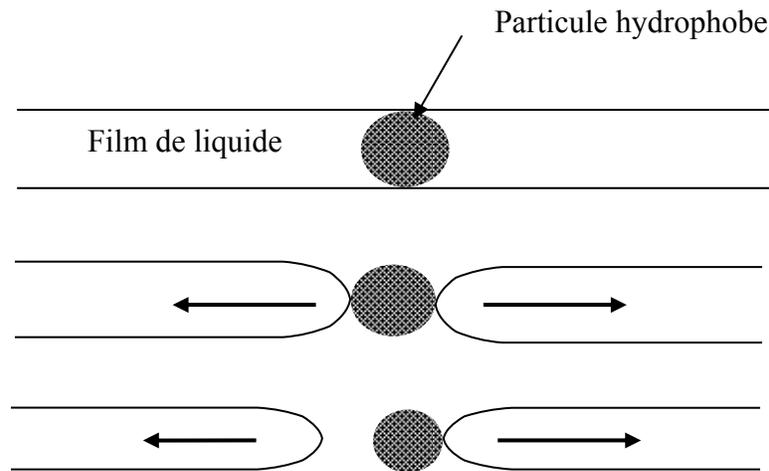


Figure 1-4: Rupture du film initiée par le mécanisme de particule hydrophobe
(Garett, 1979)

Un certain nombre de points doivent être signalés concernant ce mécanisme :

◆ La particule hydrophobe doit percer à travers les deux surfaces du film, ce qui suppose que le diamètre de celle-ci doit être supérieur ou égal à la section du film. Dans le cas contraire, la coalescence ne peut être décrite par ce mécanisme.

◆ Pour que le mécanisme soit applicable, l'angle de contact entre le liquide et la particule hydrophobe doit être supérieur à 90°

◆ Pour qu'il y ait un écoulement de liquide de part et d'autre de la particule hydrophobe, celle-ci ne doit pas avoir une forme symétrique. En effet, dans le cas particulier de la forme sphérique, la pression de Laplace engendrée par la courbure de la particule dans un plan donné est neutralisée par une pression équivalente dans le plan perpendiculaire.

1.1.2.4.2. Le mécanisme d'étalement

Ce mécanisme a été décrit pour la première fois par Ross (1950) et Ross et *al.* (1953) et a été discuté plus tard par Kruglyakov (1989). Ce mécanisme (figure 1-5) est induit par des gouttelettes ou par des particules.

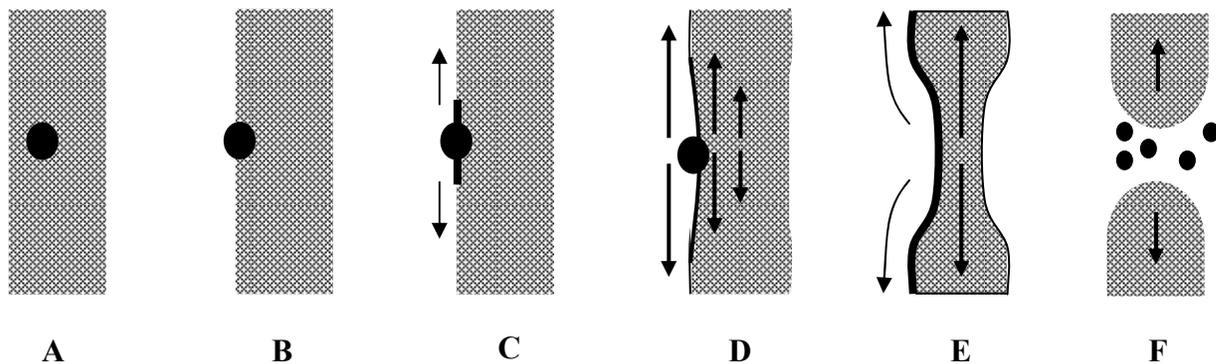


Figure 1-5: Rupture du film initiée par le mécanisme d'étalement

Lorsqu'une gouttelette constituée de substances tensioactives se trouve piégée à l'intérieur d'un film séparant deux bulles adjacentes d'une mousse (A), ces substances s'étalent à la surface du film (B-C). Le liquide du film est drainé dans la direction de l'étalement de la gouttelette (D) laissant derrière lui une zone de film mince et instable (E). Cette zone est très fragile et constitue la zone d'amorçage de la coalescence des bulles (F). La rupture du film est essentiellement causée par l'étalement et elle n'est obtenue que lorsque la gouttelette contient des tensioactifs en quantité suffisante. Un certain nombre de conditions doivent être respectées afin d'obtenir un mécanisme de coalescence de bulles par étalement, il est nécessaire :

- ◆ que le liquide, dans le film paroi de la bulle, draine.
- ◆ que les gouttelettes soient constituées de matériaux tensioactifs susceptibles de s'étaler. Dans la figure 1-6, nous présentons de façon schématique les conditions nécessaires pour que l'étalement d'une gouttelette de tensioactifs puisse avoir lieu à la surface d'un film de liquide.

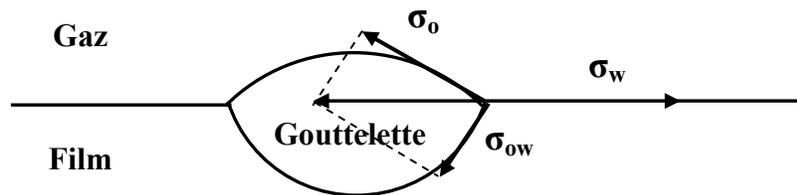


Figure 1-6: Conditions d'étalement d'une gouttelette à la surface d'un film ; si $\sigma_w = \sigma_{ow} + \sigma_o$ la gouttelette de matériel tensioactif peut s'étaler

Pour qu'une gouttelette puisse s'étaler il faut que la tension de surface du film liquide (σ_w) soit supérieure à la somme de la tension de surface de la gouttelette (σ_o) et de la tension interfaciale du film liquide et de la gouttelette (σ_{ow}). C'est pour cette raison que la composition de la gouttelette est un facteur déterminant pour l'étalement.

- ◆ Les gouttelettes doivent posséder une taille minimale leur permettant de contenir suffisamment de matériel tensioactif pour s'étaler et entraîner la rupture du film de mousse. Si la gouttelette est de taille inférieure à la taille minimale, l'étalement peut avoir lieu mais la compression résultante est insuffisante pour engendrer la rupture du film et l'épaisseur initiale de celui-ci est restaurée.

- ◆ La profondeur de pénétration de la gouttelette étalée dans le film doit être supérieure à l'épaisseur de celui-ci avant étalement. Cette profondeur dépend essentiellement de la viscosité et de la densité de liquide contenu dans le film, du rayon de la gouttelette avant étalement et de la tension d'étalement ($\sigma_s = \sigma_w - (\sigma_{ow} + \sigma_o)$). Elle est directement proportionnelle au rayon de la gouttelette avant étalement et à la viscosité du liquide et inversement proportionnelle à la tension d'étalement et à la densité de liquide (Prins, 1986,1988).

1.1.2.5. La disproportion de la mousse

La disproportion de la mousse est un processus qui résulte de la diffusion de gaz entre bulles adjacentes de tailles différentes. La force motrice de cette diffusion est la différence de pression du gaz dans ces bulles. En effet, d'après la loi de Laplace, les pressions partielles de gaz dans deux bulles de tailles différentes et de même tension superficielle sont différentes : plus la taille de la bulle est faible plus la pression du gaz est forte. Cette différence de pression génère un gradient de concentration de part et d'autre du film liquide et par conséquent permet au gaz de diffuser depuis la petite bulle jusqu'à la plus grande. La vitesse de disproportion d'une mousse dépend de nombreux paramètres dont les plus importants sont la solubilité du gaz et l'épaisseur du film qui sépare les bulles.

1.1.3. La mousse en industrie sucrière

Les bases physicochimiques de la formation et de la stabilisation des mousses sont, sans doute, les mêmes pour toutes les mousses. C'est pourquoi nous ne revenons pas sur ces bases pour aborder le cas de la mousse en sucrerie. Dans cette partie, seuls les aspects spécifiques seront abordés. A savoir, les causes, les molécules impliquées, les nuisances associées et les moyens couramment utilisés pour combattre la formation de cette mousse.

1.1.3.1. Les causes

Arrivées à l'usine, les betteraves sont convoyées directement dans le lavoir ou stockées quelques jours avant d'être traitées. Au cours du stockage, les betteraves abîmées moisissent et leurs pellicules se ramollissent. Lors du transport depuis l'endroit de stockage vers le lavoir, les molécules tensioactives situées juste en dessous de la pellicule, sont libérées et s'ajoutent à celles ramenées par la terre qui colle aux betteraves. La présence de ces substances tensioactives dans les eaux de lavage augmente la tendance au moussage. Etant donné que ces eaux sont souvent recyclées et projetées sur les betteraves elles sont aérées et cela contribue à former de la mousse.

Une fois lavées, les betteraves sont découpées en cossettes (morceaux de 2 à 3 mm d'épaisseur et 10 à 15 cm de longueur) pour permettre au sucre de diffuser dans l'eau d'extraction. En parallèle à cette extraction, une grande partie des molécules tensioactives contenues dans les betteraves est extraite. Lors de la diffusion, la tendance au moussage du jus est nettement plus importante que celle des eaux de lavage pour plusieurs raisons : la teneur en molécules tensioactives est plus importante, la température est plus élevée et les conditions de mélange et de tassement des cossettes dans les diffuseurs sont très favorables au moussage (Berger, 1976).

Après l'étape de diffusion, le jus obtenu subit une épuration divisée en plusieurs séquences : un pré-chauffage puis une addition massive de lait de chaux et enfin un bullage continu de dioxyde de carbone. Le bullage de CO₂ a pour objectif de précipiter la chaux sous forme de petits cristaux de carbonate de calcium. Sur ces derniers, les impuretés en particulier celles tensioactives, s'adsorbent et sont pour la majorité éliminées. A l'issue de cette étape, la teneur en impuretés moussantes du jus est insuffisante pour engendrer des phénomènes de moussages importants dans les étapes ultérieures.

1.1.3.2. Les molécules impliquées

Le nombre de composés susceptibles de mousser dans le jus de diffusion est élevé. Toutefois il est possible de les classer en deux grandes catégories : les composés non azotés et les composés azotés.

1.1.3.2.1. Les composés non azotés

Ils sont présents en faibles quantités dans le jus, il s'agit entre autres du glucose, du fructose, du raffinose, de l'arabinose, du galactose, des acides mono-, di- et tri-carboxyliques saturés et insaturés, des substances pectiques, des saponines, des huiles végétales formées essentiellement de lécithine, d'acide oléique, d'acide palmitique et d'acide érucique.

1.1.3.2.2. Les composés azotés

Les composés azotés, les plus abondants dans le jus de betterave, sont la bétaine et les fragments de protéines. Toutefois, d'autres composés mineurs peuvent être identifiés tels que les acides aminés, les amides, les purines et la choline. Malgré cette diversité, les phénomènes de moussage en sucrerie sont surtout reliés à la présence de saponines (Hallanoro et *al.*, 1990). Ces composés sont apportés par la betterave à raison de 0,12 à 0,14 g/100 g de betterave. La fonction physiologique de ces composés dans la plante n'est pas connue. Toutefois, il a été observé que les betteraves les plus riches en sucre présentent les teneurs en saponines les plus élevées. La formation de ces saponines se produit surtout pendant la croissance de la plante ce qui veut dire que la production des saponines est associée à celle du sucre. Il a été également observé que l'utilisation des fertilisants azotés conduit généralement à des betteraves pauvres en saponines (Bohn, 1998).

La teneur des jus de sucrerie en saponines a fait l'objet de nombreuses études dont les principales ont été récapitulées par Bohn (1998) comme le présente le tableau 1-1. Selon le même auteur, 20 à 40% des saponines initialement présentes dans les betteraves sont extraites par la

diffusion et environ 90% des saponines extraites sont éliminées lors de la première et la deuxième carbonatation.

Tableau 1-1 : Teneur en saponines des jus de diffusion et des jus avant évaporation
(Bohn, 1998)

Teneur en saponines du jus de diffusion (g/100 g de matière sèche)	Teneur en saponines du jus avant évaporation (g/100 g de matière sèche)
0,17-0,43	0,005-0,012
0,08-0,16	0,004-0,008
0,05-0,21	0,002-0,005

1.1.3.3. Les nuisances associées

En sucrerie, il y a formation de mousse au cours du lavage des betteraves mais surtout lors de la diffusion. Les nuisances associées à la formation de mousse à ce niveau sont multiples : difficultés importantes de mise en œuvre du sucre, gaspillages de jus en raison des débordements, perte du sucre dans les pulpes en raison de l'adhésion de la mousse aux cossettes (Berger, 1976), réduction de la vitesse de traitement des jus et arrêts non programmés fréquents. Par ailleurs, les débordements de la mousse sont non seulement coûteux pour l'industriel sucrier mais engendrent également des coûts supplémentaires pour nettoyer l'usine et traiter les eaux résiduelles.

1.1.3.4. Les moyens d'élimination

Pour inhiber la formation de mousse ou la détruire lorsqu'elle est déjà formée, plusieurs moyens peuvent être utilisés. On distingue, les moyens mécaniques, les moyens physiques et l'utilisation des agents de contrôle de la mousse.

1.1.3.4.1 Les moyens mécaniques

L'élimination des prises d'air sur les pompes et la réduction des chutes de liquide dans les bacs à jus contribuent généralement et de façon non négligeable à l'inhibition de la formation de mousse (Hein et *al.*, 2006). Les moyens mécaniques peuvent être également employés pour détruire la mousse quand elle est déjà formée. En effet, la mousse peut être détruite par projection d'un liquide (l'eau) à la surface de la mousse, par l'utilisation d'ondes ultrasonores, par l'irradiation avec des particules α , ou par la création d'une forte pression capillaire dans la mousse. L'inconvénient de ces pratiques est que la mousse ne peut pas être détruite en sa totalité et qu'elle peut se reformer rapidement une fois le traitement achevé (Poré, 1976).

1.1.3.4.2. Les moyens thermiques

Contrairement aux moyens mécaniques où la destruction de la mousse est immédiate, les moyens thermiques agissent lentement en fragilisant la mousse. Cette fragilisation est obtenue par l'expansion de gaz dans les bulles, par la diminution de la viscosité du liquide et par l'augmentation des chocs moléculaires au niveau des films de la mousse. Sur le plan pratique, la destruction thermique de la mousse peut être obtenue par chauffage des surfaces des installations en contact avec la solution moussante ou par application de jets de vapeur. Toutefois, ces méthodes sont coûteuses sur le plan énergétique leur application en sucrerie reste encore non rentable.

L'emploi des agents de contrôle de la mousse (antimousses et destructeurs de mousse) : est le plus souvent préféré par les utilisateurs en raison de la facilité d'emploi, de la rapidité d'action, de l'investissement relativement limité qu'ils présentent et surtout pour leur stabilité quelque soient les conditions physicochimiques du milieu.

1.2. Les agents de contrôle de la mousse

1.2.1. Les principales classes d'agents de contrôle de la mousse

Le nombre d'antimousses et d'agents de démoussage est très important, un dénombrement des formulations vendues dans le commerce est pratiquement impossible. En effet, il peut s'agir d'acides, d'huiles, d'acides et d'alcools gras, de composés organiques azotés et sulfurés (alkylamines, alkylamides, sulfures, thioethers...etc.), de composés organiques phosphorés (tributylphosphate), de silicones, d'huiles de silicone, et de tensioactifs non ioniques (Garett, 1993). Toutefois, il est possible d'établir une classification en deux groupes : le premier englobe tous les agents de contrôle de la mousse pouvant interagir chimiquement avec les amphiphiles de la mousse et le deuxième inclut le reste des formulations.

1.2.1.1. Les agents à réactivité chimique

Pour cette catégorie de formulations, l'action de démoussage est basée sur l'interaction chimique de l'agent de contrôle de la mousse avec les molécules moussantes. Il en résulte de cette réaction la formation d'un composé insoluble ou très peu soluble qui précipite pour détruire la mousse. Cette classe d'agents de contrôle de la mousse regroupe les formulations à caractère ionique. Le choix du type d'agent (anionique ou cationique) dépend de la nature de la mousse à détruire. Si celle-ci est anionique, l'agent doit être cationique et vice versa. La quantité d'agent de contrôle de la mousse introduite doit être suffisante pour neutraliser les amphiphiles de la

mousse. L'inconvénient de ces agents est sans doute la formation et la précipitation des produits insolubles qui peuvent dans certains cas contaminer la solution de travail.

1.2.1.2. Les agents sans réactivité chimique

Ce groupe englobe toutes les substances susceptibles de détruire une mousse sans pouvoir interagir chimiquement avec elle. Ces substances peuvent détruire la mousse par divers processus physiques et leurs mécanismes d'action sont souvent complexes. L'efficacité de ces agents de contrôle de la mousse dépend d'une part des paramètres physiques qui déterminent la stabilité des films de mousse et d'autre part de la manière avec laquelle ils sont introduits dans le système de moussage. Pour ce dernier cas, les agents de contrôle de la mousse peuvent être introduits dans le milieu de travail avant ou après la formation de mousse. Lorsqu'ils sont introduits avant, ils jouent le rôle d'inhibiteur de la formation de la mousse et dans ce cas ils sont appelés antimousses. Au contraire lorsqu'ils sont introduits après, leur rôle est de détruire la mousse et dans ce cas sont plutôt appelés des destructeurs de mousse. Pour un agent de contrôle de la mousse donné, selon qu'il est introduit dans le système avant ou après la formation de mousse, l'efficacité obtenue n'est pas la même.

1.2.2. Les agents de contrôle de la mousse utilisés en industrie sucrière

1.2.2.1. Nature des agents utilisés

Pour des raisons purement réglementaires, seules les dérivés d'oxyde d'éthylène et de propylène sont autorisés en sucrerie. Apparus à l'aube des années 1930, ces dérivés ont connu plusieurs modifications pour améliorer leurs propriétés toxicologiques d'une part et pour les adapter aux conditions de température d'autre part. Il faut noter qu'en sucrerie, la température n'est pas la même selon qu'on est au lavoir ou en diffusion. Au sein même du diffuseur selon qu'on se situe à l'entrée ou à la sortie, la température n'est plus la même. En conséquence, plusieurs types d'agents de contrôle de la mousse sont utilisés pour inhiber ou abattre la mousse. Faire un état des lieux de toutes les formulations vendues sur le marché semble une tâche très difficile étant donné que les compositions sont tenues secrètes par les fabricants. Toutefois, il est possible de donner les principales classes de polymères utilisées pour l'élaboration de ces formulations ainsi que leurs spécificités respectives.

1.2.2.1.1. Les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène

Ces copolymères ont été commercialisés pour la première fois dans les années 1950. La structure générique de ces copolymères est : $\text{HO (EO)}_a \text{(PO)}_b \text{(EO)}_a \text{H}$ où EO = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$: Oxyde d'éthylène et PO = $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$: Oxyde de propylène. Ils peuvent être utilisés en

structure normale ou inversée **HO (PO)_a (EO)_b (PO)_a H**. L'inversion permet d'améliorer la stabilité chimique du copolymère mais elle n'influe pas sur ses performances de contrôle de la mousse. Ces dernières dépendent uniquement du rapport molaire (PO/EO). Pour des copolymères de masse moléculaire supérieure à 2000 Kg.Kmol⁻¹, un rapport (PO/EO) compris entre (4/1) et (9/1) est en général optimal (Schick, 1967).

1.2.2.1.2. Les polymères d'éthylène diamine et d'EO-PO

La structure générique de ces copolymères est la suivante :



Comme dans le cas des copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, la structure de ces polymères peut être normale ou inversée. Les performances de ces produits vis à vis de la mousse sont nettement meilleures que celles des copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène. Cette meilleure efficacité est essentiellement due au poids moléculaire plus élevé que possèdent ces polymères (> 3500 kg.kmol⁻¹) (Schick, 1967).

1.2.2.1.3. Les polymères de polyols et d'EO-PO

Plusieurs types de polyols peuvent être utilisés comme initiateurs de la synthèse de ces agents. On peut citer : le glycérol, le sorbitol et le pentaerythritol. De manière générale, la présence de polyol confère à ces produits une efficacité meilleure que celle des copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène.

1.2.2.1.4. Les polymères d'alcools gras et d'EO-PO

La structure générique de cette classe d'agents de contrôle de la mousse est la suivante : **RO (EO)_x (AO)_y H**. Par rapport aux polymères présentés dans les paragraphes précédents, les polymères d'alcools gras et d'oxyde d'éthylène et de propylène présentent l'avantage d'être facilement biodégradables. Il est important de noter que plusieurs types de molécules peuvent faire partie de cette classe. L'obtention d'un grand nombre de molécules est possible en faisant varier la nature de l'alcool, le nombre et l'arrangement (normal, inversé et aléatoire) des motifs alkyls (EO et AO).

1.2.2.1.5. Les polymères d'alcools gras et de polyoxalkylène alkyl éthers

Ces polymères ont été obtenus pour la première fois dans les années 1980. Il s'agit de dérivés éther des polymères d'alcools gras et d'oxyde d'éthylène et de propylène. La formule générique de ces polymères est: $\mathbf{RO (EO)_x (AO)_y R'}$ où R : chaîne aliphatique de taille comprise entre C₈ et C₁₈; EO: oxyde d'éthylène ; AO : oxyde de propylène ou de butylène et R' : chaîne aliphatique de taille \leq C₄. La présence de la fonction alkyl R' dans la structure moléculaire de ces polymères les a rendus plus efficaces et biodégradables que les alcools gras d'oxyde d'éthylène et de propylène.

1.2.2.2. Propriétés des agents utilisés

Les dérivés d'oxyde d'éthylène et de propylène sont les meilleurs antimousses pour l'industrie sucrière et ce pour plusieurs raisons. En effet, ils possèdent des propriétés toxicologiques qui leur permettent d'être dans une position avantageuse par rapport aux réglementations en vigueur. Par ailleurs ces produits possèdent un bon rapport coût/efficacité, ils sont faciles à mettre en œuvre et à adapter aux conditions de travail en sucrerie, ils sont compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs et sont indifférents aux ions multivalents. Toutefois, il faut signaler que la compatibilité avec toutes les autres classes de tensioactifs doit être interprétée comme une stabilité dans les formulations, mais pas forcément comme une absence d'interaction. En effet, les tensioactifs non ioniques peuvent modifier les propriétés d'autres tensioactifs et vice versa, notamment en terme d'absorption, de solubilisation et de pouvoir moussant.

1.2.2.2.1. Solubilité inverse et formation de trouble

Les dérivés d'oxyde d'éthylène et de propylène sont surtout connus par le phénomène de solubilité inverse, c'est à dire que leurs solubilités dans l'eau diminuent lorsque la température augmente. L'insolubilisation de ces produits est appelée « point de trouble » et il est défini comme étant la température au-dessus de laquelle la solution aqueuse de tensioactifs initialement homogène devient hétérogène par la formation de deux phases liquides. La première est pauvre en tensioactifs alors que la deuxième est riche. L'origine de l'apparition de ce phénomène peut s'expliquer comme suit : les dérivés d'oxyde d'éthylène et de propylène associent deux parties à affinités différentes pour l'eau: la première est très soluble dans l'eau (Oxyde d'Ethylène) alors que la deuxième l'est très peu (Oxyde de Propylène et ses dérivés). A des températures inférieures aux points de trouble, la solubilisation des tensioactifs est assurée par la partie hydrophile de la molécule. Cette solubilisation est assurée par la formation de liaisons hydrogène

entre l'eau et les atomes d'oxygène de l'oxyde d'éthylène. Ces liaisons hydrogène sont sensibles à la température ce qui fait que pour chaque polymère de tensioactif, il existe un seuil de température au-dessus duquel le degré d'hydratation de la portion hydrophile est insuffisant pour maintenir la totalité de la molécule en solution (Maclay, 1956). Ce seuil de température dépend surtout de la composition et de la taille du tensioactif (Gu et Sjöblom, 1992; Rosen, 1998 ; Van Os et *al.*, 1993).

En général, le point de trouble augmente lorsque le nombre de motifs éthylène augmente (Materna et *al.*, 2004) et diminue lorsque la longueur de la chaîne carbonée qui forme la portion hydrophobe de la molécule augmente (Chlebicki, 1998). Il est également important de signaler que les tensioactifs non ioniques, dont le nombre de motifs de la chaîne éthylène est faible, sont insolubles dans l'eau à la température ambiante (dans ce cas, le point de trouble est déterminé dans des solutions aqueuses de dibutylglycol). Par contre, les tensioactifs non ioniques, dont la formule comprend plus de 70 à 80% de motifs «Oxyde d'Ethylène », restent solubles jusqu'au point d'ébullition de l'eau. Le point de trouble est alors déterminé dans des solutions aqueuses de NaCl. Les tableaux 1-2, 1-3 et 1-4 donnent quelques exemples de point de trouble pour différentes catégories de dérivés alcoylés.

Tableau 1-2: Points de trouble de tensioactifs non ioniques copolymères blocs ; EO : oxyde d'éthylène et PO : oxyde de propylène (Bognolo, 2004)

Nombre d'unités PO	EO (% de masse)	Concentration (% de masse)	Point de trouble (°C)
EO /PO/EO			
3	10	10	29
3	50	10	80
3	80	10	>100
6	10	10	17
6	40	10	59
6	80	10	>100
8	10	10	16
8	50	10	86
10	10	10	11
10	50	10	90
10	80	10	>100
12	10	10	10
Ethylenediamine /PO/EO			
3,5	40	10	73
9	40	10	69
9	80	10	>100
13	10	10	12
13	20	10	29

Tableau 1-3: Point de trouble pour des séries de tensioactifs non ioniques à chaîne alkyle (Bognolo, 2004)

Chaîne alkyle	Nombre d'unités d'oxyde d'éthylène	Concentration (%)	Point de trouble (°C)
n-Octyle	4	0,1	35,5
	6	0,1	55
n-Décyle	4	0,1	18
	6	0,1	60
	8	- - -	84.5
Isodécyle	3	10% en 25% dibutyl glycol	53
	5	1	31
	7	1	60
	11	1% en 5%NaCl	78
Nonyl/undécyle	5	1	37
	7	1	69
	10	1	94
	20	1	>100
n-Dodécyl/ n-tétradécyle	2	1	49
	7	1	56
	11	1	87
Tridécyle	5	1	Insoluble àT° ambiante
	8	1	46
	10	1	70
	12	1	86
	15	1	>100
Tridécyle/pentadécyle	7	1	47
	9	1	65
	11	1	86
n-Hexadécyl/ n-octadécyle	8	1	57
	11	1	87
	25	1% en 10% NaCl	97
Nonylphényle	8	1	32
	10	1	65
	12	1	82
	15	1	97
	20	1	>100

Tableau 1-4: Points de trouble de tensioactifs non ioniques polyéthoxylés à chaîne alkyle ; EO : oxyde d'éthylène et PO : oxyde de propylène (Bognolo, 2004)

Chaîne alkyle	Nombre	Nombre	Structure	Concentration (%)	Point de trouble (°C)
	d'unités EO	d'unités PO			
Nonyl/undécyle	6	2	Statistique	1	45
	6	4	Statistique	1	35
Tridécyle/pentadécyle	1,8	3,5	Bloc EO/PO	1	<2
	1,8	3,5	Bloc EO/PO	10% en 25% dibutylglycol	36
	4,5	6,9	Bloc EO/PO	1	24
	5,8	3	Statistique	- - -	34
	8	14	Statistique	1	14
	8	14	Statistique	10% en 25% dibutylglycol	31,5
	15	4	Bloc EO/PO	1	75
n-Hexadécyl/n-octadécyle	4,1	12,5	Statistique	10% en 25% dibutylglycol	26
	4+4	37	Bloc EO/PO	10	<14
	9+9	33	Bloc EO/PO	10	24

1.2.2.2.2. La formation de micelles

La formation de micelles au-delà du point de trouble est une propriété à la fois commune et importante des agents de contrôle de la mousse cités précédemment. Elle se produit d'une part pour assurer une énergie minimale du système eau-antimousse et d'autre part pour permettre à l'agent de contrôle de la mousse d'exprimer ses potentialités d'inhibition ou de destruction de la mousse. La formation de ces micelles ne se produit que lorsque la concentration de l'agent tensioactif dépasse un certain seuil appelé concentration micellaire critique (CMC). Celle-ci est définie comme étant la concentration pour laquelle les molécules de tensioactifs forment une couche mono-moléculaire d'adsorption aux interfaces et commencent à s'agréger pour former des micelles. D'une façon générale, les tensioactifs non ioniques éthoxylés ont des valeurs de CMC plus basses que les tensioactifs ioniques de longueur de chaîne hydrophobe comparable (tableau 1-5). Pour les tensioactifs non ioniques, les valeurs de CMC dépendent de nombreux paramètres physico-chimiques tels que la longueur et la structure de la chaîne alkyle (tableau 1-6), la

longueur de la chaîne hydrophile (tableau 1-7) et la température (tableau 1-8). Toutefois, on peut retenir que la valeur de la CMC diminue lorsque la longueur de la chaîne hydrophobe augmente et elle diminue lorsque la température augmente (Chlebicki, 1998; Stasiuk et Shramm, 1996).

Tableau 1-5 : Variation de la CMC de différentes classes de tensioactifs de chaînes hydrophobes comparables (Bognolo, 2004).

Catégorie	Formule chimique	Température (°C)	CMC (mol/L)	Concentration massique (%)
Anionique	$C_{12}H_{25}SO_4Na^+$	40	$8,6 * 10^{-3}$	0,2000
	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na^+$	60	$1,2 * 10^{-3}$	0,0400
Cationique	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Br^-$	25	$2,0 * 10^{-2}$	0,4600
Amphotère	$C_{12}H_{25}N^+H_2CH_2COO^-$	27	$1,3 * 10^{-3}$	0,0330
Non ionique	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4H$	25	$4,0 * 10^{-5}$	0,0014
	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_3H$	25	$5,0 * 10^{-5}$	0,0025

Tableau 1-6: Variation de la CMC de tensioactifs non ioniques en fonction de la longueur et la structure de la chaîne alkyle (Bognolo, 2004).

Chaîne alkyle	Température (°C)	CMC (µmol/L)
Variation avec la longueur de la chaîne alkyle (EO =6)		
C4	20	800 000
C4	30	760 000
C6	20	74 000
C6	30	65 000
C8	20	11 300
C8	30	8900
C10	20	920 à 960
C12	20	74 à 100
C14	25	10,4
C16	25	1,0 à 1,7
Variation avec la longueur de la chaîne alkyle (EO =8)		
C11	25	300
C12	25	109
C13	25	27
C15	25	3,5
Variation avec la structure de la chaîne alkyle (EO = 6)		
n-octanol	25	9 900
2-propylpentanol	25	23 000
n-decanol	25	900
2-butyl hexanol	25	2 800
Variation avec la structure de la chaîne alkyle (EO = 10)		
n-tridécanol	25	117
7-tridécanol	25	141

Tableau 1-7: Variation de la CMC de tensioactifs non ioniques en fonction de la longueur de la chaîne hydrophile EO à la même longueur de la chaîne alkyle (Bognolo, 2004).

Chaîne alkyle	Nombre d'unités EO	Température (°C)	CMC (µmol/L)
n-dodécanol	2	25	33
	4	25	64
	6	20	87
	8	25	109
	12	23	140
Nonylphénol	10	25	75
	20	25	140
	50	25	280
	100	25	1000

Tableau 1-8: Variation de la CMC d'un tensioactif non ionique à chaîne alkyle linéaire en C12 avec 8 motifs d'oxyde d'éthylène en fonction de la température (Bognolo, 2004).

Chaîne alkyle	Nombre d'unités EO	Température (°C)	CMC (µmol/L)
C12	8	10	156
C12	8	25	109
C12	8	40	93

1.2.2.3. Formulations utilisées

Comme nous l'avons mentionné auparavant, les formulations d'antimousse ou de démoussage sont complexes et leurs compositions sont très peu connues par les utilisateurs. Par ailleurs, ces compositions sont adaptées à différentes étapes du procédé sucrier tel que le lavage, la diffusion, et la post diffusion. Etant donné que la température, facteur déterminant pour l'efficacité des agents de contrôle de la mousse, n'est pas la même dans les bacs de lavage de betteraves, dans le diffuseur et dans les bacs à jus de diffusion, il n'est pas possible d'utiliser un seul type d'agent de contrôle de la mousse pour toutes ces étapes. Néanmoins, il est possible de retenir des caractéristiques communes pour les différentes formulations utilisées pour chaque étape.

1.2.2.3.1. Formulations utilisées au cours du transport lavage

La température de l'eau au cours de la saison d'arrachage des betteraves est généralement basse (5-15°C). Par ailleurs, nous avons déjà vu que les dérivés d'oxyde d'éthylène et de propylène ne sont capables d'atteindre leur optimal d'activité de contrôle de la mousse que lorsque la température est supérieure à leurs points de trouble. Il en découle que les formulations

utilisées au niveau de l'étape de transport-lavage doivent posséder des points de trouble supérieurs à la température de l'eau utilisée pour le lavage. De tels polymères peuvent être obtenus grâce à l'estérification par un acide gras bon marché.

L'utilisation des copolymères comme agents de contrôle de la mousse à l'étape de transport/lavage des betteraves a vu le jour pour la première fois dans les années 1975. L'addition de 15 à 25 % de polyalkylèneglycols dans les formulations a permis de diviser les apports pratiqués par deux (soit 20 à 60 g / tonne de betterave). Les compositions typiques des agents de contrôle de la mousse utilisés à l'étape du transport / lavage avant et après 1975 sont données dans le tableau 1-9.

Tableau 1-9: Compositions typiques des agents de contrôle de la mousse utilisés à l'étape du transport / lavage avant et après 1975 (Blease et al., 1993)

Ingrédients	Avant 1975	Après 1975
Huile minérale	50%	50%
Huile acide (animale et /ou végétale)	50%	15-25%
Copolymère	---	15-25%
Alcool	---	5-10%

Les alcools les plus utilisés sont l'isopropanol et l'isobutanol et leur rôle est de rendre la formulation plus homogène. Au cours de l'étape de transport/lavage, les agents de contrôle de la mousse peuvent être ajoutés soit au niveau de l'arrivée d'eau propre et dans ce cas l'action de l'agent est de prévenir la formation de mousse (antimousse) soit au niveau des bacs de lavage et dans ce cas l'action de l'agent doit être curative et immédiate (destructeur de mousse).

1.2.2.3.2. Formulations utilisées au cours de la diffusion

La diffusion constitue sans doute l'étape la plus critique du procédé sucrier en terme de formation de mousse. En effet la tendance naturelle à mousser des jus de diffusion, due à la présence de larges quantités de saponines combinée aux hauts débits mis en œuvre dans certains types de diffuseurs conduit souvent à la formation de larges quantités de mousse. Par ailleurs, la température dans le diffuseur n'est pas la même selon qu'on est du côté du point froid ou du point chaud du diffuseur. En conséquence, de larges quantités d'agents de contrôle de la mousse sont employées. L'utilisation d'un seul agent pour résoudre les problèmes de moussage et parfois inefficace. Souvent deux agents différents sont respectivement utilisés au niveau des points chaud et froid. Dans la littérature des brevets, diverses formulations ont été décrites comme étant efficaces vis-à-vis de la mousse de diffusion (Wachala et Svetic (1976); Kent (1956) ; Schmid et

al. (1990); Dietsche *et al.* (1988); Wollenweber (1997) ; Wollenweber *et al.* (1998)). Toutefois, il est possible de retenir une composition typique présentée dans le tableau 1-10:

Tableau 1-10: Compositions typiques des agents de contrôle de la mousse utilisés à l'étape de diffusion avant et après 1975 (Blease *et al.*, 1993)

Ingrédients	Avant 1975	Après 1975
Huile acide de poisson	70%	---
Huile acide d'origine végétale	20%	---
Acide gras	---	30%
Huile minérale	10%	---
Copolymère	----	70%

1.2.2.3.3. Formulations utilisées à d'autres stades

◆ *La carbonatation*

Au cours de la carbonatation, les agents de contrôle de la mousse sont ajoutés au cours de la préparation du lait de chaux, au cours de pré-chauffage et rarement au cours de la carbonatation proprement dite. Toutefois l'ajout est occasionnel puisque, la plupart du temps, il y a suffisamment d'antimousses issus des étapes précédentes pour empêcher la formation de la mousse à ce niveau. Lorsque l'ajout d'agents de contrôle de la mousse est vraiment nécessaire, les quantités pratiquées sont faibles ($< 5\mu\text{L.L}^{-1}$ de jus) et les agents utilisés possèdent la même composition que ceux de l'étape de diffusion.

◆ *La cristallisation*

A ce stade, les agents de contrôle de la mousse sont ajoutés en faible quantité (5 g/tonne de masse cuite). L'ajout est pratiqué en général avant que le vide ne s'établisse pour éviter la formation de larges bulles susceptibles de s'éclater à la surface de la masse cuite et d'engendrer des pertes de matière. L'ajout d'agent de contrôle de la mousse au niveau des chaudières de cristallisation permet également de réduire la viscosité et la tension superficielle de la masse cuite et d'améliorer la croissance des cristaux. La nature des agents de contrôle de la mousse utilisés à ce niveau est différente de celles des agents utilisés dans les étapes précédentes. Il peut s'agir de l'huile de noix de coco, de méthylglucoside ester provenant de l'huile de noix de coco et d'alcool gras d'alkoxyates (Berger, 1976).

◆ *La fermentation des mélasses*

Souvent, les mélasses sont fermentées pour produire soit de l'éthanol soit de la levure ou de l'acide citrique ou même des acides aminés. Cette fermentation n'échappe pas aux nuisances de la formation de mousse et souvent l'emploi d'agents de contrôle de la mousse est nécessaire. Les agents utilisés à ce stade sont en général à base de copolymères et d'acides gras d'origine végétale (Blease et *al.*, 1993).

1.2.3. Mécanismes d'action des agents de contrôle de la mousse

Il existe de nombreuses théories qui décrivent le mode d'action des agents de contrôle de la mousse. Des centaines de publications, livres et conférences ont été publiés sur ce thème. Par ailleurs, toutes ces théories semblent satisfaisantes pour expliquer des cas bien particuliers. Faire un état des lieux de toutes les théories semble une tâche très difficile vue de la diversité des formulations. C'est pourquoi nous ne présentons dans cette section que les mécanismes les plus pertinents et applicables au plus grand nombre de formulations.

1.2.3.1. Mécanisme d'étalement

Ce mécanisme est basé sur le remplacement des molécules moussantes de l'interface air/eau par un film d'huile (Ross et McBain, 1944). Ce remplacement se déroule en deux étapes : dans un premier temps, les gouttelettes d'huile rejoignent l'interface ensuite commencent à s'étaler et le remplacement proprement dit commence. La destruction de la mousse par ce mécanisme est purement mécanique. En effet, l'enrichissement de la zone d'étalement en huile crée un gradient de tension superficielle entre celle-ci et les zones latérales voisines. L'établissement de ce gradient permet au liquide initialement présent au niveau de la zone d'étalement de s'écouler vers l'extérieur du film (figure 1-7). Ce dernier s'amincit, la courbure de la zone d'étalement s'accroît, la pression de Laplace augmente et l'écoulement devient énergétiquement autonome et se poursuit jusqu'à ce que la rupture du film ait lieu (Valkovska et *al.*, 2000).

Les différentes étapes de la rupture du film de mousse sont schématisées dans la figure 1-7 : A : La gouttelette entre en contact avec le film de la mousse, B : elle s'étale sur l'une des surfaces du film, C-D-E : le liquide situé au niveau de la zone d'étalement s'écoule latéralement et E : le film s'amincit jusqu'à sa rupture

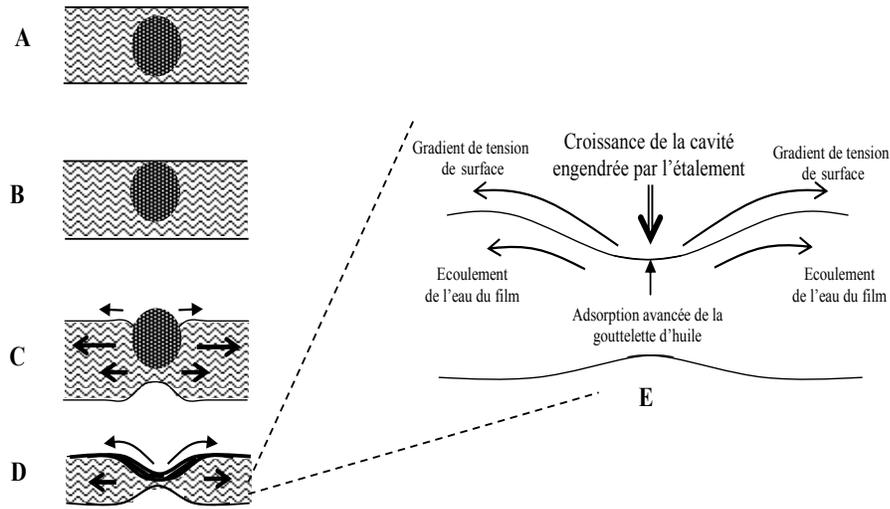


Figure 1-7: Représentation schématique du mécanisme de destruction de la mousse par étalement (Denkov, 2004)

1.2.3.2. Mécanisme de pontage démouillage

Ce mécanisme est applicable pour la majorité des formulations contenant des particules hydrophobes indéformables (Garett, 1993; Roberts *et al.*, 1977; Frye et Berg, 1989). L'efficacité de démoussage est surtout déterminée par l'hydrophobie des particules solides. Le mécanisme de rupture de la mousse implique qu'en premier lieu les particules entrent en contact avec les surfaces qui délimitent le film de mousse et forment un pont solide entre elles. Si ces particules sont suffisamment hydrophobes, le liquide contenu dans le film de mousse en contact avec les particules fuit la zone de pontage. Cet écoulement rend la zone en contact avec la particule sèche, mince, rigide et susceptible d'être rompue (figure 1-8). Pour que le pontage et le démouillage et par conséquent le démoussage puissent avoir lieu, l'angle de contact air-liquide-particule doit être supérieur à une valeur critique. Celle-ci est égale à 90° dans le cas des particules ayant une surface lisse et une forme sphérique (Dippenaar, 1982); Aveyard *et al.*, 1993; Aveyard *et al.*, 1994; Aveyard et Clint, 1995; Aveyard *et al.*, 1996). Les particules très peu hydrophobes (angle de contact air-liquide-particule inférieur à 90°) ne peuvent pas rompre les films de mousse, mais au contraire elles les stabilisent en réduisant la vitesse de drainage du liquide par blocage des bordures de Plateau (figure 1-8). Toutefois, ceci n'empêche pas de dire que lorsque ces particules possèdent des angles aigus et sont orientées dans une direction bien déterminée, elles peuvent induire la rupture des films de mousse (Garett, 1993; Dippenaar, 1982; Frye et Berg, 1989).

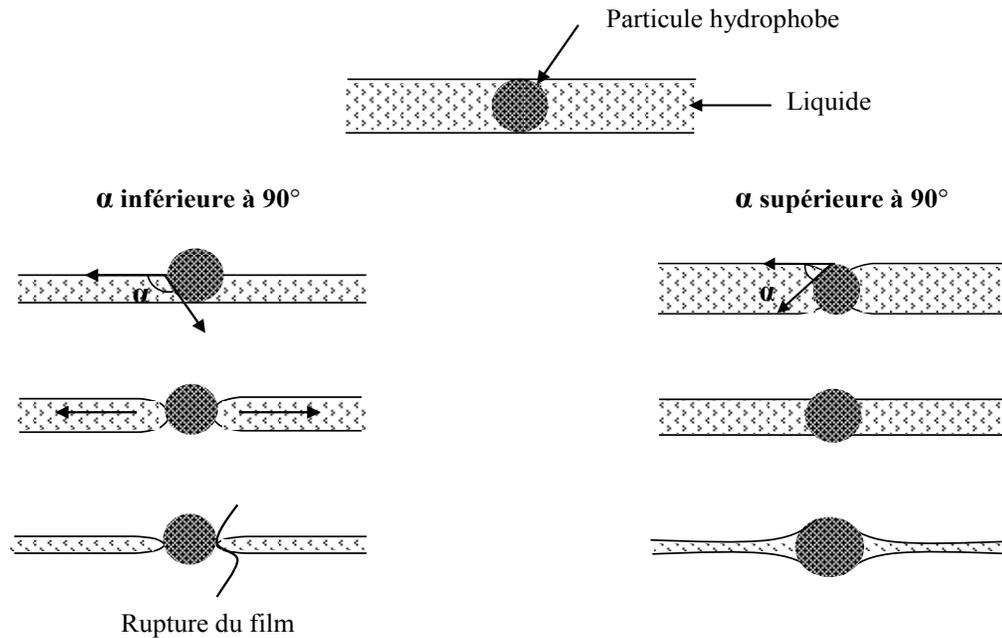


Figure 1-8: Représentation schématique du pontage des surfaces d'un film de mousse par particule solide de forme sphérique (Denkov, 2004).

1.2.3.3. Mécanisme de pontage-allongement

Contrairement au mécanisme de pontage-démouillage où les formulations contiennent des particules hydrophobes indéformables, ici les formulations contiennent des globules hydrophobes déformables.

Cette déformation est due au fait que les globules sont constitués d'un mélange de particules hydrophobes et d'huile. Les particules contenues dans les formulations concernées par ce mécanisme sont normalement incapables de rompre les films de mousse par le mécanisme de pontage-démouillage (elles ne présentent pas l'hydrophobie requise). Toutefois, la présence d'huile à la surface les rend plus efficaces que les huiles et les particules hydrophobes considérées séparément (Garett, 1993; Wasan et Christiano, 1997; Kulkarni et *al.*, 1996; Ross et Nishioka, 1978; Exerowa et Krugalyakov, 1998).

L'efficacité accrue de ce genre de formulations s'explique par la synergie d'effets entre gouttelettes d'huile et particules hydrophobes. En effet, le rôle des particules est de faciliter l'entrée de la gouttelette par déstabilisation des films asymétriques huile-eau-air (Garett, 1993; Koczo et *al.*, 1994, Bergeron et *al.*, 1997; Hadjiiski et *al.*, 2002) et par augmentation de la profondeur de pénétration dans le film (Denkov, 1999; Frye et Berg, 1989; Koczo et *al.*, 1994). Celui de l'huile est d'assurer la déformabilité des globules (huile-particules) pour faciliter la rupture du film de mousse (Denkov et *al.*, 2002); Bergeron et *al.*, 1997).

Pour que cette rupture puisse avoir lieu, deux étapes sont nécessaires. Au cours de la première, les globules (huile-particules) entrent en contact avec le film de mousse et assurent le pontage de ses deux surfaces. Au cours de la deuxième et grâce au pontage des deux surfaces, les molécules tensioactives du film de mousse sont remplacées par le globule. Suite à ce pontage, un gradient de tension superficielle s'établit entre les zones adjacentes au pont et les zones voisines. Ceci crée une instabilité capillaire au niveau du film, provoque l'allongement du globule (huile-particule), diminue l'épaisseur du pont et par conséquent provoque la rupture du film (figure 1-9) : la gouttelette entre en contact avec le film de mousse (A), elle assure le pontage de ses deux faces (B), le pont obtenu s'amincit jusqu'à ce que les faces de films se touchent l'une l'autre et la rupture du film aura lieu (C-D)

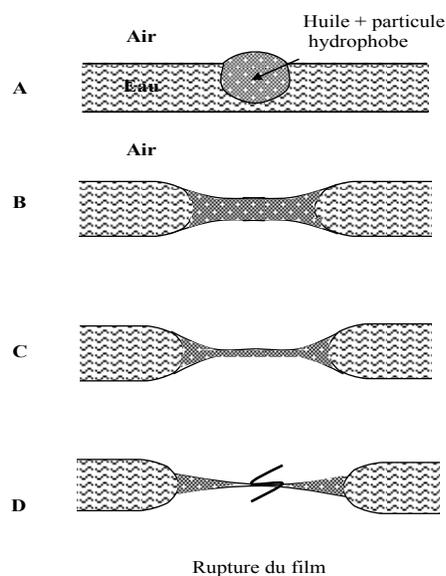


Figure 1-9: Représentation schématique du mécanisme de destruction de la mousse par pontage-allongement(Denkov, 2004).

2. LA FORMATION DU TARTRE ET SON CONTROLE

2.1. La formation du tartre

2.1.1. Introduction

L'entartrage est à l'origine un terme utilisé par l'industrie des huiles. Il est défini comme étant l'accumulation des dépôts sur les surfaces des échangeurs de chaleur. L'entartrage est classé en cinq catégories selon le processus principal qui donne lieu à sa formation : cristallisation, formation de particules, réaction chimique, corrosion et encrassement biologique (Epstein, 1981; Taborek et *al.*, 1972).

L'entartrage par cristallisation est obtenu lorsque des espèces en solution se trouvent au contact d'une surface d'échange de chaleur à des concentrations molaires qui dépassent la limite de leurs solubilités. Contrairement à l'entartrage par cristallisation où les espèces chimiques réagissent entre elles au niveau de la surface de dépôt, l'entartrage par formation de particules suppose que la réaction a déjà eu lieu en solution. Pour ce type d'entartrage les particules en suspension sont souvent des espèces polluantes présentes dans les condensats de vapeur ou des produits de réactions chimiques ayant eu lieu dans ces condensats. L'entartrage par réaction chimique est similaire à celui par formation de particules. La seule différence est le rôle joué par le liquide : réactif dans le cas de l'entartrage par formation de particules et catalyseur dans le cas d'entartrage par réaction chimique. L'entartrage par corrosion est obtenu lorsque le liquide à chauffer réagit avec les matériaux de construction de l'échangeur de chaleur et engendre des produits de corrosion insolubles. Ce type d'entartrage est obtenu lorsque le liquide est incapable d'entraîner les produits déposés engendrés par la corrosion. Enfin, l'entartrage par encrassement biologique est obtenu lorsque des films organiques de microorganismes se déposent sur les surfaces de transfert de chaleur, s'attachent et se multiplient.

2.1.2. Différentes étapes de la formation du tartre

Le processus d'entartrage est généralement constitué de cinq étapes (Epstein, 1981): l'initiation de la formation des particules du tartre, le transport des particules de la solution à la surface de dépôt, l'attachement des particules à la surface de dépôt, l'entraînement des particules déposées et la maturation du tartre.

2.1.2.1. L'initiation

L'étape d'initiation considérée souvent celle de la nucléation des cristaux de tartre. Celle-ci ne se produit que lorsque les espèces chimiques responsables du tartre se trouvent en quantités qui dépassent les limites de la solubilité. Les solutions sont alors sursaturées. L'état de sursaturation peut être obtenu de diverses façons : par élimination d'une partie du solvant par évaporation, par chauffage ou refroidissement de la solution ou encore par l'ajout d'un agent réducteur de la solubilité (Dirkensen et Ring, 1991; Mullin, 1979).

Une sursaturation élevée n'est pas le seul moyen pour déclencher la nucléation. En effet, la présence de particules solides même très fines dans une solution même légèrement sursaturée peut initier la nucléation (Garside, 1982). Ainsi, deux types de nucléation peuvent être définis selon que le déclenchement est spontané ou provoqué : la nucléation primaire (appelée également homogène obtenue par augmentation du potentiel chimique et la nucléation secondaire

(hétérogène) amorcée par la présence de corps solides dans la solution (cristaux par exemple) (Mullin, 1979 ; Mullin, 1997).

A l'échelle moléculaire la nucléation se traduit par l'association des molécules de soluté pour former des agrégats. Ces agrégats sont stables lorsque leur rayon dépasse une certaine valeur critique R_c . Si le rayon est inférieur à R_c les agrégats se désagrègent rapidement et si le rayon est supérieur à R_c la croissance se poursuit jusqu'à l'obtention d'un cristal. Cette croissance a lieu lorsque les molécules de soluté possèdent l'énergie nécessaire pour vaincre la barrière énergétique formée par les forces de cohésion entre soluté et solvant d'une part et l'énergie nécessaire pour créer l'agrégat d'autre part. Pour franchir cette barrière énergétique, les molécules disposent d'une part de l'énergie libérée par le ralentissement du mouvement moléculaire depuis la solution jusqu'au cristal et d'autre part de l'énergie libérée lors des collisions provoquées par des déplacements en solution.

L'énergie nécessaire pour obtenir des germes stables de cristaux est plus faible dans le cas de nucléation hétérogène que dans le cas homogène (Melia, 1965). Toutefois, quelque soit le type de nucléation, cette énergie dépend de la température, de la sursaturation et de la tension superficielle: elle est inversement proportionnelle à la température et à la sursaturation et directement proportionnelle à la tension superficielle. Etant donné que la vitesse de nucléation traduit le nombre de germes stables par unité de volume et par unité du temps, il en découle de ce qui précède que la vitesse de nucléation est d'autant plus importante que la température et la sursaturation sont élevées et la tension superficielle est faible (Garside, 1982; Mullin, 1997).

La nucléation ne se déclenche pas dès que la sursaturation s'établit. Entre ces deux événements il s'écoule un temps appelé temps d'induction. La durée de cette induction dépend de nombreux facteurs tels que la sursaturation, l'agitation et la présence d'impuretés (Garside, 1982; Sohnel et Garside, 1992). Toutefois, la mesure de ce temps d'induction est très délicate et les résultats publiés sont variables en raison de la différence de sensibilité des techniques de mesures employées (mesure visuelle ou par dispersion des rayons laser).

2.1.2.2. Le transport de la solution à la surface de dépôt

Avant de se déposer sur les surfaces de transfert de chaleur, les particules doivent être transportées depuis la solution. Cette étape est critique pour la formation du tartre dans la mesure où les particules ne se déposent que lorsqu'elles rentrent en contact avec la surface de dépôt. Plusieurs mécanismes peuvent être distingués pour ce transport et l'importance de l'un ou de l'autre dépend de plusieurs paramètres dont les plus importants sont la taille des particules transportées, leur densité, la viscosité du milieu et la nature du régime d'écoulement. Pour un

régime d'écoulement laminaire, et des particules de diamètres inférieurs à 0,1 μm le transport est surtout assuré par le mouvement Brownien du liquide (Webb et *al.*, 1971). Pour un régime d'écoulement intermédiaire et des particules de diamètres compris entre 1 et 2 μm , le transport est à la fois assuré par la gravité et la force d'entraînement du liquide. Enfin les particules de diamètres supérieurs à 10 μm sont suffisamment grandes pour que leur transport soit assuré par la gravité indépendamment du régime d'écoulement (Epstein, 1997 ; Papavergos et Hedley 1984).

2.1.2.3. L'attachement des particules à la surface de dépôt

L'attachement des particules à la surface de dépôt peut être évalué par deux approches différentes. La première est purement basée sur la probabilité alors que la deuxième est plus fondamentale.

2.1.2.3.1. Approche basée sur la probabilité

Cette approche suppose que l'attachement d'une particule à une surface donnée ne peut être obtenu que lorsqu'un pont chimique particule-surface de dépôt s'établit. La probabilité d'avoir un tel pont peut être calculée par une loi de type Arrhenius, elle est inversement proportionnelle à la température de la surface d'adhésion et à la contrainte de cisaillement exercée par le liquide au niveau de cette surface (Watkinson et Epstein, 1970).

2.1.2.3.2. Approche fondamentale

Contrairement à l'approche précédente où les seuls paramètres pris en compte pour évaluer l'adhésion sont la température et la force de cisaillement du liquide, ici le nombre de paramètres est plus important. En effet, cette approche tient compte des forces inter-faciales entre la particule et la surface de son dépôt incluant les forces de van der Waals, les interactions électriques, les répulsions stériques et les forces hydrodynamiques au niveau de la surface de dépôt (Epstein, 1999; Israelachvili, 1991; Tuner, 1993). Toutefois, il est important de noter que les forces interfaciales déterminantes pour l'attachement sont les forces de type van der Waals et les forces d'interactions électriques. Pour que l'attachement ait lieu, il faut que la résultante de ces deux forces soit attractive (Israelachvili, 1991). Dans le cas contraire (particules et surface de dépôt de même charge), la particule doit vaincre une barrière d'énergie avant de pouvoir s'adsorber à la surface de dépôt. La valeur de cette énergie dépend essentiellement du pH et de la présence d'espèces chimiques susceptibles d'inverser la charge globale de la particule.

2.1.2.4. L'entraînement des particules déposées

Contrairement à l'attachement, le nombre de travaux sur l'entraînement des particules déposées est faible. Le peu de travaux publiés s'accordent sur le fait que la cause majeure de l'entraînement est la force de cisaillement au niveau de la couche limite adjacente au dépôt. Lorsque celle-ci est supérieure à la force d'adhésion des particules, l'érosion du tartre peut avoir lieu et conduit à des particules libres et faciles à entraîner. L'érosion résulte surtout de la série d'expulsions de liquide depuis la surface du dépôt vers la solution et de la solution vers la surface du dépôt (Kaftori et *al.*, 1995).

2.1.2.5. La maturation du tartre

La maturation du tartre est la dernière étape de la formation du tartre et représente l'étape la plus longue. En effet elle commence dès que la première monocouche de tartre s'attache à la surface de transfert de chaleur et elle se poursuit tant que le tartre n'est pas éliminé. Elle résulte surtout des changements morphologiques et chimiques des espèces constitutives du tartre. Ces changements sont dus essentiellement à la déshydratation et la polymérisation du tartre sous l'effet du stress thermique. Ces deux processus, lorsqu'ils se produisent, rendent les transferts thermiques plus difficiles et l'élimination du tartre une tâche de plus en plus dure.

2.1.3. L'accumulation du tartre

L'accumulation des dépôts de tartre peut être considérée comme étant la résultante de deux processus : le dépôt et l'élimination. Ces derniers se produisent simultanément et l'importance de l'un ou de l'autre définit l'allure de la courbe d'accumulation de tartre en fonction du temps. Celle-ci peut suivre l'un des profils présentés par la figure 1-10:

2.1.3.1. L'accumulation linéaire

L'accumulation linéaire est obtenue lorsque le processus d'élimination est négligeable par rapport à celui de dépôt. Cette condition est nécessaire mais pas suffisante pour que l'accumulation garde un profil linéaire. En effet il faut que la vitesse de dépôt reste constante depuis le début du processus d'accumulation jusqu'à la fin. Ce type d'accumulation aboutit généralement aux tartres durs et par conséquent difficiles à éliminer.

2.1.3.2. L'accumulation à vitesse décroissante

Dans ce cas, l'épaisseur et la résistance du tartre augmentent en fonction du temps mais avec une vitesse décroissante. Cette décroissance résulte soit de la diminution de la vitesse de

dépôt soit de l'augmentation de la vitesse d'élimination et dans certains cas des deux. Ce comportement est spécifique des tartres de faible résistance mécanique.

2.1.3.3. L'accumulation asymptotique

Dans le cas d'un profil asymptotique, la résistance et l'épaisseur du tartre augmentent en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur seuil. Cet état est obtenu lorsque la vitesse de dépôt reste constante alors que celle du détachement du tartre augmente progressivement jusqu'à égaler celle du dépôt.

2.1.3.4. L'accumulation en dents de scie

L'accumulation en dents de scie est observée lorsque le tartre déposé est rapidement éliminé en raison des changements périodiques des conditions de dépôt.

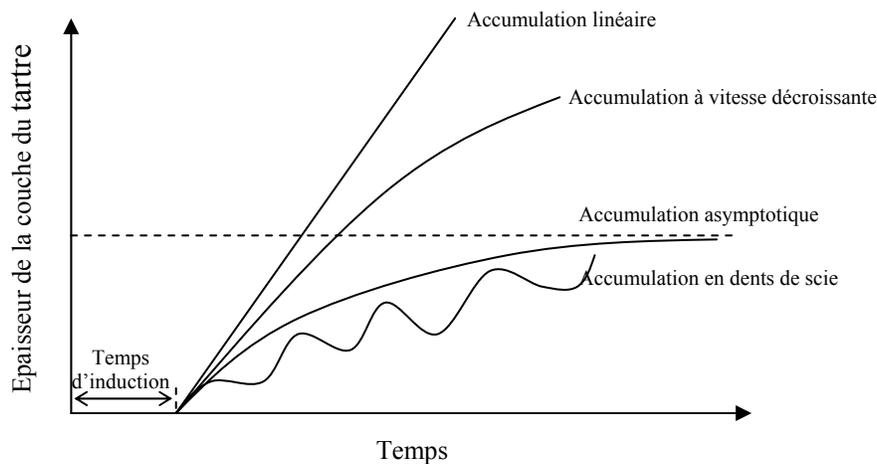


Figure 1-10: Différentes courbes d'entartrage d'après Bohnet (1987); Knudsen et Roy (1982) et Muller-Steinhagen (1999).

2.1.4. Le tartre en industrie sucrière

2.1.4.1. Les causes

En sucrerie, l'étape d'épuration vise à éliminer les impuretés présentes dans le jus de diffusion par traitement à la chaux. Cette étape permet d'éliminer les particules en suspension et certaines impuretés organiques solubles mais elle est incapable d'éliminer certaines impuretés mineures telles que les sels inorganiques de calcium et de magnésium, les silicates et les sels d'acides organiques. Ces impuretés en passant la barrière de l'épuration, se retrouvent dans

l'évaporateur. A ce niveau, plusieurs facteurs peuvent intervenir pour favoriser le dépôt de tartre et peuvent être classés en deux grands groupes selon leur importance relative.

2.1.4.1.1. Les causes majeures

◆ *La diminution de la température*

Le système d'évaporation est généralement constitué de quatre à cinq effets conçus de telle sorte que la concentration des jus se réalise avec une consommation minimale de vapeur. Pour un système constitué de quatre effets, les économies de vapeur sont telles qu'on évapore jusqu'à 3,6 tonnes d'eau pour une tonne de vapeur vive consommée. L'économie de vapeur est réalisée grâce à l'utilisation de la vapeur d'eau dégagée d'un effet qui sert à chauffer le suivant (figure 1-11). En conséquence, chaque effet subséquent utilise une pression et une température inférieures à celles de son précédent. Entrant dans le premier effet à la température de 145°C, le jus sort du quatrième effet à 85°C. Cette chute de température entraîne la diminution des limites de solubilité des différents précurseurs du tartre et par conséquent favorise leur cristallisation et dépôt.

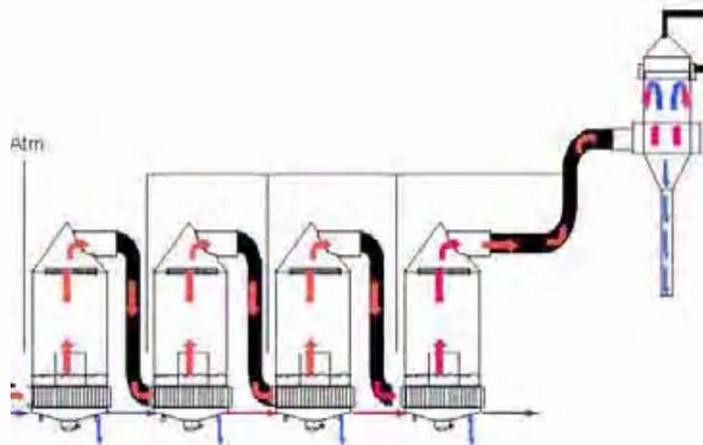


Figure 1-11 : Evaporateur à quatre effets pour la concentration de sucre
(Staub et Paturau, 1963)

◆ *La concentration des précurseurs du tartre et la diminution de leurs solubilités*

L'évaporation est l'étape du procédé sucrier qui vise à concentrer la matière sèche du jus d'environ 4 fois (15 à 65 °Brix). Au cours de cette concentration, les impuretés contenues dans le jus sont concentrées en même temps que le sucre. Si ces impuretés sont peu solubles, leur limite de solubilité peut être facilement atteinte au cours de l'étape d'évaporation favorisant la

formation de germes de cristaux de tartre et leur croissance. Par ailleurs, pour certaines impuretés le franchissement de la limite de solubilité est facilité par la présence de sucre dans le milieu (Walford et Walthew, 1996; Walthew et *al.*, 1998). En effet, le sucre est de nature très hydrophile (8 groupements hydroxyles contre 12 atomes de carbones). Cette hydrophilie lui confère la propriété d'attirer les molécules d'eau en favorisant les interactions eau-sucre au détriment des interactions eau-impuretés, ce qui a pour conséquence d'abaisser les limites de solubilité des impuretés.

◆ *L'ébullition*

L'entartrage est activé aux hautes températures par l'ébullition à cause de l'effet de la chaleur sur les espèces chimiques susceptibles de donner naissance au tartre. De plus, l'élévation de la température au niveau de la surface par rapport au cœur de la solution engendre la formation de bulles qui constituent des sites de nucléation pour le tartre (Partridge et White, 1929; Freeborn et Lewis, 1962; Hospeti et Mesler, 1965).

2.1.4.1.2. Les causes secondaires

◆ *Les paramètres opératoires*

La température à la surface des installations figure parmi les paramètres qui affectent le comportement et la vitesse de l'entartrage. En effet, lorsque la formation du tartre est contrôlée par la vitesse des réactions chimiques entre précurseurs du tartre (cristallisation ou polymérisation), l'élévation de la température au niveau de la surface de dépôt tend à augmenter la vitesse d'entartrage. Cette augmentation est due d'une part à la formation de sites de nucléation et d'autre part à l'accélération de réactions chimiques entre les précurseurs du tartre. Dans le cas particulier des sels à solubilité inversée, l'augmentation de température accélère la formation de tartre par réduction de la solubilité.

La vitesse de circulation du liquide est également un paramètre qui peut influencer l'entartrage. En effet, la variation de la vitesse du liquide entre la surface d'échange de chaleur et la solution peut affecter le transport des espèces constitutives du tartre. Ceci est essentiellement dû à l'établissement d'un gradient de température de part et d'autre de la couche limite adjacente à la surface du tartre (Bott, 1997). L'effet de la vitesse de circulation du liquide ne s'exerce pas seulement sur le processus de dépôt mais également sur celui de l'élimination. En effet, lorsque l'accélération du liquide est trop élevée, la force d'entraînement qu'elle engendre tend à réduire

l'adhésion du tartre. Toutefois, il faut signaler que la vitesse de dépôt ne dépend pas uniquement de la vitesse du liquide car des mécanismes spécifiques du dépôt sont également mis en jeu (Bott, 1997; Pinheiro, 1986; Yiantsios et Karabelas, 2003).

◆ *Les paramètres d'échange de chaleur*

Les paramètres d'échange de chaleur tels que la surface des matériaux, les structures des surfaces, les types et les géométries des installations sont des paramètres qui peuvent affecter le potentiel d'entartrage. Les surfaces rugueuses sont connues pour être favorables à la formation de tartre par l'apport de sites potentiels de nucléation (Knudsen et Roy, 1982; Suitor et al., 1977). Par ailleurs, les surfaces en cuivre possèdent plus d'affinité pour le tartre que les surfaces en acier inoxydable et sont plus exposées aux phénomènes de corrosion (Suitor et al., 1977; Somerscales, 1999) en raison de leurs énergies de surfaces élevées (Tyson, 1975; Mantel et al., 1995).

2.1.4.2. La composition et les précurseurs du tartre

2.1.4.2.1. La composition

La composition du tartre dans les évaporateurs en sucrerie est variable selon qu'on se situe au début (dans les premiers effets) ou à la fin de l'évaporation (derniers effets). Le tartre peut contenir du phosphate, de la silice, et des sels d'acides organiques (Nandagopal et Ramamurthy, 1976; Walthew, 1996). Les tartres phosphatés sont observés surtout dans les premiers effets alors que la silice et les sels de calcium tels que les oxalates sont rencontrés dans les derniers effets. La silice et l'oxalate de calcium représentent environ 85 % de la masse totale du tartre rencontrés dans les évaporateurs (Tableau 1-11). Par ailleurs, l'élimination de ces deux composés par les méthodes conventionnelles de nettoyage (acide-base) est très difficile et nécessite l'utilisation d'un agent chélateur fort tel que l'EDTA (Doherty, 2000).

Tableau 1-11 : Composition typique du tartre dans un évaporateur multi-effet d'une sucrerie Australienne (Doherty, 2000)

Composé	Concentration (% m)
Oxalate de calcium	51,30
Silice	33,30
Hydroxyapatite	7,80
Autres	7,60

2.1.4.2.2. Les précurseurs

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe précédent, le tartre des évaporateurs de sucrerie est constitué essentiellement de silice et d'oxalate de calcium. C'est pourquoi seules les propriétés de ces deux constituants seront présentées dans cette partie.

◆ *L'oxalate de calcium*

En sucrerie, l'oxalate de calcium résulte de la combinaison du calcium et de l'oxalate. Cette combinaison a lieu lorsque les concentrations molaires du cation calcium et de l'anion oxalate excèdent simultanément la limite de la solubilité de l'oxalate de calcium. L'oxalate provient de la betterave soit directement sous forme d'acide oxalique (Arnott, 1982; Franceschi et Horney, 1980) soit par transformation d'acide oxamique (Buchholz, 1998) et glyoxylique (Bohn, 1998) en acide oxalique au cours de l'évaporation. Contrairement à l'oxalate dont la seule origine est la plante de betterave, le calcium peut provenir soit de la chaux ajoutée au cours de l'épuration soit de la betterave (Poynton et Alexander, 1957; Walford et Walthew, 1996).

L'oxalate de calcium est considéré habituellement par les chimistes comme l'un des sels les moins solubles. D'ailleurs de nombreuses techniques de dosage du calcium sont basées sur la précipitation de calcium sous forme d'oxalate de calcium. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que l'insolubilité absolue n'existe pas et qu'à n'importe quel composé il correspond un indice de solubilité. En solution aqueuse, l'oxalate de calcium est connu pour former trois hydrates: l'oxalate de calcium monohydrate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: COM), l'oxalate de calcium dihydrate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: COD) et l'oxalate de calcium trihydrate ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: COT) (Nancollas, 1982). Chacune de ces trois formes possède sa propre solubilité (Tableau 1-12) et ses propres morphologies.

Tableau 1-12: Solubilités des hydrates d'oxalate de calcium dans l'eau à 25°C
(Streit et *al.*, 1998).

Hydrate d'oxalate de calcium	Solubilité (mg.L ⁻¹)
COM	6,00
COD	11,10
COT	13,80

En ce qui concerne la morphologie, les hydrates d'oxalate de calcium cristallisent dans des systèmes cristallins différents et avec des morphologies différentes selon les degrés d'hydratation qu'ils acquièrent : monoclinique et biprismatique pour le monohydrate, tétragonale

et bipyramidale pour le dihydrate et triclinique en aiguille pour le trihydrate (Brecovic et *al.*, 1986; Heijnen, 1982; Singh et *al.*, 1988).

La solubilité, l'hydratation et les morphologies de l'oxalate de calcium dépendent de nombreux facteurs à savoir la température, le pH, la force ionique et surtout la présence d'impuretés. D'une manière générale les solubilités des hydrates de l'oxalate de calcium augmentent avec la température et la force ionique. Ces solubilités sont indifférentes au pH lorsque la valeur de celui-ci est supérieure à 4 (Stephen et Stephen, 1963; Streit et *al.*, 1998; Ulmgren et Radestrom, 1999).

Pour des températures élevées ($\geq 60^\circ\text{C}$), l'oxalate de calcium monohydrate est la seule forme thermodynamiquement stable. Cette forme est généralement obtenue avec des mélanges équimolaires d'ions oxalate et calcium. Celles des COD et COT sont favorisées par les rapports de $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ élevés, par l'agitation, par les températures basses et par la présence d'impuretés tels que les acides carboxyliques (Garside et *al.*, 1982; Cellejas-Fernandez et *al.*, 1993; Cody et Cody, 1994; Sikiric et *al.*, 1987). Selon la règle d'Ostwald-Lussac, au début de la cristallisation, les formes COD et COT sont favorisées. Toutefois, ces dernières se transforment vite en COM par le processus de dissolution-cristallisation (Sikiric et *al.*, 1987). La cinétique de cette transformation est très sensible à la température, la sursaturation et la composition ionique de milieu (Nancollas, 1982; Gardner, 1976). La cinétique de transformation de COD en COM en présence de tensioactifs a été étudiée par Sikiric et *al.* (1999). Ces auteurs ont montré que la présence de ces impuretés réduit fortement la dissolution de COD. L'inhibition de la dissolution est essentiellement due à l'adsorption de tensioactifs sur les différentes faces des cristaux. En conséquence à cette diminution, les concentrations du calcium et de l'oxalate dans le milieu sont maintenues faibles et la cristallisation de COM est ralentie voir même inhibée.

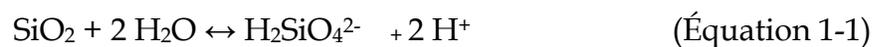
L'effet des additifs polymériques sur l'hydratation de l'oxalate de calcium a été étudié par Cody et Cody (1994). Il a été montré que la présence de faibles concentrations de polymères dans les solutions sursaturées d'oxalate de calcium favorise l'apparition de la forme COT. Toutefois, l'augmentation de la concentration de ces additifs inhibe à la fois la croissance des formes COM et COT et par conséquent, favorise celle du COD. Les transitions observées en présence de concentrations croissantes d'additifs ont été expliquées par le fait que les différentes formes cristallines ne possèdent pas les mêmes capacités d'adsorption (Γ) pour les additifs polymériques. En effet, la capacité d'adsorption de la forme COM est trois fois plus élevée que celle de la forme COT et 10 à 15 fois celle de COD (Tomažič et Nancollas, 1980). Pour expliquer cette différence de capacité d'adsorption Furedi-Milhofer et *al.* (2002) suggèrent que la densité de charge à la surface des cristaux de COD est plus élevée que celle des cristaux de COM. Cette différence

confère à la forme COD une hydratation de surface plus élevée que celle du COM et par conséquent une protection plus élevée vis-à-vis de l'adsorption des additifs polymériques. L'effet des additifs polymériques riches en groupements carboxyliques (poly-L-aspartate, poly-L-glutamate, et polyacrylates) sur l'hydratation de l'oxalate de calcium a été étudié par Taesung et *al.* (2005). Ces auteurs ont montré que ces impuretés favorisent l'apparition de la forme COD au dépens de la forme COM. Cette apparition est d'autant plus importante que la concentration d'additifs est importante. Ceci est vrai jusqu'à une certaine concentration critique à partir de laquelle la forme COD est exclusivement formée. La valeur de cette concentration critique dépend à la fois de la nature de l'additif et de sa configuration moléculaire. Les mêmes auteurs ont également montré que l'augmentation de la concentration d'additifs, au-delà de la concentration critique, entraîne des changements morphologiques et non structuraux de la forme COD qui passe de la forme bipyramidale (octahedral shape) à la forme bipyramidale allongée (elongated octahedral shape). Cette élongation est d'autant plus importante que l'affinité de l'additif pour la surface des cristaux est importante. Selon les mêmes auteurs, les polyacrylates possèdent l'effet d'élongation le plus important et les poly-L-glutamates l'effet le plus faible.

◆ La silice

Contrairement à l'acide oxalique, la provenance de la silice en industrie sucrière n'est pas la plante de betterave mais la terre qui contamine les betteraves. Elle est rencontrée sous diverses formes telles que la silice minérale, les silicates minéraux, et la silice amorphe (Krumbein et Werner, 1983).

Dans l'eau, le degré d'ionisation de la silice est très faible et son équilibre ionique peut être décrit par l'équation suivante :



A l'état soluble, la silice se présente sous la forme d'acide silicique ($\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) appelé également silice réactive. Celle-ci se polymérise ou se condense lorsque la solubilité de la silice se trouve diminuée. La polymérisation de la silice réactive conduit à la formation de particules colloïdales de tailles comprises entre 10 à 20 Å° connues sous l'appellation de silice colloïdale. La formation de ces particules est obtenue après une série de réactions de polymérisation linéaires, cycliques et tridimensionnelles (Alexander, 1953; Iler, 1979).

La solubilité de la silice, sous forme SiO_2 est directement proportionnelle à la température comme le montre le tableau 1-13. Toutefois, il est important de signaler que cette solubilité peut prendre des valeurs plus ou moins variables selon la taille des particules, le degré d'hydratation, et le taux de contamination par les cations divalents et trivalents (magnésium, aluminium et fer)

(Alexander 1957; Iler 1979 ; Patterson, 1993). Dans ce dernier cas, la formation d'une couche insoluble de silicates métalliques est généralement à l'origine d'une diminution de la solubilité de la silice.

Tableau 1-13: Solubilité de la silice amorphe SiO₂ dans l'eau à pH 9
(Krumbein et Werner, 1983)

Température (°C)	Solubilité de SiO ₂ (mg.L ⁻¹)
25	100-140
60	190-250
90	300-380

La solubilité de la silice varie également en fonction du pH. Celle-ci est minimale à des pH entre 6 et 9 et augmente au-delà de 9. L'effet du pH s'exerce surtout sur la forme ionisée de la silice (acide mono-silicique) et la diminution de la solubilité traduit l'avancement de la polymérisation de l'acide mono-silicique dont la cinétique est de premier ou de second ordre (Sheikholeslami et *al.*, 2002). La polymérisation de l'acide mono-silicique dépend de nombreux paramètres : Elle est directement proportionnelle à la sursaturation, à la température, au temps et à la présence de certains catalyseurs tels que les ions fluorures (Alexander, 1953) et inversement proportionnelle à la salinité (Chan, 1989; Rothbaum et Rohode, 1979). L'expression de la constante de polymérisation de l'acide mono-silicique a été établie par Fleming (1985). Elle dépend de la température suivant une loi de type Arrhenius avec une énergie d'activation de l'ordre de $13,1 \pm 0,9$ kcal/mole dans la gamme de température comprise entre 25 et 100°C.

Au cours de sa polymérisation, la silice colloïdale peut interagir et coprécipiter avec d'autres composés tels que les hydroxydes d'aluminium et de magnésium. Le mécanisme de cette interaction est souvent une complexation et/ou une adsorption (Ning, 2002; Perry et Keeling-Tucker, 2000).

2.1.4.3. Formation du tartre composite (silice-oxalate de calcium)

Dans l'évaporateur, la cristallisation de l'oxalate de calcium et la polymérisation de la l'acide silicique sont deux processus qui se produisent simultanément. Pendant de nombreuses années, on a supposé que ces deux réactions étaient indépendantes puisqu'il s'agit de deux espèces chimiques complètement différentes et de deux processus complètement distincts. Récemment des interactions ont été mises en évidence et il a été montré que la présence simultanée des oxalates de calcium et de la silice amorphe affecte à la fois les vitesses de précipitation des oxalates et celle de polymérisation de la silice. La présence de la silice amorphe

dans les solutions sursaturées d'oxalate de calcium diminue la vitesse de précipitation des oxalates en augmentant leur solubilité. Celle d'oxalate de calcium dans les solutions sursaturées de silice amorphe favorise la formation de silice colloïdale en augmentant la vitesse de polymérisation et en réduisant le niveau de sursaturation requis (Yu et *al.*, 2002). Pour expliquer ces phénomènes, les auteurs suggèrent la formation de complexes silice-oxalate.

Les effets du sucre sur les solubilités de l'oxalate de calcium et de la silice ont été examinés en systèmes simples (sucre-oxalate de calcium et sucre-silice) et complexes (sucre-oxalate de calcium-silice). Il a été montré qu'en système simple, le sucre accélère la précipitation de l'oxalate de calcium et augmente la vitesse de polymérisation de la silice. En système complexe, la présence du sucre augmente la vitesse de précipitation de l'oxalate de calcium et possède un effet variable sur la vitesse de polymérisation de la silice : augmentation pour de faibles valeurs des concentrations d'oxalate de calcium et de sucre et diminution aux fortes concentrations (Yu et *al.*, 2003). Pour expliquer ces observations, les auteurs suggèrent l'action simultanée d'une multitude de mécanismes incluant la diminution de la disponibilité des molécules d'eau dans le milieu due à la présence de sucre, la formation de complexes sucre-silice-oxalate de calcium, et l'adsorption des complexes oxalate de calcium-sucre sur les complexes silice colloïdale-sucre.

Les effets de la silice (SiO_2) et du sucre sur les propriétés morphologiques et cristallographiques de l'oxalate de calcium ont été étudiés par Yu et *al.* (2004). Ces auteurs ont montré que l'addition de sucre favorise l'obtention de la forme COD alors que celle de SiO_2 favorise la forme COT. Pour expliquer ces effets, Yu et *al.*, (2004) se sont inspirés des explications données par Tomažič et Nancollas (1980) et Furedi-Milhofer et *al.* (2002) et ont suggéré que le sucre et la silice s'adsorbent préférentiellement sur la forme COM, bloquent sa croissance et favorisent indirectement l'obtention des formes COD et COT.

Les effets de la silice et du sucre sur le degré d'entartrage et la dureté du tartre ont été étudiés dans des conditions thermo-hydrauliques comparables à celles rencontrées en évaporation industrielle (Yu et *al.*, 2002). L'étude a été menée d'abord dans l'eau puis dans des solutions sucrées avec des rapports oxalate /silice différents. L'objectif était la détermination de la composition critique qui permet d'avoir un entartrage maximal. Les résultats obtenus ont montré que le rapport de sursaturation le plus favorable à l'entartrage composite est égal à 2,6. Des rapports de sursaturation largement inférieurs (1,1) ou supérieurs (5,3) engendrent des effets antagonistes et un entartrage minimal. Yu et *al.*, (2002) ont également trouvé que le tartre composite obtenu avec un rapport oxalate/silice égal à 2,6 est d'une dureté importante comparée

à celle du tartre obtenu en solution pure de silice. Pour expliquer cette différence de dureté, les auteurs ont suggéré que les oxalates jouent le rôle de ciment entre les particules de silice.

L'effet des conditions thermiques et hydrauliques sur la vitesse d'entartrage composite silice-oxalate de calcium a été étudié par Yu et *al.* (2005). L'étude a été faite en régime dynamique et elle a montré que lorsque des bulles de vapeur se forment au niveau de la surface d'échange de chaleur, la vitesse d'entartrage augmente. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs suggèrent que la formation des bulles facilite le dépôt des particules de silice colloïdale par augmentation de l'hydrophobie apparente de la surface de dépôt et par évaporation de la monocouche d'eau adjacente à la surface de dépôt. L'évaporation de cette couche permet d'augmenter les concentrations locales d'oxalate et de silice et par conséquent transforme les bulles de vapeur en sites potentiels de nucléation pour les cristaux de tartre.

2.1.4.4. Les nuisances associées à la formation du tartre

La conductivité thermique du tartre est 20 fois plus faible que celle de l'acier inoxydable et 60 fois plus faible que celle du cuivre jaune (Tableau 1-14). A cause de cette faible conductivité, la formation d'une couche de tartre de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur dans les chaudières d'évaporation peut diviser le coefficient de transfert thermique par 2 et dans certains cas par 3 (Tableau 1-15). Si aucune mesure préventive n'est pratiquée par l'usine, un arrêt complet est nécessaire tous les 7 à 17 jours pour nettoyer les tubes et restaurer la capacité thermique de la station d'évaporation. Pour une campagne qui ne dure que quelques mois de l'année, le cumul des temps morts pour le nettoyage peut peser lourd sur la productivité de l'usine et sur sa compétitivité économique. Par ailleurs, le temps de séjour nécessaire pour évaporer une tonne d'eau est plus important dans des installations entartrées que dans des installations propres. Le prolongement de ce temps de séjour est non seulement énergétiquement coûteux mais aussi nuisible pour la coloration du sucre. Enfin, l'élimination du tartre nécessite souvent des produits chers, corrosifs pour les installations et polluants pour l'environnement.

Tableau 1-14 : Conductivité thermique du tartre comparée à celles de quelques métaux d'après Helmut et Joachim (2003).

Composé	Conductivité thermique λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Cuivre rouge	393
Cuivre jaune	90-100
Acier 0,2% C	50
Acier 0,6% C	46
Acier inoxydable	15
Aluminium	221
Tartre	0,8-2,2

Tableau1-15: Coefficients de transfert thermique de surfaces d'échange de chaleur avant et après entartrage d'après Helmut et Joachim (2003).

$K_{\text{propre}} (\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1})$	Epaisseur de la couche du tartre (mm)	$K_{\text{entartré}} (\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1})$	$(K_{\text{entartré}} / K_{\text{propre}}) * 100$ (%)
3000	0,1	2,609	87
	0,2	2,308	79
	0,5	1,714	57
	0,6	1,579	52
	1,0	1,200	40
2000	0,1	1,818	91
	0,2	1,667	83
	0,5	1,333	67
	0,6	1,250	63
	1,0	1,000	50
1000	0,1	0,952	95
	0,2	0,909	91
	0,5	0,800	80
	0,6	0,769	77
	1,0	0,667	67

2.1.4.5. Les méthodes de prévention du tartre

Pour pallier les problèmes engendrés par la formation du tartre, les industriels sucriers ne peuvent que prévenir sa formation. Pour s'opposer à cette formation plusieurs méthodes peuvent être utilisées :

2.1.4.5.1. Les méthodes physiques

◆ Les champs magnétiques

Le principe de cette méthode est relativement simple. Il s'agit d'appliquer un champ magnétique au niveau de la solution contenant les particules de tartre. Ce champ magnétique permet à la fois de charger les particules et d'augmenter la turbulence de la solution. Ceci permet d'accélérer le mouvement des particules, et par conséquent augmente la fréquence de leurs collisions. Ainsi, les particules gardent des tailles faibles et sont facilement entraînées par le liquide en raison de leur faible vitesse de décantation.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'est applicable que dans les premiers effets de l'évaporateur où la viscosité est faible. Pour les derniers effets, l'augmentation de la viscosité ralentit le mouvement des particules et par conséquent favorise leur rassemblement grâce aux

interactions polaires qui peuvent exister entre elles. A cause de ce rassemblement, la décantation devient plus rapide que l'entraînement par le liquide et par conséquent l'entartrage est aggravé (Cole et Clarke, 1996).

◆ *Les ultrasons*

Les ultrasons ont été utilisés pour prévenir la formation du tartre dans les échangeurs de chaleur depuis l'aube des années 1990. Pour inhiber la formation du tartre, les ultrasons inhibent la croissance (Dalas, 2001) et modifient la morphologie des cristaux de tartre (Hai-Qin et al., 2005). L'inhibition de la croissance permet aux particules de rester en suspension alors que la modification de la morphologie permet d'éviter l'attachement au niveau des surfaces de dépôt. Les deux actions se complètent et au final les particules sont facilement entraînées par l'écoulement du liquide en dehors de l'évaporateur. Les ultrasons ne sont pas encore appliqués en industrie sucrière ; toutefois, les résultats des essais réalisés à l'échelle pilote indiquent que cette technologie est très prometteuse pour prévenir le tartre en sucrerie.

2.1.4.5.2. *Les méthodes physicochimiques*

◆ *La décalcification*

La décalcification est également un moyen pour prévenir la formation du tartre. En effet, elle permet d'éliminer le calcium et par conséquent d'éviter sa réaction avec les anions du jus pour former des sels de calcium insolubles. Le principe de cette technique est simple et consiste à remplacer les sels du calcium avec des sels de sodium plus solubles. Cette permutation peut être obtenue en passant les jus chargés de calcium à travers des résines anioniques légèrement acides (HSO_3^-) et initialement équilibrés avec du sodium. Trois procédés peuvent être distingués selon le mode de régénération des résines :

- *Le procédé traditionnel* : est le plus ancien et il n'est pratiquement plus utilisé en sucrerie. En effet, la régénération de la résine s'effectue avec des volumes énormes de chlorure de sodium (10 % dans l'eau) qui provoquent à la fois la dilution des jus et la pollution de l'environnement.

- *Le procédé NRS (New Regeneration System)* : la régénération s'effectue avec de la soude dissoute dans du jus clair décalcifié et l'effluent de régénération, constitué essentiellement de saccharate de calcium et de la soude (environ 35% de la quantité initialement utilisée), est renvoyé à la première carbonatation où les saccharates sont décomposés par le CO_2 en CaCO_3 et en saccharose. L'avantage de ce procédé est qu'il ne produit pas une seule goutte d'eau résiduaire et par conséquent n'engendre pas de pollution liquide.

- *Le procédé Grillus* : La régénération de la résine s'effectue avec l'égout pauvre de deuxième jet qui est ensuite envoyé directement vers la cristallisation. L'inconvénient de ce procédé est qu'il engendre un entartrage rapide des appareils à cuire.

◆ *L'emploi d'agents qui complexent le calcium*

Les représentants les plus connus de cette famille d'agents sont l'EDTA, le NTA, le DTPA. Le mécanisme d'inhibition de la formation du tartre est une complexation stoechiométrique du calcium. En général, cette réaction implique l'emploi d'une mole de séquestrant pour une mole de calcium et de ce fait, exige des quantités énormes de produit. Ce type de traitement est donc particulièrement onéreux, est n'est pratiquement pas appliqué dans les sucreries.

◆ *L'emploi des antitartres*

Les principales familles d'antitartres utilisées, leurs propriétés ainsi que leur mode d'action seront abordés dans une section à part.

2.2. Le contrôle de la formation du tartre par les antitartres

L'emploi d'antitartres est le plus souvent préféré par les utilisateurs en raison de la facilité d'emploi mais surtout pour l'investissement relativement limité qu'ils présentent. Contrairement aux produits décrits dans le paragraphe précédent où d'importantes quantités de produits sont nécessaires pour prévenir l'entartrage, ici des doses substoechiométriques d'antitartres sont suffisantes pour retarder ou inhiber fortement la précipitation des sels de calcium dans l'évaporateur.

2.2.1. Principales classes d'antitartres

Les principales classes d'agents antitartres sont les polyphosphates, les polyphosphonates et les polycarboxylates.

2.2.1.1. Les polyphosphates

Ces produits sont les premiers à être utilisés en sucrerie et leur efficacité à contrarier la précipitation du carbonate de calcium est connue depuis longtemps. L'inconvénient majeur de cette famille de produits est leur instabilité vis-à-vis de la température. En effet, ces produits se transforment en ortho-phosphates lorsque la température est élevée. Les ortho-phosphates précipitent en présence d'ions alcalino-terreux et par conséquent les antitartres n'exercent plus

leur effet inhibiteur. La formule générale de ces antitartres est $(\text{NaPO}_3)_n \text{Na}_2\text{O}$ et les plus utilisés correspondent à $n=3$ et $n=6$. Plus « n » est grand plus l'antitartre est insoluble et s'approche de l'état vitreux.

2.2.1.2. Les polyphosphonates

Les antitartres de type phosphonate, appelés également antitartres à base de phosphore organique, sont plus résistants que les polyphosphates aux hautes températures. Cette meilleure stabilité, les antitartres la doivent à la liaison très résistante du type ester phosphorique entre les différents motifs du polymère (figure 1-12). Un autre avantage de ces antitartres par rapport aux polyphosphates est leur activité vis-à-vis du sulfate de calcium.



Figure 1-12 : Liaisons impliquées entre motifs des polymères d'antitartres (à gauche antitartre à base de phosphore organique ; à droite antitartres de type polyphosphate).

2.2.1.3. Les antitartres de type polycarboxyliques

Le motif de base de ces inhibiteurs est le plus souvent un acide carboxylique ou un sel d'acide carboxylique (Figure 1-13). Les motifs les plus répandus sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide malique et leurs sels correspondants. Plusieurs possibilités d'antitartres peuvent être envisagées pour cette classe en variant le degré de polymérisation et en combinant des acides carboxyliques différents (figure 1-14). Tout comme les produits à base de phosphore organique, ces inhibiteurs sont efficaces vis-à-vis du CaCO_3 et du CaSO_4 , mais ils apportent en outre un effet dispersant très marqué du tartre. Cet effet contribue à la réduction de l'agglomération des précipités et par conséquent diminue leur accrochage à la paroi des installations. L'intensité de cet effet dépend surtout du poids moléculaire de l'antitartre. En général, l'optimum d'efficacité est obtenu avec des polymères de poids moléculaire compris entre 1500 et 2500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. En plus de leur activité dispersante, ces antitartres sont capables de complexer le calcium et ainsi inhiber sa réaction pour former des sels insolubles (Liu et Nancollas, 1973; Öner et al., 1986)

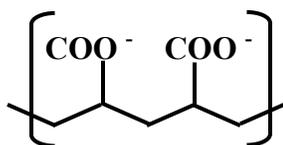


Figure 1-13: Motif de base des antitartres de type polyacrylate (Terrier, 2006)

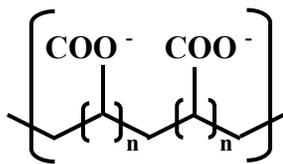


Figure 1-14: Motif de base des antitartres de type copolymère carboxylique
(Terrier, 2006)

2.2.2. Points d'injection des antitartres dans l'évaporateur

Pour l'industriel sucrier qui n'est pas forcément un spécialiste de la chimie des polymères, le choix du point d'injection de l'antitartre est un véritable casse tête. Les questions souvent posées sont les suivantes : faut-il introduire l'antitartre en un ou plusieurs points ? Faut-il l'introduire au niveau de la première caisse d'évaporation ou plutôt vers la fin ?

La réponse à ces questions dépend surtout de la stabilité thermique de l'antitartre. En général, lorsque le produit utilisé possède une bonne stabilité, l'injection de la totalité de la dose d'antitartre en tête du premier corps de l'évaporateur est conseillée. En effet, l'injection de l'antitartre à l'entrée de l'évaporateur permet d'augmenter sa concentration dans le jus au fur et à mesure de l'évaporation. En particulier, elle sera multipliée par 4 si le jus est concentré de 15 à 65 °Brix. Toutefois, pour éviter les surprises, les industriels sucriers préfèrent répartir l'antitartre sur deux points différents (1^{er} et 3^{ème} effet de l'évaporateur). Ceci permet d'une part de pallier la perte d'efficacité de l'antitartre sous l'effet de la température et d'autre part de réduire les dégâts d'un éventuel désamorçage de la pompe à antitartre (Terrier, 2006).

2.2.3. Mécanismes d'action des antitartres

L'utilisation des antitartres pour préserver les performances de l'évaporateur est sans doute irremplaçable pour l'instant. Utilisés à des doses de l'ordre de quelques microlitres par litre de jus, ces produits permettent d'achever la campagne sans arrêt. Cette efficacité, les antitartres la doivent à l'effet double qu'ils exercent sur la formation et la croissance des cristaux précurseurs du tartre. En effet, les antitartres empêchent d'une part le calcium de réagir avec les anions du jus pour former des sels de calcium insolubles et d'autre part ils inhibent la croissance des cristaux lorsqu'une partie de calcium échappe à la séquestration.

2.2.3.1. Séquestration du calcium

La complexation du calcium par les inhibiteurs polycarboxyliques diminue sa disponibilité pour une éventuelle réaction avec les anions susceptibles de former des sels de

calcium peu solubles. Cette complexation est assurée par les groupements carboxyliques de l'antitartre et peut se faire en suivant l'une des trois étapes données par la figure 1-15.

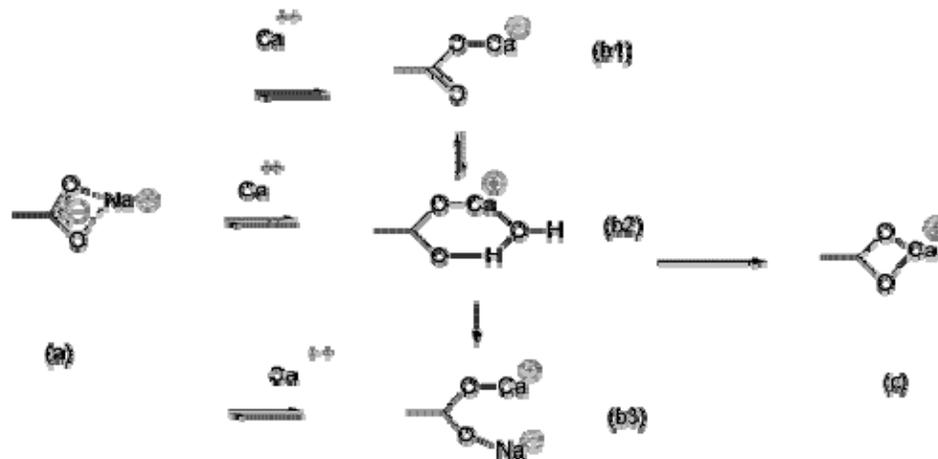


Figure 1-15: Différentes combinaisons de pontage entre groupements carboxyls des polyacrylates de sodium et calcium d'après Fantinel et *al.* (2004).

Celle-ci montre que le groupement carboxyl chélateur, initialement biponté avec le sodium grâce à l'électronégativité de ses deux atomes d'oxygène (a), peut former avec le calcium soit un monopont (b1) soit un pseudopont par coordination d'une molécule d'eau (b2) soit un pseudopont calcium-sodium (b3). Dans tous les cas, les étapes b1, b2 et b3 sont intermédiaires et au final le calcium forme un bipont avec le polymère en impliquant deux atomes d'oxygène pour chaque atome de calcium(c).

2.2.3.2. Inhibition de la croissance

Les antitartres peuvent également prévenir la formation de tartre en empêchant la nucléation des sels de calcium par dispersion des amas de molécules nécessaires pour la formation et la croissance des germes de cristaux (Kuila et *al.*, 1998). Dans le cas échéant, les antitartres s'adsorbent sur les plans de croissance cristalline et déforment le système cristallin initial ; la croissance et l'agglomération des cristaux se trouvent considérablement ralenties et par conséquent la formation du tartre inhibée (Jung et *al.*, 2005).

3. LA QUALITE DU SUCRE

3.1. Introduction

Dans la Communauté Européenne, la qualité du sucre est déterminée d'après la somme des points accordés aux résultats de trois mesures analytiques concernant les cendres, la coloration et l'aspect. Cette méthode d'appréciation fut appliquée pour la première fois en

Allemagne en 1950 sous l'appellation de « Méthode des Points de Brünswick ». Après quelques modifications, elle a été adoptée par la Communauté Economique Européenne en 1969 et fut appelée « Méthode des Points Européens ». Celle-ci consiste à attribuer, de manière pondérée, un nombre de points à chacun des trois critères précédemment cités. Plus la somme des points obtenus est faible meilleure est la qualité du sucre.

La teneur en cendres est déterminée par conductimétrie sur une solution de sucre à 28°Brix et un point est attribué pour chaque 3,13 ($\mu\text{S}/\text{cm}$), soit un point pour une teneur en cendres de 0,018 %. L'aspect ou type de couleur est déterminé par comparaison avec une gamme numérotée du sucre de l'Institut Allemand de Brünswick et un point est attribué pour chaque 0,5 unité de type de référence correspondant à l'échantillon analysé. Enfin, la coloration en solution est déterminée par spectrophotométrie à 420 nm sur une solution de sucre à 50 °Brix préalablement filtrée sur une membrane de 0,45 μm et un point est attribué pour chaque 7,5 unités de coloration exprimée en unités « ICUMSA ». Le tableau 1-16 récapitule le nombre maximal de points pour les sucres de qualité N°1 et N°2.

Tableau 1-16: Nombre maximal de points européens pour les sucres de qualité N°1 et N°2 (Règlement de la Communauté Economique Européenne N° 1265/69).

Critère	Sucre blanc raffiné (Qualité N°1)	Sucre blanc (Qualité N°2)
Teneur en cendres	Maximum 6	Maximum 15
Type de couleur	Maximum 6	Maximum 9
Coloration en solution	Maximum 3	Maximum 6
Somme des points	Inférieure à 8	Entre 8 et 22

L'évaluation de la qualité du sucre par la méthode des Points Européens est souvent considérée approximative et insuffisante par certains utilisateurs qui exigent un certain nombre de contrôles complémentaires. La granulométrie est un contrôle demandé surtout par certaines professions réalisant des refontes du sucre à froid, comme les biscuitiers et les fabricants de Champagne. Le sucre, étant un aliment, doit être bactériologiquement propre ou du moins, l'on doit respecter les normes admises légalement. Certaines industries ont, en outre, des impératifs très stricts à ce point de vue. On peut citer par exemple, les fabricants de lait concentré qui exigent un sucre exempt de levures et les fabricants de conserve qui recommandent un sucre dépourvu de spores de thermophiles thermorésistants. En ce qui concerne le trouble, les méthodes de mesure sont très controversées, les utilisateurs sont toutefois très exigeants sur ce point, surtout les fabricants de boissons gazeuses. Les limonadiers doivent en outre, éviter toute

apparition du floc après un certain temps de contact à pH acide. Le moussage est un test important pour toutes les industries de transformation, surtout lorsqu'il s'agit de passer le sucre en solution. Enfin dans le cas des insolubles, il est important de signaler qu'aucune matière insoluble n'est admise dans les sucres livrés aux laiteries et aux fabricants de boissons rafraîchissantes.

3.2. Paramètres influençant la qualité du sucre

A l'échelle industrielle, l'optimisation des paramètres pouvant influencer la qualité du sucre concerne pratiquement tous les ateliers de la sucrerie. En effet, pour avoir une qualité de sucre optimale, il faut mener à bien la préparation de la liqueur standard, la cuisson, la préparation de la masse cuite en vue de l'essorage et l'essorage (réglage desessoreuses).

3.2.1. Paramètres relatifs à la préparation de la liqueur standard

Dans un schéma classique à trois jets, la liqueur standard est le résultat du mélange de trois constituants à savoir le sirop vierge (composante de base), les égouts riches et les refontes des sucres du 2^{ème} et 3^{ème} jets. Pour parvenir à son objectif qualité du sucre, la sucrerie doit veiller à ce que la pureté et la coloration de ces trois constituants soient les plus optimaux possibles. Le cas échéant, l'usine doit décolorer une partie ou la totalité de son sirop vierge, prendre garde à ce que l'égout pauvre ne contamine pas le riche en procédant à un pré-clairçage, refondre une partie du sucre du 2^{ème} jet et éventuellement renvoyer celui du 3^{ème} jet vers le chaulage si sa coloration est trop élevée. Une telle pratique est certainement coûteuse pour la sucrerie mais elle peut éliminer 40 à 80% des colorants (Ahari et Génotelle, 1961).

3.2.2. Paramètres relatifs à la cuisson

La cuisson est une étape critique pour la qualité du sucre final. En effet, à ce stade les caractéristiques internes du cristal du sucre sont définies. En général les cuissons rapides et les cuissons lentes sont à éviter. Dans le cas de cuisson rapide, l'augmentation du débit horaire d'évaporation peut provoquer la montée brutale de la sursaturation de l'eau mère. Lorsque cette dernière est amenée à des valeurs en dehors de la zone métastable, la nucléation spontanée peut avoir lieu et le taux de fines dans le sucre final augmente. Par ailleurs, l'augmentation brutale de la température de cuisson accélère la formation des colorants et facilite leur incorporation dans le sucre. En effet, l'hétérogénéité de la température dans la cuite, due à l'augmentation brutale de la température, provoque des zones de saturations différentes. Etant donné que les cristaux sont en mouvement permanent dans la cuite, en passant d'une zone à l'autre ils se dissolvent partiellement ou recristallisent. Ceci crée des cavités à la surface des cristaux et par conséquent

favorise l'inclusion de l'eau mère riche en impuretés. Contrairement aux cuissons rapides, les cuissons lentes nécessitent des températures relativement faibles. Ceci permet de pallier les difficultés décrites dans le cas des cuissons rapides mais conduit à l'allongement des cristaux du sucre le long de l'axe cristallographique « b » (Sgualdino *et al.*, 1996). En effet, la morphologie de cristal du sucre dépend des vitesses de croissance de ses faces qui elles-mêmes dépendent de la sursaturation et de la température. La conduite d'une cuisson à une température faible implique l'augmentation du niveau de la sursaturation (σ_a) et l'allongement des cristaux le long de l'axe b ($R_{110}/R_{1\bar{1}0}$) comme le montre la figure 1-16. Cette élongation est indésirable pour la qualité du sucre dans la mesure où elle facilite l'inclusion et diminue la pureté du sucre. La morphologie normale d'un sucre obtenu en solution pure possède un rapport longueur/largeur d'environ 1,43 ; on en déduit qu'une cuisson réussie doit conduire à des cristaux d'élongation aux alentours de cette moyenne.

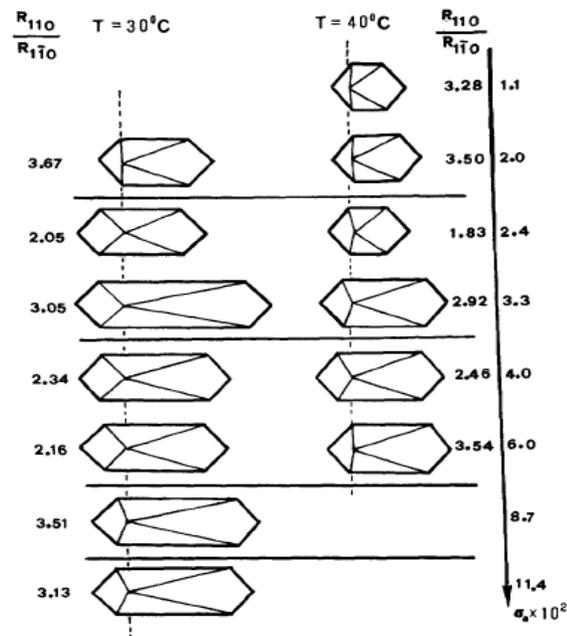


Figure 1-16: Effet de la température (T) et de la sursaturation (σ_a) sur la morphologie du cristal du sucre (Sgualdino *et al.*, 1996).

3.2.3. Paramètres relatifs à la préparation de la masse cuite

La cristallisation n'est pas la seule étape concernée par l'apparition spontanée de germes de cristaux. Celle-ci peut se produire également au cours du malaxage de la masse cuite. En effet, au cours du malaxage dans des malaxeurs non calorifugés, la compacité de la masse cuite augmente considérablement au fur et à mesure que la température baisse. Pour une chute de température de 5°C, l'augmentation de la compacité peut atteindre jusqu'à 35%. Pour compenser

cette augmentation, l'eau de lavage de l'appareil à cuire est souvent injectée dans les malaxeurs. Etant donnée, que la température de cette eau est souvent plus faible que celle de la masse cuite, elle augmente la sursaturation de l'eau mère et par conséquent induit la formation spontanée de germes de cristaux. Si ces germes ne se dissolvent pas au cours du clairçage, ce qui est souvent le cas, le pourcentage des fines dans le sucre augmente et l'évacuation de l'eau mère devient une tâche très difficile. Ceci diminue la pureté des cristaux et nuit à la qualité du sucre par augmentation de la coloration et du taux de cendres. Pour résoudre ces problèmes ou au moins les minimiser, il est souhaitable que le malaxeur soit calorifugé et recouvert.

3.2.4. Paramètres relatifs à l'essorage et au clairçage

Normalement, le cycle des turbines est réglé en fonction de la quantité horaire de masse cuite à traiter. Toutefois, il arrive souvent que la capacité de l'usine augmente et l'atelier d'essorage se trouve surchargé. Pour pouvoir essorer toute la masse cuite produite, souvent le cycle des turbines est raccourci et leur débit est réglé au maximum. De telles pratiques sont nuisibles à la qualité du sucre puisqu'elles peuvent annuler tous les efforts fournis dans les étapes précédentes. Pour mener à bien l'étape d'essorage-clairçage, cette dernière doit commencer avant que l'essorage de la masse cuite ne soit achevé. En effet, si on attend jusqu'à ce que la dernière goutte d'égout soit chassée, l'eau de clairçage n'arrivera jamais à nettoyer correctement la surface entière de tous les cristaux.

3.3. La granulométrie et la distribution granulométrique du sucre

3.3.1. Importance de la granulométrie

3.3.1.1. Importance de la granulométrie pour les consommateurs

La granulométrie et la distribution granulométrique sont des critères qui, parmi d'autres déterminent l'appréciation du sucre par les utilisateurs. En effet, le sucre est mieux apprécié lorsque ses cristaux sont uniformes et de taille régulière. En Amérique du Nord, les sucres fins ont la préférence des consommateurs. En Europe, les sucres de granulométrie moyenne sont les plus recherchés. Dans les pays arabes, l'Afrique centrale et l'Asie de l'est, les gros cristaux de sucre sont souvent les plus demandés.

Pour les utilisateurs industriels, le sucre constitue une matière première pour l'élaboration de nombreux produits. Suivant l'application, le rôle de l'ingrédient sucre est différent et les exigences des utilisateurs sont plus ou moins différentes. Dans le cas où le sucre doit être dissous pour pouvoir être utilisé, les sucres fins sont plus recherchés parce qu'ils se dissolvent rapidement. Au contraire, lorsque le sucre est utilisé pour améliorer la présentation d'un produit,

les sucres formés de gros cristaux sont plus demandés.

3.3.1.2. Importance de la granulométrie pour les fabricants

Pour les fabricants de sucre, le contrôle de la granulométrie et surtout de la distribution granulométrique est souvent un objectif en lui-même. En effet, la maîtrise de celle-ci permet d'optimiser de nombreux critères de qualité. Lorsque le sucre est dépourvu d'agglomérats susceptibles d'incorporer des impuretés, l'augmentation de la taille des cristaux permet de diminuer la surface spécifique du sucre et par conséquent de diminuer la teneur en impuretés. La granulométrie est également un facteur déterminant quant à la stabilité du sucre au cours du stockage : plus la taille des cristaux est grande, meilleure est la stabilité du sucre. En effet, lorsque les conditions de stockage sont défavorables, la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante se condense surtout au niveau des points de contact entre cristaux. Plus ces derniers sont grands, plus le nombre de points de contact est faible et les probabilités d'avoir une prise en masse est faible. Au contraire, lorsque la proportion de fines dans le sucre est élevée, il peut y avoir au cours du stockage une sédimentation de ces fines et la formation de zones de prise en masse.

Le tableau 1-17 résume les différentes classes granulométriques couramment employées par les fabricants et les acheteurs du sucre ainsi que leurs propriétés.

Tableau 1-17 : Différentes classes granulométriques couramment spécifiées par les acheteurs du sucre ainsi que leurs propriétés correspondantes d'après Mauch (1998)

Calibre du sucre	Taille pour 90 % des cristaux (mm)	Densité (kg.m ⁻³)	Surface spécifique (m ² .kg ⁻¹)	Nombre de particules par 100 g
Gros cristaux	1,00-2,20	822	3	35.10 ³
Cristaux moyens	0,50-1,25	864	5	293.10 ³
Cristaux fins 1	0,20-0,75	887	11	8.10 ⁶
Cristaux fins 2	0,20-0,50	894	13	15.10 ⁶
Cristaux fins 3	0,10-0,35	902	22	57.10 ⁶
Sucre en poudre	80% < 0,1 mm	565	109	19.10 ⁹

L'importance de la granulométrie n'est pas seulement ressentie au niveau de la qualité et de la stabilité finale du sucre mais aussi au cours de la fabrication. En effet, au cours de la cristallisation la non maîtrise de la nucléation spontanée aboutit généralement à une masse cuite de densité importante. Le turbinage de celle-ci est souvent une tâche difficile et n'arrive pas à éliminer la totalité de l'eau mère piégée entre les cristaux. La présence de cette eau mère engendre généralement la formation d'agglomérats de cristaux. Leur présence dans le sucre est

souvent un vrai problème pour le fabricant du sucre. En effet, elle diminue la densité (kg/m^3) et par conséquent augmente le volume occupé par un kilogramme de sucre. Etant donné que les emballages de sucre sont conçus pour contenir une masse bien précise, si la masse du sucre occupe un volume plus important que prévu, le sucre ne peut être emballé. La présence d'agglomérats constitue également un problème pour la qualité. En effet, la présence de traces de liqueur mère à la surface des cristaux agglomérés augmente la coloration et le taux de cendres.

3.3.2. Les facteurs qui influencent la granulométrie

La granulométrie du sucre dépend de plusieurs facteurs dont les plus importants sont ceux liés à la conduite de la cristallisation et à la présence d'impuretés. En ce qui concerne la conduite de la cristallisation, elle est jugée idéale lorsque la distribution granulométrique du sucre final est identique à celle de la semence utilisée. Il est donc évident que l'obtention d'une bonne distribution granulométrique du sucre nécessite d'une part l'emploi d'une semence homogène et d'autre part le contrôle de l'apparition spontanée de germes de cristaux.

3.3.2.1. Conduite de la cristallisation

3.3.2.1.1. La nucléation spontanée

Le premier paramètre à considérer lors de la conduite d'une cristallisation est l'apparition spontanée de germes cristallins. Cette dernière se produit dans la zone dite labile et peut être évitée dans la zone dite métastable. La première est située à 1,35 de sursaturation alors que la deuxième est située entre 1 et 1,2 (Van Hook et Bruno, 1949). Sur le plan pratique, il est difficile de maintenir la sursaturation de l'eau mère à une valeur constante pendant toute la durée de la cristallisation. En général, celle-ci ne peut être contrôlée qu'avant le grainage et quelques minutes après. En effet, au cours de la croissance cristalline la sursaturation ne dépend pas seulement de la vitesse de cuisson mais aussi de la vitesse d'intégration des molécules de saccharose dans le réseau cristallin. Pour une vitesse de cuisson constante, la vitesse d'intégration n'est pas la même selon qu'on est au début ou à la fin de la cristallisation. Cette dernière est faible au moment du grainage et croît avec l'accroissement de la surface cristalline du sucre. Autrement dit, pour contrôler la nucléation spontanée des cristaux il faut, avant tout, maîtriser la sursaturation au moment du grainage. Plus cette dernière est basse plus le risque d'apparition spontanée de germes est faible. Un taux de sursaturation de 1,15 est en général considéré optimal pour obtenir un sucre de bonne distribution granulométrique.

3.3.2.1.2. Le choix de la semence

Lorsque l'apparition spontanée de germes est maîtrisée et les conditions de mélange dans le cristalliseur sont parfaites, la cristallisation ne fait que grossir les cristaux introduits lors de l'ensemencement avec la même vitesse. Si ces derniers sont uniformes, théoriquement les cristaux du sucre final le sont. Au contraire, si la semence introduite est constituée de cristaux de différentes tailles, le sucre final possèdera la même variabilité granulométrique. Un essai de schématisation de l'influence de la distribution granulométrique de la semence sur la distribution granulométrique du sucre final est donné par la figure 1-17.

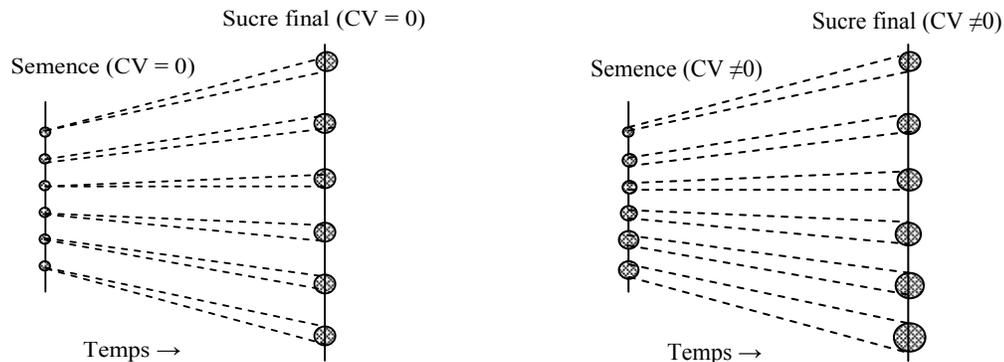


Figure 1-17: Effet de la distribution granulométrique de la semence sur celle du sucre final

3.3.2.2. La présence d'impuretés

Globalement, les impuretés influencent la granulométrie du sucre de deux façons : elles diminuent la vitesse de croissance cristalline et modifient la forme des cristaux.

◆ *Effet sur la croissance cristalline*

Pour expliquer les mécanismes avec lesquels les impuretés ralentissent la croissance cristalline, nous rappelons que la croissance des cristaux est un processus qui se déroule en deux étapes (Siline, 1958). Dans la première, les molécules de sucre diffusent (étape de diffusion) de la masse de la solution à travers la couche limite immobile qui entoure le cristal et dans la deuxième (l'incorporation) les molécules présentes à la surface du cristal s'incorporent à la maille cristalline. Le ralentissement de la croissance par les impuretés est dû à leur effet sur ces deux étapes. Au niveau de la diffusion, ils interviennent soit en réduisant la force motrice de la diffusion par diminution du niveau de sursaturation soit en augmentant la viscosité du milieu (Vaccari et Mantovani, 1995). Au niveau de l'incorporation, le ralentissement est surtout obtenu en rendant les sites d'intégration inaccessibles par la contamination de certaines faces de la surface cristalline (Maurandi et al. (1989).

◆ *Effet sur la morphologie des cristaux*

Dans le présent paragraphe nous n'envisageons pas de faire un inventaire de tous les effets de toutes les impuretés présentes dans les jus industriels (ceci semble incohérent avec l'objectif du présent travail). Néanmoins nous présentons les effets des groupes d'impuretés les plus fréquents dans les sirops de sucrerie et les plus étudiés à savoir:

- Les oses (glucose, fructose et sucre inverti (mélange équimolaire de glucose et de fructose)),
- Les oligosides : il s'agit des molécules résultantes de la conjugaison du saccharose à un ou plusieurs oses. Les oses les plus concernés dans ce groupe sont le galactose, le fructose et le glucose. Les produits de conjugaison de ces derniers avec le saccharose sont respectivement le raffinose, le kestose et le theanderose. Le raffinose est un oligoside rencontré dans les sirops de betterave alors que le kestose et le theanderose sont rencontrés dans les sirops de canne.
- Les polysides : dextrane (polymère du glucose),
- Les non-sucre inorganiques : les sels et les électrolytes....

⊕ Effet des oses

En sucrerie, ces impuretés résultent surtout de l'hydrolyse du saccharose. Pour modifier nettement la morphologie des cristaux de sucre, ces impuretés doivent être présentes à des quantités comprises entre 100 et 200 mg/100 g d'eau (Van Hook, 1983). Selon Vaccari et *al.* (1991), ces quantités sont difficiles à obtenir en sucrerie de betterave mais facilement retrouvables au niveau du troisième jet des sucreries de canne. En prenant comme point de départ la morphologie particulière des cristaux de sucre de canne, Vaccari et *al.* (1991) ont examiné les effets spécifiques du glucose, du fructose et du sucre inverti. L'étude a montré que le glucose bloque complètement la croissance de la face « p » du pôle gauche du cristal de saccharose alors que le fructose ralentit sensiblement la croissance du pôle droit (figure 1-18).

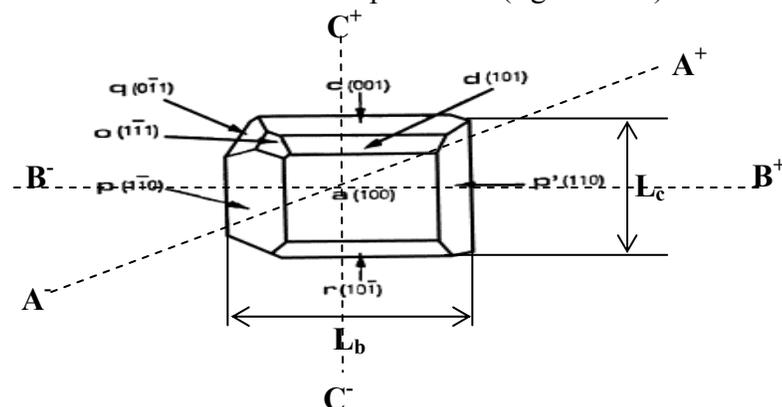


Figure 1-18 : Différentes faces et axes cristallographiques d'un cristal de sucre.

L'étude a permis également de montrer que le mélange équimolaire glucose-fructose cumule les effets cités précédemment et conduit à des cristaux de forme inhabituelle en « D ».

⊕ Effet des oligosides

L'oligoside le plus étudié est sans doute le raffinose probablement parce que sa formule comporte déjà un saccharose (lié à un galactose). Avec une telle structure moléculaire la partie glucose-fructose peut s'inclure dans le cristal alors que le galactose peut constituer une irrégularité au niveau de la dernière couche de cristal qui gêne la croissance.

La présence de cet oligoside en solution, même à de faibles concentrations (0,5 g % g d'eau), réduit la vitesse de la croissance cristalline (Smythe, 1967) et entraîne l'élongation des cristaux de sucre le long de l'axe « b » (Vaccari et *al.*, 1986). Cette élongation résulte surtout de la forte inhibition de la croissance des faces « a », « r » et « p » (95% par rapport à la solution pure) (Smythe, 1967) et dépend de la compatibilité structurale sélective du raffinose avec certaines faces de cristal. Selon Vaccari et *al.*, (1986), cette compatibilité est maximale au niveau de la face « p' », minimale au niveau de la face « p » et intermédiaire au niveau des faces « a » et « r ». L'arrêt de croissance des faces « p' » et « a » des cristaux d'une solution d'eau mère contenant du raffinose favorise dans un premier temps le chevauchement des faces « p » (mâcles de type 1) ensuite le chevauchement des faces « a » (mâcles de type 2) (Mantovani et *al.*, 1983).

⊕ Effet des polyosides

Comme le raffinose, l'effet des dextrans (polymères du glucose) sur la morphologie du sucre a été largement étudié (Sutherland, 1968; Sutherland et Paton, 1969; Imrie et Tilbury, 1972) et, bien que les conclusions obtenues se contredisent souvent, il existe cependant un accord sur le rôle non négligeable joué par ces composés dans l'élongation des cristaux de sucre le long de l'axe « c ». Celle-ci ne doit pas être interprétée comme étant le résultat d'une augmentation de la vitesse de croissance le long de l'axe « c » mais au contraire par une inhibition le long de l'axe « b ».

⊕ Effet des non sucres inorganiques

Bien qu'une interaction directe entre les composés inorganiques et les différentes faces du cristal de saccharose soit difficilement concevable, les non sucres inorganiques peuvent affecter la croissance et la morphologie des cristaux du sucre. Le phénomène le plus étudié est sans doute

celui du développement anormal de la face « d » des cristaux formés en présence de KCl (Aquilano et *al.*, 1986, 1987).

3.4. Le trouble du sucre

3.4.1. Importance du trouble

3.4.1.1. Importance du trouble pour les fabricants du sucre

Pour les fabricants de sucre, le problème du trouble est un véritable casse tête pour deux raisons. La première concerne les mécanismes de formation du trouble et de son inhibition et la deuxième concerne sa mesure. Pour ce qui est de la formation du trouble, le phénomène semble multifactoriel et les mécanismes de sa formation et de son inhibition sont loin d'être connus. Les sucriers savent que l'acteur principal dans la formation du trouble est le calcium mais ils sont sûrs qu'il n'est pas le seul. En effet, l'épuration soignée et la décalcification poussée ont toujours permis d'avoir des résultats encourageants mais restent souvent insuffisants pour faire disparaître complètement le trouble du sucre. Pour ce qui est de la mesure, la méthode communément utilisée est basée sur la mesure de l'absorbance à 420 nm d'une solution à 50°Brix, avant et après filtration sur une membrane filtrante de porosité égale à 0,45 µm. Cette méthode a toujours suscité une polémique à cause du choix de la longueur d'onde (420 nm) et de la sensibilité de la technique. En effet, l'absorption des solutions de sucre est élevée dans le domaine des faibles longueurs d'ondes (350 nm) et basse dans les fortes (750 nm) (Mauch, 1998). A 420 nm, les mesures peuvent être effectuées de façon précise et reproductible si la longueur d'onde spécifiée est bien respectée. En réalité ceci n'est pas toujours le cas puisqu'il est rare d'obtenir une solution de sucre dans laquelle la lumière diffuse sans déviation. Souvent des particules sont présentes en suspension et dispersent le faisceau lumineux incident. Etant donné que la longueur d'onde à laquelle s'effectue la mesure (420 nm) est située au niveau de la zone de décroissance de l'absorbance la plus importante, la moindre déviation par rapport à la valeur spécifiée entraîne une erreur considérable sur l'absorbance mesurée.

3.4.1.2. Importance du trouble pour les fabricants des boissons

Malgré les interrogations autour de la technique de mesure, la quantification du trouble reste une exigence importante des fabricants de boissons gazeuses et alcoolisées. Cette exigence résulte d'une part de la position de force qu'occupent ces clients par rapport aux fabricants (à prix égal le sucre de meilleure qualité est la préférence de l'acheteur) et de l'impact que peut avoir le trouble du sucre sur la qualité des boissons. En effet, la mesure du trouble vise surtout à rendre compte de la présence de particules en suspension dans la solution de sucre qui diffusent la

lumière. Il peut s'agir de sels de calcium (sulfate, citrate, carbonate, oxalate, phosphate...etc) et de colloïdes de haut poids moléculaire (Rogé et *al.*, 2007). Ces particules invisibles dans le sucre deviennent visibles dans les boissons et nuisent à l'aspect. Par ailleurs, lorsque les particules de trouble sont à base de colloïdes, elles peuvent donner un précipité floconneux appelé communément floc qui est également nuisible à l'aspect visuel de la boisson.

3.4.2. Les facteurs qui influencent le trouble

3.4.2.1. La présence de sels de calcium

La principale cause du trouble du sucre semble être la présence de calcium. En effet, plusieurs études ont montré que les sirops riches en sels de calcium conduisent à des sucres troubles (Rogé et *al.*, 2007). Le calcium se trouve naturellement dans la betterave, mais sa source la plus importante en sucrerie reste sans doute la chaux ajoutée pendant l'étape de l'épuration. Même lorsque celle-ci est menée dans de bonnes conditions il en reste toujours 10 à 20 mg de calcium par litre de jus qui ne sont pas éliminés. Une teneur de 60 à 100 mg par litre de sirop reste normale compte tenu de l'effet de concentration lors de l'évaporation. Une infection des jus et un point de deuxième carbonatation mal réglé, sont autant de sources d'augmentation de la teneur en calcium dans les sirops. Le calcium issu de l'épuration, s'il n'est pas éliminé par la décalcification, peut s'associer à de nombreux anions pour former des sels de calcium insolubles. Si ces particules arrivent par un moyen ou un autre jusqu'à la cristallisation, elles ne peuvent qu'augmenter le trouble du sucre.

3.4.2.2. La présence de macromolécules dans les sirops

Il n'est pas rare de voir apparaître un certain trouble au cours de la concentration des sirops malgré les efforts fournis pour soigner l'épuration et pour pousser la décalcification. Le trouble semble donc être lié à la présence d'impuretés autres que le calcium. Pour caractériser les impuretés responsables du trouble autres que le calcium des macromolécules ont été isolées, fractionnées puis testées en ce qui concerne leur effet sur la turbidité par Cosmeur (1999). Il a été démontré que les macromolécules de masse moléculaire supérieure à 300 kg.mol^{-1} sont les plus nocives.

3.4.2.3. La conduite de la cuisson

La conduite de la cuisson affecte le trouble du sucre en facilitant l'incorporation des impuretés à l'origine du trouble. Ce phénomène concerne surtout les faces du cristal de croissance élevée et les molécules de haut poids moléculaire (Mantovani et *al.*, 1986). En effet, au cours de la croissance des cristaux, les impuretés accompagnent les molécules de saccharose à

la surface de cristal. Arrivées à la surface cristalline, ces impuretés sont normalement rejetées vers la solution. Lorsque la cuisson est menée rapidement, la vitesse de croissance des cristaux est souvent supérieure à celle de retour des impuretés vers la solution (vitesse de diffusion faible), les impuretés se trouvent concentrées à l'interface solide/liquide et en particulier celles de haut poids moléculaire. L'accumulation de ces dernières à l'interface déplace la saturation vers des concentrations plus élevées et par conséquent réduit la sursaturation. Suite à cette perturbation de l'interface solide/liquide, la vitesse de croissance devient disproportionnée par rapport à la surface de cristal: croissance lente au niveau des zones en contact avec les impuretés et faible dans les zones voisines. En conséquence des structures en doigts apparaissent entre les niches d'impuretés et piègent des gouttelettes d'eau mère. La figure 1-19 montre un essai de schématisation de ce phénomène (Vaccari, 1996).

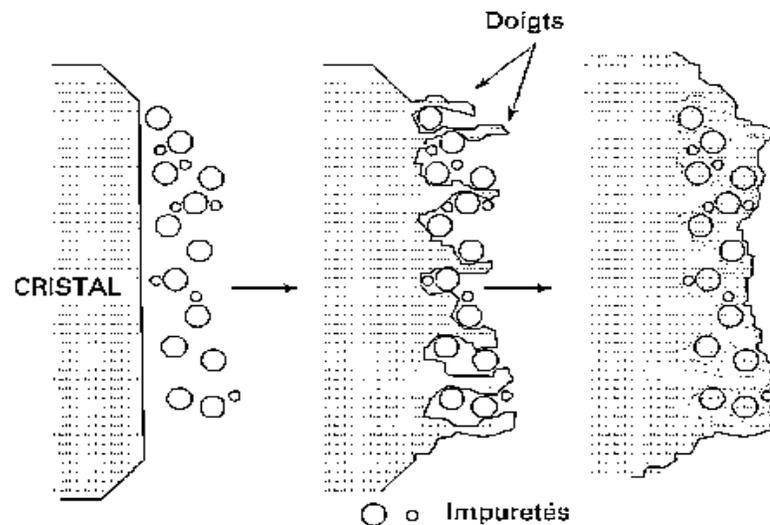


Figure 1-19: Schéma de piégeage des impuretés par les structures en doigts (Vaccari, 1996).

4. CONCLUSIONS DES TRAVAUX ANTERIEURS

4.1. Mousse et antimousses

La mousse est une dispersion de bulles dans un liquide. Les bulles naissent lorsque le liquide subit une perturbation qui modifie la solubilité du gaz soluble qu'il contient. Les bulles ne sont stables que lorsque le liquide contient suffisamment de substances tensioactives pour les stabiliser. Entre la naissance des bulles et la formation de la mousse proprement dite, il se passe de nombreux événements dont les plus importants sont la coalescence des bulles et le drainage de liquide entre bulles. Ce sont les vitesses de déroulement de ces deux événements qui définissent la stabilité de la mousse. Ces vitesses dépendent surtout de la capacité des substances

tensioactives présentes à l'interface gaz/liquide à ralentir l'écoulement du liquide à l'intérieur de la mousse et des perturbations externes que peuvent subir les films de mousse.

En sucrerie, la tendance naturelle de moussage des jus, due à la présence d'hydrocolloïdes et surtout de saponines adsorbées sur des polysaccharides, couplée à l'incorporation d'air dans les jus aboutit à la formation d'importants volumes de mousse à tous les stades de la fabrication et particulièrement à l'étape de diffusion. Les nuisances associées à la formation de mousse à ce niveau sont multiples : colmatage du diffuseur, diminution du rendement d'extraction de sucre, perte de matière non négligeables et arrêts non programmés fréquents.

Pour inhiber la formation de mousse ou la détruire quand elle est déjà formée, les agents utilisés en sucrerie sont des produits de condensation des oxydes d'éthylène et de propylène et de leurs esters. La variété de ces composés est pratiquement sans limite grâce aux combinaisons possibles entre motifs éthylène et propylène et leurs dérivés. Ces agents de contrôle de la mousse sont des substances non ioniques qui ont la particularité de devenir insolubles à des températures plus au moins élevées appelées points de trouble. L'apparition de ce trouble résulte de la formation de micelles et constitue une condition nécessaire pour que les agents de contrôle de la mousse expriment le maximum de leurs potentialités d'inhibition ou de destruction de la mousse. L'apparition de trouble est conditionnée par la concentration micellaire critique qui elle-même dépend de la température et de l'hydrophobie de l'agent de contrôle de la mousse. En particulier, l'hydrophobie de l'agent dépend de sa structure moléculaire : en général elle diminue lorsque la proportion des motifs éthylènes diminue et augmente lorsque la proportion des motifs propylènes et la longueur de la chaîne carbonée augmente. Enfin, pour contrôler la mousse, les agents de contrôle de la mousse agissent soit en fragilisant les films de mousse soit en provoquant directement leur rupture. La fragilisation peut être obtenue de deux manières distinctes : la première résulte de l'étalement de l'agent de contrôle de la mousse à la surface des films de la mousse alors que la deuxième dépend du pontage des films de la mousse. Contrairement à la fragilisation où seulement une partie des molécules moussantes est remplacée, la rupture directe résulte du remplacement d'une zone entière des films de la mousse.

4.2. Tartre et antitartres

Le tartre résulte de l'accumulation des dépôts sur les surfaces d'échange de chaleur. L'entartrage est classé en cinq catégories selon le processus principal qui donne lieu à sa formation : cristallisation, formation de particules, réaction chimique, corrosion et encrassement biologique. L'entartrage par cristallisation est obtenu lorsque la concentration des sels inorganiques dissous dépasse la limite de saturation. Ce phénomène peut aussi avoir lieu lorsque la température du liquide contenant les espèces ioniques concernées se trouve diminuée par

contact d'une surface moins chaude. Comme pour toute cristallisation, il y a une étape d'initiation (formation de sites de nucléation), une étape de diffusion pendant laquelle les ions qui contribuent à la formation de tartre diffusent jusqu'au site de nucléation. Ensuite, intervient l'attachement des particules précipitées aux parois des surfaces d'échange thermique. Les facteurs susceptibles d'influencer l'adhésion du tartre sont les forces de van der Waals, les forces électrostatiques et les champs de forces extérieurs au niveau des parois. La croissance du tartre commence dès que la première monocouche de celui-ci est attachée à la surface de transfert de chaleur.

En sucrerie, la formation du tartre concerne surtout la station d'évaporation. Pendant cette étape, deux paramètres sont favorables à la précipitation des sels constituant le tartre : l'augmentation de leur concentration et la diminution de la température. Ce phénomène concerne surtout l'oxalate de calcium, sel naturellement très peu soluble ainsi que la silice qui polymérise pour donner la forme colloïdale. Les paramètres qui peuvent influencer cette précipitation sont aussi bien d'ordre chimique que physique. Les paramètres chimiques concernent l'augmentation des concentrations de la silice, du calcium, de l'acide oxalique mais surtout celle du sucre. En effet la concentration du sucre au cours de l'évaporation entraîne à la fois la diminution de la limite de solubilité de l'oxalate de calcium et celle du niveau de sursaturation requis pour la polymérisation de la silice. Les paramètres physiques impliqués sont la diminution de la température dans l'évaporateur qui affecte la solubilité des précurseurs du tartre (silice et oxalate de calcium), l'ébullition au niveau des surfaces d'échange de chaleur qui favorise la nucléation des cristaux de tartre et la turbulence du liquide qui affecte l'attachement et le dépôt. Les nuisances associées à la formation du tartre au niveau de l'évaporation sont multiples : diminution de l'efficacité des transferts thermiques et des flux d'écoulement du jus, augmentation de la corrosion des installations et perte de temps non négligeable due à l'arrêt complet de l'usine pour détartrer les installations entartrées.

Pour inhiber la formation du tartre, les antitartres utilisés en sucrerie sont des molécules polymériques de haut poids moléculaire (1500 à 2500 kg/mole). Il peut s'agir de polyphosphates, de polyphosphonates, polysulfonates mais surtout de polycarboxylates (polyacrylates, polymétacrylates, polymaléates et leurs sels correspondants). Ce sont ces derniers les plus performants et les plus stables vis-à-vis des hautes températures. Utilisés à doses substoechiométriques ces produits empêchent d'une part le calcium de réagir avec les anions du jus pour former des sels de calcium insolubles et d'autre part ils inhibent la croissance des germes de cristaux lorsqu'une partie de calcium échappe à la séquestration.

4.3. Qualité du sucre

La qualité du sucre devient plus que jamais la priorité des fabricants de sucre dans l'Union Européenne. Pendant de nombreuses années elle a été évaluée d'après la somme des points accordés aux résultats de trois mesures analytiques concernant les cendres, la coloration et l'aspect. Toutefois, après les importantes restructurations du marché Européen et mondial du sucre et l'accroissement de la concurrence entre les sucreries du monde entier, les trois critères cités auparavant s'avèrent insuffisants pour certains clients des sucreries. Etant en position de force, ces derniers imposent des critères de qualité supplémentaires qui concernent surtout la granulométrie, le trouble, l'état bactériologique du sucre, le floc, le moussage...etc. Pour faire face à des exigences de plus en plus croissantes l'amélioration du process concerne pratiquement tous les ateliers de la sucrerie : la préparation de la liqueur standard, la cuisson, la préparation de la masse cuite, l'essorage et même le clairçage des cristaux. L'optimisation de ces étapes engendre certainement des frais supplémentaires pour l'industriel sucrier mais peut être menée sans frais excessifs si elle est menée avec bon sens. Pour atteindre cet objectif trois paramètres sont à prendre en compte : prendre garde à ce que la pureté des sirops soit la plus optimale possible en menant à bien l'épuration et en évitant la formation de colorants et les recyclages dans les étapes ultérieures ; le cas échéant prendre garde à ce que les impuretés ne soient pas incorporés dans le sucre en évitant les cuissons lentes et rapides et enfin veiller à ce qu'il y'ait pas de formation de fines depuis l'étape de cuisson jusqu'à l'essorage. Dans ce dernier cas il est important de rappeler que la présence de fines rend l'évacuation de l'eau mère difficile, augmente la coloration et diminue la stabilité du sucre au cours du stockage.

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES

1. LES AGENTS DE CONTROLE DE LA MOUSSE

1.1. Nature des formulations utilisées

Les agents de contrôle de la mousse utilisés dans cette étude sont de qualité commerciale. Ils sont vendus par les sociétés OUVRIE (Lesquin, France) et COGNIS (Saint Fargeau Ponthierry, France) aux sucreries partenaires de ce travail et sont destinés à être utilisés au stade de la diffusion. Il s'agit de formulations à base de copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène et d'huile. Les informations que nous avons pu recueillir sur la nature de ces dérivés sont données par le tableau 2-1.

Tableau 2-1: Nature des dérivés d'oxyde d'éthylène et de propylène rentrant dans la composition des agents de contrôle de la mousse étudiés.

Formulation	Copolymère (s)	Nature du copolymère
AM1	AM1	Copolymère d'oxyde d'éthylène et de propylène estérifié avec un acide gras d'origine végétale
AM2	AM2	Polyether-polyol estérifié avec un acide gras d'origine végétale
AM3	AM3-A	Copolymère d'oxyde d'éthylène et de propylène estérifié avec un acide gras sans spécifier l'origine de ce dernier
	AM3-B	Copolymère d'oxyde d'éthylène et de propylène estérifié avec un acide gras sans spécifier l'origine de ce dernier
AM4	AM4-A	Copolymère d'oxyde d'éthylène et de propylène estérifié avec un acide gras d'origine végétale
	AM4-B	Copolymère d'oxyde d'éthylène et de propylène estérifié avec un acide gras d'origine végétale
AM5	AM5	Copolymère d'oxyde d'éthylène et de propylène estérifié avec un acide gras d'origine végétale
AM6	AM6	Polyalcoxyéther

1.2. Caractérisation des formulations utilisées

1.2.1. Mesure des points de trouble

Les points de trouble des formulations étudiées ont été mesurés en solution aqueuse (1% v/v). Ces mesures ont été réalisées en utilisant les copolymères rentrant dans la formulation comme l'exigent les normes en vigueur. Ces copolymères ont été fournis séparément par les fournisseurs de sucreries en antimousses (OUVRIE et COGNIS). Dans le cas de la formulation AM6 nous n'avons pas pu obtenir le copolymère correspondant et le point de trouble mesuré

correspond à un échantillon de la formulation utilisée en sucrerie.

Les mesures ont été réalisées à différentes températures comprises entre 20 et 90°C par lecture de l'absorbance des solutions aqueuses des copolymères à la longueur d'onde de 420 nm. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (UV-2101, Shimadzu®, Japan). Ce dernier est équipé d'une cellule à double paroi qui permet à la fois la thermostatisation de la cuve à échantillon et celle de la solution référence (copolymère non mélangé avec l'eau). Cette thermostatisation a été réalisée avec de l'eau grâce à un bain thermostaté à circulation (9110-RH, Polyscience®, USA). Les mesures ont été réalisées toutes les secondes durant la période de chauffage de l'échantillon qui a été réalisé en rampe avec une vitesse de 2°C. min⁻¹.

1.2.2. Mesure des angles de contact

Communément, la classification des substances amphiphiles est basée sur le calcul des Balances Hydrophiles Lipophiles (HLB). Ce type de calcul suppose la connaissance qualitative et quantitative de la composition des produits étudiés. Dans le présent travail, les informations que nous avons pu recueillir sur la composition ne permettent pas ce calcul et c'est pourquoi la classification selon l'hydrophobie a été faite par la mesure de l'angle de contact. Le principe de cette technique consiste à déposer une goutte de produit de volume bien précis sur un support hydrophobe (Téflon par exemple) et de mesurer l'angle que fait la tangente à cette goutte au niveau de premier point de contact goutte-support avec le plan du support. Plus la goutte est hydrophobe plus son affinité pour le support est importante et l'angle mesuré à l'équilibre est faible (figure 2-1).

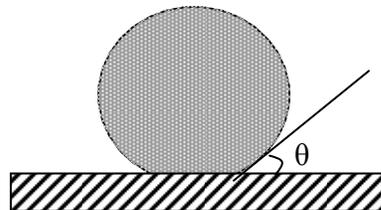


Figure 2-1 : Principe de mesure de l'angle de contact

Les mesures ont été réalisées à la température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) en utilisant un tensiomètre à goutte pendante (IT Concept®, France). Une goutte de 2 μL de produit a été formée à l'extrémité d'une seringue et déposée sur un support parfaitement lisse en téflon. Grâce à une caméra CCD, une image de la goutte est prise toutes les secondes durant 40 secondes comptées à partir du moment de dépôt de la goutte. Les images sont transmises en temps réel à un ordinateur équipé d'un logiciel de traitement d'image (développé par IT concept). Ce dernier permet la digitalisation, l'analyse et le calcul de l'angle de contact goutte-support. La valeur de l'angle de

contact retenue est la moyenne des 30 valeurs enregistrées entre 10 et 40 secondes comptées à partir de moment de dépôt de la goutte.

1.2.3. Caractérisation rhéologique

Les mesures de la viscosité apparente des formulations étudiées ont été faites grâce à un rhéomètre à déformation imposée (ARES, Rheometrics Scientific®, USA). Les éléments principaux de celui-ci sont : un moteur, un capteur de couple et de force normale et un système de régulation de température (figure 2-2).

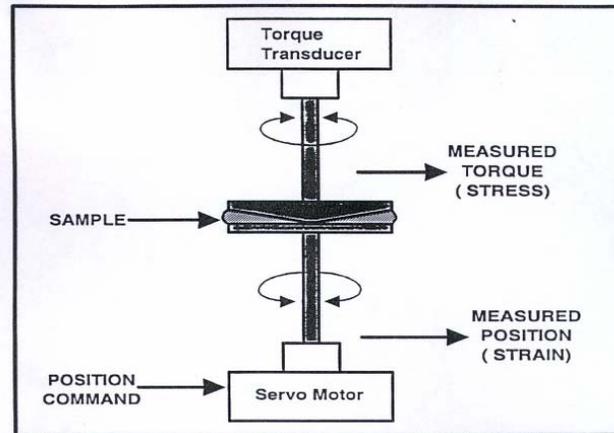


Figure 2-2: Principaux éléments du rhéomètre à déformation imposée.

Les mesures ont été faites avec un corps de type cone-plan (angle d'inclinaison du cône = 0,04 radian ; diamètre du support plan = 50 mm). Pour déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire, la viscosité a été mesurée avec différentes valeurs de déformation allant de 0,1 à 1000 % (fréquence = 10 Hz ; Epaisseur de la couche d'échantillons = 50 μm). Les résultats obtenus ont permis de choisir une contrainte de 500 % pour réaliser toutes les mesures de viscosité. Cette valeur semble classique dans le cas des émulsions concentrées (Langenfeld et *al.*, 1999).

Les mesures de viscosité ont été faites d'abord à des températures fixes (22 et 70°C) ensuite à des températures croissantes (de 20 à 90°C) à des fréquences de cisaillement allant de 1 à 100 s^{-1} . La température a été contrôlée par circulation d'eau dans la partie plane du corps de mesure grâce à un bain thermostaté à circulation (Nelsab Instruments®, USA). Pour les mesures de viscosité à des températures croissantes le chauffage a été réalisé à la vitesse de 7°C.min⁻¹. Enfin, les mesures ont été traitées avec le logiciel « RSI Orchestrator® » (Scientific Rheometrics®, USA). Celui-ci permet également d'introduire les paramètres de régulation du rhéomètre et du bain thermostaté.

1.2.4. Absorption dans le domaine de l'UV-visible

Les spectres UV-Visible (Absorbance en fonction de longueur d'onde) correspondant aux différentes formulations étudiées ont été enregistrés grâce à un spectrophotomètre UV-visible (UV-2101, Shimadzu®, Japan). L'acquisition a été réalisée à la température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) dans la zone spectrale qui s'étend entre 300 et 500 nm avec une résolution de 0,1 nm.

1.3. Etude de l'efficacité des formulations utilisées

1.3.1. Solution de moussage

La solution de moussage utilisée dans ce travail est un jus de diffusion (16°Brix). Il a été prélevé dans une sucrerie française partenaire de ce travail durant la campagne 2005 (Novembre). Le prélèvement a été effectué à la sortie du diffuseur trois heures après l'arrêt de toute injection d'agents de contrôle de la mousse. Enfin, le jus prélevé a été conservé pendant la période de travail à 4°C et par l'ajout de 100 ppm (m/v) d'azide

1.3.2. Calcul de l'efficacité

L'efficacité des antimousses a été exprimée en terme de pourcentage de mousse qu'une concentration donnée d'antimousse peut inhiber. Cette efficacité a été appelée efficacité relative (**ER**) et a été calculée comme suit:

$$\text{ER} = \frac{(\mathbf{V}_m - \mathbf{V}_{am}) * 100}{\mathbf{V}_m} \quad (\text{Équation 2-1})$$

Avec « \mathbf{V}_m » est le volume maximal de mousse obtenue en absence d'antimousse et « \mathbf{V}_{am} » est le volume maximal de mousse obtenue en présence d'une concentration donnée d'antimousse. Ces volumes (\mathbf{V}_m et \mathbf{V}_{am}) ont été déterminés après 300 secondes de bullage ou de cisaillement. Cette durée est suffisante pour atteindre un volume de mousse maximal et constant.

1.3.3. Efficacité à température ambiante

L'efficacité relative des différents agents de contrôle de la mousse à la température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) a été déterminée en utilisant le « Foam Scan » (Interfacial Technology Concept®, France) (figure 2-3).

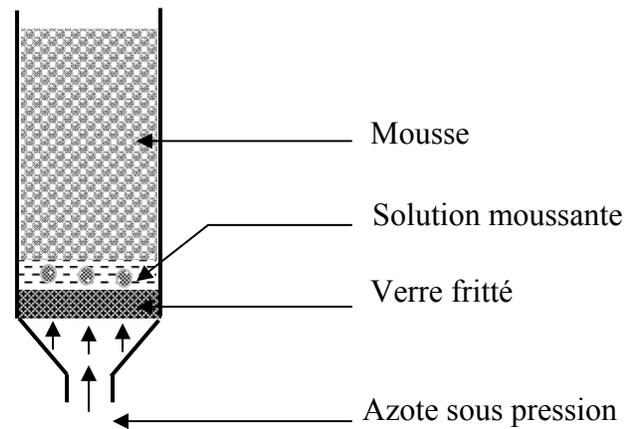


Figure 2-3 : Schéma de principe de l'appareil « Foam Scan »

Cet appareil permet la formation de la mousse par bullage et ne permet pas la régulation de la température. Pour réaliser le moussage, 15 millilitres d'échantillon (jus de diffusion mélangé ou non avec l'agent de contrôle de la mousse) ont été mis dans un récipient cylindrique dont le fond est un disque en verre fritté. Ensuite, un flux continu d'azote sous pression a été apporté à l'échantillon. Le débit de gaz ($15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a été maintenu constant grâce à un détendeur muni d'un débitmètre manuel. La répartition homogène du flux de gaz a été assurée grâce au verre fritté situé à la base du récipient contenant l'échantillon. La canalisation de la mousse formée est réalisée dans une colonne transparente en verre (Longueur 30 cm; $\text{Ø} = 3 \text{ cm}$) située en dessus de l'échantillon. Celle-ci a été éclairée d'un côté par une lampe et photographiée par une caméra CCD de l'autre côté. Le contrôle du volume de mousse formée au cours du temps a été fait par analyse des images numériques captées en temps réel grâce à un ordinateur muni d'un logiciel développé par IT Concept (France).

1.3.4. Efficacité à haute température

A haute température ($70 \pm 1^\circ\text{C}$ et $85 \pm 1^\circ\text{C}$), l'efficacité relative des agents de contrôle de la mousse a été déterminée en utilisant le « Jet Scan » (Interfacial Technology Concept, France) (figure 2-4). Avec cet appareil, la mousse est obtenue par cisaillement et non pas par bullage et il est possible de régler la température. Pour réaliser le moussage, 600 mL d'échantillon ont été introduits dans une colonne de verre transparent (Longueur = 50 cm; $\text{Ø} = 10 \text{ cm}$) puis circulés en boucle à l'aide d'une pompe à la vitesse de $3,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (vitesse comparable aux conditions industrielles). Le jet vertical du jus au refoulement de la pompe provoque la formation de mousse. La température du jus a été contrôlée par chauffage de la colonne grâce à une résistance couplée à une sonde de température et un régulateur automatique. Le système permet d'obtenir la

température avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$. Le principe de mesure du volume de mousse formée est comparable à celui de l'appareil « Foam scan ».

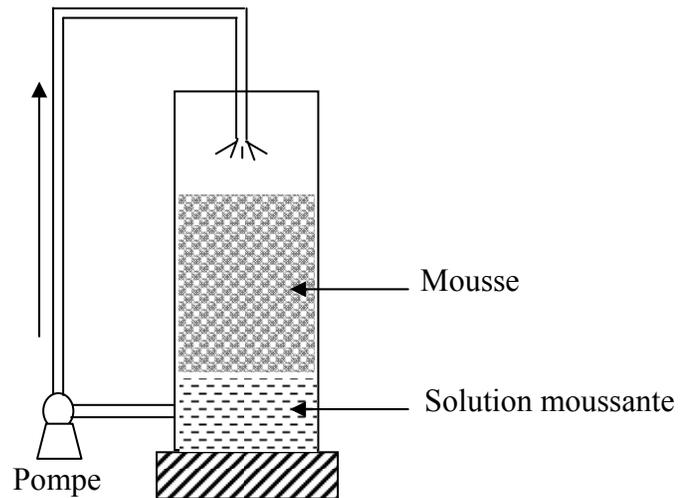


Figure 2-4 : Schéma de principe de l'appareil « Jet Scan »

1.3.5. Efficacité au cours de plusieurs cycles de moussages successifs

Les moussages successifs en présence et en absence d'antimousse ont été réalisés à $70 \pm 1^\circ\text{C}$ et $85 \pm 1^\circ\text{C}$ en utilisant l'appareil « Jet Scan ». Par cycle de moussage, il faut entendre 300 secondes de cisaillement suivi de 200 secondes de repos. Ces durées sont suffisantes pour obtenir respectivement un volume maximal et constant de la mousse et un drainage complet de la mousse formée. Les conditions de moussage (débit de circulation de la pompe et volume de l'échantillon) sont similaires à celles décrites dans le paragraphe précédent. Enfin, le jus mélangé ou non avec l'agent de contrôle de la mousse utilisé pour les premiers cycles de moussage a été réutilisé pour les deuxièmes et troisièmes cycles.

1.4. Etude de l'adsorption des agents de contrôle de la mousse à l'interface air /eau

La cinétique d'adsorption des agents tensioactifs présents dans les échantillons de jus de diffusion mélangé ou non avec des agents de contrôle de la mousse a été déterminée grâce à la mesure de tension superficielle. Ces mesures ont été réalisées en utilisant un tensiomètre à bulle montante (Interfacial Technology Concept®, France) dont les différentes composantes sont données par la figure 2-5.

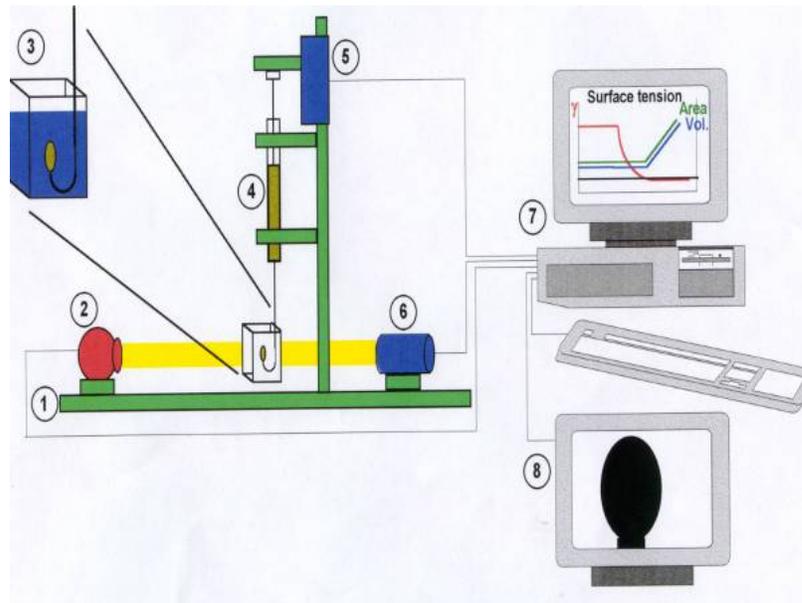


Figure 2-5 : Schéma de principe de tensiomètre à bulle montante (Benjamins et *al.*, 1996),

(1) banc optique antivibratoire ; (2) Caméra CCD ; (3) cuve thermostatée contenant la bulle d'air plongée dans la solution à analyser, (4) seringue ; (5) moteur pour actionner la seringue ; (6) source de lumière blanche et (7) ordinateur équipée d'un logiciel de traitement d'image (8).

Les mesures ont été réalisées en formant une bulle symétrique de taille contrôlée ($2\mu\text{L}$) dans l'échantillon de jus (5 mL) mélangé ou non avec $20\ \mu\text{L.L}^{-1}$ d'agent de contrôle de la mousse. La bulle a été formée à l'extrémité d'une seringue plongée dans l'échantillon (3). La position et le volume de la bulle ont été contrôlés automatiquement grâce à un moteur électrique (5) qui actionne la seringue (4) au centième de μm près ($\pm 0,01\ \mu\text{m}$). La bulle a été photographiée par une caméra CCD (2) toutes les secondes et les images obtenues ont été transférées en temps réel à un ordinateur (7) équipée d'un logiciel de traitement d'image (Old Drop[®], Interfacial Technology Concept[®], France). Sur les images transférées, la bulle apparaît noire sur un contraste clair (8) et c'est ce contraste qui est exploité pour déterminer la tension superficielle. En effet, le codage des images prises au cours du temps permet de suivre l'évolution du profil de la bulle au fil du temps et de calculer sa tension superficielle. Ce calcul suppose qu'à chaque instant la bulle est soumise à deux forces antagonistes : la tension superficielle et la force de la pesanteur. Les effets de la tension superficielle forcent la bulle à prendre une forme sphérique tandis que les effets de gravitation tendent à l'allonger, si bien que sa forme d'équilibre ressemble à celle d'une poire. Lorsqu'un tensioactif est présent au sein du milieu dans lequel la bulle est formée, au fil du temps il s'adsorbe à l'interface. Cette adsorption provoque la diminution de la tension superficielle et par conséquent allonge la bulle (figure 2-6).

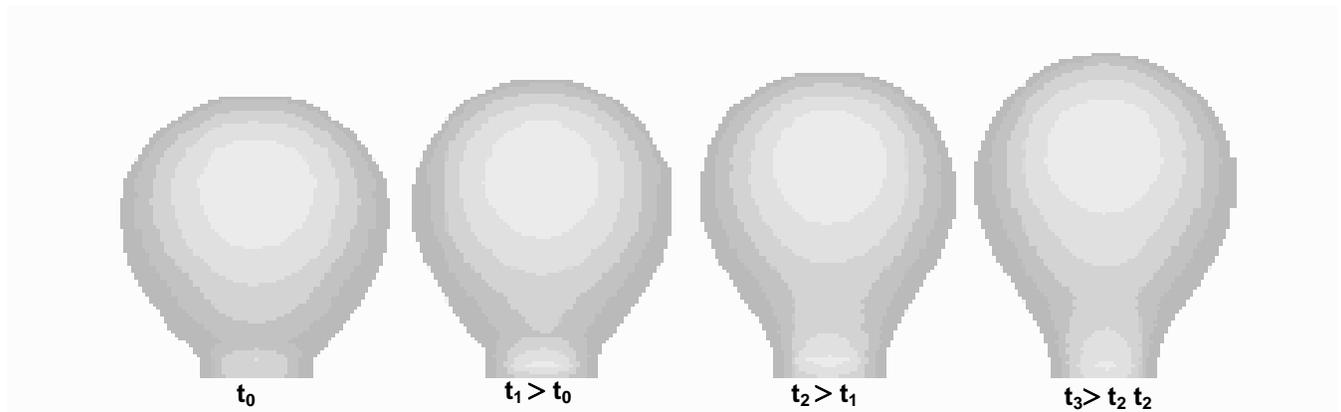


Figure 2-6 : Représentation schématique de l'évolution du profil d'une bulle au cours de l'adsorption d'un tensioactif à sa surface.

Le calcul de la tension superficielle à partir de l'analyse du profil de la bulle a été fait en utilisant les équations suivantes :

- Equation de Laplace-Young :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{Équation 2-2})$$

- Equation d'équilibre de la bulle :

$$2 \pi x \gamma \sin \theta = V (\rho_H - \rho_L) g + \pi x^2 p \quad (\text{Équation 2-3})$$

Avec « Δp » la différence de pression de part et d'autre de la paroi de la bulle à un point M donné ; « γ » tension superficielle ; « R_1 et R_2 » sont les rayons de courbures principaux de la paroi de la bulle ; « x » est l'abscisse du point M dans le système cartésien (figure 2-7) ; « θ » est l'angle que fait la tangente à la paroi de la bulle au niveau du point M et l'axe des abscisses x ; « V » est le volume de la bulle ; « ρ_H et ρ_L » sont respectivement les masses volumiques du jus et de l'air à la température de la mesure et « g » l'accélération de pesanteur.

La tension superficielle a été mesurée toutes les secondes durant 30 secondes comptées à partir du moment de formation de la bulle. Afin d'avoir une valeur initiale de la tension superficielle la plus proche possible de celle du jus, deux bulles ont été préalablement formées et détruites. Pour éliminer la matière en suspension susceptible d'interférer avec l'analyse des images de la bulle, le jus a été centrifugé pendant 10 minutes à 1000 rpm à la température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Le contrôle de la température de la cellule qui contient l'échantillon a été réalisé grâce à un bain thermostaté à circulation (9110-RH, Polyscience®, USA) et une cellule qui permet de circuler de l'eau aux alentours de la cuve à échantillon (figure 2-8). Enfin, les mesures

de densité du jus, nécessaires pour le calcul de la tension superficielle, ont été réalisées grâce à un densimètre de type Anton Paar (DMA 4500/5000, Autriche).

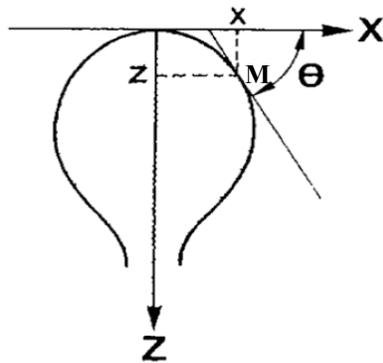


Figure 2-7 : Profil de la bulle analysé par l'équation de Laplace-Young

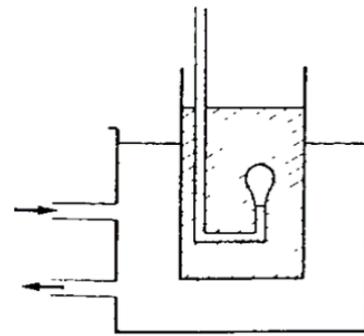


Figure 2-8 : Cellule utilisée pour contrôler la température de l'échantillon

2. LES ANTITARTRES

2.1. Analyse de la composition anionique du JAE

2.1.1. Prélèvement des échantillons du jus

Les échantillons de jus avant évaporation (18°Brix) utilisés dans ce travail ont été prélevés dans une sucrerie française qui ne pratique pas la décalcification. Le prélèvement a été fait à différentes dates de la campagne 2005 et la conservation des échantillons pendant la période de travail a été réalisée par congélation à -20°C.

2.1.2. Analyse qualitative

La nature des anions présents dans le jus avant évaporation (JAE) a été déterminée par HPLC anionique. Le chromatographe utilisé est un DIONEX® (USA) et ses différentes composantes sont données par la figure 2-9.

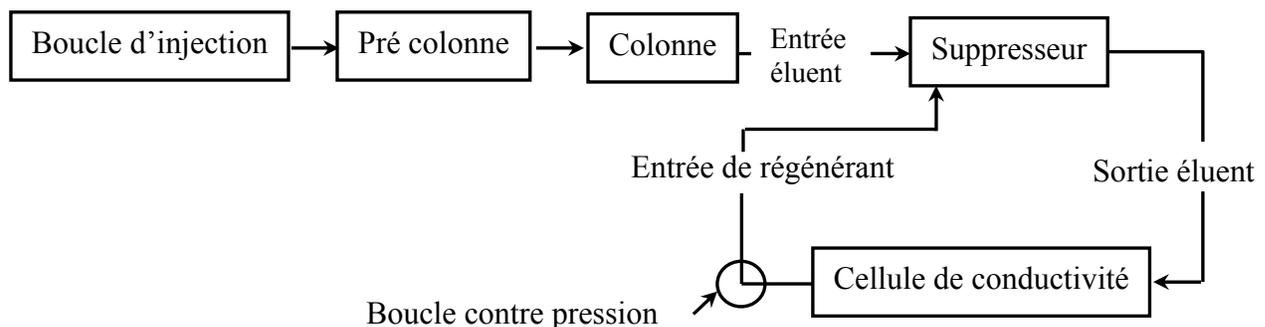


Figure 2-9 : Montage HPLC utilisé pour l'analyse des anions présents dans le JAE

Avant de procéder à l'injection dans l'appareil, les échantillons ont été dilués 10 fois avec la solution d'éluion et filtrés sur une membrane d'acétate de cellulose (\varnothing des pores = 0,45 μm , VWR, France) à l'aide d'une seringue. 25 μL d'échantillon ont été prélevés, par la boucle d'injection et injectés dans le circuit chromatographique. L'éluion a été faite avec un gradient isocratique de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ (1,8 mM/1,7 mM) et un débit de ($2\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à la température de 20°C . Le temps requis pour une séparation complète des différents anions est de 15 minutes. La colonne utilisée pour la séparation des différents anions est l'Ion Pac AS4A (P/N 037041) ($4*250$ mm). Celle-ci est composée d'un substrat en polystyrène/divinylbenzène, d'épaisseur égale à 15 μm et aggloméré avec des particules de latex d'échange d'ions complètement aminés (\varnothing moyen = 0,180 μm). La capacité d'échange de la colonne est de l'ordre de 20 μeq . Cette colonne est stable à n'importe quel pH. Le mode de détection utilisé est conductimétrique (détecteur électrochimique ED 40). Etant donné que l'éluant utilisé contient des espèces comparables aux composés analysés, L'analyse directe des jus avant évaporation (JAE) engendre un bruit de fond élevé. Pour pallier ce bruit de fond, le chromatographe est équipé d'une membrane de suppression en aval de la colonne (AMMS II (4 mm), P/N 043074). La régénération de cette membrane a été réalisée en continu grâce à une solution d'acide sulfurique de concentration 25 mM. Le pilotage du chromatographe a été réalisé par le logiciel Chromeleon® (version 6. 11, DIONEX®, USA) qui permet également de gérer l'injection. L'identification des pics a été faite sur la base de leur temps de rétention dans la colonne (figure 2-10). Ces derniers ont été déterminés en injectant des anions connus dans les mêmes conditions de séparation des anions du JAE. Enfin les produits utilisés pour la préparation des étalons ainsi que leurs puretés respectives sont données par le tableau 2-2.

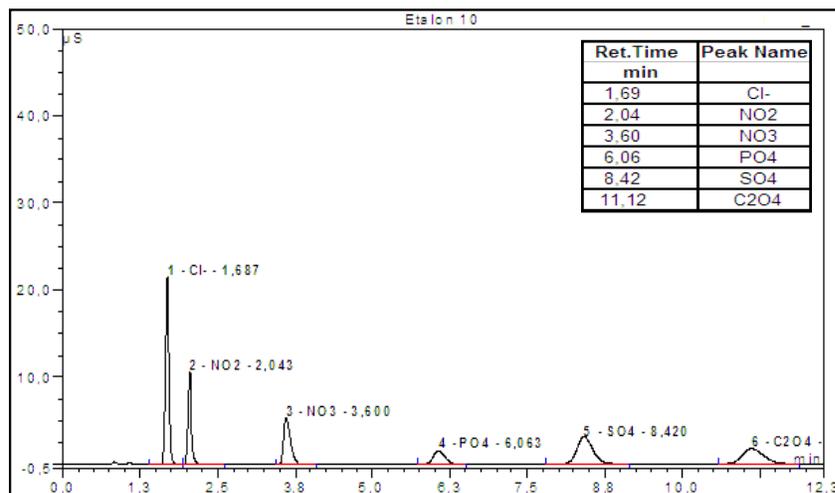


Figure 2-10 : Anions étalons ainsi que leurs temps de rétention dans la colonne de séparation

Tableau 2-2: Produits utilisés pour la préparation des étalons ainsi que leurs puretés respectives

Produit	Anion correspondant	Pureté
Chlorure de sodium (NaCl) ; Merck	Cl ⁻	99,0 %
Nitrite de sodium (NaNO ₂) ; Merck	NO ₂ ⁻	99,0 %
Nitrate de sodium (NaNO ₃) ; Sigma	NO ₃ ⁻	99,5 %
Phosphate de sodium (Na ₂ H ₂ PO ₄) ; Merck	H ₂ PO ₄ ²⁻	99,9 %
Sulfate de potassium (K ₂ SO ₄) ; Merck	SO ₄ ²⁻	99,0 %
Oxalate dipotassique (K ₂ C ₂ O ₄ , H ₂ O) ; Merck	C ₂ O ₄ ²⁻	99,99%

2.1.3. Analyse quantitative

La quantification des anions présents dans les JAE prélevés à différentes dates de la campagne a été également réalisée par HPLC anionique. Les conditions de séparation et d'analyse sont les mêmes que dans le cas de l'analyse qualitative (paragraphe précédent). Les échantillons de JAE ont été dilués 10 fois pour la quantification des chlorures, des nitrates et des sulfates et zéro fois dans le cas des oxalates qui sont présents en faibles quantités. Pour cette quantification, l'appareil a été étalonné au préalable avec différentes concentrations connues de chlorure, nitrate, sulfate et oxalate (0, 2, 5 et 10 mg.L⁻¹). Les courbes d'étalonnage (surface de pic en fonction de la concentration de l'anion) obtenues sont données par la figure 2-11 et montre une très bonne corrélation ($R^2 > 0,99$) entre surfaces des pics et concentrations des anions.

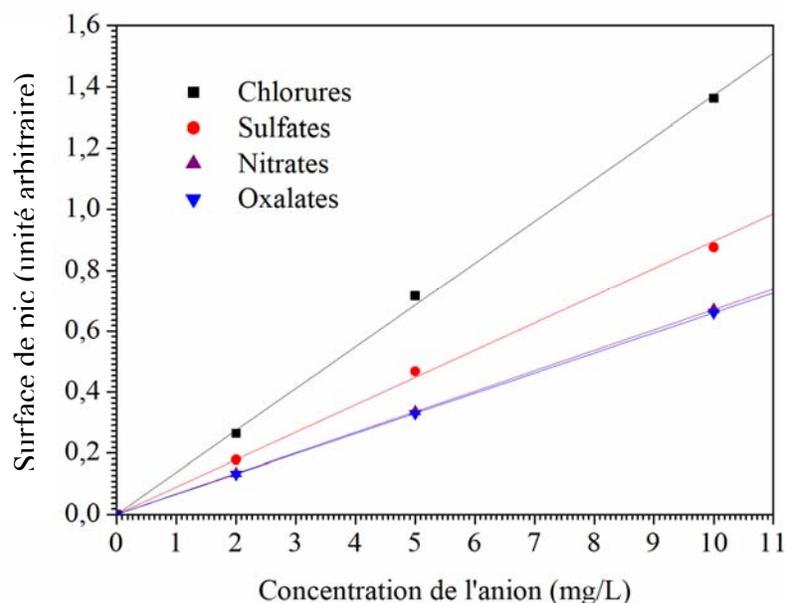


Figure 2-11 : Courbes d'étalonnage de l'HPLC avec différents anions

2.2. Analyse de la composition du tartre de l'atelier d'évaporation

Afin de connaître les anions du JAE susceptibles de réagir avec le calcium dans l'évaporateur pour former des sels insolubles, le tartre rencontré au niveau de l'atelier d'évaporation de la sucrerie dans laquelle le JAE a été prélevé a été analysé. Cette sucrerie ne pratique pas la décalcification mais utilise un antitartre. Le prélèvement a été réalisé à la fin de la campagne 2005 à différents endroits de la chaîne d'évaporation à savoir le dernier réchauffeur avant évaporation, les cinq effets de l'évaporateur, le bac tampon à sirop, le pré-concentrateur et le concentrateur. Enfin, l'analyse a été effectuée par deux techniques différentes : la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

2.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction de rayons X a été réalisée grâce à un diffractomètre de type Bruker (Bruker D8 Advance) équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$). L'analyse a été réalisée dans le domaine des angles (2θ) compris entre 3 et 100° avec une vitesse de balayage de $0,06 \text{ deg } 2\theta \cdot \text{min}^{-1}$ avec un pas de $0,06 \text{ deg } 2\theta$.

2.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'analyse a été réalisée grâce à un microscope de type Joel (JSM-6460). Le principe de l'analyse est le suivant : un canon à électrons et une tension accélératrice de 0 à 30 kV ont été focalisés sur l'échantillon au moyen de 3 lentilles. L'ensemble de ces lentilles forme un faisceau très fin qui se projette sur l'échantillon. Des bobines défléctrices produisent un balayage carré de la surface à observer. Le même balayage est reproduit sur un tube cathodique en parfait synchronisme. Le faisceau électronique produit dans l'échantillon une émission d'électrons secondaires qui est collectée, amplifiée et qui sert à moduler le faisceau du tube cathodique. Il y a donc correspondance point par point entre la surface observée et l'image.

2.3. Etude de la solubilité de l'oxalate de calcium

La solubilité de l'oxalate de calcium a été déterminée dans l'eau et en solution sucrée (45°Brix) en fonction de la température entre 25 et 85°C . La détermination de cette solubilité sert d'une part à fixer la limite à partir de laquelle l'oxalate de calcium (constituant majeur du tartre) commence à précipiter et d'autre part de juger l'efficacité des antitartres qui sera abordée ultérieurement. Pour déterminer cette solubilité, deux solutions stock (15 mM) de chlorure de calcium (99,9 %, Fisher Scientific) et d'oxalate de sodium (99,9 %, Prolabo) ont été préparées dans de l'eau bidistillée. L'eau utilisée a été chauffée au préalable jusqu'à ébullition pour la débarrasser de toute trace de CO_2 . Pour induire la formation d'oxalate de calcium, 40 mL d'eau

ont été préchauffés à la température désirée et 5 mL de chaque solution stock (CaCl_2 et $\text{CaC}_2\text{O}_4^{2-}$) ont été ajoutés. La température a été contrôlée par circulation d'eau dans la double paroi d'un bécher contenant le mélange grâce à un bain thermostaté à circulation (9110-RH, Polyscience[®], USA). Le mélange a été incubé durant 4 heures sous agitation jusqu'à l'équilibre. Selon Yu et *al.* (2002), l'équilibre de précipitation de l'oxalate de calcium monohydrate (COM) peut être atteint en moins de 3 heures (pH=8, 60°C et concentration initiale de COM comprise entre 100 et 200 mg.L⁻¹). Le pH des solutions préparées a été mesuré et il est de l'ordre de 7,5 et aucun ajustement de pH n'a été réalisé. Ce choix a été basé sur les résultats de Yu et *al.* (2002) qui ont montré qu'à des pH compris 6 et 8, la solubilité de COM est indépendante du pH. Après quatre heures d'incubation, le mélange a été filtré sous vide sur une membrane en nitrocellulose ($\varnothing = 0,22 \mu\text{m}$, Millipore corporation) et le filtrat a été dilué 2 fois avec du HCl (0,2 M) pour éviter une éventuelle précipitation de COM à cause de la diminution de la température. Ce choix a été basé sur les résultats d'Ulmgren et Radestrom (1997) qui ont montré que la solubilité de COM augmente significativement à des pH inférieurs à 2.

Pour déterminer la concentration maximale d'oxalate de calcium soluble, il convient de doser soit le calcium soit l'oxalate. Dans cette partie du travail c'est le calcium qui a été dosé et ce choix a été fait non seulement parce que la mesure est plus simple mais aussi parce que la quantification des oxalates par HPLC est impossible à cause de la présence des chlorures. La quantification de calcium a été faite par spectrométrie à flamme en mode d'absorption atomique. L'appareil utilisé est un (Perkin Elmer 380[®], USA) muni d'une lampe à cathode creuse (Perkin Elmer[®], USA), d'un bloc four graphite et d'un passeur HGA-400. Les mesures ont été faites à une longueur d'onde de 423 nm et la nébulisation des échantillons par une flamme air / acétylène. Pour convertir les mesures d'absorbance en concentration de calcium, l'appareil a été étalonné au préalable avec concentrations connues de calcium (0, 1, 2 et 5 mg.L⁻¹). La préparation de ces étalons a été faite en diluant une solution mère de calcium de qualité absorption atomique (Merck[®]) et en ajoutant 10% (v/v) d'une solution de chlorure de Lanthane ($[\text{LaCl}_3] = 1\text{M}$, Merck) et 1 % d'acide chlorhydrique concentré ($[\text{HCl}] = 37 \%$ (m/m de solution), Merck[®]). La courbe d'étalonnage obtenue est donnée par la figure 2-12 qui montre une bonne corrélation entre absorbance mesurée et concentration de calcium ($R^2=0,999$). Enfin, les échantillons analysés ont été préparés de la même façon que les étalons et ont été dilués 4 fois avec de l'eau déminéralisée pour rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert.

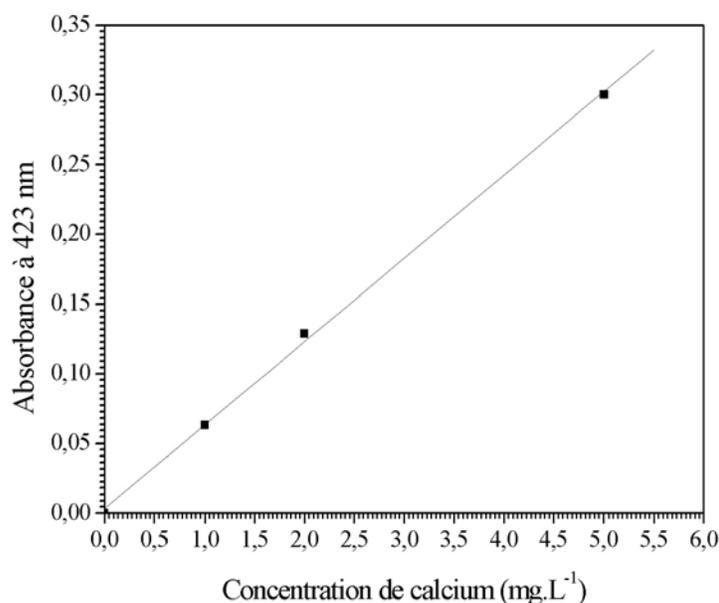


Figure 2-12: Courbe d'étalonnage du spectromètre à flamme

2.4. Efficacité des antitartres

2.4.1. Nature des agents utilisés

Les agents antitartres utilisés dans cette étude sont de qualité commerciale et vendus par quatre fournisseurs différents pour les sucreries partenaires de ce travail (KEBO, NALCO, ALOES et ECOLAB). Il s'agit de polymères de type poly carboxyliques de masses moléculaires (PM) comprises entre 1500 et 2500 kg.mole⁻¹. Les informations que nous avons pu recueillir sur la nature de ces polymères sont récapitulées dans le tableau 2-3.

Tableau 2-3: Nature des agents antitartres étudiés

Antitartre	Nature du polymère qui le constitue
AT1	Polyacrylate de sodium (M = 2000 kg.mole ⁻¹)
AT2	Polyphosphonate de sodium (M inconnu)
AT3	Polyacrylate de sodium (M inconnu)
AT4	Polyacrylate de sodium (M = 2300 kg.mole ⁻¹)
AT5	Polyacrylate de sodium (M = 2500 kg.mole ⁻¹)
AT6	Polymaléate de sodium (M = 1500 kg.mole ⁻¹)

2.4.2. Efficacité en milieu modèle

2.4.2.1. Efficacité des antitartres en fonction de la concentration

La capacité de solubilisation des antitartres pour l'oxalate de calcium, exprimée en termes de concentration d'oxalate soluble, a été déterminée. L'étude a été faite à 85°C en fonction de la concentration d'antitartres (5, 10, 15 et 20 $\mu\text{L.L}^{-1}$). Pour calculer la concentration d'oxalate soluble, celle de calcium a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre à flamme en mode absorption atomique. Le calcul de la concentration d'oxalate soluble a été fait en considérant l'équilibre de dissociation de l'oxalate de calcium dans l'eau suivant:



Six antitartres ont été testés en suivant la même procédure expérimentale décrite pour l'étude de la solubilité de l'oxalate de calcium. L'antitartre a été mélangé avec les 40 mL d'eau avant d'ajouter les solutions de chlorure de calcium et d'oxalate de sodium.

2.4.2.2. Efficacité des antitartres en fonction de la température

L'effet de la température sur l'efficacité de 10 $\mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartres a été étudié entre 25 et 85°C. La concentration de 10 $\mu\text{L.L}^{-1}$ a été choisie par ce qu'elle permet de visualiser le maximum d'efficacité pour la plupart des antitartres étudiés. L'étude a été menée dans les mêmes conditions mentionnées dans les paragraphes précédents à savoir la manière d'obtention de l'oxalate de calcium, la détermination de la concentration d'oxalate soluble et le dosage de calcium.

2.4.3. Efficacité dans un JAE industriel

2.4.3.1. Efficacité au cours de l'évaporation

L'efficacité des antitartres au cours de l'évaporation d'un JAE industriel a été déterminée. Le JAE utilisé a été prélevé dans une sucrerie française qui ne pratique pas la décalcification et conservé le long de la période de travail à -20°C. L'efficacité a été exprimée, comme précédemment, en terme de concentration d'oxalate soluble (mg d'oxalate / L de jus) et elle a été déterminée à 85°C et 10 $\mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre. Pour cette détermination le jus a été préalablement chauffé et mélangé avec l'antitartre ensuite concentré sous vide. Un système d'évaporation sous vide (Büchi Vacuum System®, Suisse) a été utilisé. Au fur et à mesure de la concentration, des aliquotes de 5 mL ont été prélevés, immédiatement filtrés sur une membrane de nitrocellulose (0,22 μm) et dilués 5 fois pour éviter une éventuelle cristallisation de l'oxalate soluble sous forme d'oxalate de calcium. La détermination de la concentration d'oxalate soluble a été faite par HPLC

(Dionex®, USA). L'appareil utilisé n'est pas le même que celui utilisé pour la séparation et la quantification des anions du JAE (Paragraphe 2.1). Celui-ci est équipé d'une colonne AS11 (4*250 mm), d'une pré-colonne AG11 (4 mm), d'un supresseur ASRS Ultra II et d'un détecteur de conductivité (Dionex, USA). L'avantage de la colonne AS11 par rapport à l'AS4A est sa plus grande capacité d'échange ionique (45 µeq au lieu de 20 µeq). Cette dernière permet de tolérer les fortes concentrations de chlorures lors de dosage des oxalates. Toutefois, son inconvénient est le temps long de séparation (35 au lieu de 15 minutes). L'AS11 est constituée d'un substrat hybride ethylvinyl benzene (45%) /divinyl benzene (55%) et d'épaisseur égale à 13 µm et aggloméré à une résine échangeuse d'anions entièrement aminée (Ø moyen des particules = 0,085 µm). L'élution a été faite à la température ambiante (22 ± 2°C) par un gradient eau déionisée/soude 20 mM (tableau 2-4) avec un débit de 0,5 mL.min⁻¹ et des solutions préalablement dégazées sous atmosphère inerte (Azote, 99,5%). Ce dégazage sert à chasser le CO₂ susceptible de réagir avec l'eau pour donner des carbonates. La neutralisation de la soude utilisée pour l'élution à la sortie de la colonne et en amont du détecteur a été faite grâce à un supresseur à auto régénération dont le principe de fonctionnement est donné par la figure 2-13. L'identification du pic des oxalates a été faite sur la base de son temps de rétention dans la colonne (32 minutes). Celle-ci a été faite en injectant un étalon d'oxalate dipotassique (Merck, Pureté 99,99%) dans les mêmes conditions de la séparation des anions (gradient, débit d'élution et température). Enfin l'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des concentrations connues d'oxalate et une très bonne corrélation ($R^2 > 0,99$) a été trouvée entre surfaces de pics et concentrations d'oxalate.

Tableau 2-4: Gradient utilisé pour la quantification des anions
(Eluant 1 : NaOH 100 mM ; Eluant 2 : eau déionisée)

Temps (min)	% (1)	% (2)
0	1	99
3	1	99
10	3	97
20	3	97
35	15	85

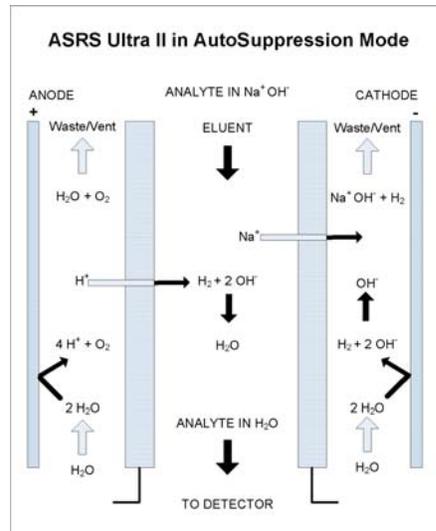


Figure 2-13: Principe de l'autosuppression avec le supprimeur ASRRS Ultra II (Document Dionex N° 031956)

2.4.3.2. Efficacité des antitartres au cours du stockage

L'efficacité des antitartres en fonction du temps de stockage a été déterminée pour une durée de 70 jours. Pour cela, le JAE utilisé dans les manipulations décrites dans le paragraphe précédent, a été mélangé avec $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre ensuite concentré sous vide jusqu'à 60 °Brix. La concentration a été réalisée sous vide progressif à la température de 85 °C et l'efficacité des antitartres a été exprimée en terme de concentration d'oxalate soluble (mg d'oxalate/L de jus). Cette dernière a été déterminée la première fois à la température de concentration de jus 85°C (immédiatement après la concentration) ensuite à la température ambiante $22 \pm 2^\circ\text{C}$ (température de stockage des sirops). Enfin, la concentration d'oxalate a été déterminée par HPLC dans les conditions décrites dans le paragraphe précédent.

3. LA QUALITE DU SUCRE

3.1. Le trouble du sucre

3.1.1. Mesure du trouble du sucre

Le trouble du sucre a été mesuré suivant la méthode de la Commission Internationale d'Unification des Méthodes d'Analyse du Sucre (ICUMSA). Celle-ci consiste à préparer une solution de sucre (50°Brix) et de mesurer son absorbance à 420 nm avant et après filtration sur une membrane d'acétate de cellulose (\varnothing des pores = $0,45\mu\text{m}$).

L'absorbance a été mesurée grâce à un spectrophotomètre Shimadzu® (UV-2101, Shimadzu®, Japan). Le réglage du zéro de l'appareil et la préparation de la solution du sucre ont été faites

avec de l'eau désionisée et filtrée. La concentration en matière sèche a été mesurée grâce un réfractomètre Euromex® (Euromex microscopes®, Pays Bas) et le trouble a été exprimé en unités ICUMSA. Le nombre d'unités a été calculé comme suit :

$$\text{Unités ICUMSA} = 1000 \cdot (100 \cdot E_{420}) / (L \cdot Bx \cdot d) \quad (\text{Équation 2-5})$$

Avec « E_{420} » l'écart d'absorbance à 420 nm de la solution du sucre avant et après filtration, « L » est la distance parcourue par le faisceau de lumière dans la solution du sucre (largeur de la cuve) et « Bx » et « d » respectivement la concentration en matière sèche exprimée en °Brix et la densité de sirop après filtration.

3.1.2. Analyse des particules à l'origine du trouble

Les particules responsables du trouble ont été récupérées à partir d'une solution de sucre (50°Brix) présentant une haute turbidité (200 Unités ICUMSA). Ce dernier est fabriqué par l'usine dans laquelle les JAE ont été prélevés. La récupération des particules a été réalisée par filtration sous vide sur une membrane de porosité égale à 0,45 µm (Millipore). Les conditions de filtration sont similaires à celles de la mesure du trouble (paragraphe précédent). Après filtration, la membrane chargée de particules a été largement lavée avec de l'eau déminéralisée (volume égal à peu près 2 fois le volume de la solution filtrée), séchée dans une étuve à 40°C pendant 15 minutes et conservée à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur avant d'être analysée par différentes techniques.

3.1.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'analyse a été réalisée grâce à un microscope de type Joel® (JSM-6460) à des voltages compris entre 0-30 kV. Avant d'effectuer l'analyse, la membrane couverte de particules du trouble a été métallisée avec de l'or afin d'éviter le transfert d'électrons sous l'effet des hauts voltages employés.

3.1.2.2. Analyse par FTIR

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier de l'oxalate de calcium monohydrate (COM) et des particules responsables du trouble du sucre ont été enregistrés ensuite superposés pour être comparés. L'enregistrement a été réalisé grâce à un spectrophotomètre Nicolet® (Impact 410®, USA), équipé d'une source infrarouge (Ever-Glo™ mid IR), d'un laser (Type Hélium/Néon, 632,8 nm), d'un détecteur DTGS et d'un accessoire Thunderdome (Spectra Tech®, USA). L'acquisition a été réalisée sur toute la zone spectrale moyenne infrarouge (400-4000 cm⁻¹

¹) avec une résolution de 2 cm^{-1} . Enfin chaque spectre est le résultat de 200 balayages collectés et moyennés grâce au logiciel OMNIC (OMNIC®, USA).

3.1.2.3. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse thermique des particules responsables du trouble du sucre a été faite grâce à un calorimètre différentiel à balayage (SETARAM®, Model DSC 92, France). 10 mg d'échantillon ont été pesés dans un creuset en aluminium, scellés ensuite chauffés entre 20 et 450°C avec une vitesse de chauffage égale à $10^\circ\text{C. min}^{-1}$. L'acquisition et l'analyse des thermo-grammes ont été réalisées grâce au logiciel CS92-G11 (SETARAM®, France). Ce logiciel permet également de programmer le calorimètre.

3.1.2.4. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse des particules responsables de trouble par diffraction des rayons X a pour objectif de confirmer les résultats des trois analyses citées précédemment. Cette analyse a été réalisée grâce à un diffractomètre de type Bruker® (Bruker D8 Advance) dans les conditions décrites dans le paragraphe 2-2-1.

3.1.3. Localisation des particules à l'origine du trouble dans le sucre

La localisation des particules du trouble dans le sucre a été faite par trois méthodes distinctes et complémentaires : la méthode de tamisage, la méthode de lavages successifs et la microscopie électronique à balayage.

3.1.3.1. Méthode de tamisage

Cette méthode consiste à tamiser le sucre et mesurer le trouble des différentes fractions obtenues. L'évolution du trouble en fonction de la granulométrie permet de donner une idée sur sa localisation.

Le sucre utilisé dans cette partie du travail possède les mêmes caractéristiques que celui utilisé pour récolter les particules responsable du trouble (Turbidité =200 unités ICUMSA). Il a été tamisé grâce à une série de tamis de diamètres de mailles comprises entre 50 et $1000 \mu\text{m}$ et d'un moteur qui permet des vibrations elliptiques régulières (Retsh®, Allemagne). Le tamisage a été réalisé pendant 10 minutes avec une vitesse de vibration de 30 mouvements /seconde. Enfin, la mesure du trouble a été réalisée suivant la méthode ICUMSA décrite dans le paragraphe 3.1.1.

3.1.3.2. Méthode des lavages successifs

Contrairement à la méthode de tamisage où toutes les fractions du sucre sont concernées par la mesure du trouble, ici seulement la fraction retenue sur le tamis à diamètre de maille égal à

800 μm est concernée. Celle-ci a été lavée plusieurs fois par un sirop de sucre pur légèrement sous-saturé (coefficient de saturation =0,95) et sa turbidité a été mesurée après chaque lavage par la méthode ICUMSA (décrite dans le paragraphe 3.1.1). Le sucre ayant servi pour la préparation de la solution de lavage a été obtenu par une double cristallisation d'un sucre de qualité N°1. Le lavage consiste à empâter, à la température ambiante du laboratoire ($22 \pm 2^\circ\text{C}$), une masse donnée (1000 g) du sucre par une masse connue de sirop (500 g) pendant environ 10 minutes; de l'essorer jusqu'à l'élimination totale de sirop à 1500 rpm et de rincer les cristaux obtenus à l'éthanol absolu. Au cours des différents lavages le rapport masse de sucre/ masse de sirop a été maintenu constant (1/2) et après chaque lavage 150 g du sucre ont été prélevés pour déterminer la taille moyenne des cristaux et pour mesurer la turbidité. La mesure de la granulométrie moyenne des cristaux après chaque lavage a été faite grâce à l'appareil Camsizer® (Retsch, Allemagne). La description de cet appareil ainsi que les conditions relatives à la mesure seront donnés dans le paragraphe 3.2.2.2.

3.1.3.3. Localisation par microscopie électronique à balayage

La localisation du trouble par microscopie électronique à balayage a été réalisée en photographiant la surface des cristaux du sucre avant et après lavage par un sirop sursaturé du sucre pur (coefficient de saturation =0,95). Le lavage a été réalisé dans les conditions décrites dans le paragraphe 3.1.3.2 et l'observation microscopique dans les conditions mentionnées dans le paragraphe 3.1.2.1.

3.2. La granulométrie du sucre

3.2.1. Effet des antitartres sur la vitesse de croissance du sucre

3.2.1.1. Croissance des cristaux par la méthode bout à bout

L'effet de $100 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre sur la vitesse de croissance des cristaux dans des solutions sursaturées de sucre pur a été étudié grâce à la méthode bout à bout. Cette dernière consiste à sélectionner des cristaux de dimensions bien définies de les introduire par groupes de 10 dans des tubes à essais entièrement remplis de sirop sursaturé et de fixer l'ensemble sur un disque tournant placé dans une cuve isolée et de température bien déterminée.

Les cristaux ont été sélectionnés à partir d'un sucre très pur obtenu par triple cristallisation d'un sucre de qualité N°1. Ces derniers ont été sélectionnés sous un binoculaire équipé d'une caméra Nikon® et couplé à un ordinateur muni du logiciel Lucia®. La sélection a été faite de telle sorte que les cristaux soient de surfaces parfaites (lisse et sans défauts) et de longueur comprise entre 1,4 et 1,6 mm le long de l'axe cristallographique « b ». Les cristaux ont

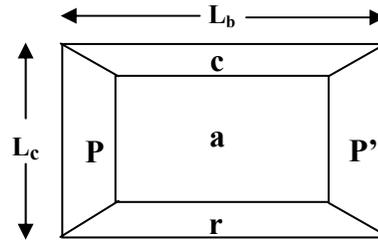
été préchauffés à la température de croissance ($30 \pm 0,1^\circ\text{C}$) et les solutions sursaturées de sucre pur ($1 < \sigma < 1,12$) « stérilisées » à 65°C pour empêcher toute nucléation spontanée au cours de la croissance. La croissance cristalline a été faite durant 24 heures et le mélange dans les tubes a été assuré grâce à la rotation du disque sur lequel les tubes sont fixés (6 rpm).

3.2.1.2. Calcul du volume et de la surface d'un cristal de sucre

Afin d'évaluer la vitesse de croissance cristalline, les dimensions des cristaux le long des axes cristallographiques « a », « b » et « c » ont été mesurées avant et après croissance. Le long des axes « b » et « c », la mesure a été faite par analyse des images de cristaux grâce au logiciel Lucia[®]. Celle le long de l'axe « a » a été faite grâce à un micromètre digital à affichage numérique doté d'une précision de l'ordre de $\pm 1\mu\text{m}$.

Les mesures directes des dimensions le long des axes cristallographiques avant et après croissance conduisent à une vitesse moyenne exprimée en (dimension/unité du temps) soit en ($\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$). Cette unité n'est pas celle communément utilisée et doit être convertie en (masse/unité de surface /unité temps) soit en ($\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Pour pouvoir réaliser cette conversion, il apparaît qu'une relation entre les dimensions, le volume, la surface et la masse du cristal doit être, au préalable, estimée. Dans la littérature, il existe de nombreuses relations empiriques qui relient le volume et la surface d'un cristal de sucre. Ces relations, connues sous l'appellation « facteur de forme », se présentent sous différentes expressions et prennent des valeurs très différentes. Ceci est assez gênant pour l'utilisateur dans la mesure où le choix de l'expression convenable n'est pas toujours facile. Par ailleurs, il paraît que ces facteurs ne sont valables que pour une population de cristaux de conformation homogène. Une discussion sur ce sujet sera donnée dans le chapitre résultats et discussion.

Les facteurs de forme ont été conçus essentiellement pour permettre d'estimer la surface du cristal à partir de sa masse (volume). Dès l'instant où la surface et le volume d'un cristal peuvent être obtenus directement par des formules de calcul suffisamment précises, l'utilité de ces facteurs devient secondaire. En se basant sur un modèle de cristal de saccharose simplifié (figure 2-14) établi par Kukharenko (1922) au début des années vingt et sur le fait que la forme du cristal de saccharose est définie surtout par la constance des angles entre ses axes cristallographiques et ses faces nous avons pu établir les formules de calcul de la surface et du volume d'un cristal de sucre.



Angles entre faces :
 a : p, p' = 50° et 40°
 a : r = 64°

Figure 2-14 : Modèle de cristal de saccharose simplifié (10 faces) d'après Kukharenko (1922/23).

Par simplification, les angles « a : r » et « a : c » ont été pris à la même valeur 64° et l'angle de l'axe « a,a' » avec le plan « c,c' : b,b' » à la valeur 90° au lieu de 103°. Le plus important étant de respecter celle des angles « a : p,p' ». Les formules retenues pour « V » et « S » en fonction des dimensions linéaires du cristal sont les suivantes (Génotelle, 2007):

$$V = L_a \cdot L_b \cdot L_c - L_a^2 \cdot L_c / 2,434 - L_a^2 \cdot L_b / 3,92 + L_a^3 / 7,174 \quad (\text{Équation 2-6})$$

$$S = 2 \cdot L_b \cdot L_c + 1,226 \cdot L_a \cdot L_b + 0,958 \cdot L_a \cdot L_c - 0,748 \cdot L_a^2 \quad (\text{Équation 2-7})$$

Pour plus de facilité, les formules de volume (Equation 2-6) et de la surface (Equation 2-7) ont été utilisées sous forme de feuille de calcul « Excel ». Après saisie des trois dimensions axiales « L_a », « L_b » et « L_c », elle donne directement le volume (mm^3), la masse = volume. masse volumique (mg) et la surface (mm^2) (figure 2-15).

CRISTAL MODELE SIMPLIFIE (10 faces selon KUCHARENKO)
 Calcul du volume V, de la masse m, et surface S en fonction de L_a, L_b, L_c

Cellules de saisie en jaune

L_a (mm)	L_b (mm)	L_c (mm)
1,074	2,620	1,455
0,74	1,80	1,00

volume V	2,806	mm^3 (1)
masse m	4,448	mg
surface S	11,708	mm^2
S (m^2 / kg)	2,632	
f	0,1699	$\text{V}^{2/3} / \text{S}$
K	81,1	S^3 / m^2
F	4,32	$\text{S} / \text{m}^{2/3}$
N crist / kg	2,248E+05	

(1)(2) = 69%

Calcul de la vitesse de cristallisation

	avant	après
L_a	0,609	1,074
L_b	1,486	2,620
L_c	0,839	1,455
V	0,522	2,806
m	0,828	4,448
S	3,815	11,708
Durée cristallisation:		25,00 H,...

(saisir heures + décim.)

Le report des données du cristal des tableaux de gauche se fait en cliquant sur le bouton "avant" (cristal avant essai) puis sur "après" (cristal après essai)

Vitesses globales de cristallisation:
 en microns / heure: (3) 11,77
 en $\text{gr} / \text{m}^2 / \text{H}$ 18,66

Vc concernant les faces du modèle simplifié
 en μ / H (3) faces: a 9,30
 p 17,62
 r, c 11,58

(3) = épaisseur e de la couche de cristallisation
 (la distance entre faces parallèles est = 2.e)

Cocher au préalable la commande outils\options\calcul\itération

Calcul itératif de L_a en fonction de m et de L_b, L_c

masse m	1,931	$L_a =$	1,000
L_b	2,000		
L_c	1,000		

Figure 2-15: Feuille de calcul « Excel » utilisée pour estimer le volume, la surface et la masse d'un cristal à partir de ses dimensions axiales « L_a », « L_b » et « L_c » (Génotelle, 2007).

La première utilisation de cette feuille de calcul a été de vérifier sa validité en comparant ses résultats à ceux de tableaux de valeurs mesurées relatives à des cristaux de diverses provenances. Les détails relatifs à cette validation seront donnés dans le chapitre résultats et discussion.

3.2.1.3. Préparation et caractéristiques des cristaux utilisés

La vérification de la validité des formules établies pour le calcul du volume et de la surface d'un cristal de sucre (Equations 2-6 et 2-7) a été faite sur des cristaux appartenant à trois classes de cristaux différentes selon leurs modes de préparation. La première classe est constituée de cristaux obtenus par cristallisation d'un sirop de sucre pur. Ce dernier a été obtenu par refonte et cristallisations successives d'un sucre de qualité N°1 (trois cristallisations). Les détails relatifs à ces cristallisations seront donnés dans le paragraphe 3.2.2.1. Cette classe est caractérisée par un rapport $(L_b/L_c)_{\text{moyen}} = 1,65 \pm 0,06$ et un rapport $(L_a/L_c)_{\text{moyen}} = 0,73 \pm 0,02$. La deuxième classe est constituée de cristaux de provenance industrielle et sont caractérisés par un rapport $(L_b/L_c)_{\text{moyen}} = 1,31 \pm 0,03$ et un rapport $(L_a/L_c)_{\text{moyen}} = 0,64 \pm 0,02$. Enfin, la troisième classe est constituée de cristaux obtenus par cristallisation en micro cuite de laboratoire. Il s'agit des cristaux dont les dimensions « L_a », « L_b » et « L_c » ont été reportées par Bubník et Kadlec (1992). Les cristaux de cette classe sont caractérisés par un rapport $(L_b/L_c)_{\text{moyen}} = 1,59 \pm 0,03$ et un rapport $(L_a/L_c)_{\text{moyen}} = 0,73 \pm 0,03$. Pour les deux premières classes, les dimensions ont été déterminées par analyse d'image grâce au logiciel « Lucia® » dans le cas de « L_b » et « L_c » et directement par un micromètre digital à affichage électronique (précision = $\pm 1\mu\text{m}$) dans le cas de « L_a ». Enfin la masse a été déterminée en divisant par 20 la masse d'un échantillon constitué de 20 cristaux de masses à peu près égales. Le pesage a été réalisé grâce à une balance Sartorius® (Sartorius, Allemagne) dotée d'une précision de 0,1 mg pour une masse comprise entre 0 et 30 g. Enfin, le seul critère de sélection des cristaux pour constituer les différents échantillons est leur masse (un échantillon = 20 cristaux de masses proches).

3.2.1.4. Calcul de la vitesse globale de croissance ($\text{mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

Comme nous l'avons mentionné auparavant, la connaissance de la surface du cristal de sucre avant et après croissance permet d'exprimer la vitesse en ($\text{mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) sans recours aux facteurs de forme. La connaissance de cette surface avant et après croissance permet de calculer aisément la vitesse globale de croissance en ($\text{mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) comme le montre l'équation 2-8.

$$V = \frac{m - m_0}{\left(\frac{S + S_0}{2}\right) \cdot \Delta t} \quad (\text{Équation 2-8})$$

Avec « V » la vitesse globale de croissance, « m-m₀ » la masse de sucre cristallisée au cours de la croissance, « (S+S₀/2) » la surface du cristal et « Δt » le temps de croissance.

3.2.1.5. Calcul de la vitesse de croissance face par face (mm. h⁻¹)

L'avancement dans le temps des différentes faces du cristal de sucre (modèle simplifiée, figure 2-14) a été déterminé en utilisant les formules données par le tableau 2-5.

Tableau 2-5 : formules utilisées pour calculer les vitesses de croissance face par face du cristal du sucre

Face	Formule utilisée pour calculer la vitesse de croissance
a	$V_a = \frac{L_a - L_{a_0}}{2.\Delta t}$
r et c	$V_{r,c} = \frac{L_c - L_{c_0}}{2.\Delta t}$
p et p'	$V_{p,p'} = \frac{L_b - L_{b_0}}{2.\Delta t}$

« L_{a0}, L_{b0} et L_{c0} » sont les dimensions du cristal avant croissance ; « L_a, L_b et L_c » sont les dimensions du cristal après croissance et « Δt » la durée de croissance.

3.2.2. Effet des antitartres sur la morphologie du sucre

L'effet de 100 μL.L⁻¹ d'antitartres sur la morphologie du sucre a été étudié dans un pilote de cristallisation de 2 litres. L'étude a été faite avec un sucre très pur obtenu par refonte et cristallisations successives d'un sucre de qualité N°1 (trois cristallisations).

3.2.2.1. Pilote utilisé et conduite de la cristallisation

3.2.2.1.1. Pilote de cristallisation utilisé

La micro-cuite utilisée dérive du modèle développé autrefois par le laboratoire central du Groupement Technique de Sucrieries (Figure 2-16).

Elle est constituée par:

- ◆ *Un bol en verre* de volume utile égal à environ 1,5 L et qui sert à contenir le sirop à cristalliser,
- ◆ *Un cylindre à double enveloppe* dont la paroi interne est revêtu de téflon qui permet à la fois de chauffer le sirop et d'assurer le mélange de la masse cuite par convection,
- ◆ *Deux serpentins alimentés en eau froide* : le premier est interne au bol et le deuxième est externe. L'interne sert à réintroduire l'eau évaporée dans le sirop lors des phases de repos pour la

croissance des cristaux alors que l'externe sert à éliminer l'eau en dehors du bol lors de la concentration du sirop et lors du serrage de la cuite.

◆ *Un autocuiseur* qui sert à alimenter le cylindre à double enveloppe en vapeur pour chauffer et mélanger la masse cuite. Le volume d'eau dans l'autocuiseur est maintenu constant le long de la période du travail grâce à la condensation et la réinjection de la vapeur à la sortie du cylindre à double enveloppe.

◆ *Une pompe à vide* qui sert à imposer un vide partiel (720 mPa) dans le bol de la micro-cuite et par conséquent d'évaporer l'eau du sirop à des températures comprises entre 70 et 80°C.

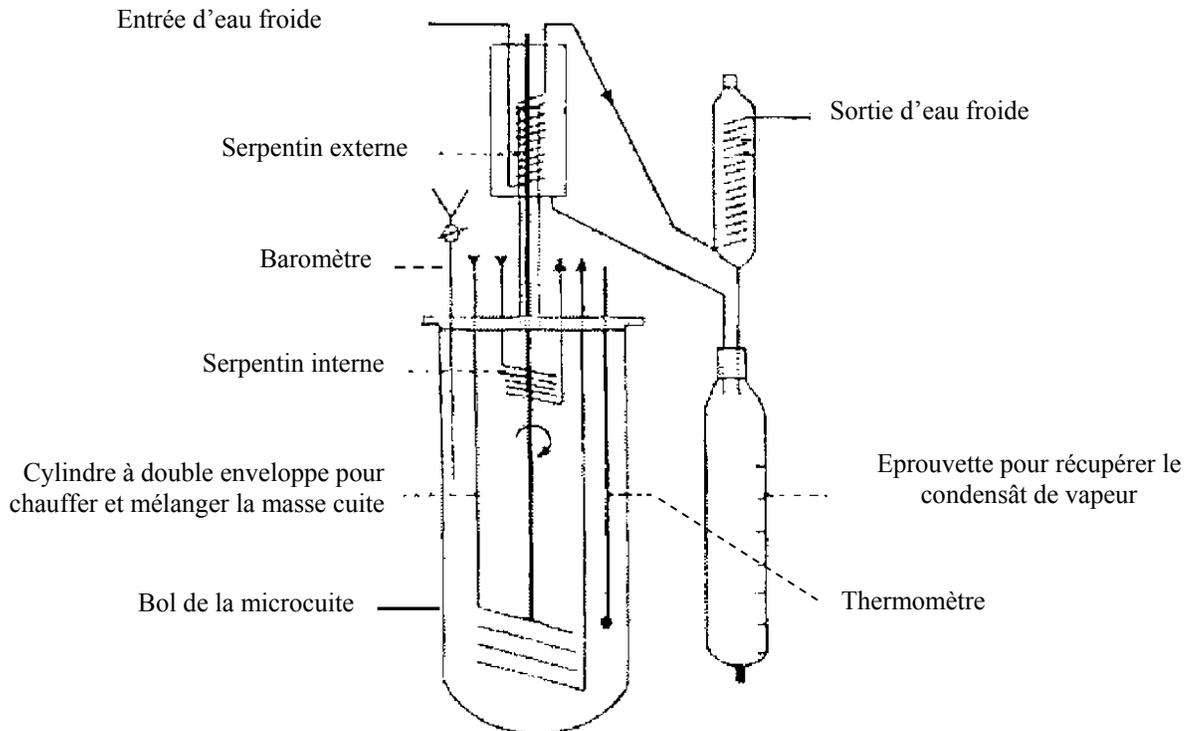


Figure 2-16: Schéma du pilote de cristallisation utilisé

3.2.2.1.2. Conduite de la cristallisation

La cristallisation en micro-cuite a été faite en quatre grandes étapes à savoir :

◆ *L'évaporation* : au cours de laquelle l'eau du sirop a été évaporée et exclusivement condensée en dehors du bol. Cette évaporation a été maintenue jusqu'à un taux de sursaturation de l'ordre de 1,1. La quantité d'eau évaporée a été calculée au préalable à partir de la valeur initiale du Brix du sirop et des tables de solubilité.

◆ *Le grainage* : a été pratiqué en introduisant 5 g de semence (OM = 0,396 mm ; CV = 20,6) dispersés dans 50 mL de sirop saturé à 20°C. L'ensemencement est le moment le plus délicat de la cuite dans la mesure où il faut prendre garde à ne pas introduire l'air dans la masse cuite en

parallèle avec la semence. L'introduction de celui-ci dans le bol de la cuite modifie le vide et la température et par conséquent provoque la nucléation spontanée.

◆ *La montée de la cuite* : a été réalisée en quatre phases entrecoupées de périodes de repos. Chaque évaporation correspond à l'élimination de 50 mL d'eau suivie de 15 minutes de repos.

◆ *La centrifugation* : consiste à laver les cristaux de sucre 2 fois consécutivement avec un sirop saturé à 20°C (obtenu par refonte d'un sucre de qualité N° 1) suivi d'un troisième à l'éthanol absolu. Enfin, l'essorage a été fait à 1500 rpm sur une toile de porosité égale à 200 micromètres.

3.2.2.2. Mesure du rapport L_b/L_c des cristaux

La détermination du rapport L_b/L_c des cristaux obtenus en micro-cuite en présence et en absence de $100 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartres a été réalisée en utilisant l'appareil CAMSIZER®. Le principe de fonctionnement de l'appareil est le suivant : Les cristaux (environ 500 g) sont introduits au niveau d'une trémie d'alimentation positionnée à 2,5 mm au dessus d'une goulotte de dosage. Le tout est placé au dessus d'une table vibrante qui permet de disperser les cristaux et les acheminer dans un canaliseur (Largeur 16 mm) légèrement penché. Au bout du canaliseur, les cristaux traversent une fente (Largeur =1,6 mm) et chutent librement dans un champ éclairé par une source de lumière. Au cours de la chute, les cristaux sont photographiés par deux caméras-CCD de résolutions différentes et les images obtenues sont transférées en temps réel à un ordinateur. Ce dernier est équipé d'un logiciel approprié qui permet de les digitaliser et d'analyser les photos obtenues. Pour déterminer le rapport L_b/L_c , le logiciel trace deux tangentes parallèles à la particule, tourne l'image d'un degré, trace de nouveau les deux tangentes ainsi de suite jusqu' à ce que la particule soit tournée de 90°. Pour chaque rotation le logiciel calcule la longueur de la corde (X_c) qui sépare les deux tangentes et stocke les valeurs trouvées (angle de rotation/longueur de corde) dans un tableau. A partir des données obtenues, le logiciel recherche les deux valeurs suivantes :

- ◆ *la valeur minimale $X_{c\min}$ dans toutes les directions,*
- ◆ *la valeur de $X_{c\min}$ de la corde perpendiculaire à la corde de longueur minimale.*

Ces valeurs correspondent respectivement, dans le cas des cristaux de sucre, aux dimensions L_c et L_b .

3.2.3. Effets des antitartres sur la tension superficielle

L'effet de la présence de $100 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartres sur la tension superficielle de solutions aqueuse de sucre (10% (m/m)) a été déterminé. Un tensiomètre à lame (SIGMA®70, KSV, Finlande) muni d'une lame en platine (Longueur mouillée = 39,4 mm; Largeur = 19,6 mm;

Epaisseur = 0,1 mm) a été utilisé. Avant chaque mesure, la lame a été brûlée ensuite testée avec de l'eau ultra pure (conductivité = 0,055 $\mu\text{S. cm}^{-1}$) qui a également servi pour la préparation des solutions aqueuses. Le sucre utilisé pour la préparation des solutions a été obtenu par trois refontes et cristallisations d'un sucre de qualité N°1. Les mesures ont été effectuées à $20 \pm 0,2$ °C et la thermostatisation de la cuve d'échantillon a été faite grâce à un bain thermostaté à circulation (9110-RH, Polyscience[®], USA). Enfin toutes les solutions ont été préparées 24 heures avant d'effectuer les mesures et toute la verrerie utilisée a été nettoyée avec de l'éthanol absolu, rincée avec de l'eau ultra pure et séchée à 40°C.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

1. LES ANTIMOUSSES

1.1. Introduction

En sucrerie, la mousse se forme presque à toutes les étapes de la fabrication et notamment en diffusion. A ce stade la formation excessive de mousse résulte d'une part de l'extraction de quantités non négligeables de saponines (Bohn, 1998) et d'autre part du pompage et de l'agitation dans les diffuseurs qui incorporent de l'air dans le jus (Berger, 1976). De nombreuses nuisances sont associées à cette formation telles que le colmatage du diffuseur, la diminution du rendement d'extraction de sucre et les débordements qui provoquent des pertes de matière non négligeables (Berger, 1976). Pour prévenir ou combattre la formation de cette mousse, en général des agents de contrôle de la mousse sont injectés. Pour ce type de produits, la pratique des professionnels fabricants et /ou fournisseurs d'agents antimousses consiste à préconiser l'utilisation de doses de plus en plus élevées en cas d'inefficacité du produit ou de prétendre modifier la formule sans que l'on sache ce qui a été fait. Par ailleurs, la réduction des coûts d'auxiliaires en sucrerie est un sujet récurrent. Pour faire face à une telle situation, il nous a été demandé par la profession sucrière française de caractériser 6 formulations d'agents de contrôle de la mousse utilisés au stade de la diffusion, d'optimiser leurs doses à différentes températures dans des échantillons de jus prélevés en sucrerie, de comprendre le mécanisme d'action avec lequel ils agissent et si possible proposer une technique simple pour sélectionner les produits les plus performants.

1.2. Caractérisation des antimousses

Les agents de contrôle de la mousse étudiés dans ce travail sont de qualité commerciale et peu d'informations sur leur composition exacte sont à la portée des utilisateurs. La connaissance exacte de cette composition aurait pu faciliter notre travail. Dans cette partie, nous n'envisageons pas de déchiffrer la composition, mais nous essayerons de déterminer quelques propriétés communes à toutes les formulations. L'objectif est d'établir une classification dans le but de définir des critères de sélection des agents les plus performants et de comprendre le mécanisme de leur action. Dans toutes les manipulations, les agents de contrôle de la mousse ont été ajoutés avant que la mousse ne soit formée et c'est pourquoi nous les appellerons dès maintenant des antimousses.

1.2.1. Classification des antimousses selon leurs hydrophobies

L'hydrophobie est une propriété importante des antimousses et c'est pourquoi elle a été la première à être mesurée. Celle-ci n'a pas été déterminée en calculant la Balance Hydrophile Lipophile (HLB) comme c'est souvent le cas mais en mesurant l'angle de contact que fait une goutte d'antimousse avec un support hydrophobe : le téflon. Ce choix est justifié par la non connaissance de la composition exacte des antimousses. Le principe de la technique d'angle de contact est simple, il est basé sur le fait que plus l'antimousse est hydrophobe plus il s'étale sur le téflon et l'angle que fait la tangente au niveau de l'apex de la goutte et le plan du téflon est faible. Les angles de contact mesurés sont regroupés sur le tableau 3-1. Les valeurs présentées ont été obtenues en faisant la moyenne de 30 valeurs de θ mesurées sur des images qui ont été prises après l'établissement de l'équilibre de la goutte (10 secondes après le dépôt de celle-ci). Le tableau 3-1 montre que l'hydrophobie des échantillons étudiés est variable : faible dans le cas des antimousses AM4, AM5 et AM6 et forte dans le cas des antimousses AM1, AM2 et AM3. Ces variations sont certainement liées aux structures chimiques des polymères qui constituent ces antimousses. Pour augmenter l'hydrophobie des antimousses à base d'oxyde d'éthylène et de propylène, les fabricants d'antimousses peuvent soit estérifier le polymère par un acide gras alimentaire de chaîne aliphatique plus ou moins longue soit augmenter la proportion des motifs de propylène aux dépens des motifs d'éthylène (Huibers *et al.*, 1997).

Tableau 3-1: Angles de contact des antimousses (AM) sur téflon

Antimousse	Angle de contact moyen à l'équilibre (°)
AM1	46,7 ± 1
AM2	49,2 ± 0,5
AM3	59,6 ± 0,5
AM4	60,3 ± 0,3
AM5	65,9 ± 0,2
AM6	66,6 ± 0,4

1.2.2. Comportement rhéologique

D'après les fournisseurs, les produits étudiés sont des dérivés d'oxyde d'éthylène et de propylène estérifiées ou non par des acides gras et dispersés dans des huiles (minérale et/ou

végétale). Avec une telle composition, ces formulations peuvent être assimilés à des émulsions concentrées dans lesquelles les polymères sont organisés en gouttelettes. Par ailleurs, nous venons de voir que les polymères qui constituent ces formulations possèdent des hydrophobies variables. Il est donc fort probable que ces formulations expriment une résistance à l'écoulement variable et spécifique pour chaque produit. Pour mettre en évidence une telle variabilité, la viscosité des échantillons d'antimousses a été mesurée. Les mesures ont été réalisées dans un premier temps à des températures constantes (22 et 70°C) et vitesses de cisaillement variables (entre 0 et 100 s⁻¹) (figure 3-1) ensuite à vitesse de cisaillement constante (50 s⁻¹) et température variable (entre 22 et 90°C) (figure 3-2). A température constante (figure 3-1), les viscosités apparentes ne dépendent pas de la vitesse de cisaillement, ce qui signifie que les antimousses étudiés sont des liquides Newtoniens.

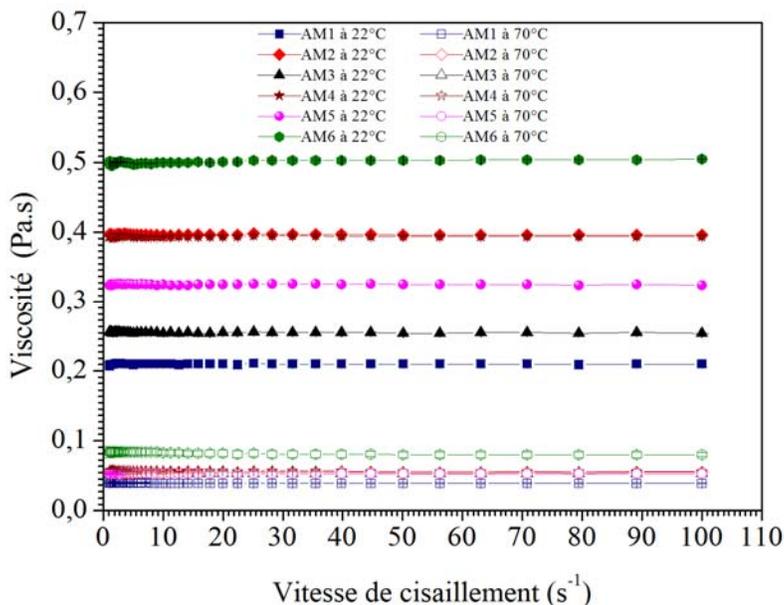


Figure 3-1 : Viscosités en fonction de la vitesse de cisaillement des antimousses (AM) étudiés à 22 et 70°C.

A vitesse de cisaillement constante, la température influe considérablement sur la viscosité. En effet, à faible température les différences de viscosité apparentes sont importantes. Par exemple à 20°C la viscosité apparente de l'antimousse AM6 (0,5 Pa.s) est à peu près deux fois celle de l'antimousse AM1 (0,23 Pa.s). Plus la température augmente plus l'écart se rétrécit jusqu'à ce qu'il devienne nul à 90°C.

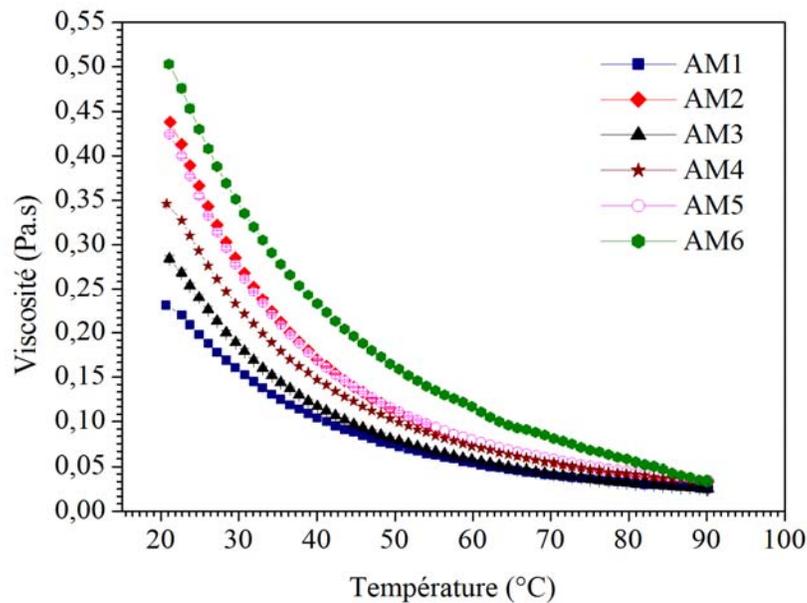


Figure 3-2: Viscosité en fonction de la température des antimousses (AM) étudiés.

Les résultats donnés par le tableau 3-1 et ceux de la figure 3-1 montrent que plus l'antimousse est hydrophobe (angle de contact avec le téflon faible) plus la viscosité apparente est faible. Pour pouvoir expliquer ce phénomène nous rappelons que la viscosité des émulsions concentrées dépend de nombreux paramètres tels que le volume occupé par les gouttelettes (phase dispersée), le rayon des gouttelettes, l'épaisseur de film de la phase continue qui sépare les gouttelettes, la tension inter-faciale et l'angle de contact entre phase continue et gouttelettes. Les paramètres influençant le plus cette viscosité sont la tension inter-faciale et le volume occupé par les gouttelettes (Princen, 1983). Plus les gouttelettes sont de faibles tailles, plus le volume qu'elles occupent est important et la viscosité est importante (Moulik et Paul, 1998).

La diminution de la viscosité des antimousses lorsque la température augmente peut être expliquée comme suit : l'élévation de température affaiblit les interactions entre motifs hydrophiles (oxyde d'éthylène) du polymère d'antimousse. Cet affaiblissement entraîne la diminution de la cohésion et de l'intégrité des gouttelettes et l'augmentation de leurs tailles. Cette augmentation se traduit par une diminution du volume occupé par les gouttelettes et par conséquent par une diminution de la viscosité (Mortensen et Pedersen, 1993 ; Mortensen et Brown, 1993; Mortensen et *al.*, 1994; Motersen et Talomon, 1995; Schillen et *al.*, 1994 ; Liu et *al.*, 1998).

1.2.3. Absorption dans le domaine UV-visible

L'absorption des antimousses dans le domaine UV-visible ne vise pas à apporter une information supplémentaire quant à l'hydrophobie des produits étudiés. Une classification a été faite avec précision dans le paragraphe 1.3.1. L'objectif de cette partie est de proposer aux sucreries partenaires de ce travail une technique simple qui peut se substituer la mesure d'angle de contact. En effet, il est possible de corrélérer l'hydrophobie des gouttelettes d'émulsions à leurs absorptions dans le domaine UV-visible. Plus l'hydrophobie apparente des gouttelettes est importante (intérieur des gouttelettes polaire) plus le maximum d'absorption de la solution est décalé vers les faibles longueurs d'ondes (Zhu et Shelly, 1992; Zhu et *al.*, 1992; Bandula et *al.*, 2005). Les spectres UV-visible des antimousses sont donnés par la figure 3.3 qui montre que les maxima d'absorption des antimousses sont atteints à des longueurs d'ondes différentes : Plus l'antimousse est hydrophobe (tableau 3-1) plus le maximum d'absorption est décalé vers les longueurs d'onde fortes. Par ailleurs les spectres sont disposés dans le même ordre que celui des angles de contact (tableau 3-1) et celui des viscosités apparentes (figure 3-2). Ceci confirme la classification établie auparavant pour l'hydrophobie des antimousses et fait de l'absorption dans le domaine UV-Visible un outil simple et pratique pour classer les antimousses selon leur hydrophobie. Etant donnée l'importance de cette propriété pour le comportement des antimousses en solution, une telle classification peut être très utile pour les sucreries pour pouvoir sélectionner les meilleurs antimousses parmi les produits qui leur sont proposés.

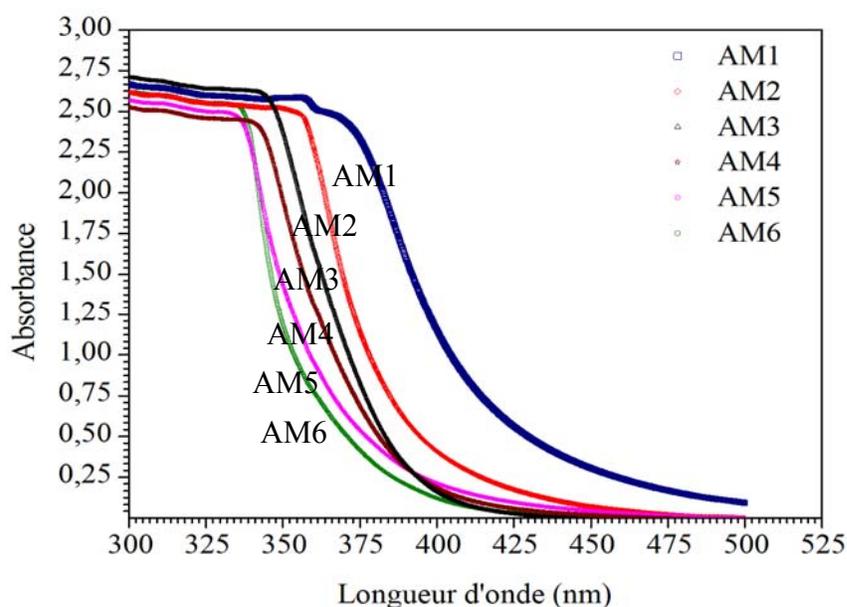


Figure 3-3: Spectres UV-visible des antimousses (AM) enregistrés entre 300 et 500 nm⁻¹

1.2.4. Mesure des points de trouble

La formation de trouble au-delà de la concentration micellaire critique est une propriété à la fois commune et importante des agents antimousses non ioniques. Dans le cas particulier des dérivés d'oxyde d'éthylène et de propylène, le trouble se produit lorsque l'hydratation des motifs hydrophiles d'oxyde d'éthylène devient insuffisante pour maintenir la partie hydrophobe du polymère à laquelle ils sont liés en solution. L'apparition de ce trouble résulte surtout de l'augmentation de la température. Celle-ci affaiblit les liaisons avec l'eau de la partie hydrophile du polymère, la déshydrate (Prasad *et al.*, 1979) et l'oblige à établir des liaisons intermoléculaires (Maclay, 1956). Suite à la formation de ces liaisons la partie hydrophobe du polymère se trouve obligée de se mettre à l'abri de l'eau en se réfugiant à l'intérieur de structures micellaires. L'apparition de ces structures rend la solution trouble et la température à partir de laquelle le phénomène devient visible est appelée point de trouble. Celle-ci a été déterminée pour les polymères entrant dans la composition des antimousses ainsi que pour l'antimousse AM6 par mesure d'absorbance à 420 nm. Les résultats obtenus sont donnés par la figure 3-4 qui montre qu'à partir d'une certaine température, spécifique pour chaque produit, une augmentation brusque de l'absorbance est observée. Cette température correspond bien au « point de trouble » du produit.

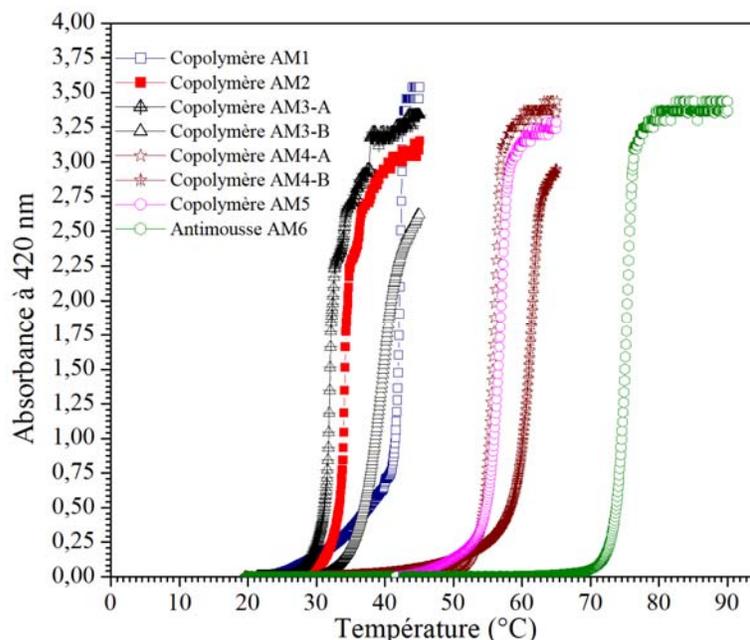


Figure 3-4: Points de trouble des différents copolymères entrant dans les formules des antimousses ainsi que celui de l'antimousse AM6.

On observe sur cette figure que les copolymères (AM1, AM2, AM3-A et AM3-B), correspondant respectivement aux antimousses AM1, AM2 et AM3 généralement utilisés aux

points froids du process d'extraction en sucrerie, possèdent des points de trouble dans le domaine des basses températures (entre 20 et 40°C). Les copolymères AM4-A, AM-4B, AM5 correspondant respectivement aux antimousses AM4 et AM5, généralement utilisés aux points chauds, possèdent des points de trouble décalés vers les hautes températures (supérieures à 55°C).

Par ailleurs, les points de trouble observés dans la figure 3-4 peuvent être corrélés aux hydrophobies des antimousses (tableau 3-1). En effet les antimousses les plus hydrophobes (AM1, AM2 et AM3) contiennent des copolymères à points de trouble bas (20-40°C); par contre les antimousses les moins hydrophobes contiennent des copolymères à points de trouble élevés (supérieurs à 55°C). Dans le cas de l'antimousse AM6, le point de trouble est supérieur à ceux des copolymères (72°C). Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration de copolymère qu'il contient, responsable de l'apparition du trouble, est relativement faible puisqu'il s'agit d'un échantillon d'antimousse et non de son copolymère correspondant. Du point de vue formulation, les fournisseurs d'antimousses peuvent ajuster le point de trouble des antimousses par la modification de leurs structures moléculaires (Gu et Sjöblom, 1992). En effet, le point de trouble peut être décalé vers les hautes températures en augmentant le rapport massique oxyde d'éthylène /oxyde de propylène (Alexandridis et Hatton, 1995) et vers les basses températures en abaissant ce rapport ou en estérifiant le polymère par une chaîne aliphatique plus au moins longue (Chlebicki, 1998).

1.3. Efficacité des antimousses

Après avoir établi une classification des antimousses selon leur hydrophobie et déterminé les principales propriétés conséquentes de cette hydrophobie, nous aborderons dans cette partie l'étude de l'efficacité des antimousses. Celle-ci a été effectuée à différentes concentrations, températures et cycles de moussage en utilisant un jus de diffusion réel. L'objectif est d'étudier le comportement des antimousses en milieu aqueux, de déterminer les conditions optimales qui leur permettent d'exprimer leurs potentialités antimoussantes et de tirer quelques conclusions utiles à la compréhension de leur mode d'action.

1.3.1. Efficacité à température ambiante

Dans un premier temps, l'efficacité relative (ER) des antimousses a été évaluée à la température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Tous les antimousses étudiés sont concernés et la mousse a été obtenue par bullage en utilisant le « Foam Scan ». L'ER a été évaluée à des concentrations allant de 0 à $100 \mu\text{L.L}^{-1}$ et l'objectif est de déterminer la concentration optimale d'antimousse. Les résultats obtenus sont donnés par la figure 3-5 qui montre que les produits étudiés ne possèdent

pas la même efficacité. A titre d'exemple l'ajout d'une dose de $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antimousse AM1 permet d'inhiber 99 % de la mousse susceptible de se former. A la même concentration l'antimousse AM6 inhibe seulement 20%. Ainsi les antimousses étudiés peuvent être classés en deux groupes : Le premier est celui des antimousses efficaces (AM1, AM2 et AM3) et le deuxième est celui des antimousses moins efficaces (AM4, AM5 et AM6). Un aspect important que nous devons retenir de la figure 3-5, commun à tous les antimousses étudiés, est qu'au bout d'une certaine concentration spécifique à chaque antimousse, l'ajout est inutile parce qu'aucune efficacité relative remarquable n'est apportée.

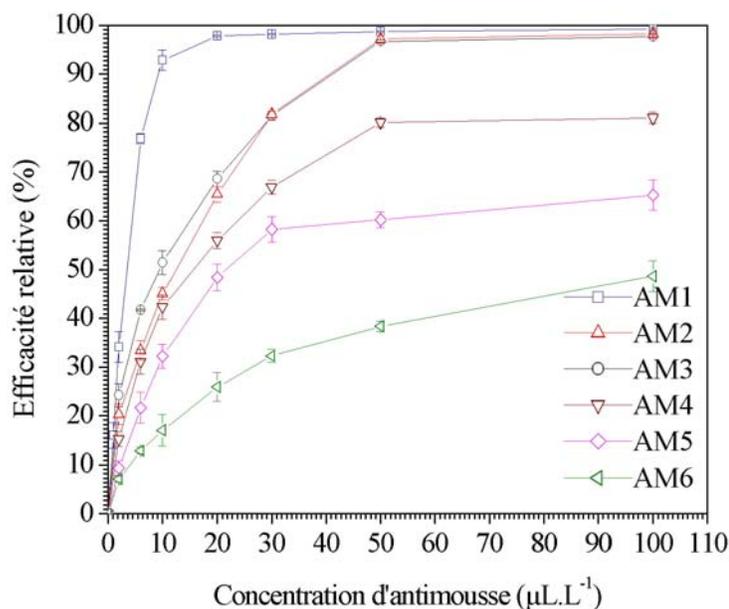


Figure 3-5: Efficacité relative des antimousses à la température ambiante du laboratoire en fonction de leurs concentrations ajoutées.

1.3.2. Efficacité à haute température

Les antimousses AM4, AM5 et AM6 peu efficaces à la température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) ont été testés à haute température (70°C dans le cas des antimousses AM4, AM5 et AM6 et 85°C dans le cas de l'antimousse AM6). Le moussage a été réalisé par cisaillement en utilisant l'appareil « Jet Scan ». L'efficacité relative a été évaluée à 10, 50 et $100 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antimousse et les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 3-2. Dans la troisième colonne, nous rappelons les ER obtenues à température ambiante et dans la quatrième celles obtenues à 70°C . Nous pouvons remarquer que l'augmentation de la température de 22 à 70°C permet d'augmenter l'ER. A titre d'exemple, à $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ on a presque un doublement de l'efficacité. A 50 et $100 \mu\text{L.L}^{-1}$, on a aussi des améliorations non négligeables, mais moins importantes que celles obtenues à $10 \mu\text{L.L}^{-1}$. Ceci est normal parce que d'une part, à partir de $50 \mu\text{L.L}^{-1}$ on commence à

atteindre le plateau d'efficacité relative et d'autre part, les antimousses en question sont face à une mousse plus résistante obtenue par cisaillement et non par bullage. En effet, nous avons observé que les bulles constitutives de la mousse obtenue par cisaillement (Foam Scan) sont de tailles plus fines que celles obtenues par bullage (Jet Scan). Dans le cas de l'antimousse AM6, l'augmentation de la température de 22 à 70°C apporte une amélioration d'ER importante mais non satisfaisante comparée à celle des autres antimousses. C'est pourquoi il a été nécessaire d'augmenter la température à 85°C pour atteindre une ER comparable à celle obtenue en présence des antimousses AM4 et AM5 à la température de 70°C. L'amélioration de l'ER générée par l'augmentation de la température peut s'expliquer par l'inversion de la solubilité des antimousses. En effet, il est généralement admis qu'une faible solubilité est requise pour un effet antimoussant important des antimousses non-ioniques (Garett, 1993). Dans le cas des antimousses étudiés, des températures supérieures aux points de troubles permettent d'inverser la solubilité.

Tableau 3-2: ER des antimousses AM4, AM5, AM6 à différentes températures et proportions dans le jus de diffusion

Antimousse	Concentration en ($\mu\text{L.L}^{-1}$)	ER à 22±2°C (%)	ER à 70 ± 2°C (%)	ER à 85 ±2°C (%)
AM4	10	42± 2	68 ± 2	-
	50	80 ± 1	82 ± 1	-
	100	81 ± 1	84± 1	-
AM5	10	32 ± 2	56± 2	-
	50	60 ± 1,5	70 ± 1	-
	100	65 ± 3	76 ± 1	-
AM6	10	17 ± 3	43± 2	55 ± 2
	50	38 ± 2	55 ± 1,5	75 ± 1
	100	48 ± 2	60 ± 2	79 ± 1,5

1.3.3. Efficacité pour plusieurs cycles de moussages successifs

Des cycles de moussages successifs ont été réalisés en absence et en présence de 10, 50 et 100 $\mu\text{L/L}$ d'antimousse AM6. Sur les figures 3-6 et 3-7, on observe la variation du volume de mousse en fonction du temps pour trois cycles successifs réalisés respectivement à 70 et 85°C. Nous entendons par cycle de moussage, 300 secondes de cisaillement suivies de 200 secondes de

repos pour assurer un drainage complet de la mousse formée. Dans cette manipulation, le mélange jus-antimousse qui a servi pour le premier cycle a été utilisé pour former la mousse des deuxième et troisième cycles.

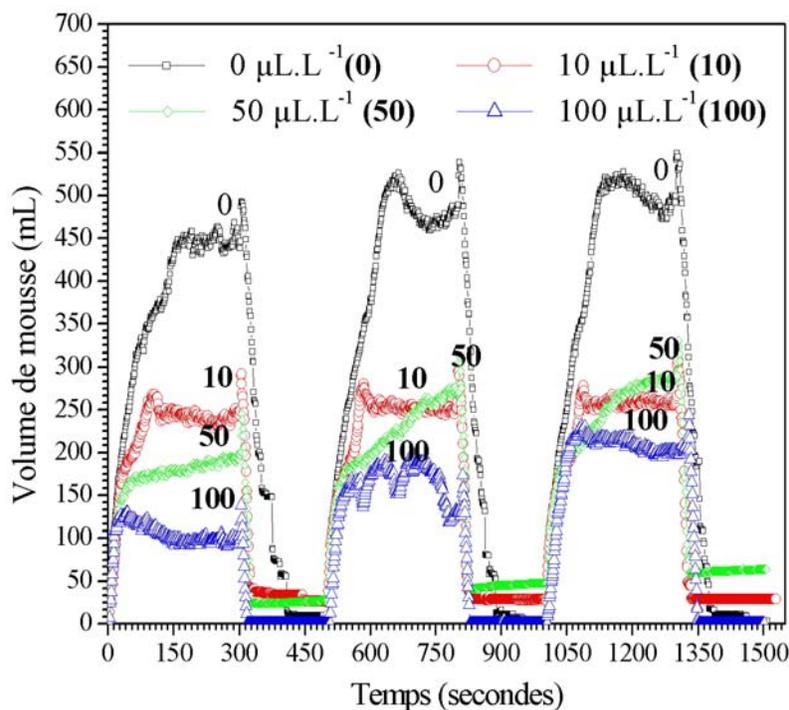


Figure 3-6: Volume de mousse après 3 cycles de moussages successifs à 70 °C et pour 3 doses d'antimousses AM6 (10, 50 et 100 µL.L⁻¹).

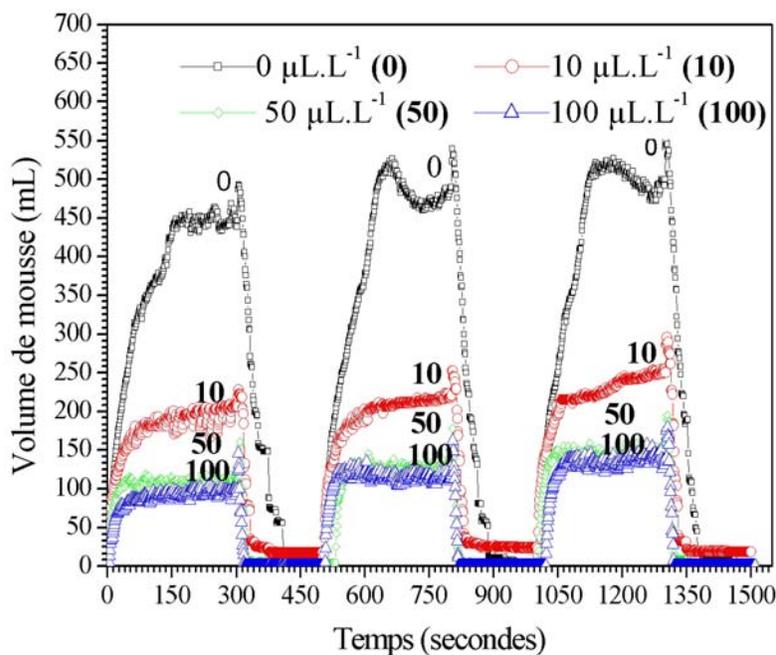


Figure 3-7: Volume de mousse après 3 cycles de moussages successifs à 85 °C et pour 3 doses d'antimousses AM6 (10, 50 et 100 µL.L⁻¹).

La figure 3-6 montre qu'au cours du premier cycle de moussage, les courbes de volume de mousse en fonction du temps sont disposées dans un ordre logique (plus il y a d'antimousse plus le volume maximal de mousse obtenue est faible). Toutefois, au cours des deuxième et troisième cycles, la courbe obtenue avec $50 \mu\text{L.L}^{-1}$ (50), qui était dans le premier cycle entre celle obtenue à $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ (10) et celle à $100 \mu\text{L.L}^{-1}$ (100), échappe à la règle. Lorsqu'on augmente la température de 70 à 85°C , la courbe obtenue avec $50 \mu\text{L.L}^{-1}$ se redresse pour rester toujours dans la même position entre celle à $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ et celle à $100 \mu\text{L.L}^{-1}$ pour les trois cycles de moussage.

Pour pouvoir expliquer ce phénomène, nous récapitulons les résultats présentés jusqu'à présent concernant l'antimousse AM6:

- A partir de 70°C , l'antimousse AM6 commence à troubler et à 85°C il atteint son maximum de trouble (figure 3-4),
- A partir de $50 \mu\text{L.L}^{-1}$, l'ER de l'antimousse AM6 atteint un plateau lorsque la température de moussage est égale à 22°C (figure 3-5),
- A la concentration de $50 \mu\text{L.L}^{-1}$, l'antimousse AM6 est peu efficace à 22°C , plus efficace à 70°C et encore plus efficace à 85°C (tableau 3-2).

Il est clair que l'antimousse AM6 agit de façon optimale lorsqu'il forme un trouble (des micelles). La formation de celui-ci dépend aussi bien de la température que de la concentration. Ces deux paramètres sont liés entre eux: plus la température augmente plus la concentration requise pour la formation du trouble (Concentration Micellaire Critique: CMC) diminue. Dans notre cas, il paraît qu'à la température de 22°C , la concentration de $50 \mu\text{L.L}^{-1}$ est inférieure à la CMC (raison pour laquelle l'antimousse est peu efficace). A partir de 70°C , la concentration de $50 \mu\text{L.L}^{-1}$ atteint la CMC: le trouble de l'antimousse AM6 apparaît et son efficacité se trouve nettement améliorée. Ceci est vrai pour le premier cycle de moussage mais pas pour les deuxième et troisième cycles. Ce phénomène peut s'expliquer comme suit: le cisaillement des deuxième et troisième cycles de moussage crée plus d'interfaces air/jus que le premier cycle. L'interface nouvellement formée est moins concentrée en molécules moussantes que celle déjà existante avant le cisaillement. Pour avoir une répartition homogène des molécules moussantes à l'interface, un apport est nécessaire à partir des zones proches de l'interface. Après cet apport, il se produit dans la masse de la solution une modification de l'équilibre entre forme micellaire et forme monomérique des molécules moussantes (figure 3-8). Si la vitesse de désintégration des micelles et celle d'adsorption des monomères à l'interface sont égales, il y aura plus de mousse dans le troisième cycle de moussage que dans le deuxième et le premier (phénomène bien clair dans le cas du témoin sans antimousse (0)). En conséquence, la concentration de $50 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antimousse qui était juste suffisante à 70°C pour combattre un % de mousse bien déterminé au

cours du premier cycle de moussage, devient insuffisante au cours des deuxième et troisième cycles. Il est donc indispensable d'augmenter la température pour former plus de micelles d'antimousse afin de combattre l'excès de mousse engendré par les moussages successifs.

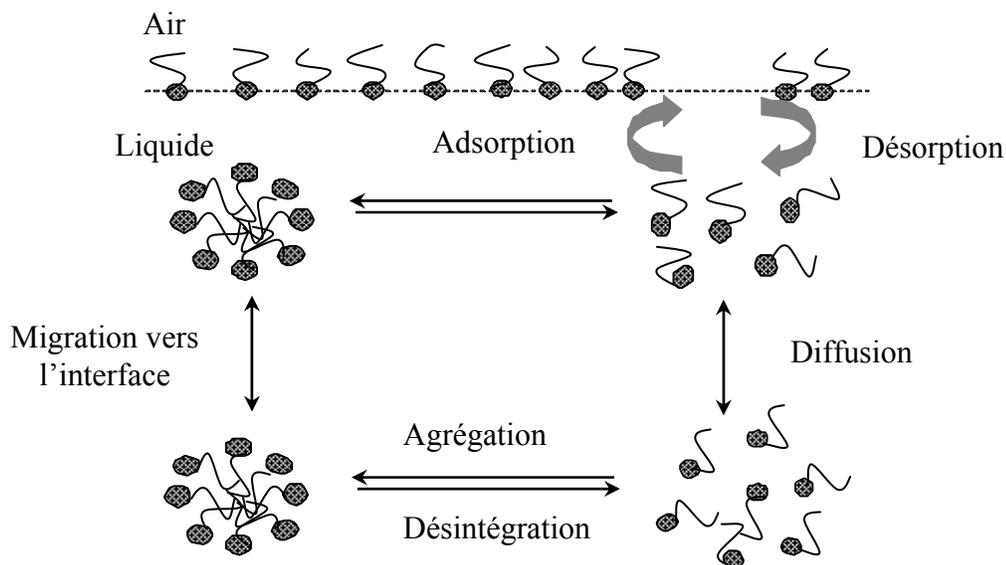


Figure 3-8: Représentation schématique des différents équilibres entre forme monomérique et micellaire des molécules moussantes en solution aqueuse

(Noskov, 2002).

1.4. Adsorption des antimousses à l'interface air/eau

Nous venons de démontrer que les antimousses que nous étudions agissent mieux lorsque la température est supérieure à celles de leurs points de trouble. Ces points sont d'autant plus bas que les antimousses sont hydrophobes. Il en ressort que la formation du trouble est par conséquent celle des micelles est un paramètre déterminant pour que les antimousses expriment leurs efficacités. Par ailleurs, il est bien connu que l'action de contrôle de la mousse par les antimousses non ioniques a lieu à l'interface air/eau en raison de leur insolubilité dans l'eau. A cet endroit l'action de destruction de la mousse est obtenue par pontage des films de la mousse (Garett, 1993 ; Ross et Haak, 1958) et/ou des bordures de Plateau (Koczo et *al.*, 1994). Toutefois, ce mécanisme semble insuffisant pour décrire tout ce qui peut se passer réellement dans un système de moussage. En effet, il semble y avoir un mécanisme d'inhibition de la mousse au sein même de la solution. La preuve de l'existence de cette action est le fait que l'inhibition de la mousse est obtenue même pour de faibles concentrations d'antimousses à des températures inférieures aux points de trouble. Afin de mettre en évidence cette action et comprendre le mécanisme d'action des antimousses, la cinétique d'adsorption de ces produits à l'interface air/eau a été déterminée et corrélée aux résultats d'ER trouvés précédemment.

1.4.1. Adsorption à la température ambiante

Les cinétiques d'adsorption des antimousses à l'interface air/eau ont été étudiées à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). L'interface air/eau a été créée par formation d'une bulle de taille contrôlée au sein d'un jus de diffusion contenant ou pas $20 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antimousse. Les cinétiques d'adsorption ont été enregistrées pendant 30 secondes comptées à partir de la formation de la bulle. Cette durée (30 secondes) équivaut sensiblement à la formation des premières couches d'adsorption des molécules tensioactives (du jus et/ou de l'antimousse) à l'interface (figure 3-9).

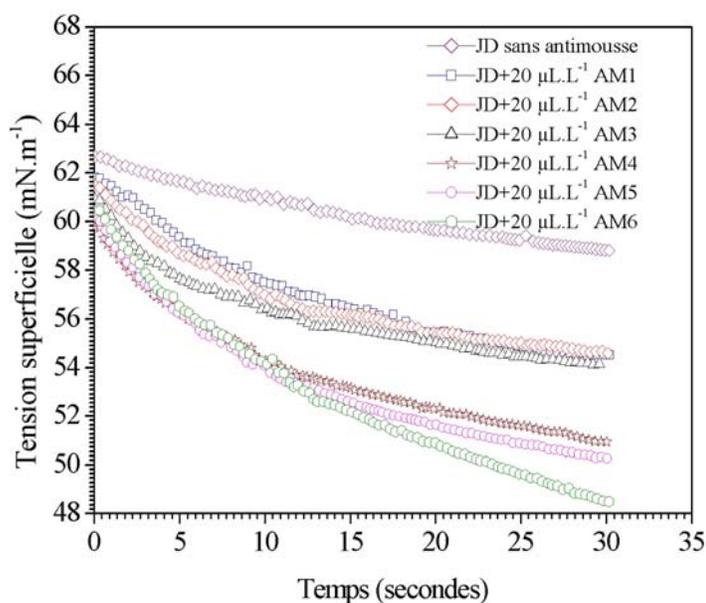


Figure 3-9 : Tension superficielle en fonction du temps de bulles formées dans des échantillons de jus de diffusion contenant ou pas $20 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antimousses (AM) enregistrées à $22 \pm 2^\circ\text{C}$

Afin de comprendre l'utilité de ces mesures, nous rappelons qu'à chaque instant, la bulle formée en solution, est soumise à deux forces qui définissent son profil : son poids et sa tension superficielle. Le poids tend à allonger la bulle alors que la tension superficielle la force à maintenir une forme sphérique. Contrairement au poids dont la valeur est constante, la valeur de la tension superficielle varie avec le nombre de molécules tensioactives qui s'adsorbent à la surface de la bulle. La figure 3-9 montre que la tension superficielle initiale du jus exempt d'antimousse est de l'ordre de 63 mN.m^{-1} . Cette valeur est légèrement supérieure à celle trouvée par Van Hook et Biggins (Berger, 1976). Ceci peut être expliqué par le fait que le jus ayant servi pour faire les mesures a été centrifugé pour éliminer la matière en suspension qu'il contient. La présence de cette dernière dans l'échantillon influence la mesure en modifiant le contraste sombre (bulle)-clair (jus). Il est possible que l'élimination de cette matière en suspension soit accompagnée par l'élimination d'une fraction de molécules tensioactives du jus. En effet, La

présence de cette dernière dans le jus abaisse la tension superficielle. La figure 3-9 montre également que la tension superficielle de la bulle formée dans un jus exempt d'antimousse décroît plus lentement que celles des bulles formées en présence d'antimousse. Ceci met en évidence l'adsorption des molécules d'antimousse à l'interface. Par ailleurs, les pentes des tangentes à l'origine des courbes présentées dans la figure 3-9 semblent dépendre de la nature de l'antimousse. Etant donné que la diminution de la tension superficielle au cours du temps traduit l'adsorption des molécules tensioactives (du jus et des antimousses) à l'interface air/eau, les pentes à l'origine traduisent les vitesses d'arrivée des premières molécules d'antimousse à cette interface. Ces pentes ont été calculées et ont été corrélées aux résultats d'efficacité relative obtenus dans les mêmes conditions de concentration et de température. Le tableau 3-3 montre que plus l'antimousse est efficace plus son adsorption à l'interface air/eau est lente (pente à l'origine faible). Autrement dit, à la température ambiante, l'antimousse exerce mieux son rôle d'inhibition de la formation de mousse en restant le plus longtemps possible en solution. Si nous reprenons le schéma donné par la figure 3-8, nous pouvons suggérer que les antimousses exercent leur effet d'inhibition de formation de la mousse en empêchant l'approvisionnement de l'interface en molécules moussantes. Sans cet approvisionnement les zones d'expansion de l'interface sont fragiles et instables. L'inhibition de cet approvisionnement doit s'exercer soit sur la migration des molécules moussantes vers l'interface soit sur la désintégration des micelles réservoirs des molécules moussantes. Indépendamment de la voie par laquelle l'antimousse exerce son effet, le mécanisme mis en jeu pour inhiber l'approvisionnement de l'interface en molécules moussantes ne peut être qu'un piégeage par les antimousses. Probablement ce piégeage est obtenu par formation de micelles hybrides molécules moussantes-antimousses.

Tableau 3-3. : Pentes des tangentes à l'origine des courbes d'évolution de la tension superficielles obtenues en absence et en présence de $20 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antimousses à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ainsi que les efficacités relatives des antimousses obtenues aux mêmes conditions de concentration et de température.

Echantillon	Pente de la tangente à l'origine	Efficacité relative (%)
JD sans antimousse	$-0,21 \pm 0,01$	----
JD+ AM1	$-0,63 \pm 0,01$	97 ± 1
JD+ AM2	$-0,66 \pm 0,01$	65 ± 2
JD+ AM3	$-0,67 \pm 0,01$	68 ± 2
JD+ AM4	$-0,75 \pm 0,01$	55 ± 2
JD+ AM5	$-0,89 \pm 0,01$	48 ± 4
JD+ 20 AM6	$-0,96 \pm 0,01$	25 ± 4

1.4.2. Adsorption à haute température

Les cinétiques d'adsorption des antimousses peu efficaces à la température ambiante (AM4, AM5 et AM6) ainsi que celle d'un échantillon exempt d'antimousse ont été enregistrées à haute température (70°C). Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus à température ambiante (22°C) et sont présentés dans la figure 3-10. Celle-ci montre que dans le cas de jus exempt d'antimousse (échantillon témoin) la tension superficielle à 70°C diminue de façon remarquable comparée à celle enregistrée à la température ambiante. Pour pouvoir expliquer ce phénomène, nous rappelons que les molécules tensioactives doivent parcourir deux étapes avant de joindre l'interface. La première est l'étape de diffusion de la solution jusqu'à la subsurface, située à quelques micromètres de l'interface, et la deuxième est l'étape d'adsorption des molécules diffusées à l'interface. Par ailleurs, les vitesses avec lesquelles les molécules tensioactives parcourent ces deux étapes ne sont pas les mêmes selon qu'il s'agit du début ou de la fin du processus de diffusion-adsorption. En effet, au début du processus lorsque peu de molécules tensioactives sont présentes à l'interface, toute molécule arrivant à la subsurface s'adsorbe rapidement à l'interface comme si une case vacante l'attendait. Par contre, à la fin du processus l'interface devient saturée et la probabilité qu'une molécule tensioactive trouve une place pour s'adsorber devient faible et la diffusion dans le sens inverse (subsurface-solution) devient plus dominante (Ward et Tordai, 1946). Les cinétiques d'adsorption présentées par la figure 3-10 ont été réalisées sur un temps court (30 secondes comptées à partir du moment de la formation de la bulle). C'est pour cette raison que le processus de diffusion-adsorption peut être considéré comme étant contrôlé par la diffusion comme l'a suggéré Liggieri *et al.*, (1996). Etant donné que le coefficient de diffusion dépend de la température en suivant une loi de type Arrhenius, la décroissance exponentielle de la tension superficielle sous l'effet de température peut être expliquée par une augmentation du coefficient de diffusion.

La figure 3-10 montre également que l'écart entre les courbes de tensions superficielles obtenues à 22 et 70°C en présence d'antimousses est plus faible que celles obtenue en absence d'antimousse. Ceci veut dire que la température n'affecte pas la vitesse d'adsorption des molécules tensioactives du jus de la même façon selon qu'elles coexistent ou non avec les

molécules d'antimousse. En absence d'antimousse, l'adsorption est nettement augmentée par la température et par conséquent la tension superficielle chute spectaculairement. En présence d'antimousse, l'adsorption est également accélérée par l'élévation de température mais reste moins importante que celle en absence d'antimousse. Ce comportement peut être pris comme argument validant l'hypothèse énoncée auparavant sur le piégeage des molécules tensioactives par celles de l'antimousse. En effet, l'amélioration de l'efficacité observée sous l'effet de l'augmentation de température (paragraphe 1-3-2) se traduit ici par une diminution de la vitesse d'adsorption des molécules tensioactives du jus en présence d'antimousses.

Enfin, la figure 3-10 montre que les distances entre les courbes de tensions superficielles obtenues à 22 et 70°C en présence d'antimousse ne possèdent pas les mêmes valeurs. Il semble y avoir une corrélation entre l'hydrophobie des antimousses et l'effet de la température sur la cinétique d'adsorption à l'interface. En effet, plus l'antimousse est hydrophobe (Tableau 3-1) plus l'effet de la température sur sa cinétique d'adsorption est important (distance importante). Par ailleurs nous rappelons que la température de 70°C est supérieure aux points de trouble des antimousses et de ce fait l'adsorption des monomères d'antimousses à l'interface ne peut être obtenue qu'après la désintégration des micelles près de l'interface (Danov *et al.*, 2002). En effet, les antimousses sont incapables de s'adsorber directement à l'interface en raison de la forte énergie d'activation nécessaire pour cette adsorption (Mukerjee et Bunsenges, 1978). Il en découle que, plus l'antimousse est hydrophobe plus son affinité pour l'interface est importante et par conséquent la désintégration de ses micelles est rapide. Plus cette désintégration est rapide, plus le flux de transit des monomères d'antimousse de la subsurface vers l'interface est important et l'étalement de l'antimousse à l'interface est rapide. A ce niveau, on ne parle plus d'effet d'antimoussage par piégeage des molécules moussantes mais plutôt d'effet de démoussage. Bien entendu dans un système contenant des molécules moussantes et des antimousses, les deux mécanismes ne s'excluent pas mutuellement mais au contraire se complètent pour que la mousse garde un volume faible voir même nul.

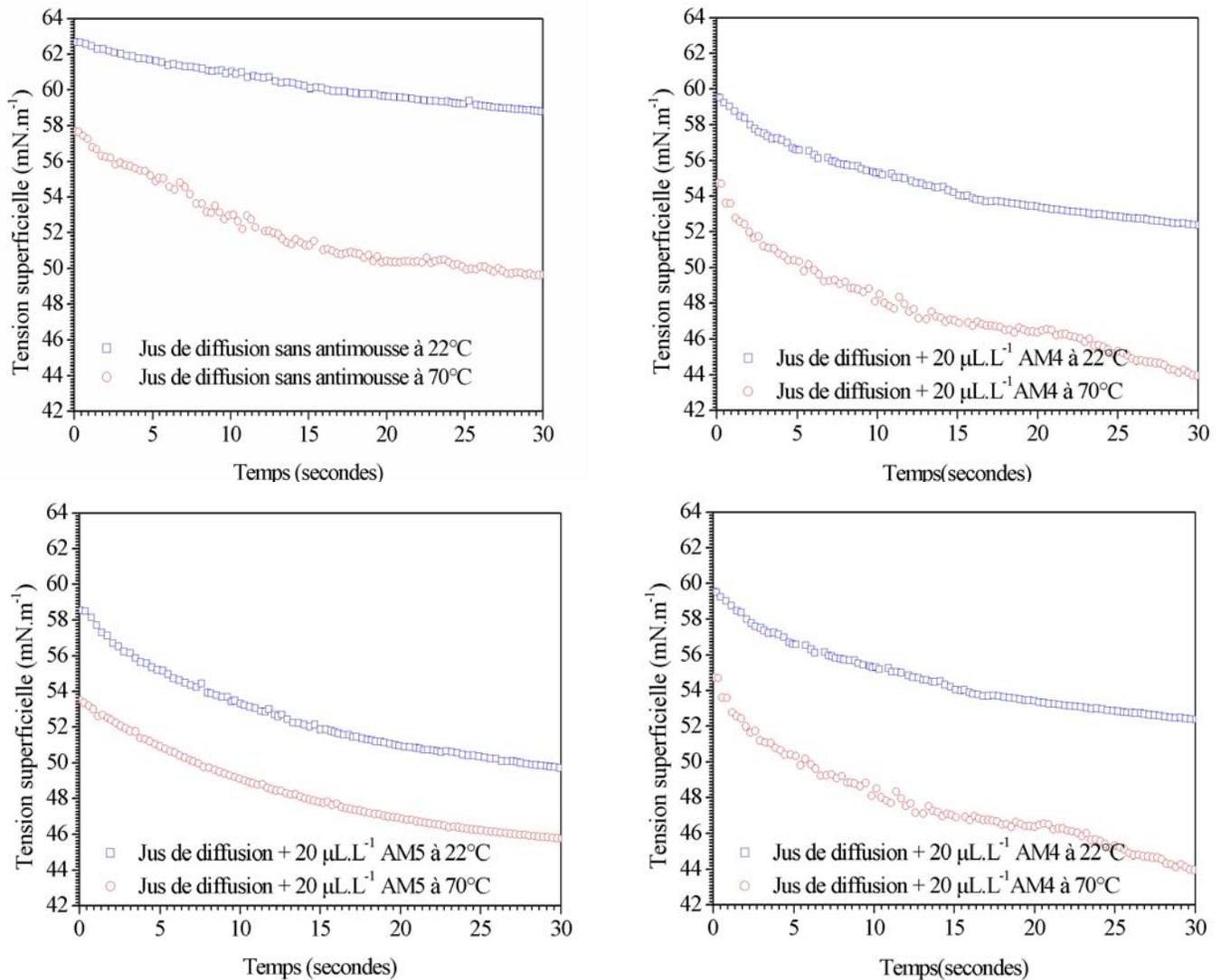


Figure 3-10: Evolution de la tension superficielle d'un jus de diffusion mélangé ou non avec $20 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antimousse enregistrées à 22 et 70°C .

2. LES ANTITARTRES

2.1. Introduction

En sucrerie, la formation de tartre dans les évaporateurs est un sérieux problème qui engendre des pertes économiques et de productivité. En effet, la formation de tartre réduit les transferts thermiques, diminue le flux d'écoulement des jus, et facilite la corrosion des installations (Epstein, 1983; Taborek et *al.*, 1972). Parallèlement, l'élimination de tartre déjà formé nécessite du temps et des coûts de nettoyage non négligeables. La cause majeure de formation du tartre dans les évaporateurs est la concentration des anions et des cations présents dans le jus jusqu'à des taux supérieurs à la limite de solubilité de leurs combinaisons. Ainsi le carbonate et le sulfate de calcium, avec des solubilités inversées, sont généralement rencontrés

dans les premiers effets des évaporateurs. Les silicates et les oxalates de calcium, avec des solubilités normales, sont rencontrés dans les derniers effets. Le nettoyage des évaporateurs entartrés est généralement facile dans le cas des carbonates et des sulfates, toutefois, il devient difficile dans le cas des oxalates et silicates. Pour ces derniers, en plus des méthodes conventionnelles de nettoyage, un traitement spécial à l'EDTA est nécessaire (Doherty, 2000) et c'est à cause de cette difficulté que la plupart des études dans le domaine de l'entartrage ont été focalisées sur l'oxalate de calcium.

En sucrerie, l'oxalate de calcium résulte de la combinaison entre l'acide oxalique et le calcium. L'acide oxalique est un produit naturel de la betterave rencontré surtout au niveau de la partie verte de la plante et peut également résulter de la décomposition d'autres composés des jus au cours de l'évaporation (Yu et *al.* 2003, Terrier, 2006). Dans le cas du calcium, deux origines sont possibles : la plante de betterave et la chaux ajoutée au cours de l'épuration (Walford et Walthew, 1996). Pour prévenir la formation du tartre, les industriels sucriers décalcifient les jus et/ou utilisent des antitartres. La décalcification est un moyen efficace pour prévenir la formation du tartre mais reste encore chère pour être exclusivement appliquée. Contrairement à la décalcification, les antitartres sont relativement moins chers et permettent de préserver les performances de l'évaporateur pour une bonne période de la campagne. Toutefois, malgré la position avantageuse qu'ils occupent, très peu d'études ont été faites quant aux mécanismes de leur action. Par ailleurs les utilisateurs sont totalement dépendants des services des fournisseurs d'antitartres pour résoudre les problèmes d'entartrage en raison de manque d'informations sur les produits qu'ils achètent. L'objectif de cette partie de la thèse est d'examiner les conditions de formation du tartre, de comprendre les conditions de précipitation de l'oxalate de calcium (composé le plus abondant et le plus difficile à éliminer), de comparer l'efficacité de 6 antitartres utilisés par les sucreries françaises à contrarier la formation d'oxalate de calcium et enfin de mettre en évidence leur mécanisme d'action.

2.2. Analyse de la composition anionique du JAE

De nombreuses études ont été faites sur l'entartrage des évaporateurs de l'industrie sucrière de canne et ont permis de déterminer avec précision la composition du tartre dans les différents corps d'évaporation (Doherty, 2000). Dans le cas de la sucrerie de betterave, peu d'études sont faites et la composition du tartre reste encore mal connue. Etant donné que le process sucrier de canne présente des différences avec celui de betterave et que les impuretés du jus de canne ne sont pas celles de la betterave, une étude comparative concernant la composition et le mécanisme de formation du tartre mérite d'être faite. L'objectif de cette partie du travail est d'établir un inventaire des anions présents dans le jus à l'entrée de l'évaporateur (JAE)

susceptibles de réagir avec le calcium et d'identifier ceux qui peuvent précipiter dans l'évaporateur pour former le tartre.

2.2.1. Analyse qualitative

La séparation des anions présents dans le JAE et susceptibles de réagir avec le calcium a été réalisée par HPLC en utilisant la colonne Ion Pac AS4A et un gradient isocratique de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$. Selon les recommandations de DIONEX®, il s'agit de la combinaison colonne/éluant la mieux adaptée pour séparer des anions. L'identification des pics a été faite en se basant sur le temps de rétention des anions dans la colonne. Ces derniers ont été déterminés en injectant dans le chromatographe des anions connus dans des conditions d'analyse identiques à celles des échantillons du JAE. Le chromatogramme obtenu est donné par la figure 3-11 et montre 5 pics dont 4 ont pu être identifiés avec certitude. Le premier (temps de rétention = 1,07 min) dont on n'est pas sûr de la nature correspond probablement aux acides organiques issus de métabolisme de la plante de betterave. Le deuxième (temps de rétention = 1,70 min) correspondent à l'anion chlorure (Cl^-), le troisième (temps de rétention = 3,64 min) correspondent à l'anion nitrate (NO_3^{2-}), le quatrième (temps de rétention = 8,49 min) correspondent à l'anion sulfate (SO_4^{2-}) et enfin le cinquième (temps de rétention = 11,42 min) correspond à l'anion oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

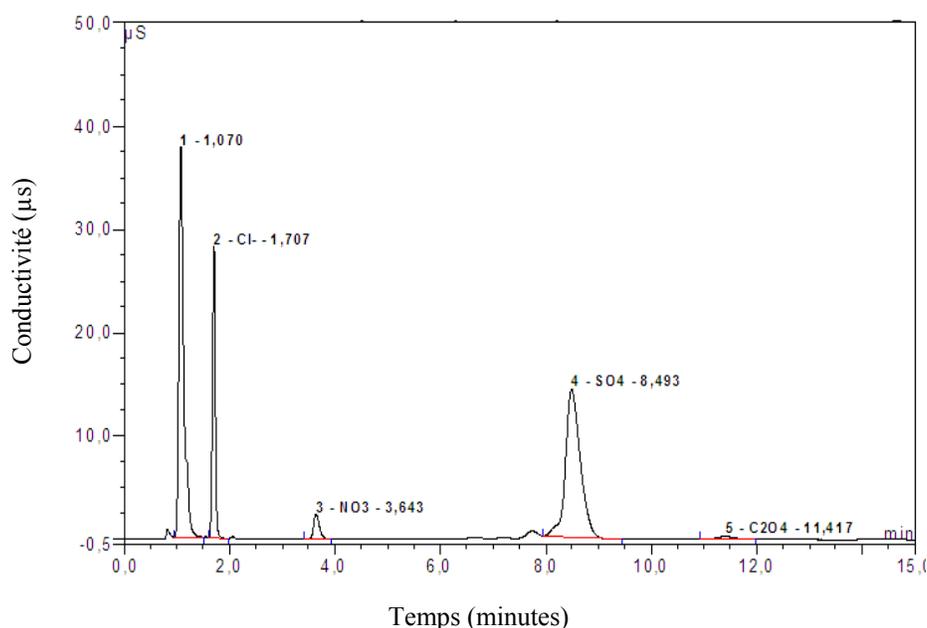


Figure 3-11: Chromatogramme montrant les anions présents dans le JAE

2.2.2. Analyse quantitative

Les anions du JAE identifiés dans le paragraphe précédent ont été quantifiés. Les résultats obtenus ne seront pas discutés dans ce paragraphe mais vont servir plus tard de support pour

expliquer pourquoi certains anions précipitent dans l'évaporateur sous forme de sels de calcium alors que d'autres ne précipitent pas. La quantification des anions a été réalisée par HPLC dans des JAE prélevés à différentes dates de la campagne. Les valeurs de concentration trouvées sont données par la figure 3-12.

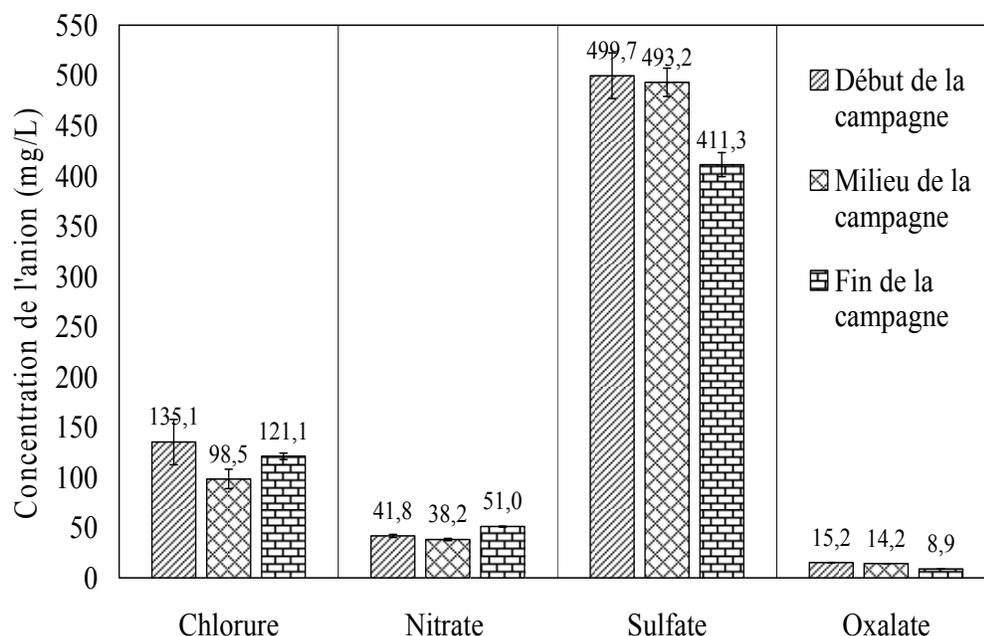


Figure 3-12 : Concentrations des anions présents dans des JAE de sucrerie de betterave prélevés au milieu, au début et à la fin de la campagne

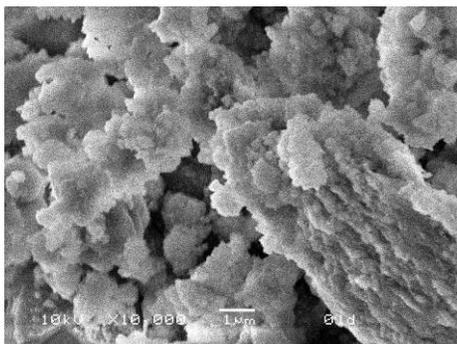
2.3. Analyse de la composition du tartre de la chaîne de l'évaporation

Le tartre trouvé dans les chaudières d'évaporation de la sucrerie où les JAE ont été prélevés, a été analysé par deux techniques différentes à savoir la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. Le tartre analysé provient de différents endroits de l'atelier d'évaporation (dernier réchauffeur avant l'évaporation, les cinq effets de l'évaporateur, le bac tampon à sirop, le pré-concentrateur et le concentrateur). La figure 3-13 montre que le tartre rencontré dans le dernier réchauffeur et dans les trois premiers effets de l'évaporateur est totalement différent de celui rencontré dans les deux derniers effets, dans le bac tampon à sirop, le pré-concentrateur et le concentrateur. En effet, le tartre des dernières étapes est constitué de cristaux dont les arrêtes et la morphologie sont nets contrairement à ce qu'on peut observer dans le cas du tartre des premières étapes. Ceci est bien mis en évidence par les résultats de diffraction des rayons X donnés par la figure 3-14. Celle-ci montre que les échantillons de tartre prélevés dans les premières étapes possèdent des diffractogrammes différents de ceux correspondant aux échantillons prélevés dans les dernières étapes. En effet, dans les premières étapes, les

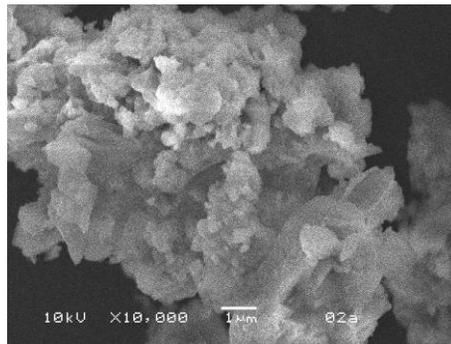
diffractogrammes présentent un pic large situé à $2\theta \approx 12^\circ$, caractéristique de la silice amorphe (Nakamura *et al.*, 1989), et 12 raies situées à $2\theta = 23 ; 29,4 ; 35,9 ; 39,4 ; 43,2 ; 47,1 ; 47,5 ; 48,5 ; 57,4 ; 60,7 ; 64,7$ et $83,8^\circ$ caractéristiques du carbonate du calcium sous la forme calcite (Powder Diffraction File N° 01-083-0578). Contrairement aux diffractogrammes des échantillons de tartre des premières étapes de l'atelier d'évaporation, les diffractogrammes des dernières étapes ne présentent pas de pic large à $2\theta \approx 12^\circ$ et présentent 14 raies majoritaires situées à $2\theta = 10 ; 14 ; 20 ; 22 ; 24 ; 28 ; 31 ; 32 ; 37 ; 37,3 ; 40 ; 42 ; 46 ; 47$ et 49° et spécifiques de l'oxalate de calcium dihydrate (Powder Diffraction File N° 01-075-1314).

La composition du tartre trouvé dans les différents effets de l'évaporateur est surprenante dans le sens où on s'attendait à ce qu'il y ait du sulfate de calcium à la place du carbonate du calcium. En effet, la composition anionique du JAE (figure 3-12) montre d'une part l'absence de l'anion carbonate et d'autre part la présence de l'anion sulfate à des concentrations ($4,28 < [\text{SO}_4^{2-}] < 5,20$ mM) largement en excès par rapport à la limite de solubilité du sulfate de calcium (11,75 mM à 100°C). La présence de carbonate de calcium dans les premiers effets de l'évaporateur peut être expliquée par le fait que celui-ci a été entraîné sous forme de particules fines dans le JAE depuis l'épuration et c'est la raison pour laquelle l'anion carbonate n'est pas détecté lors de l'analyse des anions du JAE. L'absence du sulfate de calcium dans la composition du tartre de l'évaporateur peut être expliquée par le fait que la quantité de calcium dans le JAE est insuffisante pour obtenir une cristallisation du sulfate de calcium. En effet, la concentration molaire de calcium dans le JAE varie entre 0,49 et 1,98 mM. Cette concentration reste très faible par rapport à la limite de solubilité de sulfate de calcium ($1,6 \text{ g.L}^{-1}$ soit 11,75 mM à 100°C d'après Dutrizac (2002)). Ceci est vrai non seulement dans les premiers effets de l'évaporation mais aussi dans les derniers effets où la concentration de calcium est multipliée par le même facteur de concentration que la matière sèche (environ 4).

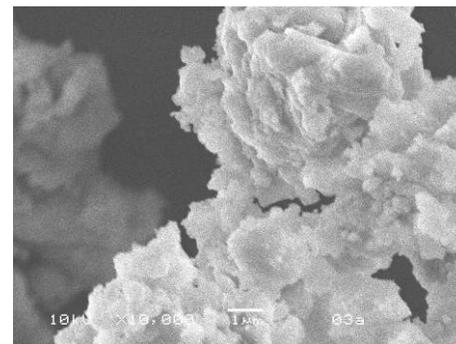
La présence d'oxalate de calcium uniquement à partir du quatrième effet de l'évaporateur est également surprenante puisqu'il devrait apparaître depuis le premier effet. En effet, les concentrations molaires de l'oxalate (0,10-0,17 mM) et de calcium (0,496 -1,98 mM) dans le JAE (figure 3-12) sont suffisantes pour déclencher la cristallisation de l'oxalate de calcium. La limite de solubilité de ce dernier en milieu aqueux à 100°C étant de l'ordre de 14 mg.L^{-1} (soit 0,10 mM), il aurait dû cristalliser (Handbook of Chemistry and Physics, 1998).



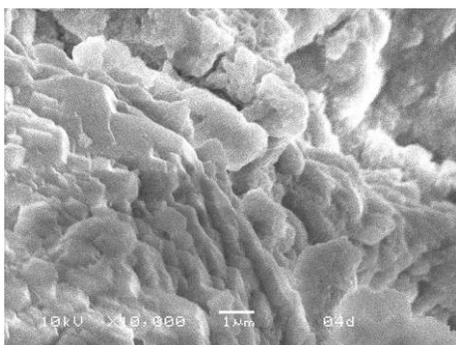
Dernier réchauffeur avant l'évaporation



1^{er} effet de l'évaporateur



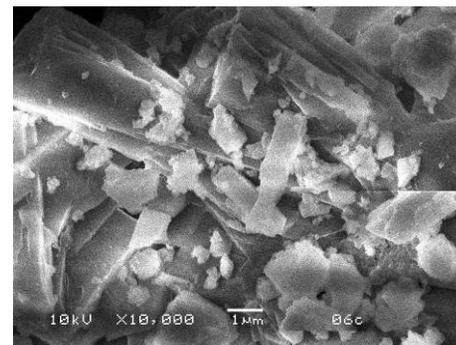
2^{ème} effet de l'évaporateur



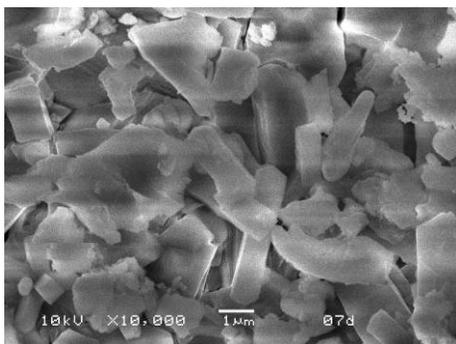
3^{ème} effet de l'évaporateur



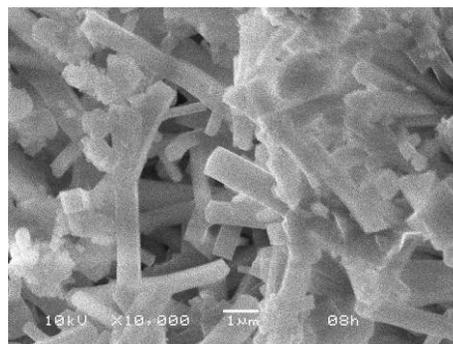
4^{ème} effet de l'évaporateur



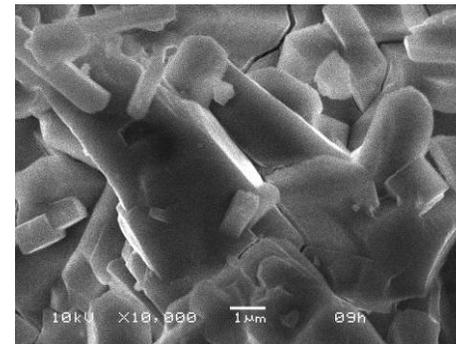
5^{ème} effet de l'évaporateur



Bac tampon de sirop



Pré-concentrateur



Concentrateur

Figure 3-13: Photos correspondantes aux échantillons de tartre prélevés à différents endroits de l'atelier d'évaporation d'une sucrerie française qui ne pratique pas la décalcification mais utilise des antitartres.

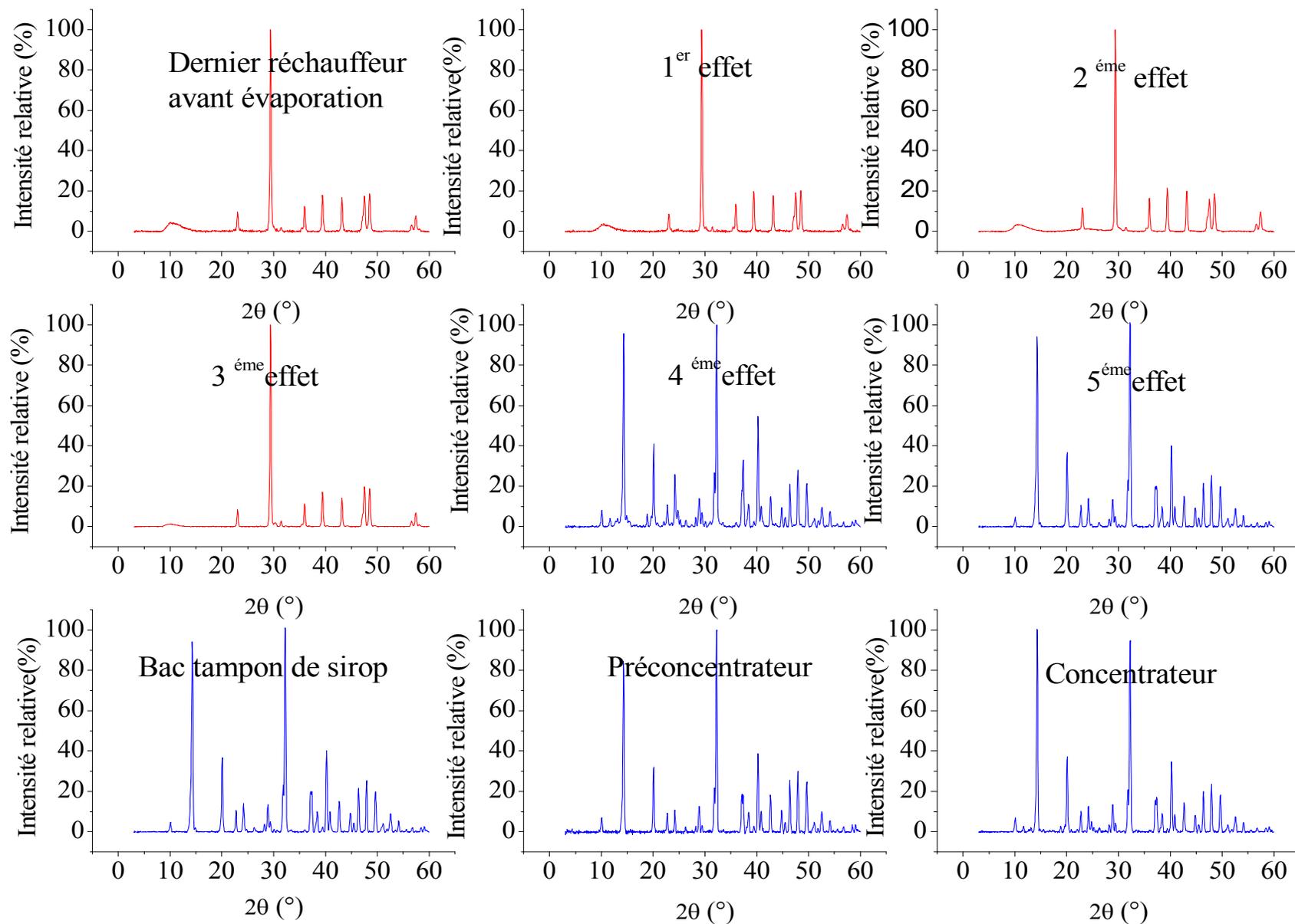


Figure 3-14 : Diffractogrammes correspondants aux échantillons de tartre prélevés à différents endroits de l'atelier d'évaporation d'une sucrerie qui ne pratique pas la décalcification mais utilise des antitartres.

2.4. Etude de la solubilité de CaC_2O_4 dans l'eau et en solution sucrée

Pour pouvoir expliquer la précipitation de l'oxalate de calcium seulement à partir du 4^{ème} effet de l'évaporateur, il faut d'abord étudier sa solubilité. Celle-ci a été déterminée dans l'eau et en solution sucrée (45°Brix) à différentes températures figure 3-15. Dans l'eau, l'oxalate de calcium possède une faible solubilité qui diminue lorsque la température diminue (6,70 mg.L⁻¹ à 25°C et 13 mg.L⁻¹ à 85°C). En solution sucrée, la solubilité de l'oxalate de calcium est inférieure à celle obtenue dans l'eau (5,30 mg.L⁻¹ à 25 et 8,30 mg.L⁻¹ à 85°C). Ces résultats permettent de justifier l'abondance d'oxalate de calcium dans les derniers effets de l'évaporateur. En effet, les valeurs de température et de concentration de sucre dans les derniers effets sont différents de celles dans les premiers effets (15°Brix/145°C à l'entrée de l'évaporateur et 65°Brix/85°C à la sortie). Toutefois, ces résultats ne justifient en aucun cas l'absence de l'oxalate de calcium dans les premiers corps de l'évaporateur et laisse supposer l'existence d'un autre mécanisme qui décale la cristallisation de l'oxalate de calcium jusqu'aux derniers effets.

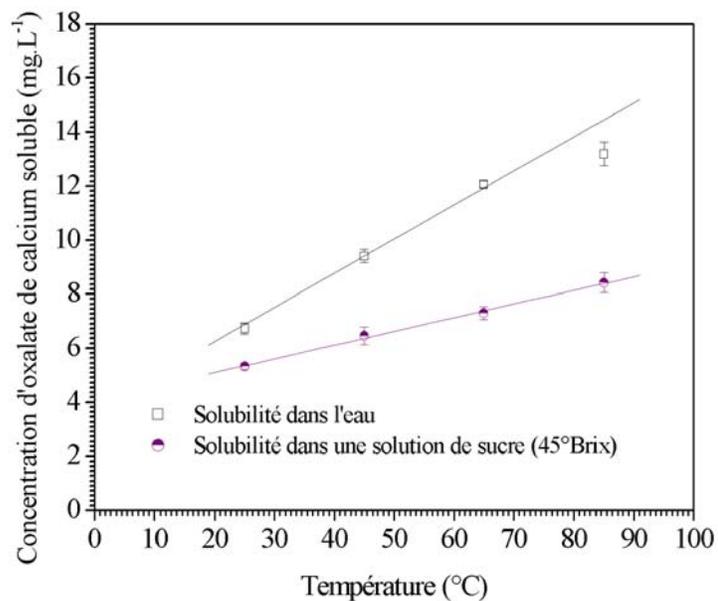


Figure 3-15: Solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau et dans une solution sucrée (45°Brix) en fonction de la température.

2.5. Efficacité des antitartres vis-à-vis de l'oxalate de calcium

Le mécanisme connu d'action des antitartres suppose la formation de complexes avec l'ion Calcium. C'est pourquoi nous supposons que le décalage de précipitation de l'oxalate de calcium jusqu'aux derniers effets de l'évaporateur est lié à l'emploi des antitartres. Pour illustrer ce rôle et optimiser l'emploi de ces substances, l'efficacité des antitartres vis-à-vis de la

formation d'oxalate de calcium a été étudiée. L'étude a été faite dans l'eau et dans des jus industriels et par efficacité il faut entendre la capacité des antitartres à maintenir l'oxalate soluble.

2.5.1. Efficacité des antitartres en milieu aqueux

Cette étude a été menée dans des conditions qui favorisent la formation d'oxalate de calcium monohydrate. Il s'agit de la forme la moins soluble des oxalates de calcium d'après Streit et *al.*, (1998). Dans un premier temps, l'efficacité a été déterminée à température constante (85°C) pour différentes concentrations d'antitartres et dans un deuxième temps à concentration d'antitartre constante (10 $\mu\text{L.L}^{-1}$) à différentes températures.

2.5.1.1. Efficacité en fonction de la concentration d'antitartre

L'effet de la concentration d'antitartre sur la solubilité de l'oxalate de calcium a été étudié à 85° C et les résultats sont donnés sur la figure 3-16. L'objectif est de déterminer la concentration d'antitartre qui permet d'obtenir la solubilité d'oxalate de calcium la plus élevée. Une solubilité élevée signifie une meilleure efficacité de l'antitartre.

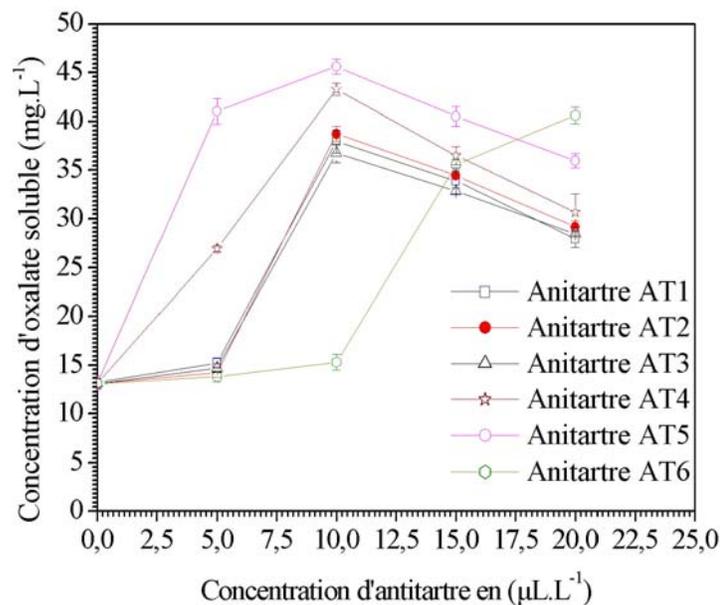


Figure 3-16 : Efficacité des antitartres en fonction de leurs concentrations ajoutées à 85°C.

La figure 3-16 montre que les antitartres étudiés possèdent un maximum d'efficacité à la concentration de 10 $\mu\text{L.L}^{-1}$. Au-delà de cette concentration, une diminution de l'efficacité est observée. Ce comportement est connu sous l'appellation « Effet seuil ». Autrement dit, les antitartres agissent mieux lorsque leurs concentrations sont inférieures ou égales à un seuil bien déterminé. Dans le cas de l'antitartre AT6, le maximum d'efficacité est bien supérieur à 20 $\mu\text{L.L}^{-1}$ probablement parce qu'il est dilué. A la concentration de 5 $\mu\text{L.L}^{-1}$, les efficacités des antitartres

sont plus variables qu'à $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ et ceci peut être expliqué par la difficulté de disperser de façon homogène $5 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre.

2.5.1.2. Efficacité en fonction de la température

L'effet de la température sur les efficacités de $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartres a été étudié entre 25 et 85°C . La concentration de $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ a été choisie parce qu'elle permet de visualiser le maximum d'efficacité pour la majorité des antitartres. Les résultats obtenus sont donnés par la figure 3-17.

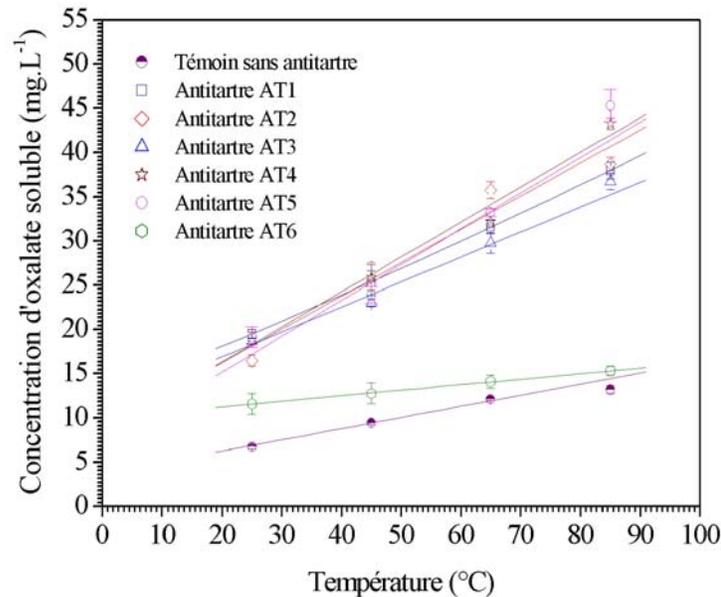


Figure 3-17 : Efficacité des antitartres en fonction de la température pour une dose de $10 \mu\text{L.L}^{-1}$.

Celle-ci montre que la présence d'antitartre dans le milieu multiplie la solubilité d'oxalate par un facteur compris entre 2 et 3. Ce phénomène peut être expliqué par l'application de principe de Chatelier : « Une modification de l'une des variables intensives définissant l'état d'un système, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification » (1888). Ainsi l'addition d'un antitartre à la solution n'exerce pas un effet direct sur la dissolution de l'oxalate de calcium insoluble. Cela va plutôt entraîner la diminution de « Ca^{2+} » libre en équilibre avec l'anion oxalate « $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ » en raison de sa complexation par l'antitartre. Pour s'opposer à cette diminution, le système donné par l'équilibre 3-1 réagit en favorisant la dissolution de l'oxalate de calcium et par conséquent cela augmente la concentration d'oxalate soluble.



La figure 3-17 montre d'une part qu'en présence d'antitartre la solubilité de l'oxalate augmente lorsque la température augmente et d'autre part que le rapport (solubilité d'oxalate en présence

d'antitartre/solubilité en absence d'antitartre) pour une température donnée augmente lorsque la température augmente. Ceci montre bien l'effet double de l'augmentation de température sur l'efficacité des antitartres et sur la solubilité de l'oxalate de calcium. Dans le cas de l'antitartre AT6 l'augmentation de température n'apporte pas une amélioration importante d'efficacité et ceci peut être expliqué par l'instabilité de cet antitartre à haute température.

2.5.2. Efficacité des antitartres dans des jus et sirops industriels

La capacité d'une concentration de $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre à solubiliser l'oxalate a été examinée dans des JAE et sirops industriels. L'étude a été faite dans un premier temps dans un JAE avec des conditions comparables à celles de l'évaporation industrielle et dans un second temps dans un sirop industriel avec des conditions comparables à celles du stockage des sirops durant l'inter-campagne.

2.5.2.1. Efficacité des antitartres au cours de l'évaporation

Afin de simuler les conditions d'évaporation en sucrerie, des échantillons de JAE ont été concentrés sous vide à la température de 85°C en présence et en absence de $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre. Au cours de l'évaporation, la concentration d'oxalate soluble a été déterminée et comparée à la concentration théorique qui devrait être obtenue. La concentration expérimentale d'oxalate soluble a été déterminée par HPLC alors que la concentration théorique a été calculée en multipliant la concentration initiale d'oxalate dans le JAE par le facteur de concentration de la matière sèche. Les résultats obtenus sont donnés par la figure 3-18 qui montre qu'en absence d'antitartre, la concentration expérimentale d'oxalate soluble est inférieure à la concentration théorique qu'on devrait obtenir. Par exemple à 45% de matière sèche, la concentration expérimentale d'oxalate soluble est de l'ordre de $12,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (soit $0,14 \text{ mM}$) alors qu'elle devrait être de l'ordre de 18 mg.L^{-1} (soit $0,20 \text{ mM}$). Étant donné que les concentrations théorique et expérimentale trouvées sont supérieures à la limite de solubilité de l'oxalate de calcium ($5,50 \text{ mg.L}^{-1}$ soit $0,04 \text{ mM}$) nous pouvons suggérer qu'une partie de l'oxalate soluble a été associée au calcium pour former l'oxalate de calcium insoluble.

Contrairement à ce que l'on peut observer en absence d'antitartre, la présence de $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartres permet de concentrer l'oxalate soluble par le même facteur que celui de la matière sèche sans aucune éventuelle précipitation sous forme d'oxalate de calcium insoluble. Ceci est probablement dû à la complexation du calcium par les antitartres. En effet, il est bien connu que les polymères polycarboxyliques complexent le calcium grâce aux groupements COO^- présents dans leurs structures moléculaires (Manning, 1981; Kuila *et al.*, 1998). Cette complexation peut être obtenue selon trois schémas différents : dans le premier, le calcium se lie à un seul atome

d'oxygène du groupement carboxylique, dans le deuxième le calcium se lie simultanément à deux atomes d'oxygène d'un même groupement carboxylique, enfin dans le troisième schéma le calcium se lie à deux atomes d'oxygène appartenant à deux groupements carboxyliques différents (Fantinel *et al.*, 2004). Par ailleurs, la complexation du calcium ne représente pas la seule voie de solubilisation de l'oxalate. En effet, cette dernière résulte d'autres voies tels que la dispersion des amas nécessaires pour la croissance cristalline de l'oxalate de calcium (Kuila *et al.*, 1998), l'adsorption des antitartres sur les germes de cristaux et par conséquent l'inhibition de leur croissance (Jung *et al.*, 2005).

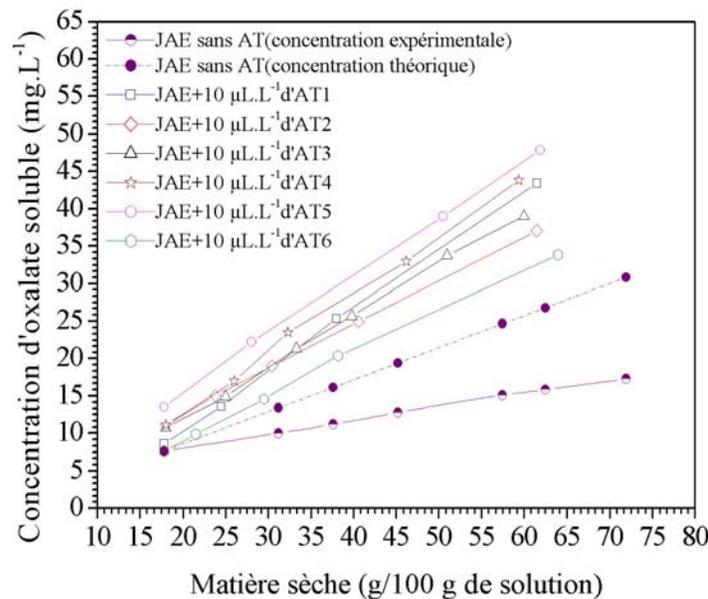


Figure 3-18 : Concentration d'oxalate soluble en fonction de la matière sèche déterminée au cours de la concentration de jus mélangés ou non avec 10 µL.L⁻¹ d'antitartre à la température de 85°C

La figure 3-18 montre également que pour une concentration de matière sèche donnée, la concentration expérimentale d'oxalate soluble dans les échantillons de jus mélangés avec des antitartres est supérieure à la concentration théorique d'oxalate obtenue dans le jus exempt d'antitartre. Ceci signifie que les concentrations d'oxalate trouvées dans les échantillons mélangés avec des antitartres ne résultent pas seulement de la concentration mais laisse suggérer la production d'oxalate au cours de l'évaporation. Cette hypothèse semble convaincante étant donné que l'acide oxalique a été décrit comme étant le produit de transformation de l'acide oxamique (Buchholz, 1998) et de l'acide glyoxilique (Bohn, 1998) sous l'effet des hautes températures. Par ailleurs, la figure 3-18 montre que plus la matière sèche augmente plus l'écart entre les courbes obtenues en présence d'antitartre et la courbe théorique correspondante au JAE sans antitartre s'élargit. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration du jus nécessite

plus d'énergie à la fin de l'évaporation qu'au début et par conséquent produit plus d'acide oxalique à la fin qu'au début.

2.5.2.2. Efficacité des antitartres au cours du stockage des sirops

En sucrerie, le poste de cristallisation est souvent incapable de traiter la totalité du sirop produit durant la campagne betteravière. Pour pallier ce problème, le sirop excédentaire est stocké pendant quelques mois avant d'être traité. Cette pratique est certes économique pour l'usine dans le sens où elle permet d'augmenter sa productivité annuelle mais elle ne manque pas d'inconvénients. En effet, des études ont montré que des dégradations plus au moins importantes comme l'augmentation du trouble des sirops pouvaient se produire. L'augmentation de ce trouble a été corrélée à la baisse de température des sirops durant le stockage et à la présence des macromolécules (Cosmeur, 1999). Toutefois, il semble que ces deux facteurs ne sont pas les seuls à augmenter le trouble des sirops stockés et que l'emploi des antitartres contribue à ce phénomène. En effet, les résultats que nous avons présentés jusqu'à présent montrent clairement que l'addition des antitartres durant l'étape de l'évaporation protège l'évaporateur de la formation abondante d'oxalate de calcium mais retarde le problème aux étapes suivantes à savoir le bac tampon à sirop, le préconcentrateur et le concentrateur (figures 3-13 et 3-14). Dans le présent travail nous n'avons pas eu l'occasion de prélever un échantillon au fond des cuves de stockage de sirop pour mettre en évidence la présence d'oxalate de calcium mais nous ne voyons pas de raison pour qu'il ne soit pas formé. Afin d'illustrer cette formation, des échantillons de JAE ont été mélangés avec $10 \mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre, concentrés à la température de 85°C sous vide jusqu'à 65°Brix ensuite stockés à la température ambiante du laboratoire ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) pendant 70 jours. Durant cette période des aliquotes de 3 mL sont prélevés, filtrés sur une membrane $0,22 \mu\text{m}$, dilués et analysés par HPLC pour déterminer la concentration d'oxalate soluble. Les résultats obtenus sont donnés par la figure 3-19 qui montre une diminution rapide de la concentration d'oxalate soluble durant les premiers jours de stockage suivie par une stabilisation. Cette diminution peut être expliquée par un largage du calcium par les antitartres et une association à l'oxalate pour former l'oxalate de calcium insoluble. La diminution de l'efficacité des antitartres vis à vis de l'oxalate de calcium est probablement due à la diminution de la température des sirops au cours du stockage (de 85 à $25 \pm 2^\circ\text{C}$). En effet, la diminution de la température entraîne aussi bien la réduction de la capacité de séquestration des antitartres que la diminution de la solubilité de l'oxalate de calcium (figures 3-15 et 3-17). Il en découle que le trouble des sirops observé par Cosmeur (1999) ne résulte pas uniquement de la présence de macromolécules mais également de la présence d'oxalate de calcium. Ceci laisse imaginer que les cristaux d'oxalate de

calcium se combinent aux macromolécules du sirop pour pouvoir rester en suspension et augmenter le trouble.

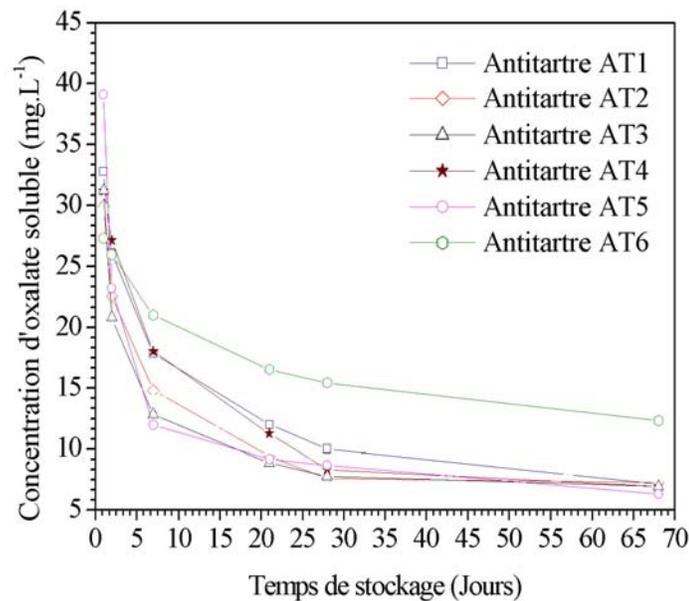


Figure 3-19: Evolution de la concentration d'oxalate soluble en fonction du temps de stockage du sirop

3. LA QUALITE DU SUCRE

3.1. Introduction

Pendant de nombreuses années le sucre a été considéré par les acheteurs industriels comme étant une matière première sans défauts. Sa qualité était jugée par une simple comparaison visuelle avec une gamme numérotée de sucre fournie par l'Institut Allemand de Brünswick et deux autres mesures concernant la coloration du sucre en solution et la teneur en cendres conductimétriques.

Il y a quelques années, la situation a changé et des critères de plus en plus stricts sont venus s'ajouter parmi les exigences des acheteurs de sucre. Pour faire face à une concurrence de plus en plus féroce, les fabricants de sucre ne peuvent que répondre à ces critères sans oublier qu'à prix égal, le sucre de meilleure qualité reste la préférence des acheteurs. Pour parvenir à cet objectif « qualité », les industriels sucriers doivent considérer tout ce qui peut affecter la qualité du sucre. Cette dernière dépend de nombreux facteurs dont les plus importants sont la conduite de la cristallisation et la présence d'impuretés. Celles-ci peuvent être naturellement présentes dans le jus ou provenir des auxiliaires ajoutés en fabrication.

Contrairement aux impuretés naturelles du jus qui ont été largement étudiées, celles ajoutées sont très peu étudiées. Par ailleurs, il semble que l'ajout de ces additifs ne manque pas d'inconvénients pour la qualité du sucre. C'est le cas par exemple des antitartres qui seront étudiés dans cette partie de la thèse. Plus précisément les effets sur le trouble du sucre et sur la croissance et la morphologie des cristaux seront abordés.

3.2. Effet des antitartres sur le trouble du sucre

3.2.1. Origine et nature des particules responsables du trouble

Le trouble du sucre est une analyse de routine dans les sucreries françaises et la méthode utilisée pour sa détermination est celle établie par la Commission Internationale de l'Unification des Méthodes d'Analyse du Sucre (Méthode GS2/3-9, 1994). Malgré son adoption depuis de nombreuses années, la méthode ICUMSA est sujette de nombreuses critiques à cause de sa haute sensibilité et la variabilité de la quantité mesurée. L'objectif de cette partie du travail est de répondre à la question suivante : Qu'est ce qu'on quantifie par la méthode ICUMSA lorsqu'on mesure le trouble d'un sucre? Pour répondre à cette question, les particules responsables du trouble ont été récoltées par filtration sur une membrane de porosité égale à 0,45 μm et caractérisées par différentes techniques analytiques telles que la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la calorimétrie différentielle à balayage et la diffraction des rayons X.

La figure 3-20 montre les images obtenues par MEB des particules à l'origine du trouble. L'image (3-20A) montre que ces particules possèdent de tailles allant de 0,1 à quelques micromètres. Avec de telles tailles, les particules peuvent s'infiltrer à travers les pores de la membrane (Image 3-20B) et éventuellement les colmater (Images 3-20C et 3-20D). Ceci permet d'expliquer la corrélation entre trouble du sucre et indice de colmatage du filtre utilisé pour sa détermination décrite par Rogé et *al.*, (2007). L'image 3-20A montre également que les particules à l'origine du trouble présentent deux morphologies différentes : la première est la forme aiguille (Image 3-20E) et la deuxième est la forme tétraogonale bipyramidale (Image 3-20F).

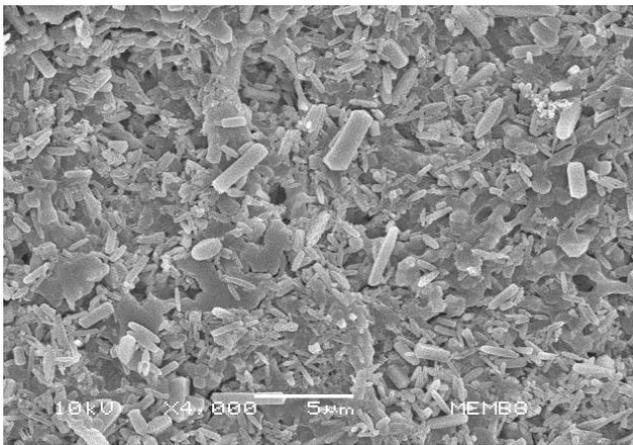


Image 3-20A

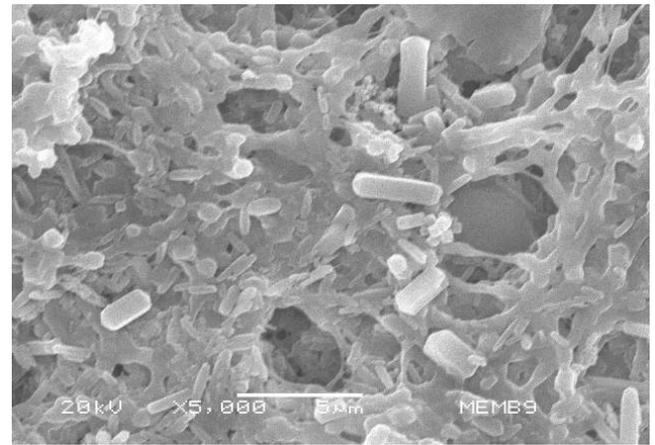


Image 3-20B

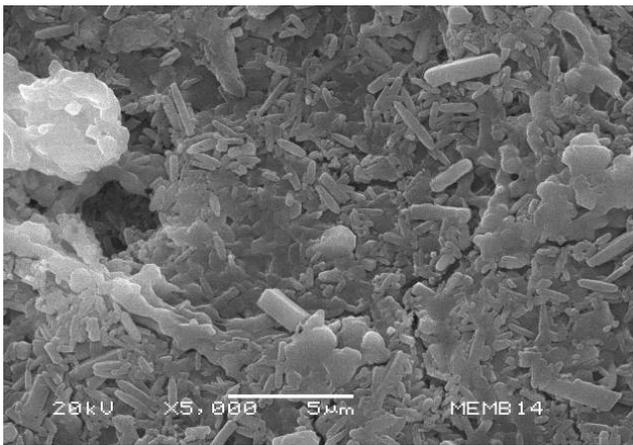


Image 3-20C

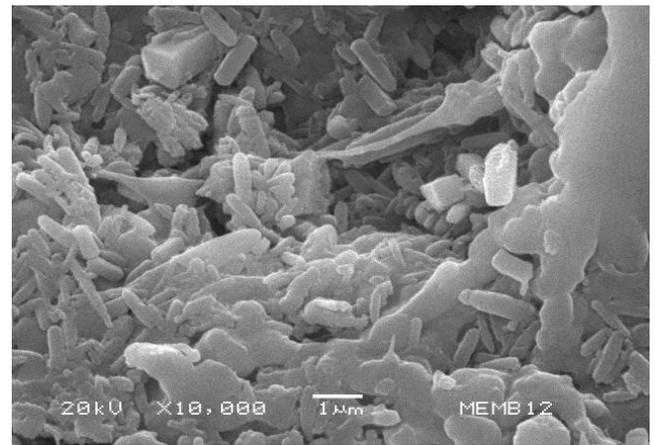


Image 3-20D

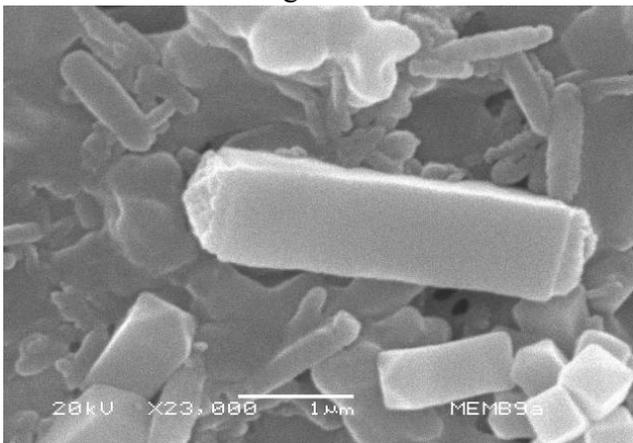


Image 3-20E

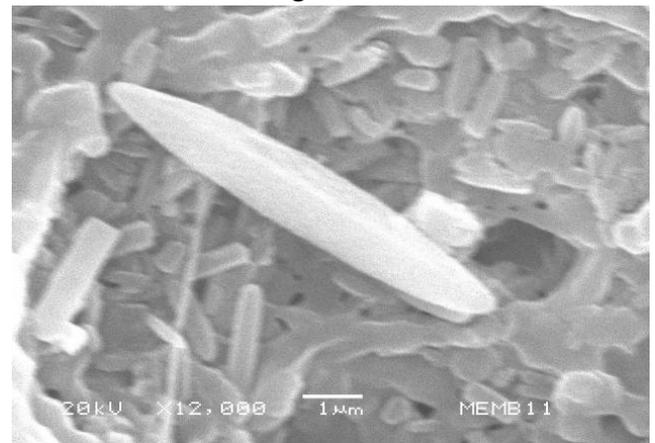


Image 3-20F

Figure 3-20 : Images MEB des particules retenues sur une membrane de porosité égale à $0,45\mu\text{m}$ à partir d'une solution de sucre trouble (Turbidité = 100 ICUMSA).

Ces formes nous rappellent celles de l'oxalate de calcium non seulement par ce que la forme tétragonale bipyramidale a été observée dans le tartre des dernières étapes de l'évaporation (figure 3-13) mais également par ce que l'oxalate de calcium est connu pour cristalliser dans

différents systèmes cristallins et sous différentes formes selon le degré d'hydratation qu'il possède (figure 3-21): hexagonale monohydrate (COM), tétragonale bipyramidale dihydrate (COD) et triclinique en aiguille trihydrate (COT).

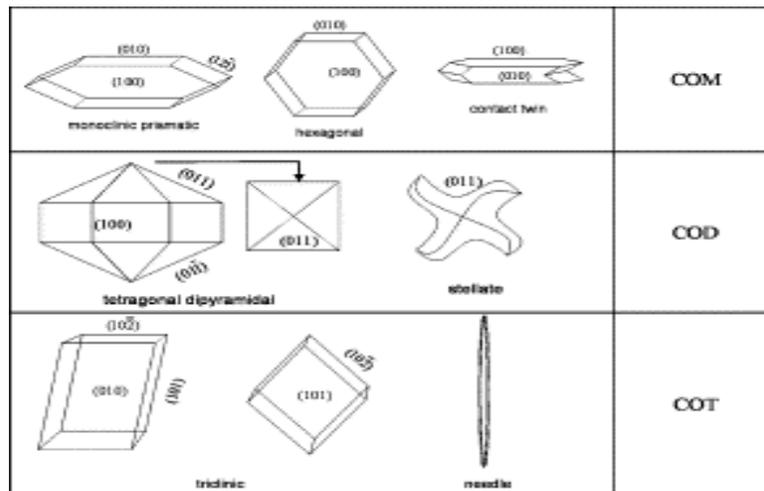


Figure 3-21 : Morphologies des cristaux d'oxalate de calcium monohydrate (COM), dihydrate (COD) et trihydrate (COT) (Yu *et al.*, 2004).

En réalité, l'oxalate de calcium dans le trouble du sucre n'est pas suspecté uniquement pour la forme de ses cristaux mais surtout par ce que le trouble a été récemment corrélé à la présence de calcium dans le sucre (Rogé *et al.*, 2007). Afin de s'assurer que l'anion conjugué au calcium est bien l'oxalate, le spectre FTIR des particules responsables du trouble a été comparé à celui de l'oxalate de calcium monohydrate. La figure 3-22 montre que les deux spectres présentent la même allure avec des différences.

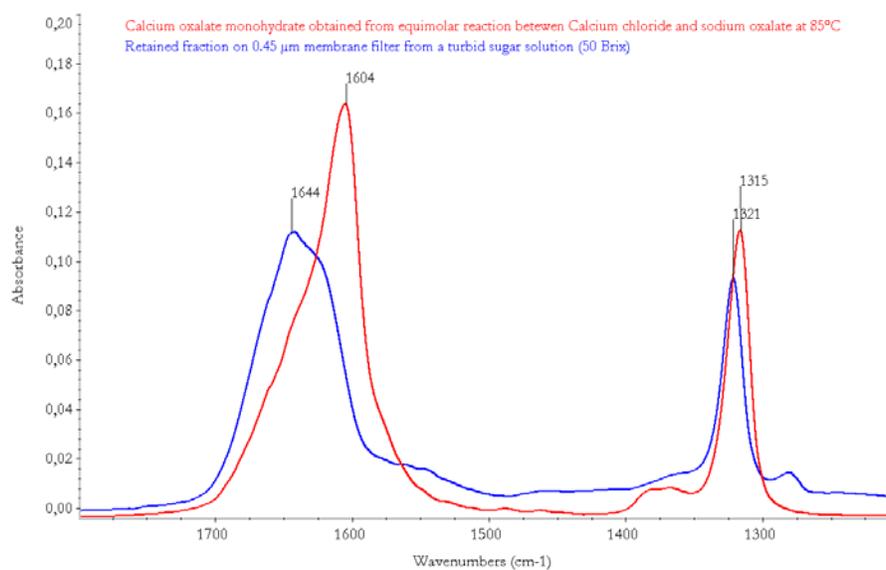


Figure 3-22 : Spectres superposés de l'oxalate de calcium monohydrate et des particules responsables du trouble du sucre dans la zone spectrale comprise entre 1200-1800 cm^{-1} .

Afin de confirmer l'hypothèse relative à l'hydratation de l'oxalate, les particules responsables du trouble ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage. La figure

3-23 montre deux thermogrammes superposés : le premier correspond aux particules responsables du trouble et le deuxième à un sucre pur commercialisé par Merck®.

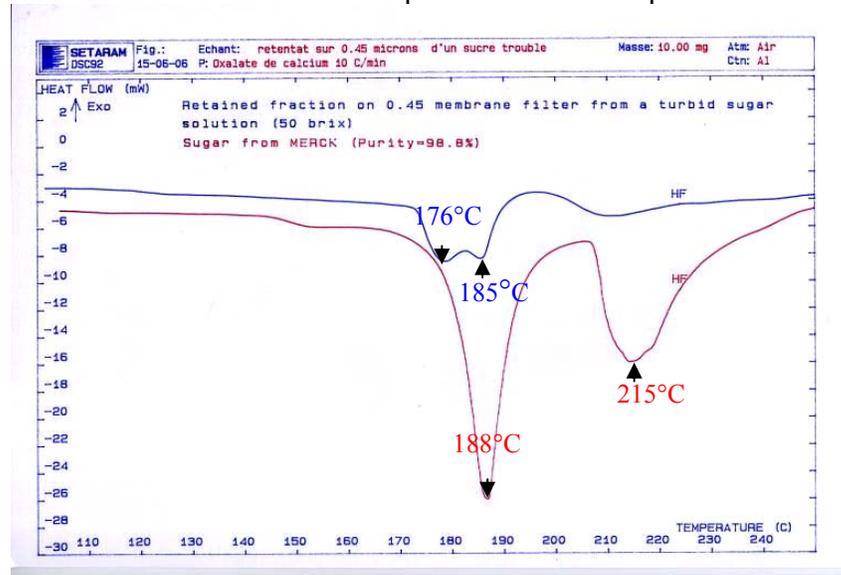


Figure 3-23 : Thermogrammes correspondants au particules responsables du trouble et à un sucre pur de chez Merck®

Les deux thermogrammes présentent chacun 2 pics endothermiques situés à 176 et 185°C dans le cas des particules responsables du trouble et à 188 et 215°C dans le cas du sucre pur. Par ailleurs, les pics des particules responsables du trouble possèdent la forme des accidents thermiques spécifiques de polymorphes alors que ceux du sucre pur montrent une fusion nette suivie d'une dégradation de l'échantillon. Ceci montre bien que les pics endothermiques des particules responsables du trouble ne correspondent en aucun cas à une fusion suivie d'une dégradation du sucre, susceptible de contaminer les particules, mais plutôt à l'évaporation de la première et de la deuxième molécule d'eau d'hydratation de l'oxalate de calcium dihydrate (COD). Cette évaporation, si elle a lieu, donne dans un premier temps l'oxalate de calcium monohydrate et dans un deuxième temps l'oxalate de calcium anhydre (Equations 3-2 et 3-3)



Cette hypothèse semble cohérente avec la littérature puisque l'évaporation de la première molécule d'eau de l'oxalate de calcium dihydrate est obtenue à 164°C et celle de la deuxième molécule à 187°C (Kaloustian et al., 2003). Enfin la certitude sur la nature des particules responsables du trouble a été apportée en utilisant la diffraction des rayons X. En effet, le diffractogramme correspondant aux particules (figure 3-24) montre des raies de diffraction situées aux mêmes positions que celles des diffractogrammes du tartre rencontré au niveau des derniers effets de l'évaporateur (4^{ème} et 5^{ème} effets), dans le préconcentrateur et dans le concentrateur ($2\theta = 10, 14, 20, 22, 24, 28, 31, 32, 37, 37,3, 40, 42, 46, 47,49^\circ$). Il s'agit donc bien

de l'oxalate de calcium dihydrate (COD).

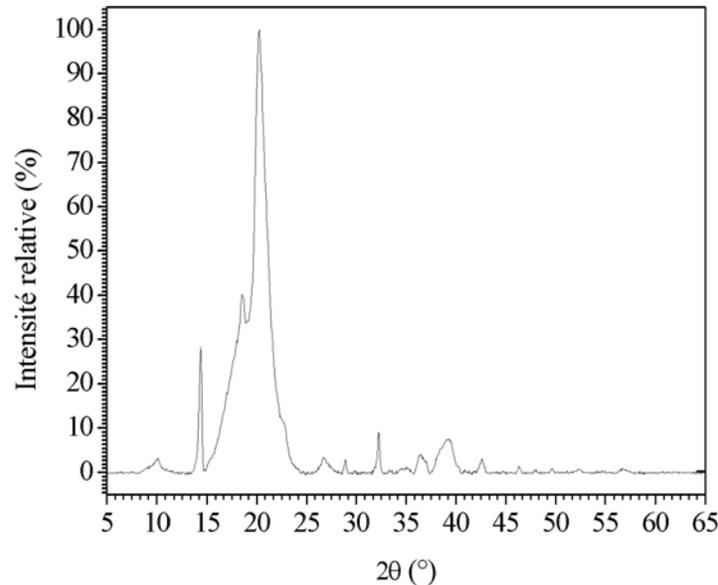


Figure 3-24 : Diffractogramme correspondant aux particules responsables du trouble.

3.2.2. Localisation des particules responsables du trouble dans le sucre

La présence d'oxalate de calcium dihydrate (COD) dans le sucre ne semble pas étonnante dans la mesure où les antitartres décalent sa formation de l'évaporateur jusqu'à l'étape de stockage des sirops. Arrivés à ce stade, si les cristaux de COD se maintiennent en suspension le long de la période de stockage, la cristallisation est incapable de les éliminer surtout que leur taille est très faible (quelques micromètres). Les questions qui se posent maintenant sont les suivantes : Est-ce que les cristaux de COD sont à la surface ou à l'intérieur du cristal du sucre ? S'ils sont à la surface, est-ce qu'un simple lavage permet de les éliminer et par conséquent de résoudre le problème du trouble ?

Pour localiser le trouble au niveau des cristaux de sucre et répondre à ces deux questions, trois méthodes distinctes et complémentaires ont été employées: la méthode du tamisage, la méthode des lavages successifs et la méthode de l'observation par microscopie électronique à balayage. La méthode du tamisage, comme son nom l'indique, consiste à tamiser un sucre présentant une forte turbidité (100 unités ICUMSA) sur des tamis de diamètres de mailles compris entre 0,1 et 1 mm et de mesurer ensuite le trouble correspondant aux fractions retenues sur chaque tamis. La figure 3-25 montre que pour des granulométries comprises entre 100 et 500 μm , le trouble augmente lorsque la taille des cristaux diminue. Ceci veut dire que les cristaux d'oxalate de calcium sont surtout localisés à la surface du sucre et le tamisage ne fait que les concentrer dans les fines.

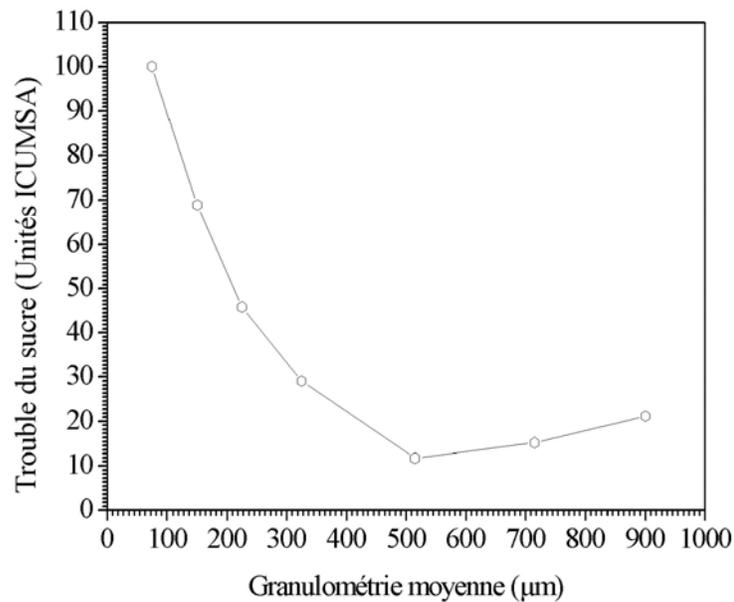


Figure 3-25 : Evolution de la turbidité en fonction de la granulométrie moyenne pour différentes fractions d'un sucre trouble

Contrairement aux fractions de sucre de tailles inférieures à 500 µm, celles de tailles supérieures présentent un trouble qui augmente légèrement lorsque la taille moyenne des cristaux augmente. Ce comportement semble incohérent avec une adsorption des cristaux d'oxalate de calcium à la surface mais plutôt laisse supposer qu'ils sont inclus à l'intérieur du sucre. Pour confirmer cette dernière hypothèse la fraction de sucre ayant la granulométrie moyenne de 800 µm a été lavée plusieurs fois avec un sirop légèrement sous-saturé ($\sigma = 0,95$) et son trouble a été déterminé après chaque lavage (figure 3-26).

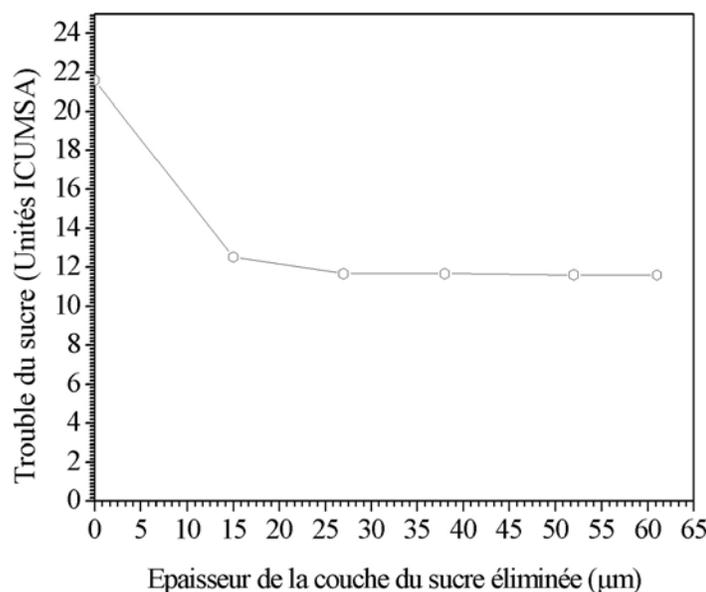


Figure 3-26 : Evolution de la turbidité du sucre en fonction de l'épaisseur de couche de sucre enlevée à la surface des cristaux.

Les résultats obtenus montrent que l'enlèvement d'une couche de sucre de 10 μm au niveau de la surface des cristaux (un seul lavage) réduit le trouble d'à peu près la moitié (de 22 à 12 unités ICUMSA). Toutefois après l'enlèvement de 62 μm du sucre (5 lavages successifs) le trouble demeure constant (12 unités ICUMSA). Ceci veut dire que les cristaux d'oxalate de calcium sont localisés aussi bien à la surface qu'à l'intérieur des cristaux de sucre.

La localisation des cristaux d'oxalate de calcium à la surface du sucre a été clairement mise en évidence par microscopie électronique à balayage. En effet, la figure 3-27 montre qu'avant lavage la surface d'un cristal du sucre est couverte par des particules de petites tailles. Nous ne pouvons pas conclure quant à la nature de ces particules par ce que nous n'arrivons pas à voir des formes caractéristiques et des arêtes nettes. Toutefois, nous pouvons dire que si ces particules correspondaient à des particules de sucre, en principe un simple lavage par une solution légèrement sous-saturé ($\sigma = 0,95$) de sucre pur pendant un temps court (10 minutes) doit les dissoudre. Un tel lavage permet en principe de dissoudre 10 μm de sucre à la surface des cristaux.

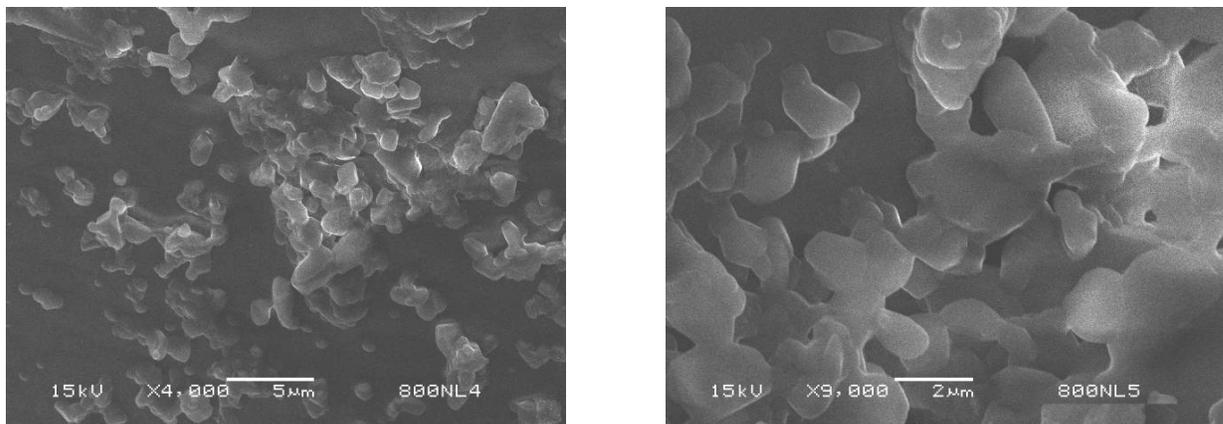


Figure 3-27 : Images correspondantes à la surface d'un cristal de sucre isolé à partir d'un sucre trouble non lavé

Ce lavage a été réalisé dans les conditions préconisées et les photos obtenues sont données par la figure 3-28. Celle-ci montre que les particules observées avant lavage ne se dissolvent pas malgré le lavage. Par ailleurs, les arrêtes de ces particules deviennent nettes et on peut facilement remarquer qu'il ne s'agit pas de cristaux de sucre.

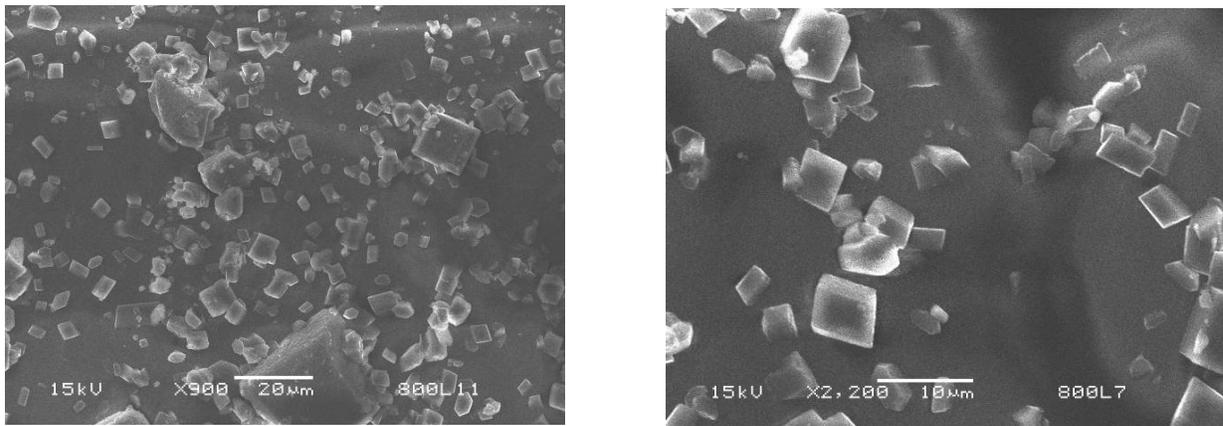


Figure 3-28 : Images correspondantes à la surface d'un cristal de sucre isolé à partir d'un sucre trouble lavé

La localisation des cristaux d'oxalate de calcium à l'intérieur des cristaux a été également mise en évidence par microscopie électronique à balayage. En effet, la figure 3-29 montre quelques cristaux situés en profondeur d'un cristal de sucre lavé dans les mêmes conditions décrites précédemment.

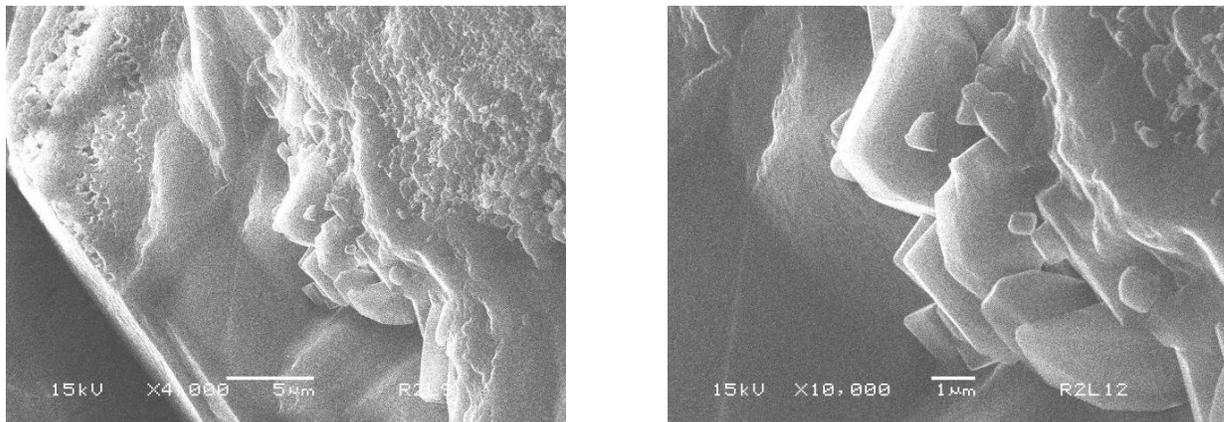


Figure 3-29 : Images correspondantes à l'intérieur d'un cristal de sucre isolé à partir d'un sucre trouble lavé.

La figure 3-29 montre également qu'à l'intérieur du cristal de sucre, les cristaux à l'origine du trouble forment une poche. Cette inclusion nous rappelle celle des impuretés macromoléculaires décrites par Vaccari (1996) qui précise que l'inclusion est surtout obtenue lorsque la vitesse de croissance cristalline est élevée. En effet, lorsque la cuisson est menée de façon rapide, les impuretés qui accompagnent les molécules de saccharose à la surface de cristal n'ont pas suffisamment de temps pour quitter la surface cristalline. Lorsque la vitesse de croissance de la face cristalline au niveau de laquelle les impuretés se présentent est supérieure à celle du retour des impuretés vers la solution (vitesse de diffusion faible), les impuretés et en particulier celles de haut poids moléculaire se trouvent concentrées à l'interface solide/liquide.

L'accumulation de ces dernières à l'interface rend la croissance de la face du cristal disproportionnée et par conséquent favorise l'apparition des structures en doigts entre lesquelles les impuretés sont piégées. Etant donné la taille faible des cristaux d'oxalate de calcium le scénario décrit par Vaccari (1996) semble convaincant pour expliquer l'inclusion du trouble dans les cristaux de sucre. Par ailleurs, nous rappelons qu'un tel scénario ne se produit que si les cristaux d'oxalate se dotent d'un transporteur pour les acheminer depuis les sirops stockés jusqu'à la surface des cristaux du sucre. Ce transporteur semble être les macromolécules présentes dans les sirops puisque Cosmeur (1999) a trouvé que l'augmentation du trouble des sirops stockés due à la présence des macromolécules de haut poids moléculaire conduit à une augmentation du trouble du sucre final. Etant donné que les particules à l'origine du trouble du sucre ne sont pas des macromolécules mais des cristaux fins d'oxalate de calcium, nous pouvons suggérer que le rôle des macromolécules est limité au transport et à l'inclusion des cristaux d'oxalate de calcium.

Les images présentées par les figures 3-28 et 3-29 montrent bien que les cristaux observés ne ressemblent en aucun cas à ceux du sucre. Toutefois, on ne peut pas confirmer qu'ils correspondent à l'oxalate de calcium en raison du faible grossissement des images prises. Pour pouvoir élucider la nature de ces cristaux des images de cristaux individuels ont été prises avec des grossissements plus importants. Ces images sont données par la figure 3-30 et montrent que les morphologies des cristaux identifiées correspondent parfaitement à celles décrites dans la littérature pour l'oxalate de calcium. Les images 3-30A et 3-30B montrent une morphologie en hexagone spécifique de la forme COM. L'image 3-30C montre une morphologie en tétragone surmontée par une pyramide spécifique de la forme COD. Enfin l'image 3-30D montre une morphologie en tétragone spécifique de la forme COT. Contrairement aux formes majoritaires COD et COT observées déjà dans la figure 3-21, la forme COM n'a pas été observée auparavant. Il est donc fort probable que cette forme résulte de la transformation des formes COD et COT puisque ces deux formes sont favorisées au début du processus de cristallisation mais peuvent évoluer vers la forme COM, thermodynamiquement plus stable, si les conditions du milieu sont défavorables au maintien de leur hydratation (Sikiric et *al.*, 1987). Par ailleurs, la forme COT semble également être une évolution de la forme COD puisque l'analyse des particules responsables du trouble par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par calorimétrie différentielle à balayage nous a toujours révélé la forme COD mais pas celles des formes COM et COT. La prédominance de la forme COD par rapport à celles des formes COM et COT semble être logique parce que de nombreux facteurs rapportés semblent

favorables à son apparition. En effet, il a été montré que les températures basses (température ambiante), la présence d'additifs polymériques et la présence de sucre sont tous des facteurs qui favorisent l'apparition de la forme COD (Garside *et al.*, 1982; Cellejas-Fernandez *et al.*, 1993; Cody et Cody, 1994; Sikiric *et al.*, 1987; Yu *et al.*, 2004). Dans le cas particulier des additifs polymériques, l'apparition de la forme COD aux dépens des formes COM et COT a été expliquée par Furedi-Milhofer *et al.* (2002). Ces auteurs suggèrent que la forme COD possède une densité de charge surfacique plus élevée que celles des formes COM et COT. Cette différence confère à la forme COD une hydratation de surface plus élevée que celle des formes COM et COT et par conséquent une protection plus élevée vis-à-vis de l'adsorption des additifs polymériques.

Contrairement aux additifs polycarboxyliques qui s'adsorbent aussi bien sur la forme COM que sur la forme COT, le sucre s'adsorbe exclusivement sur la forme COM et par conséquent favorise l'obtention simultanée des formes COD et COT (Yu *et al.*, 2004).

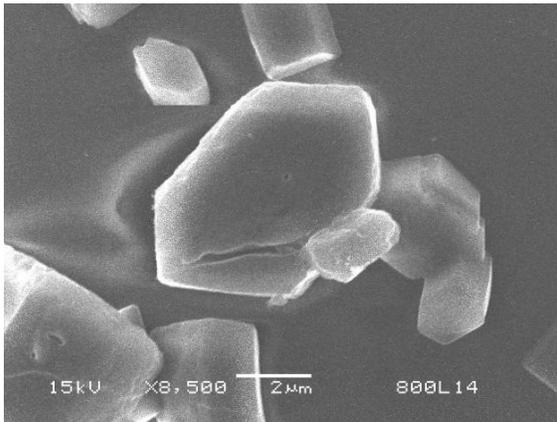


Image 3-30A

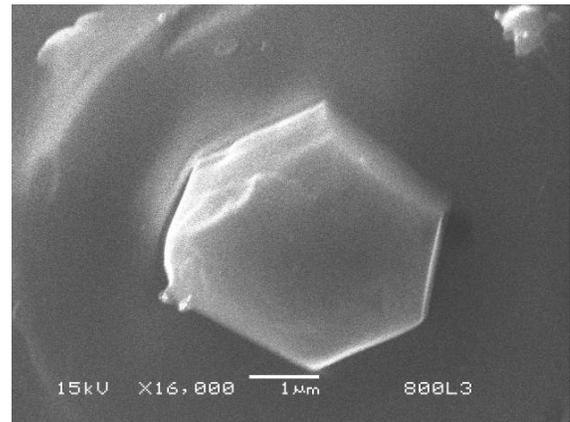


Image 3-30B

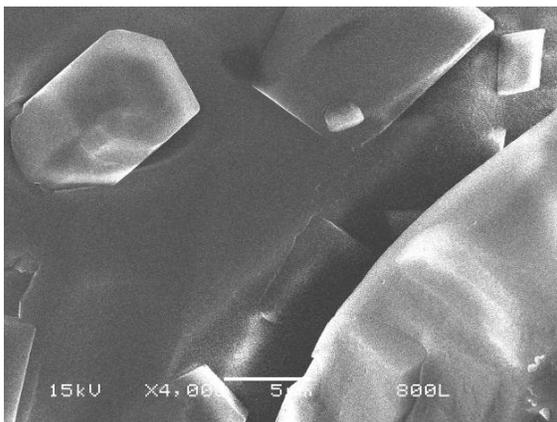


Image 3-30C

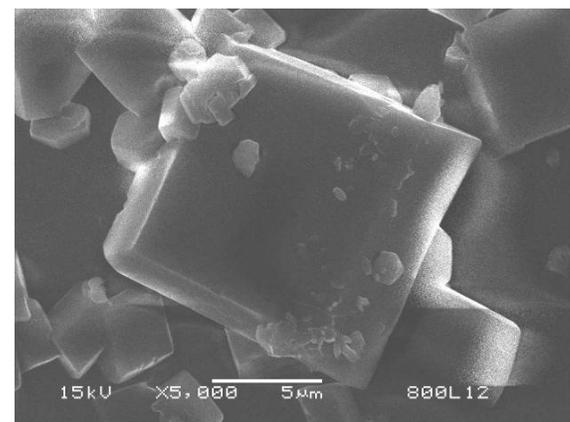


Image 3-30D

Figure 3-30 : Images prises à la surface d'un cristal de sucre lavé montrant les différentes morphologies des particules responsables du trouble du sucre (grossissement *4000 à 16000).

3.3. Effet des antitartres sur la granulométrie du sucre

Nous venons de voir que les antitartres utilisés au niveau de l'évaporation protègent les évaporateurs vis-à-vis de la formation abondante de tartre mais retardent le problème au lieu de le résoudre. En effet, cette protection résulte de la séquestration du calcium par un simple déplacement d'équilibre chimique. Ce déplacement ne se produit que dans des conditions de température bien définies et c'est pourquoi le calcium séquestré au cours de l'évaporation est largué pendant le stockage des sirops. Le devenir du calcium largué a été démontré dans le paragraphe précédent, mais celui des antitartres reste encore inconnu. Etant donné que ces produits sont des macromolécules hydrophiles, elles peuvent interagir aussi bien avec l'eau qu'avec le sucre. Comme la cristallisation est un processus qui rassemble le sucre et évacue l'eau, l'interaction des antitartres avec ces deux constituants peut modifier aussi bien la croissance cristalline que la morphologie du sucre. De telles conséquences peuvent peser sur la qualité du sucre dans la mesure où la granulométrie du sucre doit répondre à des normes commerciales bien définies.

3.3.1. Effet sur la croissance cristalline

La mesure de la vitesse de croissance des cristaux est l'un des principaux moyens de laboratoire pour aborder l'étude des phénomènes qui perturbent la cristallisation. Celle-ci peut être réalisée soit directement en mesurant les changements de dimensions et de masses des cristaux individuels soit indirectement en déduisant la vitesse à partir de la variation de concentration de l'eau mère (Garside et *al.*, 2002). L'avantage de la mesure directe par rapport à l'indirecte est que la nucléation spontanée au sein de la solution est facilement maîtrisée. Le point commun entre les deux approches est l'usage des relations mathématiques. En effet, la mesure conduit généralement à une vitesse exprimée en dimension par unité de temps (mm.h^{-1}) ou en (mg.h^{-1}) ce qui rend impossible la comparaison des vitesses de croissance lorsque les approches utilisées sont différentes. Il est donc plus commode d'utiliser un seul langage et d'exprimer cette vitesse en unité universelle qui est le ($\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

3.3.1.1. Expression de la croissance cristalline

3.3.1.1.1. Les facteurs de forme

Pour convertir la vitesse de croissance cristalline exprimée en dimension par unité de temps (mm.h^{-1} ou mg.h^{-1}) en vitesse exprimée en ($\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), il existe dans la littérature des

relations empiriques, connues sous l'appellation « facteurs de forme ». Ces relations permettent de faire la conversion sans passer par l'évaluation de la surface du cristal jusque là très difficile à déterminer. L'une des relations les plus récente a été établie par Bůbnik et Kadlec (1992) probablement à l'occasion de l'apparition du nouveau matériel d'analyse d'image qui a apporté un réel progrès pour le contrôle de la granulométrie des cristaux. La relation établie par ces auteurs est facile à appliquer dans la mesure où elle exige uniquement la connaissance de la masse et des dimensions axiales « L_b » et « L_c » des cristaux. Toutefois, il semble que cette relation soit restreinte à la population de cristaux que les auteurs ont étudiée et elle ne peut pas être généralisée. En effet, dans la première partie de leur publication, les auteurs déterminent une relation entre masse « m » et longueurs axiales « L_a », « L_b » et « L_c » du cristal de saccharose.

$$m = \alpha \rho L_a L_b L_c \quad (\text{Équation 3-4})$$

Où « α » est un facteur de forme volumique et « ρ » la densité d'un cristal de sucre égale à 1,58. Compte tenu de la difficulté de mesurer la dimension « L_a », les auteurs ont introduit une dimension « L », nommée dimension caractéristique « $L = (L_a \cdot L_b \cdot L_c)^{1/3}$ » et ont remplacé la dimension « L_a » par la dimension « L_b ».

$$m = \alpha \rho L_b^2 L_c \quad (\text{Équation 3-5})$$

La valeur du coefficient « α » a été obtenue par une série de mesures de « m », « L_b » et « L_c » faites sur une population de cristaux obtenus en micro-cuite de laboratoire. Elle est sensiblement égale à $0,48/1,59 = 0,31$ (figure 3-31). La bonne corrélation, déterminée par les auteurs, entre masse « m » et dimension « L » est due essentiellement au fait que les rapports « L_b/L_c » et « L_a/L_c » sont remarquablement constants pour cet ensemble de cristaux ($L_b/L_c = 1,59 \pm 0,03$; $L_a/L_c = 1,37 \pm 0,05$). La relation établie entre masse pesée et dimensions « L_b » et « L_c » aurait pu être exprimée en fonction d'une seule des longueurs axiales (« L_b » par exemple) comme nous l'avons fait dans la Figure 3-32. Celle ci a été établie en reprenant les valeurs de « L_a », « L_b » et « m » figurant dans le tableau 1 de la publication. Il paraît évident que pour des cristaux de conformation différente l'équation 3-5 risque de perdre une bonne partie de sa validité.

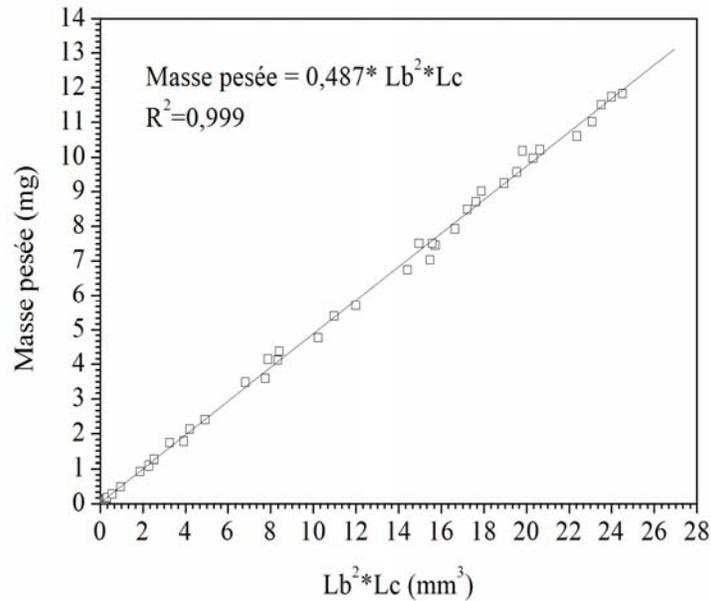


Figure 3-31 : Relation entre masse de cristal déterminée par pesée et ses dimensions linéaires L_b et L_c (Bůbnik et Kadlec, 1992)

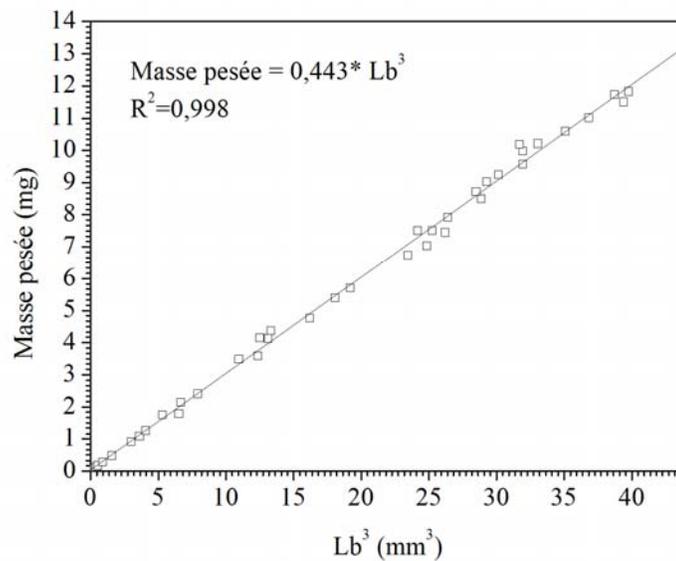


Figure 3-32 : Relation entre masse du cristal déterminée par pesée et sa dimension linéaire L_b

Dans la deuxième partie de leur publication, Bůbnik et Kadlec (1992) se rapportent aux cristaux de provenance industrielle avec la préoccupation de vérifier si les considérations de l'équation 3-5 présentée pour les cristaux de laboratoire restent applicables. Dans cette partie, les auteurs ont procédé au tamisage d'un sucre sur 12 tamis de porosités différentes et ont attribué pour chaque fraction retenue entre deux tamis successifs une dimension caractéristique (L_s). Celle-ci représente l'ouverture moyenne de tamisage de ces deux tamis

(M.A). Par exemple, la « fraction » (refus) entre les tamis 1,00/1,25 mm a comme valeur de $L_s = (1,00+1,25)/2 = 1,125$ mm. Pour chaque mini-population de cristaux, les dimensions linéaires « L_b » et « L_c » et la masse moyenne ont été déterminées. En portant la masse, déterminée expérimentalement, en fonction de la dimension caractéristique (L_s) les auteurs ont pu déterminer la corrélation donnée par l'équation 3-6.

$$m = 1,19 L_s^3 \quad (\text{Équation 3-6})$$

Les valeurs moyennes de « L_s », « L_b », « L_c » et « m » figurant dans le tableau 2 de la publication de Bůbnik et Kadlec ont été repris et le rapport L_b/L_c a été calculé. Ce rapport est sensiblement égal à 1,37 avec un écart type de 0,03. Cette bonne régularité rend valides les deux formules empiriques données par les équations 3-5 et 3-6 pour le calcul de la masse moyenne des cristaux des fractions concernées. Toutefois, pour des cristaux de formes différentes on n'a aucune garantie que ces formules soient applicables surtout que le rapport « L_a/L_c » n'est pas pris en compte. Nous donnons dans le tableau 3-4 un contre exemple quant à l'applicabilité de l'équation 3-5. Les mesures présentées dans ce tableau représentent la moyenne des dimensions de 20 cristaux possédant à peu près le même habitus.

Tableau 3-4 : Comparaison entre masses pesées et masses calculée par l'équation 3-4 (formule 5 de la publication de Bůbnik et Kadlec) ; un échantillon = 20 cristaux de masses proches.

Numéro de l'échantillon	L_b mesurée (mm)	L_c mesurée (mm)	L_a mesurée (mm)	$\left(\frac{L_b}{L_c}\right)_{\text{mesuré}}$	$\left(\frac{L_c}{L_c}\right)_{\text{mesuré}}$	$\left(\frac{L_a}{L_c}\right)_{\text{mesuré}}$	Masse pesée (mg)	Masse calculée par l'équation 3.4 (mg)
1	3,20	2,11	0,68	1,52	1,00	0,32	6,20	10,55 ± 0,01
2	4,01	3,07	0,88	1,31	1,00	0,29	14,80	24,04 ± 0,01
3	3,90	2,41	0,68	1,62	1,00	0,28	9,00	17,81 ± 0,01

Pour convertir la vitesse de croissance cristalline linéaire (exprimée en mg/h) en vitesse massique (exprimée $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), Bůbnik et Kadlec (1992) se sont basés d'une part sur la relation entre la masse du cristal « m » et le produit « $L_b^2 L_c$ » (Equation 3-4), et d'autre part sur la relation entre masse du cristal et la dimension caractéristique « L_s » (Equation 3-5). Dès l'instant où ces deux relations sont restreintes aux populations de cristaux que les auteurs ont étudiées, le facteur de forme qu'ils obtiennent ne peut en aucun cas être généralisé à toutes les

formes de cristaux. Il apparaît bien que pour des études telles que celles concernant la vitesse de cristallisation, il serait utile d'avoir un mode de conversion de la vitesse linéaire (mm.h^{-1} ou mg.h^{-1}) en vitesse massique ($\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) plus fiable et personnalisé (Génotelle, 2007).

3.3.1.1.2. Evaluation de la surface par une formule directe

Pour convertir la vitesse de croissance linéaire exprimée en (mm.h^{-1}) en vitesse massique exprimée en ($\text{mg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) nous avons établi les formules du volume et de la surface d'un cristal de sucre (Equations 3-7 et 3-8). Nous rappelons que dès l'instant où la surface d'un cristal de sucre peut être obtenue directement par une formule de calcul suffisamment précise, l'utilité de facteur de forme devient secondaire.

$$V = L_a \cdot L_b \cdot L_c - L_a^2 \cdot L_c / 2,434 - L_a^2 \cdot L_b / 3,92 + L_a^3 / 7,174 \quad (\text{Équation 3-7})$$

$$S = 2 \cdot L_b \cdot L_c + 1,226 \cdot L_a \cdot L_b + 0,958 \cdot L_a \cdot L_c - 0,748 \cdot L_a^2 \quad (\text{Équation 3-8})$$

Une première vérification de ces deux formules a été faite à l'aide d'une maquette taillée dans un bloc en paraffine, respectant les angles préalablement retenus pour le calcul des formules (Génotelle, 2007). La maquette taillée possède les dimensions suivantes : $L_b = 74 \text{ mm}$; $L_c = 47 \text{ mm}$; $L_a = 37 \text{ mm}$ soit un rapport $L_b/L_c = 1,57$ et $L_a/L_c = 0,79$. Avec de telles dimensions le volume et la surface obtenus sont respectivement $83,47 \text{ mm}^3$ et $109,5 \text{ mm}^2$. Le volume réel a été déterminé par déplacement d'eau dans un flacon à volume constant. La différence entre niveau d'eau dans l'éprouvette après et avant la plongée de la maquette correspond au volume réel de celle-ci. La valeur obtenue est $83,60 \text{ mm}^3$. Un écart aussi faible avec le volume calculé n'était pas espéré, une découpe précise du modèle n'étant pas facile. La surface calculée est évidemment compatible avec le volume, puisqu'elle a été calculée sur les mêmes bases géométriques. Cette surface a d'ailleurs été retrouvée précisément par calcul de la variation de volume résultant d'une faible augmentation (dL) des distances entre faces parallèles : $S = dV/dL$.

La vérification des formules 3-7 et 3-8 a été également réalisée sur des cristaux appartenant à quatre classes différentes. La première est constituée de cristaux obtenus par cristallisation d'un sirop de sucre pur. Ce dernier a été obtenu par fonte et cristallisations successives d'un sucre de qualité N°1 (trois cristallisations). Cette classe est caractérisée par

un rapport $(L_b/L_c)_{\text{moyen}} = 1,65 \pm 0,06$ et un rapport $(L_a/L_c)_{\text{moyen}} = 0,73 \pm 0,02$. La deuxième classe est constituée de cristaux de provenance industrielle et sont caractérisés par un rapport $(L_b/L_c)_{\text{moyen}} = 1,31 \pm 0,03$ et un rapport $(L_a/L_c)_{\text{moyen}} = 0,64 \pm 0,02$. La troisième classe est constituée de cristaux obtenus par cristallisation en micro-cuite de laboratoire. Il s'agit des cristaux dont les dimensions ont été reportées par Bůbnik et Kadlec (1992). Seuls les cristaux, dont la dimension « L_a » a été mesurée sont repris pour cette classe de cristaux. Ces cristaux sont caractérisés par un rapport $(L_b/L_c)_{\text{moyen}} = 1,59 \pm 0,03$ et un rapport $(L_a/L_c)_{\text{moyen}} = 0,73 \pm 0,03$. Enfin, la quatrième classe est constituée de cristaux de provenance industrielle de forme inhabituelle. Cette classe est caractérisée par un rapport $(L_b/L_c)_{\text{moyen}} = 1,48 \pm 0,16$ et un rapport $(L_a/L_c)_{\text{moyen}} = 0,23 \pm 0,02$.

Pour cette vérification, la masse « m » a été calculée et comparée à la masse mesurée pour les cristaux de différentes provenances. Nous rappelons que la comparaison des valeurs calculées et mesurées de la masse permet de juger la validité de la formule établie pour le calcul du volume puisque masse et volume sont directement liées par le facteur masse volumique ($m = \rho.V$). De même, le volume et la surface sont liés par une fonction de dérivée ($S = dV/dL$), et par conséquent, la validation de la formule établie pour le volume implique la validation de celle de la surface. Les valeurs calculées et mesurées de « m » sont données par les tableaux 3-5 ; 3-6 ; 3-7 et 3-8 qui montrent que l'estimation de la masse « m » est en bonne concordance avec les valeurs mesurées. En effet, l'écart moyen entre valeurs calculées et valeurs mesurées n'excède pas 6%. Cette concordance est obtenue même pour des cristaux de forme inhabituelle ($(L_a/L_c)_{\text{moyen}} = 0,30 \pm 0,02$). Il est à noter que l'application de l'équation 5 de la publication de Bůbnik et Kadlec (1992) pour cette classe de cristaux donne des valeurs très différentes des masses pesées (Tableau 3-8). Ceci montre bien que la géométrie des cristaux est en priorité due à la constance des principaux angles entre faces.

Tableau 3-5: Dimensions des cristaux obtenus par cristallisation en microcuite de laboratoire à partir d'un sirop de sucre pur ($\Delta m = [(masse\ pesée - masse\ calculée) / masse\ pesée] * 100$; un échantillon = 20 cristaux de masses proches)

Numéro de l'échantillon	L _b mesurée (mm)	L _c mesurée (mm)	L _a mesurée (mm)	Masse pesée (mg)	Masse calculée (mg)	Δm (%)
1	1,118	0,717	0,549	0,455	0,457	-0,44
2	1,207	0,803	0,561	0,560	0,583	-4,10
3	1,285	0,753	0,566	0,605	0,585	3,31
4	1,363	0,793	0,587	0,715	0,683	4,48
5	1,338	0,790	0,640	0,725	0,642	11,45
6	1,434	0,806	0,619	0,800	0,704	12,00
7	1,581	0,932	0,660	1,025	1,062	-3,61
8	1,601	0,961	0,665	1,135	1,125	0,88
9	1,659	0,962	0,674	1,180	1,184	-0,34
10	1,670	0,982	0,729	1,280	1,282	-0,16
11	1,733	1,011	0,730	1,395	1,390	0,36
12	1,782	1,027	0,744	1,485	1,481	0,27
13	1,789	1,038	0,750	1,545	1,514	2,01
14	1,808	1,074	0,791	1,650	1,649	0,06
15	1,843	1,106	0,794	1,795	1,752	2,40
16	1,830	1,129	0,827	1,905	1,825	4,20
17	1,931	1,117	0,809	1,960	1,898	3,16
18	1,895	1,171	0,856	2,055	2,031	1,17
19	1,924	1,187	0,838	2,145	2,076	3,22
20	1,947	1,186	0,861	2,235	2,137	4,38
21	1,969	1,227	0,928	2,395	2,358	1,54
22	2,018	1,241	0,898	2,440	2,418	0,90
23	2,022	1,233	0,942	2,555	2,472	3,24
24	2,041	1,274	0,950	2,665	2,613	1,95
25	2,106	1,310	0,940	2,800	2,788	0,43
26	2,091	1,304	0,975	2,880	2,809	2,46
27	2,182	1,279	0,933	2,895	2,817	2,69
28	2,139	1,354	0,969	3,005	3,009	-0,13
29	2,232	1,315	0,984	3,140	3,088	1,66
30	2,195	1,340	0,991	3,205	3,108	3,03
31	2,233	1,394	1,005	3,345	3,354	-0,27
32	2,222	1,380	1,033	3,425	3,348	2,25
33	2,227	1,391	1,042	3,545	3,407	3,89
34	2,244	1,421	1,057	3,635	3,557	2,15
35	2,277	1,432	1,039	3,740	3,618	3,26
36	2,381	1,379	1,033	3,785	3,636	3,94
37	2,342	1,439	1,060	3,860	3,811	1,27
38	2,429	1,479	1,064	4,040	4,125	-2,10
Moyenne					2,02 ± 0,01	

Tableau 3-6: Dimensions des cristaux de provenance industrielle ($\Delta m = [(masse pesée - masse calculée) / masse pesée] * 100$; un échantillon = 20 cristaux de masses proches).

Numéro de l'échantillon	L _b mesurée (mm)	L _c mesurée (mm)	L _a mesurée (mm)	Masse pesée (mg)	Masse calculée (mg)	Δm (%)
1	1,270	0,971	0,584	0,810	0,795	1,85
2	1,300	1,015	0,639	0,890	0,910	-2,25
3	1,337	1,060	0,616	0,940	0,969	-3,08
4	1,386	1,069	0,659	1,070	1,067	0,28
5	1,443	1,067	0,663	1,095	1,122	-2,47
6	1,462	1,160	0,686	1,265	1,283	-1,42
7	1,549	1,158	0,746	1,385	1,444	-4,26
8	1,542	1,193	0,753	1,450	1,496	-3,17
9	1,590	1,248	0,796	1,630	1,693	-3,86
10	1,611	1,260	0,778	1,660	1,717	-3,43
11	1,639	1,289	0,811	1,765	1,848	-4,70
12	1,673	1,300	0,820	1,870	1,926	-2,99
13	1,694	1,341	0,844	1,980	2,064	-4,24
14	1,717	1,329	0,836	2,025	2,064	-1,93
15	1,782	1,352	0,862	2,185	2,246	-2,79
16	1,728	1,409	0,890	2,295	2,311	-0,69
17	1,820	1,380	0,901	2,350	2,424	-3,15
18	1,842	1,378	0,920	2,420	2,484	-2,64
19	1,851	1,413	0,931	2,525	2,593	-2,69
20	1,884	1,454	0,898	2,615	2,683	-2,60
21	1,888	1,425	0,942	2,700	2,702	-0,07
22	1,936	1,475	0,935	2,820	2,892	-2,55
23	1,944	1,482	0,959	2,900	2,967	-2,31
24	1,977	1,491	0,985	3,030	3,099	-2,27
25	2,014	1,508	0,962	3,120	3,166	-1,47
26	1,982	1,557	0,976	3,225	3,251	-0,80
27	2,066	1,511	0,972	3,240	3,295	-1,70
28	2,027	1,556	0,991	3,385	3,370	0,44
29	2,084	1,581	1,008	3,525	3,465	1,70
30	2,108	1,528	1,039	3,600	3,405	5,42
31	2,132	1,589	1,045	3,700	3,795	-2,57
32	2,126	1,598	1,073	3,775	3,866	-2,41
33	2,160	1,615	1,085	3,915	4,019	-2,66
34	2,182	1,595	1,080	3,980	3,998	-0,45
Moyenne						-1,82 ± 0,01

Tableau 3-7: Dimensions des cristaux obtenus en microcuite de laboratoire et reportés dans le tableau N°1 de la publication de Bůbnik et Kadlec (1992), ($\Delta m = [(masse\ pesée - masse\ calculée) / masse\ pesée] * 100$; un échantillon = 20 cristaux de masses proches).

Numéro de l'échantillon	L _b mesurée (mm)	L _c mesurée (mm)	L _a mesurée (mm)	Masse pesée (mg)	Masse calculée (mg)	Δm (%)
2	0,687	0,445	0,329	0,110	0,106	3,64
4	0,8	0,52	0,364	0,171	0,163	4,68
6	1,155	0,708	0,496	0,478	0,442	7,54
8	1,533	0,974	0,76	1,088	1,170	-7,54
10	1,868	1,125	0,765	1,787	1,776	0,62
12	1,881	1,184	0,900	2,140	2,100	1,87
13	1,933	1,238	0,916	2,408	2,300	4,48
14	2,22	1,384	0,983	3,480	3,160	9,19
16	2,359	1,496	1,137	4,126	4,100	0,63
18	2,37	1,496	1,182	4,380	4,310	1,60
22	2,862	1,76	1,285	6,748	6,880	-1,96
23	2,918	1,817	1,345	7,032	7,720	-9,78
25	2,891	1,789	1,288	7,506	7,200	4,07
27	2,978	1,877	1,379	7,925	8,200	-3,47
31	3,112	1,957	1,429	9,256	9,270	-0,15
33	3,173	2,017	1,532	9,975	10,200	-2,26
35	3,209	2,001	1,401	10,21	9,760	4,41
37	3,327	2,084	1,459	11,01	11,000	0,09
40	3,413	2,103	1,582	11,83	11,990	-1,35
Moyenne						0,86 ± 0,01

Tableau 3-8: Dimensions des cristaux de morphologies inhabituelle et de provenance industrielle ($\Delta m = [(masse\ pesée - masse\ calculée) / masse\ pesée] * 100$; un échantillon = 20 cristaux de masses proches).

Numéro de l'échantillon	L _b mesurée (mm)	L _c mesurée (mm)	L _a mesurée (mm)	Masse pesée (mg)	Masse calculée (mg)	Δm (%)
1	3,203	2,112	0,682	6,200	6,140	0,97
2	4,011	3,069	0,883	14,800	14,558	1,64
3	3,898	2,407	0,682	9,000	8,750	2,78
Moyenne						1,79 ± 0,01

Malgré leur validité, leur précision et leur applicabilité à n'importe quelle forme de cristaux, les formules établies pour calculer la surface et le volume d'un cristal de sucre sont difficiles à utiliser. Pour simplifier l'utilisation de ces formules nous avons essayé de trouver des corrélations simples qui permettent de relier la surface et le volume d'un cristal à ses dimensions mesurables. Pour établir ces corrélations nous nous sommes basés sur le fait qu'un cristal de sucre de dimensions « L_a , L_b et L_c » remplit un certain pourcentage du parallélépipède enveloppe ayant les mêmes dimensions. La figure 3-33 montre que le volume d'un cristal de sucre de dimensions « L_a , L_b et L_c » représente 67 % du volume d'un parallélépipède enveloppe ayant les mêmes dimensions. Pour cette figure le volume du cristal de sucre a été déterminé par l'équation 3-6 alors que celui du parallélépipède enveloppe a été obtenu en multipliant les dimensions « L_a » ; « L_b » et « L_c » entre elles ($V_{ppe} = L_a \cdot L_b \cdot L_c$). De même la figure 3-34 montre que la surface d'un cristal de sucre, calculée par l'équation 3-8, représente 70 % de la surface d'un parallélépipède enveloppe ayant les mêmes dimensions ($S_{ppe} = 2[L_a \cdot L_b + L_b \cdot L_c + L_c \cdot L_a]$).

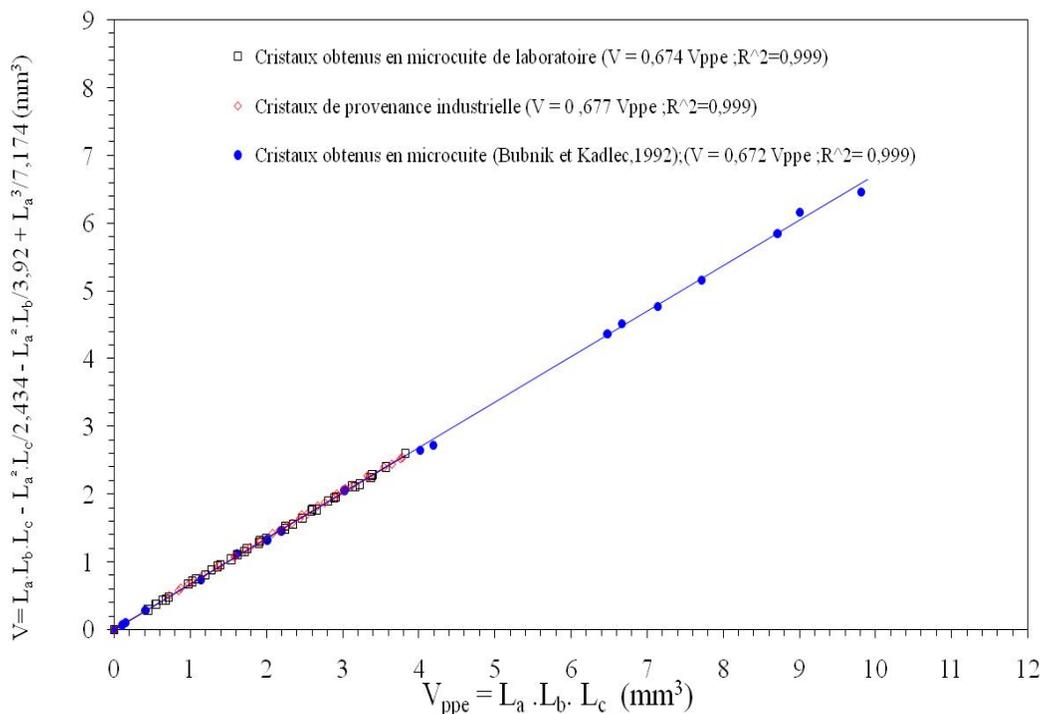


Figure 3-33 : Volume d'un cristal de sucre de dimensions L_a , L_b et L_c en fonction du volume d'un parallélépipède enveloppe ayant les mêmes dimensions pour des cristaux de provenances différentes (L_a , L_b et L_c sont des dimensions mesurées).

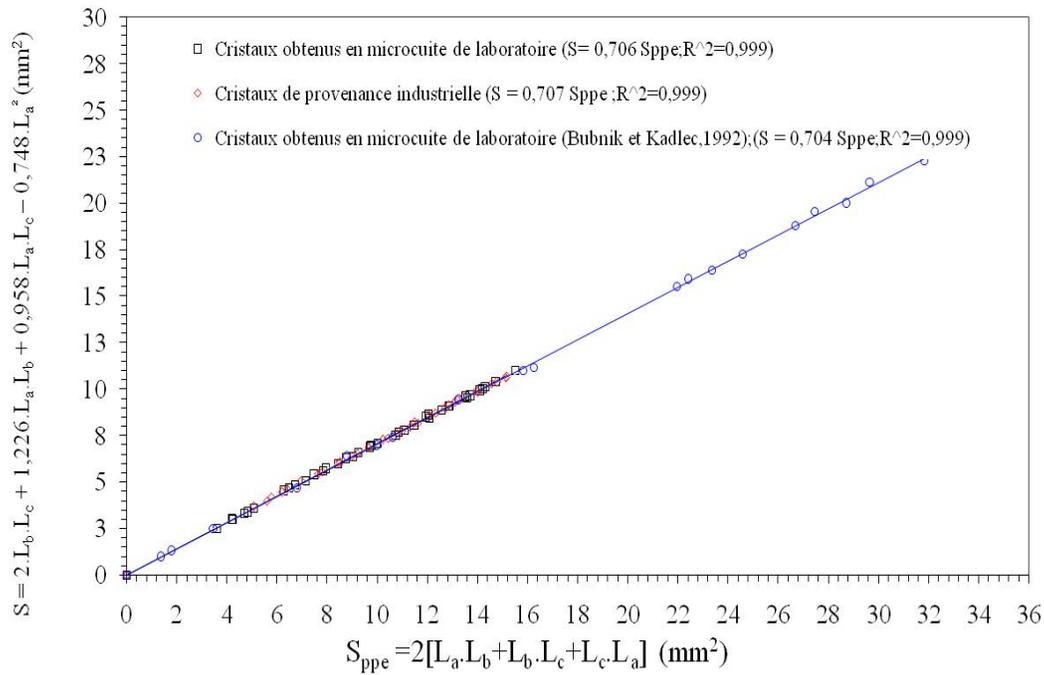


Figure 3-34 : Evolution de la surface d'un cristal de sucre de dimensions L_a , L_b et L_c en fonction de la surface d'un parallépipède enveloppe ayant les mêmes dimensions pour des cristaux de provenances différentes (L_a , L_b et L_c sont des dimensions mesurées).

Nous venons de voir qu'il existe une bonne corrélation entre le volume d'un cristal de sucre et le volume du parallépipède enveloppe et qu'on peut écrire :

$$V = L_a \cdot L_b \cdot L_c - L_a^2 \cdot L_c / 2,434 - L_a^2 \cdot L_b / 3,92 + L_a^3 / 7,174 = 0,67 (L_a \cdot L_b \cdot L_c) \quad (\text{Équation 3-9})$$

Par ailleurs le volume d'un cristal de sucre est égal à sa masse divisée par la masse volumique du sucre ($V = m/\rho$). Nous pouvons donc écrire :

$$L_a = \left[\frac{1}{(0,67 \cdot \rho)} \right] * \left[\frac{m}{L_b \cdot L_c} \right] \quad (\text{Équation 3-10})$$

Cette équation a été vérifiée pour les trois classes de cristaux décrites précédemment en traçant l'évolution de la dimension « L_a mesurée » en fonction de la masse « m mesurée » ; « L_b mesurée » et « L_c mesurée ». Cette vérification est donnée par la figure 3-35 qui montre que la pente de la droite obtenue est sensiblement égale à celle prévue par l'équation 3-10 (pente égale = 0,94). Ainsi en connaissant la masse « m » et les dimensions « L_b » et « L_c » d'un cristal de sucre on peut déduire la troisième dimension « L_a ». Cette déduction peut faciliter de beaucoup les études sur la vitesse de cristallisation dans le sens où la dimension « L_a » est difficile à mesurer.

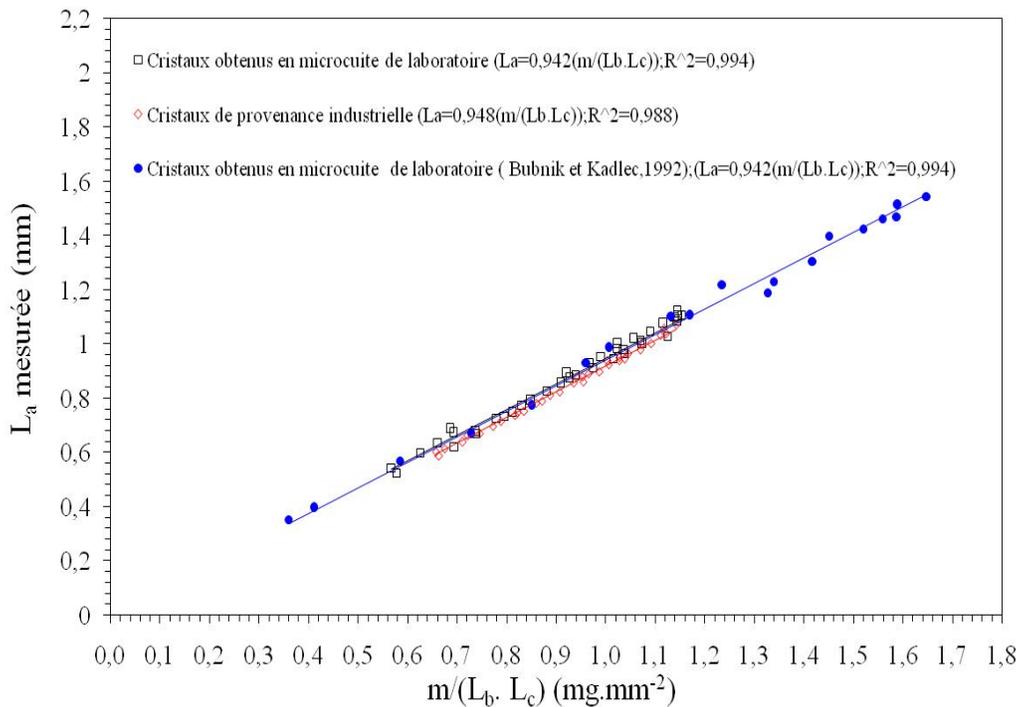


Figure 3-35 : Evolution de la dimension « L_a » en fonction de la masse « m » et des dimensions « L_b » et « L_c » pour des cristaux de provenances différentes (m , L_b et L_c sont des dimensions mesurées)

Par ailleurs, la déduction de la dimension « L_a » à partir de la masse « m » et des dimensions « L_b » et « L_c » peut simplifier l'utilisation des formules établies auparavant pour le calcul du volume (Equation 3-7) et de la surface « S » (Equation 3-8). En effet le volume et la surface d'un cristal de sucre représentent respectivement 67 et 70% de ceux d'un parallélépipède enveloppe ayant les mêmes dimensions (L_a , L_b et L_c). Le volume et la surface de ce dernier sont faciles à calculer ($V_{ppe} = L_a \cdot L_b \cdot L_c$; $S_{ppe} = 2 \cdot [L_a \cdot L_b + L_b \cdot L_c + L_c \cdot L_a]$).

3.3.1.2. Effet sur la vitesse globale de croissance

Après avoir établi les formules nécessaires pour convertir la vitesse de croissance linéaire exprimée en (mm/h) en vitesse massique exprimée en ($\text{mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), cette dernière a été déterminée en présence et en absence de $100 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ d'antitartres à différentes sursaturations comprises entre 1 et 1,105. La figure 3-36 montre que la présence d'antitartre diminue la vitesse globale de croissance. A titre d'exemple, à la sursaturation de 1,084 et en présence de l'antitartre AT5, la vitesse globale de croissance est diminuée d'à peu près 12,5%. Cette diminution est non négligeable au regard de la concentration d'antitartres utilisée ($100 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$).

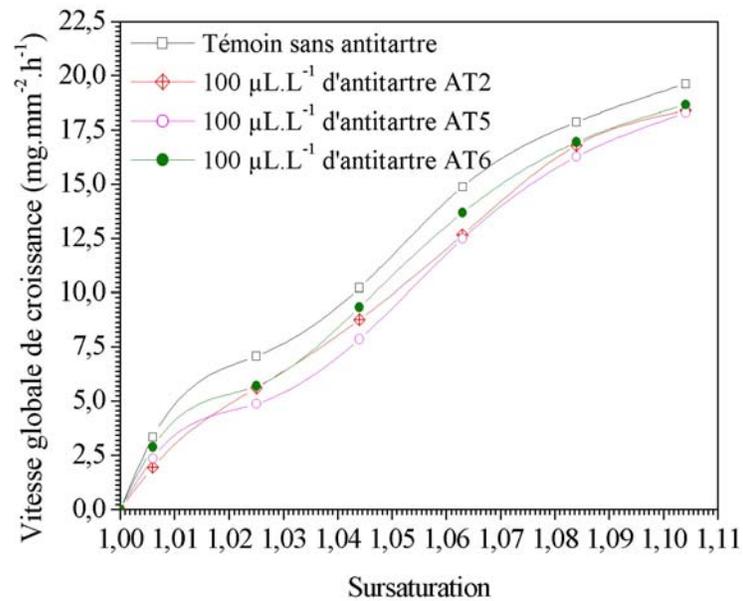


Figure 3-36 : Vitesse globale de croissance en fonction de la sursaturation en absence et en présence de 100 µL.L⁻¹ d'antitartres.

Pour ralentir la croissance, les impuretés exercent leur effet soit sur l'étape de diffusion des molécules de saccharose de la solution vers la surface cristalline soit sur l'étape de leur intégration au niveau du cristal. En ce qui concerne la diffusion, les impuretés diminuent la force motrice de la diffusion par diminution du niveau de sursaturation et/ou par augmentation de la viscosité du milieu (Vaccari et Mantovani, 1995). Contrairement aux impuretés qui réduisent la vitesse de diffusion ou de quantités relativement importantes en impuretés devraient être présentes dans le milieu, les impuretés qui affectent l'incorporation agissent même en quantités faibles en créant des irrégularités à la surface cristal qui empêchent la croissance (Maurandi et *al.* (1989). Dans le cas particulier des antitartres que nous étudions, il semble que l'effet inhibiteur de la croissance n'est lié à aucun de ces deux mécanismes vues les quantités utilisées et la différence de structure moléculaire que présentent les antitartres par rapport à la molécule du saccharose.

Pour expliquer l'inhibition observée nous proposons l'approche thermodynamique suivante : avant d'intégrer le cristal, les molécules de saccharose s'agrègent pour former des amas de molécules. L'énergie libre totale « ΔG » impliquée dans ce processus n'est autre que la somme de l'énergie libre de surface « ΔG_s » nécessaire à la création de la surface des amas et l'énergie libre de volume « ΔG_v » libérée par les molécules de sucre lors de leur passage de la solution aqueuse à la surface de l'amas ($\Delta G_s > 0$ et $\Delta G_v < 0$). Si nous considérons qu'un amas est formé de « N » molécules de saccharose et que la forme d'un amas est une sphère (pour faciliter le raisonnement) nous pouvons écrire :

$$\Delta G_s = 4 \pi r^2 \gamma \quad (\text{Équation 3-11})$$

et

$$\Delta G_v = -N \Delta \mu \quad (\text{Équation 3-12})$$

Avec « $\Delta \mu$ » la variation de potentiel chimique d'une molécule de sucre lors de son passage de la solution à l'amas et « γ » l'énergie interfaciale amas/solution. Il en découle que l'énergie libre totale « ΔG » nécessaire pour la création d'un amas de molécules est :

$$\Delta G = -N \Delta \mu + 4 \pi r^2 \gamma \quad (\text{Équation 3-13})$$

Par ailleurs, le volume d'une sphère occupée par « N » molécules de volume moléculaire « V_M » peut s'écrire:

$$N V_M = (4 \pi r^3 / 3) \cdot N \quad (\text{Équation 3-14})$$

Nous pouvons déduire l'expression suivante pour l'énergie libre totale « ΔG » nécessaire pour la création d'un amas de molécules :

$$\Delta G = - (4 \pi / 3 V_M) r^3 \Delta \mu + 4 \pi r^2 \gamma \quad (\text{Équation 3-15})$$

Un amas de molécules ne reste stable que s'il contient un nombre bien défini de molécules ($N =$ constante), possède un rayon constant ($r =$ constante) et surtout possède une énergie libre constante ($\Delta G =$ constante).

Nous pouvons donc écrire:

$$d\Delta G/dr = 0 = - (4 \pi / V_M) \Delta \mu r^2 + 8 \pi \gamma r \quad (\text{Équation 3-16})$$

A partir de l'équation 3-16 nous pouvons déduire l'expression du rayon d'un amas :

$$r = 2 \gamma V_M / \Delta \mu \quad (\text{Équation 3-17})$$

Si nous remplaçons l'expression de « r » dans l'équation 3-15, nous déduisons l'expression suivante pour l'énergie libre totale nécessaire à la formation d'un amas de molécules :

$$\Delta G = (16/3) \pi V_M^2 \gamma^3 / (\Delta \mu)^2 \quad (\text{Équation 3-18})$$

L'équation 3-18 montre que les amas de molécules, nécessaires pour la croissance cristalline, ne peuvent rester stables et par conséquent ils ne provoquent la croissance cristalline que si la tension de surface de la solution à partir de laquelle ils ont pris naissance est égale à une valeur bien déterminée. Afin d'expliquer l'inhibition de croissance observée dans la figure 3-36, la tension de surface de solutions sucrées (10% m/m de solution) mélangées ou non avec 100 $\mu\text{L.L}^{-1}$ ainsi que celle de l'eau ultra pure a été mesurée et les valeurs obtenues sont récapitulés dans le tableau 3-9. Celui-ci montre que la tension de surface de la solution de sucre pur est égale à $73,53 \pm 0,13$ (mN.m^{-1}). Cette valeur est supérieure à celle de l'eau ultra pure utilisée pour sa préparation ($72,78 \pm 0,11$ mN.m^{-1}). La différence $\Delta \gamma = 0,75$ mN.m^{-1} est conforme à celle citée dans la littérature (Docoslis et *al.*, 2000 ; Aroulmouji et *al.*, 2004) et résulte d'une part de

l'élévation de l'énergie de cohésion entre les molécules de sucre dissoutes et l'eau suite à l'établissement de liaisons hydrogène et d'autre part de l'établissement d'une couche de déplétion au niveau de l'interface air/eau (Docoslis et *al.*, 2000). En présence de 100 $\mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre, la tension de surface des solutions sucrées (10% m/masse de solution) diminue par rapport à celle du sucre pure et atteint des valeurs qui sont inférieures à celles de l'eau ultra pure. Cette diminution résulte probablement de l'établissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'antitartres et celles du sucre. L'établissement de telles liaisons peut diminuer l'énergie libre de cohésion entre molécules de sucre et par conséquent réduire la probabilité de formation des amas de molécules nécessaires pour la croissance cristalline.

Tableau 3-9 : Tension de surface de solutions sucrées (10% m/m de solution) mélangées ou non avec 100 $\mu\text{L.L}^{-1}$ ainsi que celle de l'eau ultra pure.

Echantillon	Tension de surface (mN.m^{-1})	Ecart type de 7 mesures
Eau ultra pure	72,78	0,11
Solution aqueuse de sucre pur	73,53	0,13
Solution aqueuse de sucre pur mélangée avec 100 $\mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre AT2	72,63	0,15
Solution aqueuse de sucre pur mélangée avec 100 $\mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre AT5	72,68	0,13
Solution aqueuse de sucre pur mélangée avec 100 $\mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre AT6	70,67	0,46

3.3.3. Effet sur la morphologie

L'effet de la présence de 100 $\mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre sur la morphologie des cristaux de sucre a été également étudié. L'étude a été réalisée par deux méthodes différentes: la première consiste à déterminer la vitesse de croissance cristalline face par face réalisée dans des tubes à essai à différentes sursaturations et la deuxième consiste à mesurer le rapport « L_b/L_c » de cristaux obtenus en micro-cuite de laboratoire. Les résultats de mesure de la croissance cristalline face par face (figures 3-37A ; 3-37B et 3-37C) montrent que la présence d'antitartres inhibe la croissance dans la direction de l'axe cristallographique « b ». En effet, la comparaison des vitesses de croissance des différentes faces obtenues en absence et en présence d'antitartre montre que les faces « p et p' » possèdent les vitesses les plus affectés par la présence d'antitartre. Par exemple, à la sursaturation de 1,084, la vitesse de croissance des faces « p » et « p' » est diminuée d'à peu près 10,3% alors que celles des faces « r et c » et « a » sont diminuées respectivement de 6,3 et 6,2%.

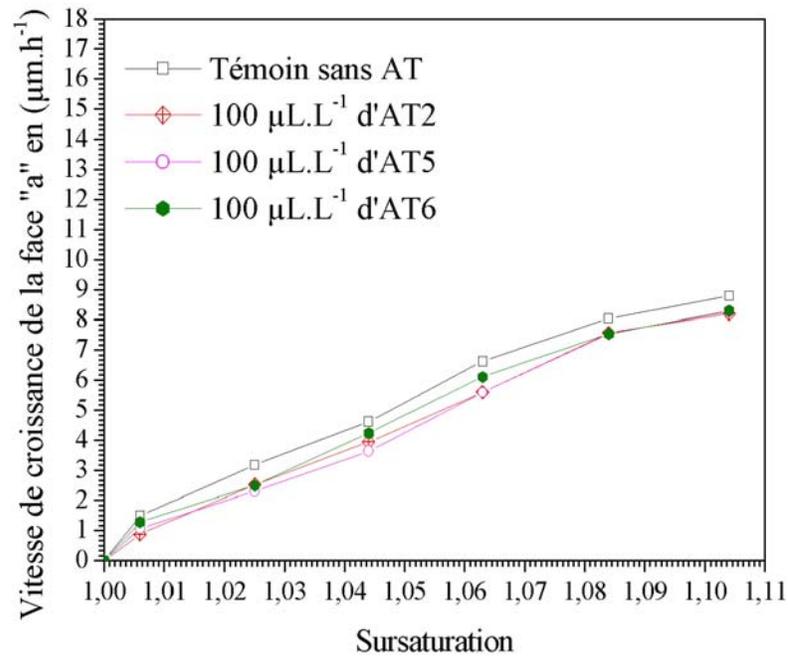


Figure 3-37A : Isothermes de croissance de la face « a » en solution pure et en présence de 100 µL.L⁻¹ d'antitartres, à 30°C

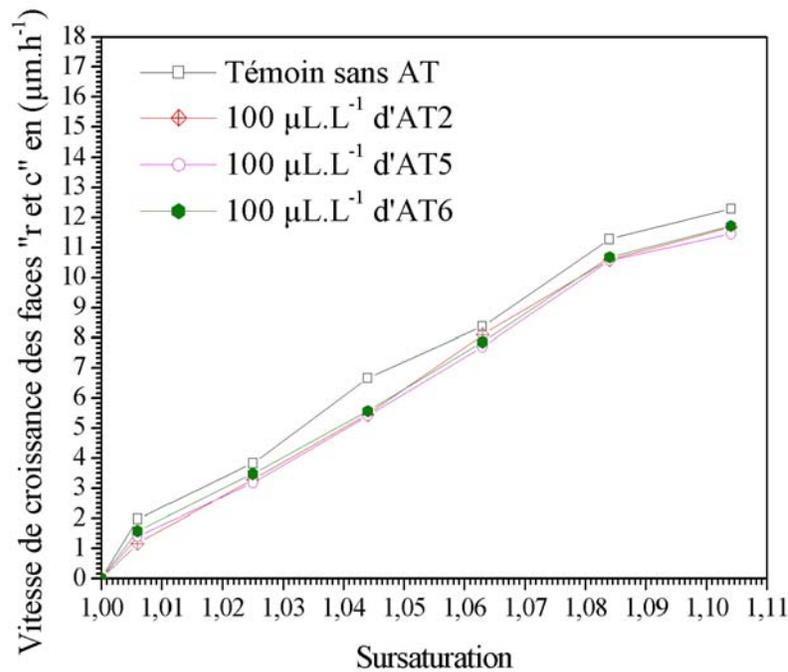


Figure 3-37B : Isothermes de croissance des faces « r et c » en solution pure et en présence de 100 µL.L⁻¹ d'antitartres, à 30°C.

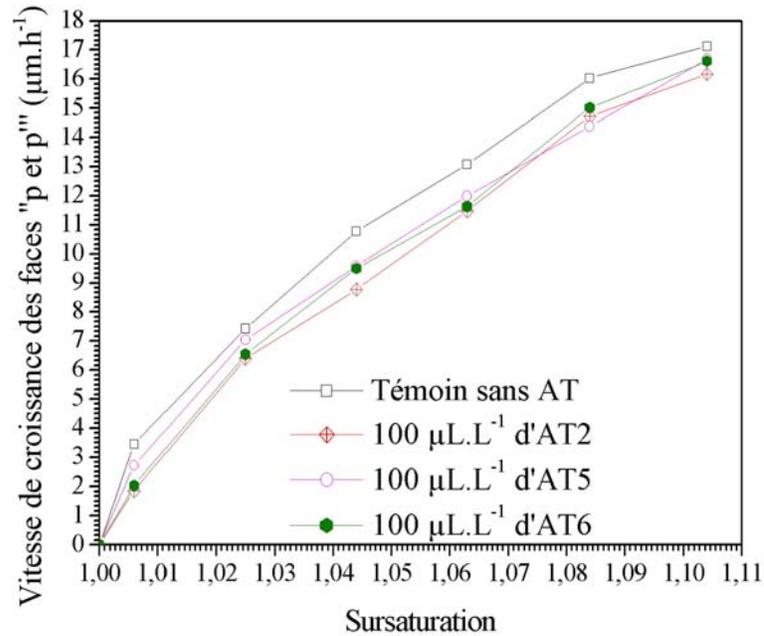


Figure 3-37C : Isothermes de croissance des faces « p et p' » en solution pure et en présence de 100 $\mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartres, à 30°C.

L'inhibition de la croissance des faces « p et p' » est clairement mise en évidence par les résultats de mesure du rapport « L_b/L_c » des cristaux obtenus en micro-cuite. En effet, la figure 3-38 montre que les cristaux obtenus en présence d'antitartre possèdent un rapport L_b/L_c inférieur à celui des cristaux obtenus en solution pure ($\approx 1,48$ en présence de 100 $\mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre contre 1,55 en absence d'antitartre).

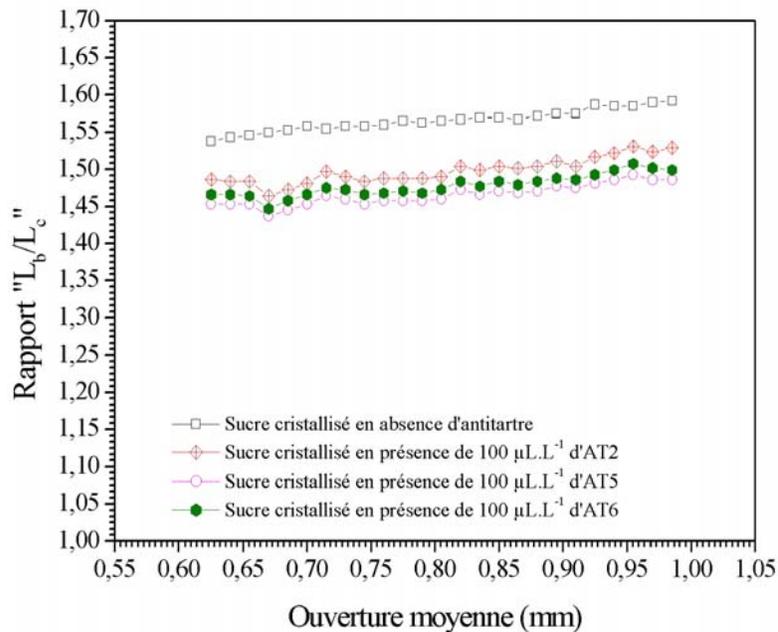


Figure 3-38 : Rapport « L_b/L_c » en fonction de l'ouverture moyenne des cristaux obtenus en pilote de cristallisation à partir d'un sirop pure de sucre mélangé ou non avec 100 $\mu\text{L.L}^{-1}$ d'antitartre

Pour expliquer ce phénomène, nous rappelons que les liaisons hydrogène jouent un rôle prépondérant dans l'incorporation des molécules de saccharose au niveau de la face « p' » (Smythe, 1971). La présence d'antitartres dans le milieu peut affecter ces liaisons (paragraphe 3-3-2) en raison des interactions sucre-antitartres et par conséquent peut inhiber la croissance cristalline dans la direction « p,p' ». Etant donnée que la croissance des faces « p et p' » définit la croissance dans la direction cristallographique « b », l'inhibition de la croissance de ces faces se traduit par une diminution du rapport « L_b/L_c ».

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail nous avons étudié deux auxiliaires technologiques utilisés en sucrerie de betterave : les antimousses utilisés à l'étape de diffusion et les antitartres utilisés à l'étape de l'évaporation. L'étude a permis de déchiffrer les mécanismes d'action de ces deux auxiliaires et par conséquent d'optimiser leurs emplois et maîtriser les dépenses allouées à ce poste particulièrement sensible.

Dans une première partie, nous avons abordé l'étude des antimousses. Les résultats obtenus ont montré clairement que les antimousses possèdent deux modes d'action différents et complémentaires. Dans le cœur de la solution, ils agissent en retardant l'adsorption des molécules tensioactives du jus à l'interface air/eau et à l'interface ils agissent en s'étalant sur les films constitutifs de la mousse. Bien entendu, ces deux mécanismes se complètent et dépendent surtout de l'hydrophobie de l'antimousse. L'efficacité d'inhibition et/ou de destruction de l'antimousse est d'autant plus importante que l'hydrophobie est importante. Cette propriété est déterminante pour l'efficacité parce qu'elle intervient directement dans la formation de micelles nécessaires pour que l'antimousse exprime ses capacités d'inhibition et/ou de destruction de la mousse. L'apparition de ces micelles dépend de la concentration (CMC) et de la température (Point de trouble), c'est pourquoi les produits étudiés ne sont efficaces qu'au-delà de point de trouble et agissent par effet seuil. Enfin, pour sélectionner les formulations d'antimousses les plus efficaces, plusieurs propriétés physicochimiques ont été corrélées à l'hydrophobie telle que la formation du trouble, la viscosité et l'absorption dans le domaine UV-visible. Il a été montré que les antimousses les plus hydrophobes (AM1, AM2 et AM3) contiennent des polymères à points de trouble situés dans le domaine des basses températures (20 à 40°C). Au contraire les antimousses les moins hydrophobes (AM4, AM5 et AM6) contiennent des polymères à points de trouble décalés vers les hautes températures (supérieures à 55°C). Par ailleurs, les mesures de viscosité ont montré que les antimousses étudiés sont des fluides Newtoniens, leurs viscosités diminuent de 0,5 à 0,025 Pa.S) lorsque la température augmente de 20 à 90°C et il existe une corrélation entre viscosité et hydrophobie des antimousses : plus l'antimousse est hydrophobe plus sa viscosité est faible. Enfin, la corrélation entre hydrophobie et absorption des antimousses dans le domaine UV-visible (entre 300 et 500 nm) a montré que la longueur d'onde à laquelle le maximum d'absorption est atteint est d'autant plus important que l'antimousse est hydrophobe (370 nm dans le cas de l'antimousse AM1 contre 330 dans le cas de l'AM6). Cette analyse en UV-visible pourrait être adoptée par les usines lors de la sélection du produit à utiliser.

Dans une deuxième partie, nous avons abordé l'étude des antitartres. Dans un premier temps, la composition ainsi que les principaux facteurs qui contribuent à la formation du tartre ont été étudiés. Les résultats obtenus ont montré que la précipitation d'oxalate de calcium résulte d'une part de l'évolution de la concentration de calcium et d'oxalate avec la matière sèche et d'autre part de l'augmentation de la concentration de sucre et la diminution de la température dans les derniers effets de l'évaporateur. L'addition des antitartres à température constante (85°C) puis à concentration constante (10 $\mu\text{L.L}^{-1}$) en faisant varier la température (entre 25 et 85°C) a montré que les antitartres agissent en déplaçant l'équilibre oxalate de calcium solide-oxalate de calcium ionisé (soluble) dans le sens de l'ionisation par séquestration du calcium. En modifiant la concentration de l'antitartre (entre 5 et 20 $\mu\text{L.L}^{-1}$, l'effet solubilisant des antitartres augmente avec la concentration jusqu'à un seuil bien déterminé (10 $\mu\text{L.L}^{-1}$ pour la plupart des antitartres étudiés). Ceci a permis d'expliquer pourquoi les sucreries qui ne pratiquent pas la décalcification en combinaison avec les antitartres sont plus concernées par le phénomène d'entartrage que celles qui pratiquent la décalcification. En modifiant la température, il a été observé que l'efficacité des antitartres diminue lorsque la température diminue. Ceci a permis d'une part d'expliquer l'abondance de l'oxalate de calcium dans les derniers effets de l'évaporation et d'autre part d'expliquer la présence d'oxalate de calcium dans le bac tampon de sirop, le pré-concentrateur et dans le concentrateur. La nature des cristaux d'antitartre a été déterminée par DRX et FTIR et a confirmé la prépondérance de l'oxalate de calcium COD.

Dans la troisième partie du travail, nous avons abordé l'étude de l'effet des antitartres sur le trouble du sucre. Les résultats obtenus ont montré que le calcium séquestré par les antitartres au cours de l'évaporation est libéré au cours du stockage de sirop à cause de la diminution de la température. Suite à cette libération, des cristaux fins d'oxalate de calcium sont formés et contribuent à l'augmentation du trouble du sucre. La comparaison de nos résultats avec ceux de Cosmeur (1999) a permis d'émettre l'hypothèse que les cristaux d'oxalate de calcium se maintiennent en suspension dans le sirop tout au long de la période de stockage et sont véhiculés jusqu'au sucre final par les macromolécules du sirop, notamment celles de haut poids moléculaire. L'analyse du trouble par différentes techniques analytiques a montré que les cristaux d'oxalate de calcium qui constituent le trouble sont majoritairement de forme tétragonale bipyramidale et cette forme est précisément caractéristique de l'oxalate de calcium dihydrate. Par ailleurs, cette forme n'est pas la seule puisque d'autres formes telles que la forme aiguille (trihydrate) et hexagonale (monohydrate) ont été identifiées. La localisation du trouble dans le sucre a été également abordée dans cette partie du travail. Les résultats obtenus ont montré que le

trouble est localisé surtout à la surface des cristaux mais il peut y avoir incorporation à l'intérieur.

Enfin, l'effet des antitartres sur la vitesse de croissance cristalline et sur la morphologie du sucre a été étudié. Dans un premier temps, les formules du volume et de la surface d'un cristal de saccharose, nécessaires pour exprimer la vitesse de croissance en ($\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$), ont été établies. Il a été montré que le volume et la surface d'un cristal de sucre représentent respectivement 67 et 70% du volume et de la surface d'un parallélépipède enveloppe ayant les mêmes dimensions (L_a , L_b et L_c). Dans un second temps, l'effet de $100 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ d'antitartres sur la vitesse globale de croissance a été étudié. Les résultats obtenus ont montré que les antitartres réduisent la vitesse de croissance cristalline (d'à peu près 12,5%) probablement par inhibition de l'agrégation des molécules de saccharose pour former des amas de molécules. Enfin, les résultats de mesure de la vitesse de croissance « face par face » ont montré que les antitartres inhibent la croissance dans la direction cristallographique « b » probablement en inhibant l'incorporation des molécules de saccharose au niveau des faces « p » et « p' ». Ainsi on en déduit que l'utilisation des antitartres au niveau de l'étape de l'évaporation ne manque pas d'inconvénients contrairement à ce que l'on pensait avant d'aborder cette étude. En effet, les antitartres décalent la précipitation de l'oxalate de calcium de l'évaporateur aux étapes suivantes et par conséquent augmentent le trouble du sucre, inhibent la croissance cristalline et modifient la morphologie du sucre (Rapport L_b/L_c 1,48 = au lieu de 1,55). Il semble donc que la décalcification est le moyen le plus adéquat pour éviter l'entartrage sans nuire à la qualité du sucre.

Ainsi, partis d'un problème technico-économique (comprendre le mécanisme d'action des auxiliaires technologiques (antimousses et antitartres) pour optimiser leur emploi et réduire les coûts de fabrication), nous avons été amenés à traiter des questions scientifiques intéressantes et pour lesquelles il reste encore des choses à élucider. Si le rôle des macromolécules du jus de diffusion est important dans la formation des mousses, pourquoi ne les hydrolyserait-on pas et ainsi on pourrait se passer, ou du moins réduire considérablement les doses d'antimousses. De même, si les antitartres actuellement utilisés ne forment que des complexes instables avec le calcium, n'ya-t-il pas lieu de chercher des acides organiques de qualité alimentaire et de plus faible masse moléculaire qui complexerait plus fortement le calcium. Enfin, sur la qualité des cristaux de sucre et la nature exacte du trouble, des recherches restent encore à mener.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ◆ **Ahari D. et Génotelle J. (1961),**
La coloration en sucrerie : perfectionnement apportée à sa mesure,
Industries Alimentaires et Agricoles, **78**, 742-747.

- ◆ **Alexander G. B. (1957),**
The effect of particle size on the solubility of amorphous silica in water,
Journal of American Chemical Society, **61**, 1563-1564.

- ◆ **Alexander G.B. (1953),**
The polymerization of monosilicic acid,
Journal of American Chemical Society, **76**, 2094-2095.

- ◆ **Alexandridis P. et Hatton T. (1995),**
Poly (ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modelling,
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **96**,1-46.

- ◆ **Aquilano D., Rubbo M., Mantovani G., Sgualdino G. et Vaccari G. (1986),**
Equilibrium and growth forms of sucrose crystals in the $\{h0l\}$ zone:I. Theoretical treatment of $\{101\}$ -d form,
Journal of Crystal Growth, **74**, 10-20.

- ◆ **Aquilano D., Rubbo M., Mantovani G., Sgualdino G. et Vaccari G. (1987),**
Equilibrium and growth forms of sucrose crystals in the $\{h0l\}$ zone: II. growth kinetics of the $\{101\}$ -d form,
Journal of Crystal Growth, **83**, 77-83.

- ◆ **Arnott H.J. (1982),**
Three systems of biomineralization in plants with comments on the associated organic matrix,
In. Biological Mineralization and Demineralization, Ed. Nancollas G. H., Springer-Verlag, Berlin, p.199.

- ◆ **Aronson M.P. (1986),**
Influence of hydrophobic particles on the foaming of aqueous surfactant solutions,
Langmuir, **2**, 653-659.

- ◆ **Aroulmoji V., Aguié-Béghin V., Mathlouthi M. and Douillard R. (2004),**
Effect of sucrose on the properties of caffeine adsorption layers at the air/solution interface,
Journal of Colloid and Interface Science, **276**, 269-276.

- ◆ **Aveyrad R., Binks B.P. et Clint J.H.(1996),**
Wettability of spherical particles at Liquid Surfaces,
Journal of Chemical Society Faraday Transactions, **92**, 4271-4277.

- ◆ **Aveyard R. et Clint J.H. (1995),**
Liquid droplets and solid particles at surfactant solution interfaces,
Journal of Chemical Society Faraday Transactions, **91**, 2681-2697.

- ◆ **Aveyard R., Binks B.P., Fletcher P.D., Peck T.G., Rutherford C.E. (1994),**
Aspects of aqueous foam stability in the presence of hydrocarbon oils and solid particles,
Advances in Colloid and Interface Science, **48**, 93-120.

- ◆ **Aveyard R., Cooper P., Fletcher P.D. et Rutherford C.E. (1993),**
Foam breakdown by hydrophobic particles and non polar oil,
Langmuir, **9**, 604-613

- ◆ **Bandula R., Vascilescu M. et Lemmetyinen H. (2005),**
Investigation of the micropolarity in reverse micelles of nonionic poly(ethylene oxide) surfactants using 4-nitropyridine-N-oxide as absorption probe.
Journal of Colloid and Interface Science, **287**, 671-677.

- ◆ **Bensouissi A., Rogé B. et Mathlouthi M. (2007a),**
Auxiliaires technologiques utilisés en sucrerie,
Industries Alimentaires et Agricoles, **123**, 9-17.

- ◆ **Bensouissi A., Rogé B. et Mathlouthi M. (2007b),**
Control of surfaces properties and efficiency of some antifoaming agents used in beet sugar manufacturing
Zuckerindustrie, **132**, 163-169.

- ◆ **Berger P.D. (1976),**
Surfactants and surface activity in sugar manufacturing,
Sugar Technology Reviews, **3**, 241-273.

- ◆ **Bergeron V., Cooper P., Fischer C., Giermanska-khan J., Langevin D. et Pouchelon A. (1997),**
Polydimethylsiloxane (PDMS)-based antifoams,
Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **122**, 103-120.

- ◆ **Benjamins J., Cagna A. et Lucassen-Reynders E.H. (1996),**
Viscoelastic properties of triacylglycerol/water interfaces covered by proteins,
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **114**, 245-254.

- ◆ **Bisperink C.G.J. et Prins A. (1994),**
Bubble growth in Carbonated Liquids,
Journal of Colloid and Surfaces A, **85**, 237-253.

- ◆ **Blander M.(1979),**
Bubble nucleation in liquids,
Advances in Colloid and Interface Science, **10**, 1-32.

- ◆ **Blease T.G., Evans J.G., Hughes et Loll P. (1993),**
Surfactants antifoams,
In. Defoaming: Theory and Industrial Applications, Ed. Garrett P.R., Marcel Dekker, New York, p. 299.

- ◆ **Bognolo G. (2004),**
Tensioactifs non ioniques - Propriétés : tableaux comparatifs,
Techniques de l'Ingénieur, **J 2266**,1-8.

- ◆ **Bohn K. (1998),**
Composition of sugar beet and sugar cane and chemical behaviour of constituents in processing
In. Sugar Technology Beet and Cane sugar Manufacture, Ed. Van der poel P.W., Shiweck H. et Shwartz T., Verlag Dr Albert Bartens, Berlin, p.150.

- ◆ **Bohnet M. (1987),**
Fouling of heat transfer surfaces,
Chemical Engineering Technology, **10**,113-125.

- ◆ **Brecivic L., Skritic D. et Garside J. (1986),**
Transformation of calcium oxalate hydrates,
Journal of Crystal Growth, **74**,399-408.

- ◆ **Bott T .R (1997),**
The fouling of heat transfer surfaces,
Proceedings of Engineering Foundation Conference On Understanding Heat Exchangers Fouling and its Mitigation,Castelveccchio Pascoli (Italy) pp 3-16.

- ◆ **Bubník Z. et Kadlec P. (1992),**
Sucrose crystal shape factors,
Zuckerindustrie, **5**, 345-350

- ◆ **Buchholz K. (1998),**
Composition of sugar beet and sugar cane and chemical behaviour of constituents in processing,
In. Sugar Technology Beet and Cane sugar Manufacture, Ed. Van der poel P.W., Shiweck H. and Shwartz T., Verlag Dr Albert Bartens, Berlin, p.186.

- ◆ **Casey J.A. (1988),**
Bubble size, Bubble frequency and rate of gas loss in sparkling wines,
The Australian Grapegrower and Winemaker, **295**, 19-22.

- ◆ **Cellejas-Fernandez J., Martinez-Garcia R., De las Nieves Lopez J. et Hidalgo-Alaverz R. (1993),**
Electro superficial Properties of calcium oxalate hydrates: crystal growth and ionic reactivity,
Solid State Ionics, **63-65**, 791-796.

- ◆ **Chan S. H. (1989),**
A review on solubility and polymerization of silica,
Geothermics, **18**, 49-56.

- ◆ **Chlebicki J. (1998),**
Effect of polyoxybutylene chain length on the surface activity of butylenes oxide block copolymers,
Journal of Colloid and Interface Science, **206**, 77-82.

- ◆ **Cody A. M. et Cody R. D. (1994),**
Calcium oxalate trihydrate phase control by structurally-specific carboxylic acids,
Journal of Crystal Growth, **135**, 235-245.

- ◆ **Cole F. and Clarke M.A. (1996),**
Benefits of permanent magnets in factory evaporation,
International Sugar Journal, **98**, 71-72.

- ◆ **Cosmeur A. (1999),**
Contribution à l'étude de la cristallisation du saccharose en présence d'impuretés issues de sirop industriel stocké en vue d'optimiser la qualité des cristaux,
Mémoire de Diplôme Ingénieur du Conservatoire National des Arts et des Métiers, Université de Reims Champagne-Ardenne, France, pp 114-117.

- ◆ **Dalas E. (2001),**
The effect of ultrasonic field on calcium carbonate scale formation,
Journal of Crystal Growth, **222**, 287-292.

- ◆ **Danov K. D., Valkovska D. S. et Kralchevsky P. A. (2002),**
Adsorption relaxation for non ionic surfactants under mixed barrier diffusion and micellization diffusion control,
Journal of Colloid and Interface Science, **251**, 18-25.

- ◆ **Denkov N.D. (2004),**
Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams,
Langmuir, **20**, 9463-9505.

- ◆ **Denkov N.D., Tcholakova S., Marinova K.G. et Hadjiiski A. (2002),**
Role of oil spreading for the efficiency of mixed oil-solid antifoams,
Langmuir, **18**, 5810-5817.

- ◆ **Denkov N.D. (1999),**
Mechanisms of action of mixed solid-liquid antifoams.2. Stability of oil bridges in foam film, *Langmuir*, **15**, 8530-8542.

- ◆ **Dietsche W., Lorenz K., Vamavakaris C. et Hettche A. (1988),**
Foam control in sugar industry and in the yeast industry,
US Patent n° 4753885 assigned to BASF Company.

- ◆ **Dippenaar A. (1982),**
The stabilization of froth by solids. I. The mechanism of film rupture,
International Journal of Mineral Process, **9**, 1-14.

- ◆ **Dirkensen J. A. et Ring T. A. (1991),**
Fundamentals of crystallization kinetic effects on particle size distributions and morphology, *Chemical Engineering Science*, **46**, 2389-2427.

- ◆ **Docoslis A., Giese R.F. and Van Oss C.J. (2000),**
Influence of the water-air interface on the apparent surface tension of aqueous solutions of hydrophilic solutes,
Journal of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **19**, 147-162.

- ◆ **Document Dionex N° 031956 (2005),**
Product manual for the anion self-regenerating suppressor Ultra II (2005),
Document N° 031956, Dionex Corporation, USA.

- ◆ **Doherty W. O. S. (2000),**
Chemical cleaning of sugar mill evaporator,
Proceedings of Australian Society of Sugar Cane Technologists, **22**, 341-346.

- ◆ **Dutrizac, J. E. (2002)**
Calcium sulphate solubilities in simulated zinc processing solutions,
Hydrometallurgy, **65**, 109-135.

- ◆ **Epstein N. (1999),**
Particles deposition and its mitigation,
Proceedings of an International Conference on Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation, Castelvichio Pascoli (Italy) pp3-22.

- ◆ **Epstein N. (1997),**
Elements of particles deposition onto non-porous solid surfaces parallel to suspensions flows,
Experimental Thermal and Fluid Science, 14, 323-334.

- ◆ **Epstein N. (1983),**
Thinking about heat transfer fouling: A5*5 Matrix,
Heat Transfer Engineering, 4, 43-56.

- ◆ **Epstein N. (1981),**
Fouling: technical aspects (Afterward to fouling in heat exchangers),
In. Fouling of Heat Transfer Equipments, Ed. Somerscales E. F.C., Hemisphere Publishing Co., New York, p. 31.

- ◆ **Escargueil (2002),**
Problématique générale des additifs et auxiliaires technologiques,
Dans Additifs et Auxiliaires de Fabrication dans les Industries Agroalimentaires, 3^{ème} édition, Coordonnateur, Multon J-L, Edition Lavoisier, Paris, p. 27.

- ◆ **Exerowa D. et Kruglyakov P.M. (1998),**
Foam breakdown by antifoams,
In. Foams and foam films: theory, experiment, Application, Eds: Möbius D. et Miller R., Elsevier, Amsterdam, p. 610.

- ◆ **Fantinel F., Reiger J., Molnar F. et Hübler P. (2004),**
Complexation of polyacrylates by Ca⁺⁺ ions. Time-Resolved studies using Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared dialysis spectroscopy,
Langmuir, 20, 2539-2542.

- ◆ **Fleming B. A. (1985),**
Kinetics of reaction between silicic acid and amorphous silica surfaces in NaCl solutions, *Journal of Colloid and Interface Science, 110, 40-64.*

- ◆ **Franceschi V.R. et Horney H. T. J. (1980),**
Calcium Oxalate Crystals in Plants,
The Botanical Review, **46**, 361-427.

- ◆ **Freeborn J. et Lewis D. (1962),**
Inhibition of boiler scale formation,
Journal of Mechanical Engineering Science, **4**, 46-52.

- ◆ **Frye G.C. et Berg J.C. (1989),**
Antifoam action by solid particles,
Journal of Colloid and Interface Science, **127**, 222-238.

- ◆ **Frye G.C. et Berg J.C. (1989),**
Mechanism of synergistic antifoam action by hydrophobic solid particles in insoluble liquids,
Journal of Colloid and Interface Science, **130**, 54-59.

- ◆ **Furedi-Milhofer H, Sikiric M., Tunik L., Filipovic-Vincekovic N. et Garti N. (2002),**
Interactions of organic additives with ionic crystal hydrates: the importance of the hydrated layer,
International Journal of Modern Physics B., **16**, 359-366.

- ◆ **Garett, P.R. (1993),**
The mode of action of antifoams,
In. Defoaming. Theory and Industrial Applications, Surfactant Science Series, Ed. Marcel Dekker, New York, USA, p. 1.

- ◆ **Garett P.R. (1979),**
The effect polytetrafluoroethylene particles on the foamability of aqueous surfactant solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **69**, 107-121.

- ◆ **Garside J., Mersmann A. et Nyvlt J. (2002),**
Measurement of crystal growth and nucleation rates,
European Federation of Chemical Engineering, Working Party on Crystallization, 2nd Edition, IChemE, London, p. 51.

- ◆ **Garside J. (1982),**
Nucleation,
In. Biological Mineralization and Demineralization, Ed. Nancollas G. H., Springer-Verlag, Berlin, p. 23.

- ◆ **Garside J., Brečivíc L. et Mullin J.W. (1982),**
The effect of temperature on the precipitation of calcium oxalate,
Journal of Crystal Growth, 57, 233-240.

- ◆ **Gardner G. L. (1976),**
Kinetics of the dehydration of calcium oxalate trihydrate crystals in aqueous solution,
Journal of Colloid and Interface Science, 54, 298-310.

- ◆ **Girija E.K., Latha S.C., Kalkura S.N. et Subramanian C. (1998),**
Crystalization and microhardness of calcium oxalate monohydrate,
Matter Chemistry Physics, 52, 253-257.

- ◆ **Génotelle J. (2007),**
Calcul du volume, surface et masse d'un cristal de sucre en fonction de ses dimensions axiales,
Communication Personnelle.

- ◆ **Gu T. et Sjöblom J. (1992),**
Surfactants structure and its relation to the kraft point, cloud point and micellization: some empirical relationships,
Colloids and Surfaces, 64, 39-46.

- ◆ **Grases F., Millan A. et Conte A. (1990),**
Production of calcium oxalate monohydrate dihydrate or trihydrate,
Urology Research, 18, 17-20.

- ◆ **Hadžiiski A., Denkov N.D., Tcholakova S. et Ivanov I.B. (2002),**
Role of entry barriers in the foam destruction by oil drops,
In. Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution, Eds. Mittal K. et Shah D., Marcel Dekker, New York, p. 465.

- ◆ **Hai-Qin L., Cai-feng X., Ri-Fu Y. et Tai-Qiu (2005),**
Preventing fouling in evaporators through ultrasound,
International Sugar Journal, **107**, 456-461.

- ◆ **Hallanoro H., Ahvenainen J. et Ramm-shmidt L. (1990),**
Saponin, a cause of foaming problems in beet sugar processing and use,
Proceedings of the Sugar Process Research Conference, pp. 174-203.

- ◆ **Handbook of chemistry and physics (1979),**
CRC. Press Inc., Florida, p. B91.

- ◆ **Heijnen W.M.M. (1982),**
The growth morphology of calcium oxalate trihydrate-A contribution to urinary stone research,
Journal of Crystal Growth, **57**, 216-232.

- ◆ **Hein W., Rösner G. et Pollach G. (2006),**
Saving in processing aids: developments withn AGRANA/zuckerforschung Tulln,
Proceedings of Sugar Processing Research Institute (SPRI), pp 128-137.

- ◆ **Helmut B. et Joachim P.H. (2003),**
Scale in evaporators,
International Sugar Journal, **105**, 475-480.

- ◆ **Hospeti N. B. et Mesler R. B. (1965),**
Deposits formed beneath bubbles during nucleate boiling of radioactive calcium sulphate solutions,
AIChE Journal, **11**, 662-665.

- ◆ **Huibers P. D. T., Shah D.O.et Katritzky A. R. (1997),**
Predicting surfactant cloud point from molecular structure,
Journal of Colloid and Interface Science, **193**, 132-136.

- ◆ **ICUMSA method for the determination of white sugar solution colour (1994),**
ICUMSA methods book, ICUMSA Publications Departement, Colney (UK), p.3.

- ◆ **Iler R. K.(1979),**
The chemistry of silica solubility, polymerisation, colloidal and surface properties and biochemistry.
John Wiley and Sons, New York, p. 866.

- ◆ **Imrie F.K.E. et Tilbury R.H. (1972),**
Polysaccharides in sugar cane and its products,
Sugar Technology Reviews, 1,291-361.

- ◆ **Israelachvili J.N. (1991),**
Intermolecular and surface forces,
Academic Press, New York, p. 450.

- ◆ **Ivanov I.B. et Dimiotrov D.S. (1989),**
Thin film drainage,
In. Thin liquid films, Ed. Ivanov I.B., CRC Press, Floride, p. 379.

- ◆ **Ivanov I.B. et Jain R. K. (1979),**
Dynamics and instability of fluid interfaces,
In. Lecture Notes in Physics, Ed. Sorensen T.S., Springer-Verlag, New York, pp121.

- ◆ **Jung T., Kim W. S. et Chang K. C. (2005),**
Crystal structure and morphology control of calcium oxalate using biopolymeric additives in crystallization,
Journal of Crystal Growth, 279, 154-162.

- ◆ **Kaftori D., Hetsroni G. et Banerjee S. (1995),**
Particle behaviour in the turbulent boundary layer. I. Motion, Deposition and Entrainment,
Physics of Fluids, 7, 1095-1106.

- ◆ **Kaloustian J., El-Moselhy T. F. et Portgal H. (2003),**
Determination of calcium oxalate (mono-and dihydrate) in mixtures with magnesium ammonium phosphate or uric acid: the use of simultaneous thermal analysis in urinary calculi,
Clinica Chimica Acta, 334, 117-129.

- ◆ **Kent S. E. (1956),**
Antifoam compositions,
US patent n° 2762780 assigned to Hodag Chemical Corporation

- ◆ **Knudsen J.G. et Roy B.V. (1982),**
Influence of fouling on heat transfer,
Proceedings of 7th International Heat Transfer Conference, Milwaukee, pp 269-287.

- ◆ **Koczko K., Koczko J.K. et Wasan D. (1994),**
Mechanisms for antifoaming action in aqueous system by hydrophobic particles and insoluble liquids,
Journal of Colloid and Interface Science, 166, 225-238.

- ◆ **Kruglyakov P. M. (1989),**
Equilibrium properties of free films and stability of foams and emulsions,
In. Thin Liquid Foams, Ed. Ivanov I.B., Marcel Dekker, New York, p. 767.

- ◆ **Krumbein W. E. et Werner D. (1983),**
The microbial silica cycle,
In. Microbial Geochemistry, Ed. Krumbein W. E., Blackwell Scientific Publications, London, p.330.

- ◆ **Kuila D., Blay G.A, Borjas R.E., Hughes S., Maddox P., Rice K., Stansbury W. et Laurel N. (1998),**
Polyacrylic acid (Poly-A) as a chelant and dispersant,
Journal of Applied Polymer Science, 73, 1097-1115.

- ◆ **Kukhareenko J.A. (1922/1923),**
Cbl. Zukerind., 31, 1001.

- ◆ **Kulkarni R.D., Goddard E.D. et Chandard P. (1996),**
Science and technology of silicone antifoams,
In. Foams: Theory, Measurements and Applications, Eds. Prud home R.K. et Khan A., Marcel Dekker, New York, p. 960.

- ◆ **Langenfeld A., Schmitt V. et Stébé M.-J (1999),**
Rheological behavior of fluorinated highly concentrated reverse emulsions with temperature,
Journal of Colloid and Interface Science, 218, 522- 528.

- ◆ **Laurence M-E, Levillain, P., Lacour B. et Daudon M. (2000),**
Advantage of zero-crossing-point first derivative spectrometry for the quantification of calcium oxalate crystallite phases by infrared spectrophotometry,
Clinica Chimica Acta 298, 1-11.

- ◆ **Liggieri L., Ravera F. et Passerone A. (1996),**
A diffusion based approach to mixed adsorption kinetics,
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **114**, 351-359.

- ◆ **Liu, Y.C. Chen S.H. et Huang J.S. (1998),**
Small angle neutron scattering studies of the structure and interaction of tri-block co-polymer micelles in aqueous solution,
Physica B: Condensed Matter, **241-243**, 1019-1021.

- ◆ **Liu S.T. et Nancollas G.H. (1973),**
The crystal growth of calcium sulfate dihydrate in the presence of additives,
Journal of Colloid and Interface Science, **44**, 422-429.

- ◆ **Maclay W.N. (1956),**
Factors affecting the solubility of non-ionic emulsifiers,
Journal of Colloid Science, **11**, 272-285.

- ◆ **Malysa K., Cohen R., Exerowa D. et Pomianowski A. (1980),**
Steady state foaming and the properties of thin liquid films from aqueous alcohol solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **80**, 1-6.

- ◆ **Manning G.S. (1981),**
Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions.6. theory of the titration curve,
Journal of Physical Chemistry, **85**, 870-877.

- ◆ **Mantel M., Rabinovich Y.I, Wightman, J.P. et Yoon R. H. (1995),**
A study of hydrophobic interactions between steel and silanated glass surface using atomic force microscopy,
Journal of Colloid and Interface Science, **170**, 2003-214.

- ◆ **Mantovani, G. , Vaccari, G. , Sgualdino, G. , Aquilano, D. et Rubbo, M. (1986),**
Investigation of industrial factors decreasing sugar crystal colour,
Zuckerindustrie, **111**, 643-648.

- ◆ **Mantovani G., Vaccari G., Accorsi A., Aquilano D et Rubbo M. (1983),**
Twin growth of sucrose crystals,
Journal of Crystal Growth, **62**, 595-602.

- ◆ **Materna K., Cote G. et Szymanowski J.(2004),**
Cloud point of aqueous solutions containing oxyethylated methyl dodecanoates: effects of surfactant hydrophilicity, nature of added electrolyte, and water activity,
Journal of Colloid and Interface Science, **269** , 466-471.

- ◆ **Mauch W. (1998),**
Quality Criteria of white sugar and its commercial grades,
In. Sugar Technology: Beet and cane Sugar Manufacture, Eds. Van der Poel P.W., Schiweck H. et Shwartz, Verlag Dr Albert Batern , Berlin, p. 84.

- ◆ **Maurandi V., Vaccari G., Mantovani G. et Rossi A. (1989),**
Kinetic variations in sucrose crystallization for different inter-crystal distances,
Zuckerindustrie, **114**, 562-566.

- ◆ **Melia T. P. (1965),**
Crystal nucleation from aqueous solution,
Journal of Applied Chemistry, **15**, 345-357.

- ◆ **Mortensen K. et Talmon Y.(1995),**
Cryo-TEM and SANS microstructural study of pluronic polymer solutions,
Macromolecules, **28**, 8829-8834.

- ◆ **Mortensen K., Brown W. et Joergensen E. (1994),**
Phase behaviour of Poly (propylene oxide)-Poly (ethylene oxide) tribloc copolymer melt and aqueous solutions,
Macromolecules, **27**, 5654-5666.

- ◆ **Mortensen K. et Brown W. (1993),**
Poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) tribloc copolymer in aqueous solution.
The influence of relative bloc size
Macromolecules, **26**, 4128-4135.

- ◆ **Mortensen K. et Pedersen J. S. (1993),**
Structural study on the micelle formation of poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) tribloc copolymer in aqueous solution,
Macromolecules, **26**, 805-812.

- ◆ **Moulik S.P. et Paul B.K. (1998),**
Structure, dynamics and transport properties of microemulsions,
Advances in Colloid and Interface Science, **78**, 99-195.

- ◆ **Mukerjee P. et Bunsenges B. (1978),**
Formation and some properties of micelles
Physical Chemistry, **82**, 931-935.

- ◆ **Muller-Steinhagen H. (1999),**
Cooling-water fouling in heat exchangers,
Advances in Heat Transfer, **33**, 415-496.

- ◆ **Mullin J.W. (1997),**
Crystallization,
Butterworth-Heinerman, Oxford, p.527.

- ◆ **Mullin J.W. (1979),**
Crystallization,
In. Kirck-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and sons, Inc., New York, p. 244.

- ◆ **Nakamura T. , Sameshima K., Okunaga K., Sugiura Y. et Sato J. (1989),**
Determination of amorphous phase in quartz powder diffractometry,
Powder Diffraction, **4**, 9-13.

- ◆ **Nancollas G. H. (1982),**
Phase transformation during precipitation of calcium salts,
In. Biological Mineralization and Demineralization, Ed. Nancollas G. H., Springer-Verlag, New York, p. 79.

- ◆ **Nandagopal S. et Ramamurthy R. (1976),**
Evaporator scale formation,
Indian Sugar, 437-439.

- ◆ **Ning R. Y. (2002),**
Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction,
Desalination, 151, 67-73.

- ◆ **Noskov B.A. (2002),**
Kinetics of adsorption from micellar solutions,
Advances in Colloid and Interface Science, 95, 237-293.

- ◆ **Öner M. , Dogan Ö. et Öner G. (1986),**
The influence of polyelectrolytes architecture on calcium sulphate dehydrate growth retardation,
Journal of Crystal Growth, 186, 427-437.

- ◆ **Papavergos P.G. et Hedley A.B. (1984),**
Particle deposition behaviour from turbulent flows,
Chemical Engineering Research and Design, 62, 275-295.

- ◆ **Partridge E. P. et White A. H. (1929),**
Mechanism of formation of calcium sulphate boiler scale,
Industrial and Engineering Chemistry, 21, 834-838.

- ◆ **Patterson R.E. (1993),**
Silica,
Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, NewYork, pp 982.

- ◆ **Perry C. C. et Keeling-Tuker T. (2000),**
Model studies of the precipitation of silica in the presence of aluminium; implication of biology and industry,
Journal of Inorganic Biochemistry, 78, 331-339.

- ◆ **Pinheiro J. R.S. (1986),**
Fouling of Heat Transfer Surfaces.
In. Heat Exchanger Source Book, Ed. Palen J.W, Hemisphere Publishing Co.,New York, p. 721.

- ◆ **Powder Diffraction File,** Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data, Collection code: 030783, PDF Number: 01-075-1314.

- ◆ **Powder Diffraction File,** Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data, Collection code: 079674, PDF Number: 01-083-0578

- ◆ **Poynton M. et Alexander J. B. (1957),**
Some notes on the solubility of silica in sugar solutions,
The South African Sugar Journal, 42-43.

- ◆ **Prasad K.N., Luong T.T., Alexander T., Paris F-J., Vaution C., Seiller M. & Puisieux F. (1979),**
Surface activity and association of ABA polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymers in aqueous solution,
Journal of Colloid and Interface Science, 69, 225-232.

- ◆ **Princen. H.M. (1983),**
Rheology of foams and highly concentrated emulsions: I. Elastic properties and yield stress of cylindrical model system,
Journal of Colloid and Interface Science. 91, 160-175.

- ◆ **Prins, A. (1988),**
Principles of foam stability,
In. Advances in Food Emulsions and Foams, Eds. Dickinson E., Stainsby G., Elsevier Applied Science, London, p.91.

- ◆ **Prins A. (1986),**
Theory and Practice of formation and stability of food foams,
In. Food Emulsions and Foams. Ed. Dickinson E., Royal Society of Chemistry, Leeds. p.30.

- ◆ **Règlement de la Communauté Economique Européenne N° 1265/69** de la commission du 1^{er} juillet 1969 concernant les méthodes de détermination de qualité applicables au sucre acheté par les organismes d'intervention (1969) p.1.

- ◆ **Roberts K., Axberg C. et Ôsterlund R. (1977),**
The effect of spontaneous emulsification of defoamers on foam prevention,
Journal of Colloid and Interface Science, **62**, 264-271.

- ◆ **Rogé B., Bensouissi A. et Mathlouthi M. (2007),**
Effect of calcium on white sugar turbidity,
Zuckerindustrie, **132**, 170-174.

- ◆ **Rosen M.J. (1998),**
Micelle formation by surfactant,
Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley and Sons, New York, 108.

- ◆ **Ross S. et Nishioka G. (1978),**
Experimental researches on silicone antifoams,
In. Emulsions, Latices and Dispersions, Dispersions, Eds. Becher P. et Yudenfreund M.N., Marcel Dekker, New York, p. 237.

- ◆ **Ross S. et Haak R.M (1958),**
Inhibition of Foaming. IX. Changes in the Rate of Attaining Surface Tension Equilibrium in Solutions of Surface-active Agents on Addition of Foam Inhibitors and Foam Stabilizers,
Journal of Physical Chemistry, **62**, 1260-1264.

- ◆ **Ross S., Hughes A.F., Kennedy M. L. et Mardoian A.R. (1953),**
The inhibition of foaming.V. Synergistic effects of antifoaming agents,
Journal of Physical Chemistry, **57**, 684-686.

- ◆ **Ross S. (1950),**
The inhibition of foaming .II. A mechanism of the rupture of liquid films by antifoaming agents,
Journal of Physical Chemistry, **54**, 429-436.

- ◆ **Ross S. et McBain (1944),**
Inhibition of foaming in solvents containing known foamers,
Industrial and Chemical Engineering, **36**, 570-573.

- ◆ **Rothbaum H.P. et Rohode A.G. (1979),**
Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solutions between 5 and 180°C,
Journal of Colloid and Interface Science, **71**, 533-559.

- ◆ **Scheludko A. (1967),**
Thin Liquid Films,
Advances in Colloid and Interface Science, **1(4)**, 391-464.

- ◆ **Schik M.J. (1967),**
Foaming,
Non Ionic Surfactants Physical Chemistry, Ed. Schik M.J., CRC Press, Floride, pp 836..

- ◆ **Schillen K., Brown W. et Johnsen R.M.(1994),**
Micellar sphere-to-rod transition in an aqueous triblock copolymer system. A dynamic light scattering study of translational and rotational diffusion,
Macromolecules, **27**, 4825-4832.

- ◆ **Schmid, K.H., Meffert A., Schenker G. et Asbeck A.(1990),**
Process for controlling foam in food processing and production,
US Patent n° 4942049 assigned to Henkel Company.

- ◆ **Sgualdino G., Vaccari G., Mantovani G. et Aquilano D. (1996),**
Implications of crystal growth theories for mass crystallization: application to crystallization of sucrose,
Progress in Crystal Growth and Characterization, **32**, 225-245.

- ◆ **Sikiric M., Filipovic-Vincekovic N., Babic-Ivancic V., Vdovic N. et Furedi-Milhofer H.(1999),**
Interactions in calcium oxalate hydrate/surfactant systems,
Journal of Colloid and Interface Science, **212**, 384-389.

- ◆ **Sikiric M., Furedi-Milhofer H. et Markovic M. (1987),**
Precipitation of calcium oxalate from high ionic strength solutions,
Journal of Crystal Growth, **80**, 113-120.

- ◆ **Silina P.M. (1958),**
Cuisson et cristallisation,
Traduction de la 5^{ème} partie du Traité de Sucrierie par Stambul J., G.T.S. Paris, France, pp.362-456.

- ◆ **Singh R.P., Gaur S.S., Sheehan M.E. et Nancollas G.H. (1988),**
Crystal growth of calcium oxalate monohydrate,
Journal of Crystal Growth, **87**, 318-324.

- ◆ **Sheikholeslami R., Al-Mutaz I. S., Tan S. et Tan S. D. (2002),**
Some aspects of silica polymerisation and fouling and its pre-treatment by sodium aluminate, lime and soda ash,
Desalination, **150**, 85-92.

- ◆ **Smythe B.M. (1971),**
Sucrose crystal growth,
Sugar Technology Reviews, **1**, 191-231

- ◆ **Smythe B.M. (1967),**
Sucrose crystal growth. III. The relative growth rates of faces and their effect on sucrose crystal shape,
Australian Journal of Chemistry, **20**, 1115-1131.

- ◆ **Somerscales E.F.C. (1999),**
Fundamentals of corrosion fouling,
British Corrosion Journal, **34**, 109-124.

- ◆ **Sohnel O. et Garside J. (1992),**
Precipitation: basic principles and industrial applications,
Butterworth Heinemann, Oxford, pp390.

- ◆ **Staub S. et Paturau M. (1963),**
Principles of steam economy in evaporation,
In. Principles of Sugar Technology, Ed. Honing P., Elsevier, Amsterdam, p.38.

◆ **Stasiuk E. et Shramm L. (1996),**

The temperature dependence of the critical micelle concentrations of foam forming surfactants,
Journal of Colloid and Interface Science, **178**, 324-333.

◆ **Stephen H. et Stephen T. (1963),**

Solubilities of inorganic and organic compounds,
Pergamon Press, 1, New York, p. 957.

◆ **Streit J., Tran-Ho L. et Konigsberger E. (1998),**

Solubility of the three calcium oxalate hydrates in sodium chloride solutions and urine-like liquors,
Monatshafte fur Chemie, **129**, 1225-1236.

◆ **Suitor J.W., Marnier W.J. et Ritter R. B. (1977),**

The history and status of research in fouling of heat exchangers in cooling water service,
The Canadian Journal of Chemical Engineering, **55**, 374-380.

◆ **Sutherland D.N. et Paton N. (1969),**

Dextran and crystal elongation: further experiments,
International Sugar Journal, **71**, 131-135.

◆ **Sutherland D.N. (1968),**

Dextran and crystal elongation,
International Sugar Journal, **70**, 355-358

◆ **Taborek J., Aoki T., Ritter R.B., Paten J.W. et Knudsen J. G. (1972),**

Fouling: the major unresolved problem in heat transfer,
Chemical Engineering Progress, **68**, 59-67.

◆ **Taesung J., Woo-Sik K. and Chang Kuyun C. (2005),**

Crystal structure and morphology control of calcium oxalate using biopolymeric additives in crystallization,
Journal of Crystal Growth, **279**, 154-162.

- ◆ **Terrier J.C. (2006),**
Antitartres adaptés à la sucrerie de betterave : étude de l'efficacité,
Comptes Rendus du Symposium de l'Association Andrew Van Hook pour l'Avancement des Connaissances sur le Sucre, Reims, France, pp 24-28.

- ◆ **Tomažič B. et Nancollas H. (1980),**
Crystal growth of calcium oxalate hydrates: a comparative kinetics study,
Journal of Colloid and Interface Science, 75, 149-160.

- ◆ **Tuner C.W. (1993),**
Rates of particles deposition from aqueous suspensions in turbulent flow: a comparison of theory with experiment,
Chemical Engineering Science, 48, 2189-2195.

- ◆ **Tyson, W. R. (1975),**
Surfaces energies of solid metals,
Canadian Metallurgical Quarterly, 14, 307-314.

- ◆ **Ulmgren P. et Radestrom R. (1999),**
An equilibrium model of the solubility of calcium oxalate in sodium chloride medium,
Nordic Pulp and Paper Research, 14, 214-220.

- ◆ **Ulmgren P. et Radestrom R. (1997),**
Calcium oxalate in bleach plant filtrates,
TAPPI Minimum Effluents Mills, San Francisco, p. 51.

- ◆ **Vaccari G. (1996),**
Cristallisation continue par refroidissement comparée à la cristallisation par évaporation,
Comptes rendu du troisième symposium de l'Association Andrew Van Hook pour l'Avancement des Connaissances sur le Sucre, Reims, France, 51-62.

- ◆ **Vaccari G. et Mantovani G. (1995),**
La cristallisation du saccharose,
Dans le Saccharose Propriétés et Applications, Eds. Mathlouthi M. et Reiser P., Polytechnica, Paris, p.35.

- ◆ **Vaccari G., Mantovani G., Sgualdino G. and Zefiro L. (1991),**
Effect of glucose and fructose on cane sugar crystal morphology,
Zuckerindustrie, **116**, 610-613.

- ◆ **Vaccari G., Mantovani, G. et Sgualdino G. (1986),**
The raffinose effect on sucrose morphology and kinetics,
Sugar Technology Reviews, **13**,133-178.

- ◆ **Valkovska D.S., Kralchevsky P.A., Danov K.D., Broze G. et Mehreteab A. (2000),**
The effect of oil solubility on the oil drop entry at water-air interface,
Langmuir, **16**, 8892-8902.

- ◆ **Van Hook A. (1983),**
Habit modifications of sucrose crystals,
Journal of the American Society of Sugar Beet Technologists, **22**, 60-72.

- ◆ **Van Hook A. et Bruno A.J (1949),**
Crystal growth: nucleation and growth in sucrose crystals,
Discussions Faraday Society, **5**, 112-117.

- ◆ **Van Os N.M., Haak J.R. et Rupert L.A.M. (1993),**
Physico-chemical properties of selected anionic, cationic and non-ionic surfactants,
In. Cationic and Nonionic Surfactants, Elsevier, Amesterdam, p. 212.

- ◆ **Van't Reit K., Prins A. et Nieuwenhuijse J.A (1984),**
Some effects of foam control by dispersed Natural oils on mass transfer in bubble column,
Proceedings of the 3rd European Congress of Biotechnology, Verlag Chemie, Weinheim, p. 521.

- ◆ **Wachala R.J. et Svetic R.E. (1976),**
Food process antifoam,
US Patent n° 3990905 assigned to Nalco Chemical Company

- ◆ **Walstra P. (1989),**
Principles of Foam Formation and Stability,
In. Foams: Physics Chemistry and Structure, Ed. Wilson A.J., Springer Verlag, London, p.1.

- ◆ **Walford S. N. et Walthew D.C. (1996),**
Preliminary model for oxalate formation in evaporator scale,
Proceedings of South African Sugar Technologists Association, 70, 231-235.

- ◆ **Walthew D.C., Khan F. et Whitelaw R. (1998),**
Some factors affecting the concentrations of silica in cane juice evaporators,
Proceedings of South African Sugar Technologists Association, 72, 223-227.

- ◆ **Walthew D.C. (1996),**
Aspects of evaporator scale formation and control in the South African sugar industry,
Proceedings of the Conference on Process Research, 22-43.

- ◆ **Ward C.A., Johnson, W.R., Venter R.D., Ho S., Forest T.W. et Fraser, W.D (1983),**
Heterogeneous bubble nucleation and conditions for growth in a liquid-gas system of constant mass and volume,
Journal of Applied Physics, 54, 1833-1843.

- ◆ **Ward, C.A., Tikuisis, P. et Venter, R.D. (1982),**
Stability of bubbles in closed volume of liquid gas solution,
Journal of Applied Physics, 53, 6076-6084.

- ◆ **Ward, C.A. Balakrishnan A. et Hooper F.C. (1970),**
Thermodynamics of nucleation in weak gas-liquid solutions,
Journal of Basic Engineering, 92, 695-701

- ◆ **Ward A.F.H et Tordai L. (1946),**
Time dependence of boundary tensions of solutions. I.. the role of diffusion in time effects,
Journal of Chemical Physics, 14, 453-461.

- ◆ **Wasan D.T. et Christiano S.P. (1997),**
Foams and antifoams : A thin film approach,
In. Hand Book of Surfaces and Colloid Chemistry, Ed. Birdi K.S., CRS Press, New York, Chapter 6.

- ◆ **Wasan D.T. et Malhotra A.K. (1986),**
Thin liquid phenomena,
AIChE Symposium Series, 82, 1-4.

- ◆ **Watkinson A.P. et Epstein N. (1970),**
Particulate fouling of sensible heat exchangers,
Proceedings of the 4th International Heat Transfer Conference, Versailles, pp 1-12.

- ◆ **Webb R.L., Eckert E.R.C. et Goldstein R.J. (1971),**
Heat transfer and friction in tubes with repeated-rib roughness,
International Journal of Heat Mass Transfer, 14, 601-617.

- ◆ **Wollenweber H.W (1997),**
Aqueous dispersion of antifoam agents,
US patent n° 5679286 assigned to Henkel Company.

- ◆ **Wollenweber H.W, Moeller T., Sladek H.J., Schulte H.G., Giess W., Eicken U., Fisher H. et De Haut C. (1998),**
Foam control agent for the food, paint and paper industries,
US Patent n° 5725815 assigned to Henkel Company.

- ◆ **Yiantsios S. G. et Karabelas A. J. (2003),**
Deposition of Micron-Sized Particles on flat surfaces: effects of hydrodynamic and physicochemical conditions on particle attachment efficiency,
Chemical Engineering Science, 58, 3105-3113.

- ◆ **Yu H., Sheikholeslami R. et Doherty W. O. S. (2005),**
Effect of thermohydraulic conditions of fouling of calcium oxalate and silica,
AIChE Journal, 51, 641-648.

- ◆ **Yu H., Sheikholeslami R. et Doherty W.O.S. (2004),**
The effects of silica and sugar on the crystallographic and morphological properties of calcium oxalate,
Journal of Crystal Growth, 265, 592-603.

- ◆ **Yu H., Sheikholeslami R. et Doherty W. O. S. (2003),**
Composite fouling of calcium oxalate and amorphous silica in sugar solutions,
Industrial Engineering Chemical Research, 42, 904-910.

- ◆ **Yu H., Sheikholeslami R., et Doherty W. O. S. (2002),**
Composite fouling characteristics of calcium oxalate monohydrate and amorphous silica by a novel approach simulating successive effects of a sugar mill evaporator,
Industrial Engineering Chemical Research, **41**, 3379-3388.

- ◆ **Zhu D-M. et Shelly Z.A. (1992),**
Investigation of the microenvironnement in Triton X-100 reverse micelles in cyclohexane, using methyl orange as a probe,
Langmuir, **8**, 48-50.

- ◆ **Zhu D-M., Wu X. et Shelly Z.A. (1992),**
Investigation of the micropolarities in reverse micelles of Triton X 100 in mixed solvents of benzene and n-hexane,
Journal of Physical Chemistry, **96**, 7121-7126.

Annexe 1**Décrets, arrêtés, circulaires****TEXTES GÉNÉRAUX****MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE, DES FINANCES ET DE L'INDUSTRIE****Arrêté du 19 octobre 2006 relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de certaines denrées alimentaires**NOR : *ECOC0600115A*

Le ministre de l'économie, des finances et de l'industrie, le ministre de la santé et des solidarités, le ministre de l'agriculture et de la pêche et le ministre délégué à l'industrie,

Vu la directive n° 83/417/CEE du 25 juillet 1983 relative au rapprochement des législations des Etats membres concernant certaines lactoprotéines (caséines et caséinates) destinées à l'alimentation humaine ;

Vu la directive n° 88/344/CEE modifiée du Conseil des Communautés européennes du 13 juin 1988 relative au rapprochement des Etats membres concernant les solvants d'extraction utilisés dans la fabrication des denrées alimentaires et de leurs ingrédients ;

Vu la directive 98/34/CE du Parlement européen et du Conseil du 22 juin 1998 modifiée prévoyant une procédure d'information dans le domaine des normes et réglementations techniques et des règles relatives aux services de la société de l'information, ensemble la notification en date du 30 septembre 2005 adressée à la Commission des Communautés européennes ;

Vu la directive 2001/112/CE du Conseil et de la Commission relative aux jus de fruits et à certains produits similaires destinés à l'alimentation de l'homme ;

Vu le code de la consommation, notamment son article L. 214-1 ;

Vu le décret n° 92-631 du 8 juillet 1992 relatif aux matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme ou des animaux, modifié par les décrets n° 99-242 du 26 mars 1999 et n° 2001-1097 du 16 novembre 2001 ;

Vu le décret n° 2001-725 du 31 juillet 2001 relatif aux auxiliaires technologiques pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées à l'alimentation humaine, modifié par le décret n° 2004-187 du 26 février 2004, et notamment son article 3 ;

Vu l'arrêté du 24 février 1954 modifié relatif à l'extraction et au raffinage du beurre de cacao ;

Vu l'arrêté du 12 février 1973 modifié relatif à la liste des substances dont l'emploi est autorisé pour le raffinage et la transformation des corps gras alimentaires ;

Vu l'arrêté du 22 juillet 1980 modifié concernant la liste d'additifs et produits autorisés pour la fabrication de jus de fruits et de certains produits similaires ainsi qu'aux traitements dont ils peuvent faire l'objet ;

Vu l'arrêté du 20 juin 1985 modifié relatif à l'emploi de lactose hydrolysé dans certaines denrées alimentaires ;

Vu l'arrêté du 14 août 1985 modifié relatif à l'emploi d'additifs et d'auxiliaires technologiques dans les confitures, gelées, marmelades et autres produits similaires ;

Vu l'arrêté du 13 novembre 1987 modifié relatif à la liste des additifs et produits autorisés pour la fabrication des cidres, des poirés et de certaines boissons similaires ainsi que des traitements dont ils peuvent faire l'objet ;

Vu l'arrêté du 21 décembre 1988 relatif aux hydrolysats de protéines dans la fabrication des aliments destinés à une alimentation particulière ;

Vu l'arrêté du 11 janvier 1989 modifié relatif à la liste des additifs et produits autorisés pour la fabrication des boissons alcoolisées à base de raisin ou de pomme ainsi que des traitements dont elles peuvent faire l'objet ;

Vu l'arrêté du 2 février 1993 relatif aux substances autorisées pour la préparation, la coloration et la conservation de la présure ;

Vu l'arrêté du 2 octobre 1997 modifié relatif aux additifs pouvant être employés dans les denrées destinées à l'alimentation humaine ;

Vu l'avis de l'Agence française de la sécurité sanitaire des aliments en date du 21 janvier 2005,

Arrêtent :

Art. 1^{er}. – Les dispositions du présent arrêté s’appliquent aux auxiliaires technologiques employés ou destinés à être employés dans la fabrication de denrées alimentaires.

Seuls sont employés en tant qu’auxiliaires technologiques :

- les substances ou produits figurant aux annexes I A, I B et I C du présent arrêté utilisés dans les conditions prévues dans lesdites annexes ;
- les additifs figurant à l’annexe III A de l’arrêté du 2 octobre 1997 susvisé, sous réserve que leur utilisation n’ait pour résultat que la présence non intentionnelle de résidus techniquement inévitables de cet additif ou de ses dérivés dans les denrées alimentaires, à l’exception de celles citées au 3 de l’article 11 et à l’article 13 de l’arrêté du 2 octobre 1997 susvisé, et à condition que ces résidus n’aient pas d’effets technologiques sur le produit fini.

Les auxiliaires technologiques cités en annexe I B sont autorisés jusqu’au 31 décembre 2014.

Les auxiliaires technologiques répondent aux critères de pureté et spécifications fixés à l’annexe II du présent arrêté.

TITRE I^{er}

ENZYMES

Art. 2. – Les préparations enzymatiques sont composées d’enzymes d’origine animale, végétale ou microbienne et, éventuellement, de protéines inertes et de constituants résiduels du matériau de base. Elles peuvent être mélangées aux agents conservateurs ou aux diluants énumérés à l’article 4. Elles peuvent également être immobilisées sur les supports mentionnés au même article.

Art. 3. – Les enzymes contenues dans les préparations enzymatiques sont obtenues dans les conditions suivantes :

- a) Les tissus animaux servant à la production des enzymes proviennent d’animaux en bon état sanitaire au moment de l’abattage et aptes à la consommation humaine. Les tissus animaux utilisés sont parfaitement sains et en excellent état de conservation ;
- b) Le matériel végétal utilisé pour la fabrication des enzymes est issu des parties normalement comestibles de plantes saines et ne laisse aucun résidu nocif dans le produit traité mis en vente ;
- c) Les micro-organismes utilisés pour la production des enzymes ne sont pas réputés pathogènes pour l’homme, les animaux et les végétaux ;
- d) Dans tous les cas, les sources utilisées appartiennent aux produits et espèces figurant à l’annexe I C.

Art. 4. – 1. Les préparations enzymatiques à usage alimentaire peuvent être additionnées, en vue d’assurer leur conservation, des substances énumérées ci-après :

- a) Pour toutes les préparations enzymatiques sous forme liquide relevant du présent arrêté : acide sorbique, sorbate de sodium, sorbate de potassium et sorbate de calcium ;
- b) Pour les préparations enzymatiques présentées sous forme liquide, à l’exception de celles utilisées en œnologie :
 - acide benzoïque, benzoate de sodium, benzoate de potassium et benzoate de calcium, chlorure de potassium à la dose maximale de 250 grammes par litre de préparation ;
 - esters méthylique et éthylique de l’acide parahydroxybenzoïque et leurs dérivés sodiques ;
- c) Pour la papaïne présentée sous forme liquide et la bêta-amylase d’orge non germée : anhydride sulfureux ;
- d) Pour la papaïne en poudre : métabisulfite de sodium à la dose maximale de 1 gramme pour 100 grammes de préparation.

L’emploi des agents conservateurs précités dans les préparations enzymatiques n’entraîne pas dans les denrées et boissons citées en annexe I C des teneurs résiduelles supérieures à 1 milligramme par kilogramme.

La proportion totale d’agents conservateurs cités aux points a, b et c ne dépasse pas 5 grammes par litre de préparation.

2. Les préparations enzymatiques utilisées en œnologie peuvent être diluées, dispersées ou additionnées des produits suivants :

- maltodextrines ;
- citrate de sodium

3. Les préparations enzymatiques, à l’exception de celles utilisées en œnologie, citées dans le présent arrêté, peuvent être diluées, dispersées ou additionnées des produits suivants :

- denrées ou boissons destinées à l’alimentation de l’homme ;

- sorbitol à la dose maximale de 60 grammes pour 100 grammes de préparation ;
 - glycérol à la dose maximale de 60 grammes pour 100 grammes de préparation ;
 - acétates de sodium, de potassium et de calcium à la dose maximale de 3,5 grammes pour 100 grammes de préparation ;
 - lactates de sodium, de potassium et de calcium ;
 - acide citrique, citrates de sodium, de potassium et de calcium ;
 - pour les préparations de chymosine : méthionine, à la dose strictement nécessaire pour limiter la perte d'activité ;
 - supports et solvants porteurs de l'annexe IV de l'arrêté du 2 octobre 1997 susvisé autorisés sans restriction d'usage ainsi que ceux autorisés pour la catégorie d'additifs « enzymes », dans les conditions fixées au présent arrêté ou, à défaut, dans les conditions fixées à l'article 9 et à l'annexe IV de l'arrêté du 2 octobre 1997 ;
 - sels de magnésium d'acides gras, dioxyde de silicium pour les préparations enzymatiques présentées sous forme de tablettes sous réserve que ces substances n'exercent pas de fonction technologique dans le produit fini ;
 - méthionine selon le principe du *quantum satis* pour les préparations d'alpha-amylase de *Bacillus licheniformis* MOL. 2083 recombiné génétiquement.
4. Les préparations enzymatiques peuvent être immobilisées sur des supports inertes constitués :
- de composants répondant aux dispositions du décret du 8 juillet 1992 susvisé ;
 - de composants dont l'emploi pour cet usage est prévu en annexe I C.

TITRE II

AUTRES AUXILIAIRES TECHNOLOGIQUES

Art. 5. – Au sens du présent arrêté, on entend par :

« Solvant » toute substance propre à dissoudre une denrée alimentaire, ou tout composant d'une denrée alimentaire, y compris tout agent contaminant présent dans ou sur cette denrée alimentaire ;

« Solvant d'extraction » tout solvant utilisé au cours du processus d'extraction lors du traitement de matières premières, de denrées alimentaires, de composants ou d'ingrédients de ces produits, qui est éliminé et qui peut provoquer la présence, involontaire mais techniquement inévitable, de résidus ou de dérivés dans la denrée alimentaire ou l'ingrédient.

Art. 6. – Les solvants utilisés ne laissent pas dans les denrées alimentaires ou leurs ingrédients des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine ou, le cas échéant, supérieures aux doses prévues en annexe.

Art. 7. – Les ingrédients alimentaires possédant des propriétés de solvants ainsi que l'eau à laquelle peuvent avoir été ajoutées des substances réglant l'acidité ou l'alcalinité peuvent être employés comme solvants d'extraction dans la fabrication des denrées alimentaires ou de leurs ingrédients.

Art. 8. – Les auxiliaires technologiques autres que les enzymes et les solvants d'extraction peuvent être dilués, dispersés ou additionnés de substances prévues à l'annexe V de l'arrêté du 2 octobre 1997 modifié susvisé, sous réserve que ces substances n'aient pas de fonction technologique dans le produit fini.

Art. 9. – Les dispositions des arrêtés suivants sont abrogées en tant qu'elles concernent les auxiliaires technologiques :

- arrêté du 24 février 1954 modifié relatif à l'extraction et au raffinage du beurre de cacao ;
- arrêté du 12 février 1973 modifié relatif à la liste des substances dont l'emploi est autorisé pour le raffinage et la transformation des corps gras alimentaires ;
- arrêté du 22 juillet 1980 modifié concernant la liste d'additifs et produits autorisés pour la fabrication de jus de fruits et de certains produits similaires ainsi qu'aux traitements dont ils peuvent faire l'objet ;
- arrêté du 20 juin 1985 modifié relatif à l'emploi de lactose hydrolysé dans certaines denrées alimentaires ;
- arrêté du 14 août 1985 modifié relatif à l'emploi d'additifs et d'auxiliaires technologiques dans les confitures, gelées, marmelades et autres produits similaires ;
- arrêté du 13 novembre 1987 modifié relatif à la liste des additifs et produits autorisés pour la fabrication des cidres, des poirés et de certaines boissons similaires ainsi que des traitements dont ils peuvent faire l'objet ;
- arrêté du 21 décembre 1988 relatif aux hydrolysats de protéines dans la fabrication des aliments destinés à une alimentation particulière ;
- arrêté du 11 janvier 1989 modifié relatif à la liste des additifs et produits autorisés pour la fabrication des boissons alcoolisées à base de raisin ou de pomme ainsi que des traitements dont elles peuvent faire l'objet ;
- arrêté du 2 février 1993 relatif aux substances autorisées pour la préparation, la coloration et la conservation de la présure.

Art. 10. – Les arrêtés suivants sont abrogés à compter de la date de publication du présent arrêté :

- arrêté du 9 avril 1965 sur l'emploi des gibberellines pour la préparation du malt ;
- arrêté du 22 septembre 1977 relatif à l'autorisation d'emploi de deux préparations destinées, l'une à parfaire l'épilation des porcs et l'autre la plumaison des volailles ;
- arrêté du 2 janvier 1980 relatif à l'emploi de résines échangeuses d'ions pour le traitement du sucre ;
- arrêté du 16 janvier 1980 sur l'emploi de lactosérum hydrolysé dans certaines denrées alimentaires ;
- arrêté du 2 août 1982 modifié concernant l'emploi de diverses substances pour la préparation des caséines, caséinates, protéines lactiques coprécipitées et protéines du lactosérum à usage alimentaire ;
- arrêté du 1^{er} juin 1984 sur le pelage chimique des maquereaux en conserve ;
- arrêté du 24 octobre 1984 relatif à l'emploi de la polyvinylpyrrolidone (PVPP) en brasserie ;
- arrêté du 17 mai 1985 modifié relatif à l'épluchage chimique des fruits et légumes destinés à la mise en conserve ;
- arrêté du 6 février 1989 modifié fixant la liste des auxiliaires technologiques pouvant être utilisés en sucrerie ;
- arrêté du 5 septembre 1989 modifié relatif à l'emploi de préparations enzymatiques dans la fabrication de certaines denrées et boissons destinées à l'alimentation humaine ;
- arrêté du 19 novembre 1990 modifié relatif aux solvants d'extraction utilisés dans la fabrication des denrées alimentaires ou de leurs ingrédients ;
- arrêté du 12 septembre 1991 relatif à l'emploi d'agents antimousses en alimentation humaine ;
- arrêté du 3 octobre 1991 relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques pour la préparation de certaines lactoprotéines (caséines et caséinates) destinées à l'alimentation humaine ainsi qu'à leurs teneurs limites en certains contaminants ;
- arrêté du 18 septembre 1992 relatif à l'emploi de fluides de refroidissement et frigorigènes en contact direct avec les aliments ;
- arrêté du 24 mars 1993 modifié relatif à l'emploi de β cyclodextrine comme auxiliaire technologique ;
- arrêté du 23 février 1995 relatif à l'emploi de divers auxiliaires technologiques en alimentation humaine ;
- arrêté du 9 mars 1995 relatif à l'emploi d'agents antimousses pour le lavage des pommes de terre et des champignons ;
- arrêté du 9 mars 1998 relatif à l'emploi de monensine comme auxiliaire technologique dans les fermentations destinées à la production industrielle d'alcool éthylique d'origine agricole ;
- arrêté du 19 mars 1998 relatif à l'emploi de divers auxiliaires technologiques en alimentation humaine ;
- arrêté du 1^{er} juillet 1998 portant autorisation d'emploi des sulfites en tant qu'auxiliaires technologiques pour le traitement des litchis et des raisins de table ;
- arrêté du 9 septembre 1998 portant autorisation d'emploi d'auxiliaires technologiques dans la fabrication de denrées alimentaires ;
- arrêté du 19 novembre 1999 relatif à l'emploi d'auxiliaires technologiques en brasserie.

Art. 11. – Le directeur général de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes, le directeur général de la santé, le directeur général de l'alimentation et le directeur général des entreprises sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 19 octobre 2006.

*Le ministre de l'économie,
des finances et de l'industrie,
Pour le ministre et par délégation :
Le directeur général de la concurrence,
de la consommation
et de la répression des fraudes,
G. CERUTTI*

*Le ministre de la santé et des solidarités,
Pour le ministre et par délégation :
La sous-directrice de la gestion
des risques des milieux,
J. BOUDOT*

*Le ministre de l'agriculture et de la pêche,
Pour le ministre et par délégation :
Le directeur général de l'alimentation,
J.-M. BOURNIGAL*

Le ministre délégué à l'industrie,
 Pour le ministre et par délégation :
Le directeur général des entreprises,
 L. ROUSSEAU

ANNEXES

ANNEXE I A

AUXILIAIRES TECHNOLOGIQUES AUTORISÉS

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Acétate de méthyle.	Solvants d'extraction.	Café et thé.	Décaféination ou suppression des matières irritantes et amères du café ou du thé.	≤ 20 mg/kg dans le café ou le thé.
Acétate d'éthyle.	Solvants d'extraction.	Toutes denrées alimentaires.	Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine.	Dose techniquement inévitable.
Acétone.	Solvants d'extraction.	Toutes denrées alimentaires.	Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine.	Dose techniquement inévitable.
Acide orthophosphorique.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Acide peracétique en solution avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide acétique.	Divers.	Œufs coquilles avant cassage destinés à la fabrication du produit « île flottante ».	Aspersion d'une solution à 2,5 % d'un produit contenant 4,5 % d'acide peracétique à l'équilibre puis séchage.	Dose techniquement inévitable.
Anhydride carbonique.	Solvants d'extraction.	Toutes denrées alimentaires.	Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine.	Dose techniquement inévitable.
Autres adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes répondant aux dispositions du décret du 8 juillet 1992 susvisé.	Adjuvant de filtration.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Butane.	Solvants d'extraction.	Toutes denrées alimentaires.	Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine.	Dose techniquement inévitable.
Carbonates d'ammonium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Carbonates de calcium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Carbonates de magnésium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Carbonates de potassium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Carbonates de sodium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Cellulose.	Adjuvant de filtration.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	Utilisation en tant qu'adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes.	Dose techniquement inévitable.
Citrates de calcium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Citrates de magnésium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Citrates de potassium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Citrates de sodium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Diatomite lavée.	Adjuvant de filtration.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	Utilisation en tant qu'adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes.	Dose techniquement inévitable.
Dichlorométhane.	Solvants d'extraction.	Café et thé.	Décaféination ou suppression des matières irritantes et amères du café ou du thé.	≤ 2 mg/kg dans le café torréfié et ≤ 5 mg/kg dans le thé.
Diméthylpolysiloxane.	Antimousses.	Levain destiné à la fabrication de pains industriels.	7 mg/kg de levain.	1 mg/kg de pain.
Ethanol.	Solvants d'extraction.	Toutes denrées alimentaires.	Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine.	Dose techniquement inévitable.
Hexane.	Solvants d'extraction.	Beurre de cacao.	Production de beurre de cacao. Le produit commercial est composé essentiellement d'hydrocarbures acycliques saturés contenant 6 atomes de carbone et distillant entre 64 °C et 70 °C. L'utilisation combinée d'hexane et de méthyl-éthyl-cétone est interdite.	≤ 1 mg/kg.
Hexane.	Solvants d'extraction.	Germes de céréales dégraissées.	Préparations de germes de céréales dégraissées.	≤ 5 mg/kg dans les germes de céréales dégraissées.
Hexane.	Solvants d'extraction.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Production ou fractionnement de graisses et d'huiles. Le produit commercial est composé essentiellement d'hydrocarbures acycliques saturés contenant 6 atomes de carbone et distillant entre 64 °C et 70 °C. L'utilisation combinée d'hexane et de méthyl-éthyl-cétone est interdite.	≤ 1 mg/kg.
Hexane.	Solvants d'extraction.	Produits à base de protéines dégraissées et de farines dégraissées.	Préparations de produits à base de protéines dégraissées et de farines dégraissées. L'utilisation combinée d'hexane et de méthyl-éthyl-cétone est interdite.	≤ 10 mg/kg dans la denrée alimentaire contenant le produit à base de protéines dégraissées et les farines dégraissées. ≤ 30 mg/kg dans les produits dégraissés de soja tels que vendus au consommateur final.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Huile alimentaire raffinée contenant au plus 100 mg de BHT par litre.	Divers.	Céréales et pois en silos.	A la dose maximale de 260 g d'huile par tonne utilisés en tant que produits antipoussière.	Dose techniquement inévitable.
Huiles minérales de haut poids moléculaire.	Agent de démoulage.	Tuiles.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. L'huile minérale est utilisée en mélange avec de la cire d'abeille.	Teneur résiduelle inférieure à 2 g/kg pour l'huile minérale. Dose techniquement inévitable pour la cire d'abeille.
Hydroxyde d'ammonium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Hydroxyde de calcium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Hydroxyde de magnésium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Hydroxyde de potassium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Hydroxyde de sodium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Lactoperoxydase extraite de lactosérum immobilisée, isothiocyanates de potassium ou de sodium et peroxyde d'hydrogène.	Divers.	Salades crues prêtes à l'emploi (de quatrième gamme).	Lactoperoxydase à la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Peroxyde d'hydrogène à la concentration maximale de 2 mM (soit 68 ppm). Ion isothiocyanate à la concentration maximale de 2 mM (soit 175 ppm pour le thiocyanate de potassium). Le procédé doit aboutir à une concentration d'isothiocyanate de 0,6 mM dans l'eau de lavage.	Teneur résiduelle en thiocyanates dans les salades rincées inférieure à 0,5 mg/kg.
Mélange de copolymères monoester (CAS n° 9009-36-6) et diester (CAS n° 67167-17-3) d'acide oléique et d'acide oléique libre (5-10 %) dont le copolymère de base est identifié par le CAS n° 9003-11-6 (PM 1990-2250).	Antimousses.	Levurerie.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	100 mg/kg dans la matière sèche des levures.
Méthanol.	Solvants d'extraction.	Matières premières, denrées alimentaires ou composants de denrées alimentaires ou leurs ingrédients.	Traitement de matières premières, denrées alimentaires ou composants de denrées alimentaires ou leurs ingrédients.	≤ 10 mg/kg.
Méthyl-éthyl-cétone.	Solvants d'extraction.	Café et thé.	Décaféination ou suppression des matières irritantes et amères du café ou du thé. L'utilisation combinée d'hexane et de méthyl-éthyl-cétone est interdite.	≤ 20 mg/kg dans le café ou le thé. La teneur en n-hexane de ce solvant ne doit pas dépasser 50 mg/kg.
Méthyl-éthyl-cétone.	Solvants d'extraction.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Fractionnement de graisses et d'huiles. L'utilisation combinée d'hexane et de méthyl-éthyl-cétone est interdite.	≤ 5 mg/kg, dans les huiles et graisses.
Mono-oléate de polyoxyéthylène sorbitane (polysorbate 80).	Divers.	Céréales en silos.	A la dose maximale de 12 g par tonne utilisés en tant que produits antipoussière.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Ozone.	Divers.	Blé avant mouture pour la fabrication de farine entrant dans la composition de produits de pâtisserie contenant des sucres simples ajoutés à hauteur de 7 à 50 % du poids sec.	A la dose maximale de 12 g d'ozone par kg de grains. Les grains de blé avant traitement devront être conformes aux dispositions du règlement 466/2001 de la Commission européenne du 8 mars 2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires, en matière de teneurs maximales en mycotoxines.	Teneur résiduelle inférieure à 10 microgrammes par kg.
Ozone.	Divers.	Blé avant mouture pour la fabrication de farine entrant dans la composition de pain et de produits de panification contenant jusqu'à 7 % de sucres ajoutés, à l'exclusion du pain de tradition française.	A la dose maximale de 8 g d'ozone par kg de grains. Les grains de blé avant traitement devront être conformes aux dispositions du règlement 466/2001 de la Commission européenne du 8 mars 2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires, en matière de teneurs maximales en mycotoxines.	Teneur résiduelle inférieure à 10 microgrammes par kg.
Phosphates d'ammonium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Phosphates de calcium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Phosphates de magnésium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Phosphates de potassium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Phosphates de sodium.	Agent de neutralisation.	Caséinates et caséines alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Polyamide 11.	Adjuvant de filtration.	Bière.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	5 mg/l.
Polyamide insoluble.	Adjuvant de filtration.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	Utilisation en tant qu'adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes.	Dose techniquement inévitable.
Polystyrène.	Adjuvant de filtration.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	Utilisation en tant qu'adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes.	Dose techniquement inévitable.
Polyvinylpyrrolidone.	Adjuvant de filtration.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	Utilisation en tant qu'adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes.	Dose techniquement inévitable.
Propane.	Solvants d'extraction.	Toutes denrées alimentaires.	Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine.	Dose techniquement inévitable.
Propanol.	Solvants d'extraction.	Matières premières, denrées alimentaires ou composants de denrées alimentaires ou leurs ingrédients.	Traitement de matières premières, denrées alimentaires ou composants de denrées alimentaires ou leurs ingrédients.	≤ 10 mg/kg.
Propanol.	Solvants d'extraction.	Sucre obtenu à partir de mélasses.	Production de sucres à partir des mélasses.	≤ 1 mg/kg dans le sucre.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Protoxyde d'azote.	Solvants d'extraction.	Tout es den ré es alimentaires.	Ce solvant ne doit pas laisser dans les denrées alimentaires des teneurs en résidus susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine.	Dose techniquement inévitable.
Sulfites (E 221 à E 224, E 226 à E 228). Anhydride sulfureux (E 220).	Divers.	Epis de maïs doux appertisés.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Teneur résiduelle inférieure à 10 mg/kg.
Gélatine alimentaire.	Agent de clarification.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Tanins.	Agent de clarification.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Bentonite.	Agent de clarification.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Gel de silice.	Agent de clarification.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Charbons.	Agent de clarification.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Adjuvants de filtration et adjuvants de précipitation chimiquement inertes (par exemple perlites, diatomite lavée, cellulose, polyamide insoluble, polyvinylpyrrolidone, polystyrène) conformes aux dispositions communautaires concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.	Agent de clarification.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Adjuvants d'adsorption chimiquement conformes aux dispositions communautaires concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et utilisés pour réduire les teneurs en naringine et en limonoïdes des jus d'agrumes sans modifier sensiblement les teneurs en glucosides limonoïdes, en acides, en sucres (y compris les oligosaccharides) ou en minéraux.	Divers.	Jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.

ANNEXE I B

AUXILIAIRES TECHNOLOGIQUES AUTORISÉS JUSQU'AU 31 DÉCEMBRE 2014

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Acide 1-hydroxyéthylidène 1,1-diphosphorique (HEDP).	Antitartre.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 7 g/m ³ de jus sucré.	Teneur résiduelle ≤ 5 mg/kg de sucre.
Acide chlorhydrique.	Agent d'acidification.	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Acide gras du tall-oil.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : Monoéthanolamine (≤ 0,1% de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5%), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5%), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2%).	Dose techniquement inévitable.
Acide lactique.	Agent d'acidification.	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Acide nitrilo-tri-méthylène phosphonique.	Antitartre.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 6 g/m ³ de jus sucré.	Teneur résiduelle ≤ 0,5 mg/kg de sucre.
Acide orthophosphorique.	Agent d'acidification.	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Acide phosphorique et sels.	Divers.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Raffinage. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Doses résiduelles maximales : Savons ≤ 50 mg/kg ; Eau ≤ 2 000 mg/kg ; Matières insolubles dans l'éther de pétrole ≤ 500 mg/kg ; Eau ≤ 2 000 mg/kg ; Solvants ≤ 50 mg/kg.
Acide polymaléique.	Antitartre.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Masse moléculaire 550 à 600 ≤ 5 g/m ³ de jus sucré.	Teneur résiduelle ≤ 1 mg/kg de sucre.
Acide sulfurique.	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.
Acide sulfurique.	Agent d'acidification.	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Acides gras.	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.
Adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes.	Agent de clarification.	Cidres et poirés.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes.	Adjuvant de filtration.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Raffinage. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Adjuvants de filtration et/ou de précipitation chimiquement inertes.	Adjuvant de filtration.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Agents de clarification cités dans la présente annexe pour les jus de fruits.	Agent de clarification.	Boissons alcoolisées à base de raisins ou de pommes.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Alkylaurylsulfonate de sodium (avec prédominance de n-dodécylbenzène sulfonate de sodium).	Agent d'épilation.	Porc.	1 l pour 1000 l d'eau d'échaudage. Lavages à l'eau potable après traitement pour éliminer tout résidu décelable sur le revêtement cutané.	Teneur en principes actifs ≤ 30 %.
Alkylbenzène sulfonate de sodium.	Agent d'épluchage.	Fruits et légumes destinés à la mise en conserve et à la congélation.	1,2 % au maximum dans le bain. Rinçage à l'eau potable.	100 mg/kg de produit fini au maximum, exprimé en monoéthanolamine.
Amidure de sodium.	Catalyseur.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Interestérisation.	50 mg/kg.
Anhydride sulfureux et sulfites alcalins.	Divers.	Sucre (mi-) blanc cristallisé.	Dose strictement nécessaire.	10 mg/kg.
Argiles adsorbantes (terres décolorantes) naturelles ou activées (uniquement par la chaleur ou les acides citrique, tartrique, phosphorique, chlorhydrique ou sulfurique).	Agent décolorant.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Raffinage (l'activation des charbons ne peut être réalisée que par la chaleur ou l'action des acides citrique, tartrique, phosphorique, chlorhydrique, sulfurique).	Savons ≤ 50 mg/kg, eau ≤ 2 000 mg/kg, matières insolubles dans l'éther de pétrole ≤ 500 mg/kg, solvants ≤ 50 mg/kg.
Bentonite.	Agent de décoloration.	Beurre de cacao.	Raffinage: démulcination par centrifugeuse, neutralisation, décoloration par barattage, désodorisation sous vide par vapeur surchauffée.	Dose techniquement inévitable.
Bentonite.	Agent de clarification.	Cidres et poirés.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Bentonite.	Agent de clarification.	Hydromels.	Collage. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Bêta-cyclodextrines produites par les cyclodextrines glucosyl transférases issues de: <i>Bacillus macerans</i> , <i>Bacillus circulans</i> , <i>Bacillus</i> sp. souche fermP1990, et dont l'étape de purification fait intervenir le chloréthylène.	Divers.	Beurres.	Dans les procédés d'extraction du cholestérol.	Teneur résiduelle en bêta-cyclodextrine ≤ 20 mg/kg.
Bêta-cyclodextrines produites par les cyclodextrines glucosyl transférases issues de: <i>Bacillus macerans</i> , <i>Bacillus circulans</i> , <i>Bacillus</i> sp. souche fermP1990, et dont l'étape de purification fait intervenir l'eau.	Divers.	Beurres.	Dans les procédés d'extraction du cholestérol.	Teneur résiduelle en bêta-cyclodextrine ≤ 20 mg/kg.
Bêta-cyclodextrines produites par les cyclodextrines glucosyl transférases issues de: <i>Bacillus macerans</i> , <i>Bacillus circulans</i> , <i>Bacillus</i> sp. souche fermP1990, et dont l'étape de purification fait intervenir le toluène.	Divers.	Beurres.	Dans les procédés d'extraction du cholestérol.	Teneur résiduelle en bêta-cyclodextrine ≤ 20 mg/kg.
Bitartrate de potasse.	Divers.	Hydromels.	25 g/hectolitre.	Dose techniquement inévitable.
Blanc de baleine.	Agent de démoulage.	Produits de confiserie.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Bromure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C).	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 25 g/tonne de betteraves (dose exprimée en substance active).	Dose techniquement inévitable.
Carbonate de sodium et aluns.	Divers.	Boyaux d'enrobage.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Carbonate de sodium.	Divers.	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Carbonates de sodium et carbonates de potassium.	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.
Carraghénanes.	Agent de clarification.	Bières.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Teneur résiduelle inférieure à 10 mg/litre.
Caséines et caséinates de potassium.	Agent de clarification.	Cidres et poirés.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Cellulose.	Agent de clarification.	Jus de légumes.	Clarification. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Charbon.	Agent de clarification.	Jus de légumes.	Clarification. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Charbon.	Agent de clarification.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.
Charbons actifs.	Agent décolorant.	Spiritueux.	Affinage par élimination des tanins et du caramel.	Teneur maximale employée : 0,5 g/litre.
Charbons non activés ou actifs (uniquement par la chaleur ou les acides citrique, tartrique, phosphorique, chlorhydrique ou sulfurique).	Agent décolorant.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Raffinage (l'activation des charbons ne peut être réalisée que par la chaleur ou l'action des acides citrique, tartrique, phosphorique, chlorhydrique, sulfurique).	Savons ≤ 50 mg/kg, eau ≤ 2 000 mg/kg, matières insolubles dans l'éther de pétrole ≤ 500 mg/kg, solvants ≤ 50 mg/kg.
Chlorure d'alkyl-diméthyl-benzyl ammonium (groupe alkyl comportant de 12 à 14 C).	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 25 g/tonne de betteraves (dose exprimée en substance active).	Dose techniquement inévitable.
Chlorure de calcium.	Divers	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Chlorure de diméthyl-didécylammonium.	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 25 g/tonne de betteraves (dose exprimée en substance active).	Dose techniquement inévitable.
Chlorure de magnésium.	Divers.	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Chlorure de N-benzyl-N-hydroxyéthylé-alkyl imidazolinium (groupe alkyl comportant de 12 à 16 C).	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 25 g/tonne de betteraves (dose exprimée en substance active).	Dose techniquement inévitable.
Chlorure de zinc.	Divers.	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Chrome.	Catalyseur.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Hydrogénation.	0,05 mg/kg.
Cires autorisées par l'arrêté du 2 octobre 1997.	Agent de démoulage.	Produits de confiserie.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.
Colle de poisson.	Agent de collage	Bières.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Colle de poisson.	Agent de clarification.	Cidres et poirés.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Colle de poisson.	Agent de clarification.	Hydromels.	Collage. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Colle de poisson.	Agent de clarification.	Jus de légumes.	Clarification. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Copolymères d'acide acrylique et d'acrylate d'éthyle.	Antitartre.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 10 g/m ³ de jus sucré.	Teneur résiduelle ≤ 1 mg/kg de sucre.
Copolymères d'acrylamide et d'acrylate de sodium (constitués de 20 % de motif acrylamide et de 80 % de motif acrylate).	Antitartre.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 10 g/m ³ de jus sucré.	Teneur résiduelle ≤ 0,8 mg/kg de sucre.
Copolymères d'acrylamide et d'acrylate de sodium (constitués de 90 à 50 % de motif acrylamide et de 10 à 50 % de motif acrylate).	Floculant et coagulant.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 6 g/m ³ de jus sucré.	Teneur résiduelle ≤ 0,8 mg/kg de sucre.
Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène estérifiés par l'acide acétique.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : Monoéthanolamine (≤ 0,1 % de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5 %), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5 %), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2 %).	Dose techniquement inévitable.
Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène estérifiés par les acides gras alimentaires.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : Monoéthanolamine (≤ 0,1 % de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5 %), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5 %), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2 %).	Dose techniquement inévitable.
Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène estérifiés par les acides gras du tall-oil.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : Monoéthanolamine (≤ 0,1 % de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5 %), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5 %), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2 %).	Dose techniquement inévitable.
Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène estérifiés par l'huile de ricin.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : Monoéthanolamine (≤ 0,1 % de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5 %), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5 %), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2 %).	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.	Antimousse.	Sucre (mi-) blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : Monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Cuivre.	Catalyseur.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Hydrogénation.	0,2 mg/kg.
Diatomite lavée.	Agent de clarification.	Cidres et poirés.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Diatomite.	Agent de décoloration.	Beurre de cacao.	Raffinage : démucilage par centrifugeuse, neutralisation, décoloration par barattage, désodorisation sous vide par vapeur surchauffée.	Dose techniquement inévitable.
Diatomite.	Agent de filtration.	Bières.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Diatomite.	Agent de clarification.	Jus de légumes.	Clarification. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Dichlorhydrate de thiamine.	Divers.	Cidres et poirés.	Dans les moûts pour favoriser la fermentation. 0,6 g/l exprimés en thiamine.	Dose techniquement inévitable.
Diméthylpolysiloxane.	Antimousse.	Champignons destinés à la transformation.	Accompagné éventuellement de : polyoxyéthylène tristéarate de sorbitane (max. 15 % du diméthylpolysiloxane), agents émulsifiants, stabilisants, de charge et conservateurs autorisés par l'arrêté du 2 octobre 1997 (en % < 25 % du diméthylpolysiloxane).	< 1 mg/kg de produit fini.
Diméthylpolysiloxane.	Antimousse.	Flageolets destinés à la conserverie et à la congélation.	Pour le lavage. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable.	Teneurs résiduelles (seules ou en mélange avec oxyde de propylène condensé sur le polypropylène glycol, oxyde d'éthylène condensé sur le polypropylène glycol, polypropylène glycol estérifié par un acide gras alimentaire.) < 5 mg/kg dans le produit fini.
Diméthylpolysiloxane.	Antimousse.	Petits pois destinés à la conserverie et à la congélation.	Pour le lavage. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable.	Teneurs résiduelles (seules ou en mélange) < 5 mg/kg dans le produit fini.
Diméthylpolysiloxane.	Antimousse.	Pommes de terre.	Accompagné éventuellement de : polyoxyéthylène tristéarate de sorbitane (max. 15 % du diméthylpolysiloxane), agents émulsifiants, stabilisants, de charge et conservateurs autorisés par l'arrêté du 2 octobre 1997 (en % < 25 % du diméthylpolysiloxane).	Teneur résiduelle < 1 mg/kg de produit fini.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Diméthylpolysiloxane.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Dioxyde de silicium.	Agent de clarification.	Bières.	Utilisation avant filtration. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Dioxyde de silicium.	Divers.	Chicorée soluble.	Utilisation pour éviter le collage de la poudre de chicorée aux parois de la tour d'atomisation.	$\leq 0,5$ mg/kg.
Dioxyde de silicium.	Agent de clarification.	Cidres et poirés.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Eau oxygénée.	Divers.	Boyaux d'enrobage.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Ester (sel de sodium de) de l'éther alkyltriglycolique (avec prédominance de chaînes alkyles en C ₁₂ et C ₁₄).	Agent d'épilation.	Porc.	1 l pour 1000 l d'eau d'échaudage. Lavages à l'eau potable après traitement pour éliminer tout résidu décelable sur le revêtement cutané.	Teneur en principes actifs $\leq 30\%$.
Esters polyglycéridiques d'acides gras (E 475).	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Ether alkylphénol polyglycolique (avec prédominance d'éther nonylphénol contenant 6 à 8 molécules d'oxyde d'éthylène).	Agent de plumaison.	Volailles.	1 l pour 1000 l d'eau d'échaudage. Lavages à l'eau potable après traitement pour éliminer tout résidu décelable sur le revêtement cutané. Etiquetage : « Préparation destinée à parfaire la plumaison des volailles abattues » + mode d'emploi (indiquant doses et conditions + nécessité rinçage abondant). Teneur en principes actifs $\leq 35\%$. Pas d'oxyde d'éthylène libre.	Dose techniquement inévitable.
Ether alkylphénol polyglycolique (avec prédominance d'éther nonylphénol polyglycolique contenant 14 mol d'oxyde d'éthyle).	Agent d'épilation.	Porc.	1 l pour 1000 l d'eau d'échaudage. Lavages à l'eau potable après traitement pour éliminer tout résidu décelable sur le revêtement cutané.	Teneur en principes actifs $\leq 30\%$.
Ether polyglycolique du propylène glycol (6 mol d'oxyde d'éthylène et 30 mol d'oxyde de propylène).	Agent de plumaison.	Volailles.	1 l pour 1000 l d'eau d'échaudage. Lavages à l'eau potable après traitement pour éliminer tout résidu décelable sur le revêtement cutané. Etiquetage : « Préparation destinée à parfaire la plumaison des volailles abattues » + mode d'emploi (indiquant doses et conditions + nécessité rinçage abondant). Teneur en principes actifs $\leq 35\%$. Pas d'oxyde d'éthylène libre.	Dose techniquement inévitable.
Ethylate de sodium.	Catalyseur.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Interestérfication.	50 mg/kg.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Ethylène.	Divers.	Agrumes et bananes.	Pour le mûrissement. 0,2 % dans l'atmosphère des chambres de maturation en mélange avec de l'azote.	Dose techniquement inévitable.
Ferrocyanure de potassium.	Divers.	Vinasses de vins blancs destinées à la préparation des sauces.	Traitement autorisé dans les conditions prévues par le règlement n° 1493/99/CEE.	Dose techniquement inévitable.
Formol (solution aqueuse de formaldéhyde à 30 %).	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Formaldéhyde ≤ 400 g/t de betteraves.	Dose techniquement inévitable.
Gaz rares non radioactifs.	Divers (activation des terres).	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Fractionnement. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Gibbérellines issues de cultures de <i>Fusarium moniliformis</i> ou <i>Gibberella fujikuroi</i> .	Divers.	Malt.	Cultures donnant une teneur en gibbérellines ≥ 85 % (exprimée en « gibbérelline A3 »). Peuvent être additionnées de substances propres à l'alimentation. Mises en vente que dans des récipients hermétiques portant étiquette mentionnant destination pour le maltage, leur teneur en %, nature des produits ajoutés.	Dose techniquement inévitable.
Glutaraldéhyde (en solution aqueuse titrant au maximum 50 % de glutaraldéhyde).	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Glutaraldéhyde ≤ 250 g/t de betteraves.	Dose techniquement inévitable.
Huiles acides de poisson.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1 % de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5 %), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5 %), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2 %).	Dose techniquement inévitable.
Huiles acides diverses (dégraissées).	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1 % de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5 %), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5 %), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2 %).	Dose techniquement inévitable.
Huiles acides végétales.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1 % de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5 %), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5 %), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2 %).	Dose techniquement inévitable.
Huiles de ricin.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1 % de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5 %), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5 %), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2 %).	Dose techniquement inévitable.
Huiles minérales.	Agent de démoulage.	Produits de confiserie.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Huiles minérales.	Antimousse.	Sucre (mi-) blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Hydrate d'hydrazine (en solution aqueuse à 16 %).	Divers.	Sucre (mi-) blanc cristallisé.	≤ 10 g/t de betteraves (dose exprimée en hydrazine).	Dose techniquement inévitable.
Hydroxyde de calcium.	Agent d'alcalinisation.	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Hydroxyde de sodium.	Divers.	Sucre (mi-) blanc cristallisé.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.
Hypochlorite de sodium.	Divers.	Boyaux d'enrobage.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Hypochlorite de sodium.	Divers.	Fruits et légumes et champignons destinés à la mise en conserve et à la congélation et légumes de quatrième gamme.	Pour la désinfection des légumes seulement. Rinçage obligatoire. Concentration en chlore libre du bain de chloration : 80 ppm au maximum.	Teneur en résidus organochlorés : inférieure à 100 microgrammes par kilogramme (exprimée sous la forme d'organohalogénés adsorbables AOX).
Hypochlorite de sodium.	Agents décolorants.	Noix.	Pour le traitement (blanchiment) des coques.	Aucune dose résiduelle dans l'amande.
Isobutanol (ou 2-butanol).	Divers.	Sucre (mi-) blanc cristallisé.	Diluant pour introduire des amorces en cristallisation.	Dose techniquement inévitable.
Isopropanol (ou 2-propanol).	Divers.	Sucre (mi-) blanc cristallisé.	Diluant pour introduire des amorces en cristallisation.	Dose techniquement inévitable.
Kaolin.	Agent de clarification.	Cidres et poirés.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Lauryl sulfate de sodium.	Divers (activation des terres).	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Fractionnement. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	40 mg/kg.
Manganèse.	Catalyseur.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Hydrogénation.	0,05 mg/kg.
Métabisulfite de sodium.	Divers.	Boyaux d'enrobage.	Traitement des boyaux servant d'enveloppe aux produits de charcuterie.	Teneur résiduelle exprimée en SO_2 < 10 mg/kg de boyau.
Méthylate de sodium.	Catalyseur.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Interestérification.	50 mg/kg.
Molybdène.	Catalyseur.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Hydrogénation.	0,05 mg/kg.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Monensine (sel sodique de polyéther de l'acide monocarboxylique de formule $C_{36}H_{61}O_{11}Na$) produit par <i>Streptomyces cinnamonensis</i> .	Divers.	Alcool éthylique d'origine agricole.	Dose max. = 0,5 mg/kg. Autorisé dans les fermentations destinées à la production d'alcool éthylique. L'utilisation ne doit être qu'intermittente et de courte durée, et doit se limiter aux cas où la flore bactérienne est $> 10^5$ germes/ml.	Dose techniquement inévitable.
Monensine (sel sodique de polyéther de l'acide monocarboxylique de formule $C_{36}H_{61}O_{11}Na$) produit par <i>Streptomyces cinnamonensis</i> .	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	A la dose maximale de 1 mg.kg ⁻¹ , incorporée en phase de diffusion.	Dose techniquement inévitable.
Mono et diglycérides d'acides gras.	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Dose strictement nécessaire.	
Monoéthanolamine diluée.	Agent d'épluchage.	Fruits et légumes destinés à la conserve et à la congélation.	Bain à 8 % au maximum, température $\leq 95^\circ C$, immersion 10 min au maximum. Rinçage à l'eau potable.	Dose techniquement inévitable.
Monolaurate de sorbitane polyoxyéthylène.	Agent d'épluchage.	Fruits et légumes destinés à la mise en conserve et à la congélation.	1,2 % au maximum dans le bain. Rinçage à l'eau potable.	100 mg/kg de produit fini au maximum, exprimé en monoéthanolamine.
Mono-oléate de sorbitane.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
N, N'-éthylène bis-stéaramide.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
N-diméthylthiocarbamate de sodium.	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 25 g/tonne de betteraves (dose exprimée en substance active) addition possible de 1,8,3,6-diendomé-thylène 1,3,6,8-tétraazotricyclododécane, éthylène-diamine, cyano-dithio-imidocarbonate de sodium, sulfites et carbonate de sodium.	Dose techniquement inévitable.
Nickel.	Catalyseur.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Hydrogénation.	0,2 mg/kg.
N-méthylthiocarbamate de sodium et de potassium.	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 25 g/tonne de betteraves (dose exprimée en substance active) addition possible de 1,8,3,6-diendomé-thylène 1,3,6,8-tétraazotricyclododécane, éthylène-diamine, cyano-dithio-imidocarbonate de sodium, sulfites et carbonate de sodium.	Dose techniquement inévitable.
N-N'-éthylène bis-dithiocarbamate de sodium.	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	≤ 25 g/tonne de betteraves (dose exprimée en substance active) addition possible de 1,8,3,6-diendomé-thylène 1,3,6,8-tétraazotricyclododécane, éthylène-diamine, cyano-dithio-imidocarbonate de sodium, sulfites et carbonate de sodium.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Noir animal.	Agent de décoloration.	Beurre de cacao.	Raffinage : démulcation par centrifugeuse, neutralisation, décoloration par barattage, désodorisation sous vide par vapeur surchauffée.	Dose techniquement inévitable.
Orthophosphate diammonique, solution aqueuse.	Agent d'épluchage.	Fruits et légumes destinés à la mise en conserve et à la congélation.	Bain à 5 % au maximum, température $\leq 90^{\circ}\text{C}$, immersion 10 min au maximum. Rinçage à l'eau potable.	Dose techniquement inévitable.
Ovalbumine.	Agent de clarification.	Hydromels.	Collage. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène et d'oxyde de (copolymères d') propylène condensés sur l'huile de ricin.	Antimousses.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde de calcium.	Divers.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.
Oxyde de propylène condensé sur le polypropylène glycol.	Antimousse.	Flageolets destinés à la conserverie et à la congélation.	Pour le lavage. Traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable.	Teneurs résiduelles (seules ou en mélange avec : diméthylpoly-siloxane, oxyde d'éthylène condensé sur le polypropylène glycol, polypropylène glycol estérifié par un acide gras alimentaire) < 5 mg/kg dans le produit fini.
Oxyde de propylène condensé sur le polypropylène glycol.	Antimousse.	Petits pois destinés à la conserverie et à la congélation.	Pour le lavage. Traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable.	Teneurs résiduelles (seules ou en mélange) 5 mg/kg dans le produit fini.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur l'éthylène diamine.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le sorbitol.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le butanol.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur les alcools gras C ₈ à C ₁₈ .	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1% de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5%), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5%), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2%).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le glycérol.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1% de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5%), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5%), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2%).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le pentaérythritol.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1% de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5%), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5%), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2%).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le triméthylolpropane.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1% de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5%), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5%), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2%).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le glucose.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1% de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5%), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5%), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2%).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le fructose.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1% de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5%), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5%), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2%).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') condensés sur le saccharose.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1% de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5%), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5%), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2%).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le butanol.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1% de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5%), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5%), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2%).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur les alcools gras C ₈ à C ₁₈ .	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1% de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5%), acide monostéaryl-phosphorique (≤ 1,5%), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2%).	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le glycérol.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur l'éthylène diamine.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le sorbitol.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le pentaérythritol.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le fructose.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur l'huile de ricin.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le triméthylolpropane.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le glucose.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur le saccharose.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Oxyde d'éthylène/de propylène (copolymères d') estérifiés et condensés sur l'huile de ricin.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Oxyde d'éthylène condensé sur le polypropylène glycol.	Antimousse.	Flageolets destinés à la conserverie et à la congélation.	Pour le lavage. Traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable.	Teneurs résiduelles (seules ou en mélange avec : diméthylpoly-siloxane, oxyde de propylène condensé sur le polypropylène glycol, polypropylène glycol estérifié par un acide gras alimentaire) < 5 mg/kg dans le produit fini.
Oxyde d'éthylène condensé sur le polypropylène glycol.	Antimousse.	Petits pois destinés à la conserverie et à la congélation.	Pour le lavage. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable.	Teneurs résiduelles (seules ou en mélange) < 5 mg/kg dans le produit fini.
Palladium.	Catalyseur.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Hydrogénation.	0,2 mg/kg.
Phosphate bicalcique.	Divers.	Hydromels.	Favoriser la fermentation. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Phosphate d'ammoniaque.	Divers.	Hydromels.	Favoriser la fermentation. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Phosphate diammonique.	Divers.	Cidres et poirés.	Dans les moûts pour favoriser la fermentation 0,3 g/l.	Dose techniquement inévitable.
Platine.	Catalyseur.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Hydrogénation.	0,2 mg/kg.
Polycondensat d'épichlorhydrine et de diméthylamine.	Floculant et coagulant.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	$\leq 3,75$ g/m ³ de jus sucré.	Dose techniquement inévitable.
Polyéthylène glycols (PM compris entre 200 et 9500).	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polyéthylène glycols condensés sur le glycérol.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polyéthylène glycols condensés sur l'huile de ricin.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Polyéthylène glycols estérifiés et condensés sur les acides gras alimentaires.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polyéthylène glycols estérifiés et condensés sur les acides gras du tall-oil.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polyéthylène glycols estérifiés et condensés sur les acides gras du tall-oil.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polyéthylène glycols estérifiés et condensés sur les huiles acides.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polyéthylène glycols estérifiés et condensés sur l'huile de ricin.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polyéthylène glycols estérifiés par les acides gras alimentaires.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polyéthylène glycols estérifiés par les acides gras du tall-oil.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polyéthylène glycols estérifiés par les huiles acides.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polyéthylène glycols estérifiés par l'huile de ricin.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polymères de l'acide acrylique ou de l'acrylate de sodium.	Antitartre.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	$\leq 10 \text{ g/m}^3$ de jus sucré.	Teneur résiduelle $\leq 1 \text{ mg/kg}$ de sucre.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Polypropylène glycol estérifié par un acide gras alimentaire.	Antimousse.	Flageolets destinés à la conserverie et à la congélation.	Pour le lavage. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable.	Teneurs résiduelles (seules ou en mélange avec : diméthylpoly-siloxane, oxyde de propylène condensé sur le polypropylène glycol, oxyde d'éthylène condensé sur le polypropylène glycol) < 5 mg/kg dans le produit fini.
Polypropylène glycol estérifié par un acide gras alimentaire.	Antimousse.	Petits pois destinés à la conserverie et à la congélation.	Pour le lavage. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable.	Teneurs résiduelles (seules ou en mélange) < 5 mg/kg dans le produit fini.
Polypropylène glycols (PM compris entre 1200 et 2500).	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide monostéaryl-phosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polypropylène glycols condensés sur le glycérol.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide mono stéarylphosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polysorbates 60, 65 et 80.	Antimousse.	Sucre (mi-)blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine ($\leq 0,1\%$ de l'antimousse) silice, hexylène glycol ($\leq 1,5\%$), acide mono stéarylphosphorique ($\leq 1,5\%$), acide sorbique et acide acétique ($\leq 0,2\%$).	Dose techniquement inévitable.
Polyvinylpyrrolidone (PVPP).	Agent de clarification.	Bières.	Obtenu par polymérisation sans adjuvant ou solvant organique. Le solvant utilisé est composé d'acide acétique à 3 % d'éthanol et de picoline dans un rapport 95/5/0,24. Taux de matières extractibles < 50 ppm. Cendres totales de la fraction solubilisée < 5 %. Dose max. d'utilisation = 50 g/hl.	≤ 1 mg/l au moment de la commercialisation.
Résine anionique polystyrénique dont la réticulation est assurée par du divinylbenzène fortement basique avec des groupements triméthylammonium fixés sur les noyaux benzéniques des styrènes.	Résines échangeuses d'ions.	Sucre.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.
Résine anionique polystyrénique réticulée, chlorométhylée puis aminée par de la diméthylamine, triméthylamine, diéthylène-triamine, ou diméthyléthanolamine.	Résines échangeuses d'ions.	Lactose hydrolysé.	Pour l'obtention de lactose hydrolysé.	Résidus des constituants de la résine ≤ 1 mg/l de lactose hydrolysé.
Résine cationique copolymère sulfoné de styrène et de divinyl benzène.	Résines échangeuses d'ions.	Lactose hydrolysé.	Pour l'obtention de lactose hydrolysé. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Résidus des constituants de la résine ≤ 1 mg/l de lactose hydrolysé.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Résines anioniques fortement basiques (résine polystyrénique dont la réticulation est assurée par du divinylbenzène fortement basique avec des groupements ammonium quaternaires).	Résines échangeuses d'ions.	Spiritueux.	A l'exception des eaux de vie AOC.	Teneur résiduelle maximale en constituants de la résine = 1 mg/l.
Résines cationiques autorisées pour le traitement des eaux.	Résines échangeuses d'ions.	Spiritueux.	A l'exception des eaux de vie AOC.	Teneur résiduelle maximale en constituants de la résine = 1 mg/l.
Silicates de sodium.	Divers.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Raffinage. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Doses résiduelles maximales : Savons ≤ 50 mg/kg ; Eau ≤ 2 000 mg/kg ; Matières insolubles dans l'éther de pétrole ≤ 500 mg/kg ; Eau ≤ 2 000 mg/kg ; Solvants ≤ 50 mg/kg.
Sodium métal.	Catalyseur.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Interestérisation.	50 mg/kg.
Soude en mélange avec bipolyphosphate de sodium, carbonate de sodium, additionnées ou non de dodécylbenzène sulfonate de sodium et d'huile de vaseline.	Agent d'épluchage.	Tubercules, racines et fruits frais.	5 % de dodécylbenzène sulfonate de sodium au maximum, 5 % d'huile de vaseline au maximum, mélange d'adjuvant incorporé au bain de soude à 10 g/l au maximum.	Teneur résiduelle du mélange sur les produits traités < 5 mg/kg, exprimés en tripolyphosphates.
Stéarate de sorbitol oxyéthyléné.	Antimousse.	Flageolets destinés à la conserverie et à la congélation.	Pour le lavage. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable.	Teneurs résiduelles (seules ou en mélange avec : diméthylpoly-siloxane, oxyde de propylène condensé sur le polypropylène glycol, oxyde d'éthylène condensé sur le polypropylène glycol, polypropylène glycol estérifié par un acide gras alimentaire) < 5 mg/kg dans le produit fini.
Stéarate de sorbitol oxyéthyléné.	Antimousse.	Petits pois destinés à la conserverie et à la congélation.	Pour le lavage. Le traitement doit être suivi d'un rinçage à l'eau potable.	Teneurs résiduelles (seules ou en mélange) < 5 mg/kg dans le produit fini.
Substances autorisées par la réglementation en vigueur pour le traitement des eaux.	Résines échangeuses d'ions.	Sucre (mi-) blanc cristallisé.	Dose strictement nécessaire.	Dose techniquement inévitable.
Sucroglycérides (E 474).	Antimousse.	Sucre (mi-) blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1 % de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5 %), acide mono stéarylphosphorique (≤ 1,5 %), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2 %).	Dose techniquement inévitable.
Suintine (graisse de laine).	Antimousse.	Sucre (mi-) blanc cristallisé.	Les antimousses peuvent contenir les adjuvants suivants : monoéthanolamine (≤ 0,1 % de l'antimousse) silice, hexylène glycol (≤ 1,5 %), acide mono stéarylphosphorique (≤ 1,5 %), acide sorbique et acide acétique (≤ 0,2 %).	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Sulfate d'ammonium.	Divers.	Cidres et poirés.	Dans les moûts pour favoriser la fermentation. 0,3 g/l.	Dose techniquement inévitable.
Sulfate de calcium.	Divers.	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Sulfate de magnésium.	Divers.	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Sulfate de zinc.	Divers.	Bières.	Régulation de la composition de l'eau et en particulier du pH. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Sulfates d'alcool gras.	Agent d'épluchage.	Fruits et légumes destinés à la mise en conserve et à la congélation.	1,2 % au maximum dans le bain. Rinçage à l'eau potable.	100 mg/kg de produit fini au max., exprimé en monoéthanolamine.
Sulfites (E 221 à E 224, E 226 à E 228).	Divers.	Boyaux d'enrobage.	Pour les vessies et boyaux destinés à être séchés.	< 10 mg/kg.
Tanins.	Agent de clarification.	Bières.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Tanins.	Agent de clarification.	Cidres et poirés.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Tanins.	Agent de clarification.	Hydromels.	Collage. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Urée diluée.	Agent d'épluchage.	Légumes racines, pommes de terre et fruits destinés à la mise en conserve et à la congélation.	Immersion dans un bain d'urée à 3 % maximum porté à une température au plus égale à 92 °C. Cette opération doit être suivie d'un rinçage à l'eau potable.	Dose techniquement inévitable.

ANNEXE I C

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
5' AMP désaminase d' <i>Aspergillus melleus</i> DN 22.	Enzymes.	Production d'extraits de levure hydrolysés.	Hydrolyse du 5' adénosine monophosphate.	Dose techniquement inévitable.
Alpha acétolactate décarboxylase de <i>Bacillus subtilis</i> contenant le gène codant l'alpha acétolactate décarboxylase de <i>Bacillus brevis</i> .	Enzymes.	Alcool éthylique d'origine agricole.	Hydrolyse de l'alpha acétolactate précurseur du diacétyle.	Dose techniquement inévitable.
Alpha acétolactate décarboxylase de <i>Bacillus subtilis</i> contenant le gène de l'alpha-acétolactate-décarboxylase de <i>Bacillus brevis</i> .	Enzymes.	Bières.	Hydrolyse de l'alpha-acétolactate précurseur du diacétyle.	Dose techniquement inévitable.
Alpha amylase d' <i>Aspergillus niger</i> , <i>A. oryzae</i> .	Enzymes.	Biscuiterie, pâtisserie, viennoiserie.	Hydrolyse des liaisons alpha-1,4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Alpha amylase d' <i>Aspergillus niger</i> , <i>A. oryzae</i> .	Enzymes.	Panification.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha amylase d' <i>Aspergillus niger</i> , <i>A. oryzae</i> .	Enzymes.	Produits de la biscotterie.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha amylase de <i>Bacillus licheniformis</i> contenant le gène codant de l'alpha amylase de <i>Bacillus stearothermophilus</i> .	Enzymes.	Alcool éthylique d'origine agricole.	Liquéfaction de l'amidon dans la trempe de distillation.	Dose techniquement inévitable.
Alpha amylase de <i>Bacillus licheniformis</i> contenant le gène de l'alpha-amylase de <i>B. stearothermophilus</i> .	Enzymes.	Bières.	Hydrolyse des liaisons alpha-glycosidiques des polysaccharides. Liquéfaction des grains crus.	Dose techniquement inévitable.
Alpha amylase de <i>Bacillus licheniformis</i> contenant le gène de l'alpha-amylase de <i>Bacillus stearothermophilus</i> .	Enzymes.	Produits d'hydrolyse de l'amidon.	Hydrolyse des liaisons alpha-1,4-glycosidiques des polysaccharides. Dégradation de l'amidon dans le jus de canne.	Dose techniquement inévitable.
Alpha amylase de <i>Bacillus licheniformis</i> MOL.2083 recombiné génétiquement.	Enzymes.	Industrie de la brasserie, de l'amidonnerie, de l'alcool et de la sucrerie.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-4 glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha amylase de <i>Bacillus licheniformis</i> obtenu par recombinaison homologue.	Enzymes.	Alcool éthylique d'origine agricole.	Liquéfaction de l'amidon dans la trempe de distillation.	Dose techniquement inévitable.
Alpha amylase de <i>Bacillus licheniformis</i> obtenu par recombinaison homologue.	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha-amylase de <i>Bacillus licheniformis</i> MP 4910 contenant le gène codant l'alpha-amylase de <i>Bacillus stearothermophilus</i> .	Enzymes.	Amidonnerie, industrie de l'alcool, brasserie, industrie sucrière.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha-amylase de <i>Bacillus licheniformis</i> obtenu par recombinaison homologue.	Enzymes.	Bières.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides. Liquéfaction des grains crus.	Dose techniquement inévitable.
Alpha-amylase de <i>Bacillus licheniformis</i> obtenu par recombinaison homologue.	Enzymes.	Industrie de la sucrerie.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha-amylase de <i>Bacillus licheniformis</i> obtenu par recombinaison homologue.	Enzymes.	Produits de confiserie.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha-amylase de <i>Bacillus licheniformis</i> (souche LiH 1159) porteur du gène codant pour l'enzyme de <i>B. licheniformis</i> .	Enzymes.	Amidonnerie, industrie de l'alcool, brasserie, industrie sucrière.	Hydrolyse de liaisons alphaglycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha-amylase de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>B. licheniformis</i> .	Enzymes.	Biscuiterie, pâtisserie, viennoiserie.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha-amylase de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>B. licheniformis</i> .	Enzymes.	Produits de la biscotterie.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Alpha-amylase de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Bacillus licheniformis</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> .	Enzymes.	Produits d'hydrolyse de l'amidon Industrie sucrière.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha-amylase de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Bacillus licheniformis</i> .	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha-amylases de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Bacillus licheniformis</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> .	Enzymes.	Bières.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Alpha-amylases de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Bacillus licheniformis</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> .	Enzymes.	Jus de légumes, jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars, sirops.	Hydrolyse des liaisons alpha-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Aminopeptidase d' <i>Aspergillus niger</i> EPD-4.	Enzymes.	Fromagerie à l'exception des fromages bénéficiant d'une appellation d'origine, hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des liaisons peptidiques.	Dose techniquement inévitable.
Aminopeptidase d' <i>Aspergillus oryzae</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Amyloglucosidase (ou glucamylase) d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Amyloglucosidase (ou glucamylase) d' <i>Aspergillus oryzae</i> .	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Amyloglucosidase (ou glucamylase) d' <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> .	Enzymes.	Produits d'hydrolyse de l'amidon. Industrie sucrière.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides. Dégradation de l'amidon dans le jus de canne.	Dose techniquement inévitable.
Amyloglucosidase d' <i>Aspergillus niger</i> (STz18-9) porteur du gène codant pour l'amyloglucosidase d' <i>A. niger</i> .	Enzymes.	Industrie de l'alcool, amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons glucosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Amyloglucosidase d' <i>Aspergillus niger</i> , <i>A. oryzae</i> .	Enzymes.	Biscuiterie, pâtisserie, viennoiserie.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Amyloglucosidase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Cidres et poirés.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Amyloglucosidase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Jus de légumes, jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars, sirops.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Amyloglucosidase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Amyloglucosidase ou glucamylase ou transglucosidase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Production de sirops riches en oligosaccharides à partir d'amidon.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Amyloglucosidases (ou glucamylase) d' <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> .	Enzymes.	Bières.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-4-glycosidiques des polysaccharides. Liquéfaction des grains crus.	Dose techniquement inévitable.
Arabinofuranosidase d' <i>Aspergillus niger</i> ARF-1.	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des arabinoxylanes, L-arabinanes et arabinogalactanes dans les céréales.	Dose techniquement inévitable.
Aspartyl protéase d' <i>Aspergillus oryzae</i> (n° IF 04 177/777) contenant le gène codant pour la protéase de <i>Rhizomucor miehei</i> .	Enzymes.	Fromages (sans AOC).	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines. La dénomination de ces préparations doit être « enzyme coagulante d'origine microbienne pour fromagerie ».	Dose techniquement inévitable.
Bêta amylase (1-4 alpha-D glucane-malto-hydrolase) d'orge non germée.	Enzymes.	Sirop à haute teneur en maltose.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-4 des chaînes d'amidon.	Dose techniquement inévitable.
Bêta amylase extraite de grains de blé.	Enzymes.	Amidonnerie, industrie de l'alcool et brasserie.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-4 des chaînes d'amidon.	Dose techniquement inévitable. L'absence de mycotoxines doit être contrôlée dans les lots de préparations enzymatiques.
Bêta fructofuranosidase d' <i>Aspergillus niger</i> (ATCC 20611).	Enzymes.	Fructo-oligo-saccharides (oligofructo-saccharides).	Hydrolyse du saccharose suivie d'une oligomérisation.	Dose techniquement inévitable.
Bêta galactosidase de <i>Bacillus circulans</i> (ATCC 31382).	Enzymes.	Galacto-oligosaccharides.	Addition de galactose ou de lactose pour obtenir des galacto-oligosaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Bêta galactosidases de <i>Kluyveromyces lactis</i> , <i>Kluyveromyces fragilis</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> .	Enzymes.	Lactose hydrolysé.	Hydrolyse du lactose. Les enzymes d' <i>Aspergillus niger</i> et d' <i>Aspergillus oryzae</i> peuvent être fixées sur un support inerte.	Dose techniquement inévitable.
Bêta glucanase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons bêta 1-3 et bêta 1-6 des glucanes.	Dose techniquement inévitable.
Bêta glucanase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Sirop d'inuline à teneur élevée en fructose et en fructo-oligosaccharides (oligofructosides).	Hydrolyse des substrats pariétaux de plantes riches en inuline: chicorée, artichaut et topinambour.	Dose techniquement inévitable.
Bêta glucanase de <i>Talaromyces emersonii</i> FBG-1 (DS 29601)	Enzymes.	Bières.	Hydrolyse des liaisons bêta 1-3 et bêta 1-6 des glucanes.	Dose techniquement inévitable.
Bêta glucanase de <i>Trichoderma longibrachiatum</i> (ex-reesei) (Alko 2656) contenant les gènes codant pour l'enzyme de <i>T. longibrachiatum</i> .	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons bêta 1-3 et 1-4 glycosidiques des bêta glucanes.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Bêta glucanases de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Disporotrichum dimorthosporum</i> .	Enzymes.	Bières.	Hydrolyse des liaisons bêta 1-3 et 1-4 glycosidiques des bêta glucanes. Ne peuvent être utilisées que lors du brassage dans la préparation du moût de la bière en vue de faciliter la filtration.	Dose techniquement inévitable.
Cellobiase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Sirop d'inuline à teneur élevée en fructose et en fructo-oligosaccharides (oligofructosides).	Hydrolyse des substrats pariétaux de plantes riches en inuline: chicorée, artichaut et topinambour.	Dose techniquement inévitable.
Cellulase (endo 1-4 bêta D glucanase, cellobiohydrolase, exo 1-4 bêta D glucanase) de <i>Trichoderma longibrachiatum</i> (ex-reesei) (Alko 233).	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse de la cellulose. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Cellulase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Sirop d'inuline à teneur élevée en fructose et en fructo-oligosaccharides (oligofructosides).	Hydrolyse des substrats pariétaux de plantes riches en inuline: chicorée, artichaut et topinambour.	Dose techniquement inévitable.
Cellulase de <i>Trichoderma longibrachiatum</i> (ex-reesei) (RLP 37).	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse de la cellulose.	Dose techniquement inévitable.
Cellulase de <i>Trichoderma longibrachiatum</i> (ex-reesei).	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des substrats pariétaux.	Dose techniquement inévitable.
Cellulase de <i>Trichoderma longibrachiatum</i> (ex-reesei) (ATCC 26.921).	Enzymes.	Fibres solubles à partir de marc de pommes.	Hydrolyse de la cellulose.	Dose techniquement inévitable.
Cellulase de <i>Trichoderma longibrachiatum</i> (ex-reesei) (ATCC 26.921).	Enzymes.	Sirop d'inuline à teneur élevée en fructose et en fructo-oligosaccharides (oligofructosides).	Hydrolyse de la cellulose de plantes riches en inuline: chicorée, artichaut et topinambour. Dose maximale d'emploi 1 g/kg de matière première à traiter.	Dose techniquement inévitable.
Cellulase de <i>Trichoderma longibrachiatum</i> (ex-reesei) (souche A83).	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse de la cellulose	Dose techniquement inévitable.
Cellulase de <i>Trichoderma longibrachiatum</i> (ex-reesei).	Enzymes.	Industrie de l'alcool.	Hydrolyse de la cellulose.	Dose techniquement inévitable.
Chymosine d' <i>Aspergillus niger</i> variété <i>Awamori</i> renfermant un gène de prochymosine B de veau.	Enzymes.	Fromages (sans AOC).	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Hydrolyse de la caséine. La dénomination de cette enzyme doit être: « Enzyme coagulante: chymosine produite par <i>Aspergillus niger</i> variété <i>Awamori</i> ».	Dose techniquement inévitable.
Chymosine de <i>Kluyveromyces lactis</i> renfermant un gène de prochymosine B de veau.	Enzymes.	Fromages (sans AOC).	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Hydrolyse de la caséine. La dénomination de cette enzyme doit être: « Enzyme coagulante: chymosine produite par <i>Kluyveromyces lactis</i> ».	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Chymosine d' <i>Escherichia coli</i> K 12 renfermant un gène de prochymosine A de veau.	Enzymes.	Fromages (sans AOC).	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Hydrolyse de la caséine. La dénomination de cette enzyme doit être : « Enzyme coagulante : chymosine produite par <i>Escherichia coli</i> K 12 ».	Dose techniquement inévitable.
Chymosine extraite de la caillette de veau.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Chymosine extraite de la caillette de veau.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines destinés à une alimentation particulière.	Dans les conditions prévues par l'arrêté du 21 décembre 1988.	Dose techniquement inévitable.
Chymotrypsine extrait de pancréas de bœuf.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Chymotrypsine extraite de pancréas de bœuf.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines destinés à une alimentation particulière.	Dans les conditions prévues par l'arrêté du 21 décembre 1988.	Dose techniquement inévitable.
Cyclomalto-dextrine glucanotransférase de <i>Bacillus licheniformis</i> (SJ2324) portant le gène codant de <i>Thermoanaerobacter</i> sp.	Enzymes.	Production de cyclodextrines.	Formation d'une liaison 1-4 alpha D-glucosidique (en cyclisant une partie de la chaîne des 1,4 alpha D-glucanes).	Dose techniquement inévitable.
Dextranase de <i>Chaetomium gracile</i> ATCC 16153.	Enzymes.	Sucrierie.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-6 des dextranes.	Dose techniquement inévitable.
Endoglucanase de <i>Humicola insolens</i> (DSM 1800).	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des liaisons bêta 1-3 et 1-4 des glucanes.	Dose techniquement inévitable.
Endoglucanase d' <i>Humicola insolens</i> (DSM 1800).	Enzymes.	Bières	Hydrolyse des liaisons bêta 1-3 et 1-4 des glucanes.	Dose techniquement inévitable.
Endoxylanase d' <i>Aspergillus niger</i> obtenu par recombinaison homologue (CB 270-95).	Enzymes.	Biscuiterie, pâtisserie, viennoiserie.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Endoxylanase d' <i>Aspergillus niger</i> obtenu par recombinaison homologue (CBS 270-95).	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Endoxylanase d' <i>Aspergillus niger</i> obtenu par recombinaison homologue (CB 270-95).	Enzymes.	Produits de la biscuiterie.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Enzymes coagulantes citées dans la présente annexe pour les fromages.	Enzymes.	Caséines acides alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Enzymes débranchant l'amidon de <i>Bacillus acido-pullulyticus</i> .	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-6 glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Enzymes débranchant l'amidon de <i>Bacillus acido-pullulyticus</i> .	Enzymes.	Bières.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-6 glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Exo-alpha-amylase maltogène de <i>Bacillus subtilis</i> contenant le gène de l'alpha amylase de <i>B. stéarothermophilus</i> .	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-4 des chaînes d'amidon et d'oligosaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Exo-alpha-amylase maltogène de <i>Bacillus subtilis</i> contenant le gène de l'alpha amylase de <i>Bacillus stéarothermophilus</i> .	Enzymes.	Sirop de maltose.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-4 des chaînes d'amidon et d'oligosaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Exopeptidase d' <i>Aspergillus melleus</i> .	Enzymes.	Préparations aromatisantes à partir de matières premières laitières.	Protéolyse. Les préparations aromatisantes sont stabilisées par la chaleur afin d'assurer l'inactivation des enzymes.	Dose techniquement inévitable.
Extraits de muqueuses intestinales.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Extraits de muqueuses intestinales.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines destinés à une alimentation particulière.	Dans les conditions prévues par l'arrêté du 21 décembre 1988.	Dose techniquement inévitable.
Extraits pancréatiques.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Extraits pancréatiques.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines destinés à une alimentation particulière.	Dans les conditions prévues par l'arrêté du 21 décembre 1988.	Dose techniquement inévitable.
Glucamylase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Biscuiterie, pâtisserie, viennoiserie.	Hydrolyse des liaisons alpha-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Glucose isomérase (D-glucose céto isomérase) de <i>Streptomyces violaceoniger</i> .	Enzymes.	Sirop de glucose à teneur élevée en fructose.	Isomérisation du glucose.	Dose techniquement inévitable.
Glucose isomérase de <i>Bacillus coagulans</i> , <i>Actinoplanes missouriensis</i> immobilisée sur support réticulé par du glutaraldéhyde.	Enzymes.	Sirop de glucose à teneur élevée en fructose.	Isomérisation du glucose.	Dose techniquement inévitable.
Glucose isomérase de <i>Streptomyces murinus</i> DMS3252, immobilisée sur support réticulé par du glutaraldéhyde et du polyéthylène imine.	Enzymes.	Sirop de glucose à teneur élevée en fructose.	Isomérisation du glucose.	Dose techniquement inévitable.
Glucose isomérase de <i>Streptomyces olivochromogenes</i> , <i>Streptomyces rubiginosus</i> , immobilisée sur support inerte.	Enzymes.	Sirop de glucose à teneur élevée en fructose.	Isomérisation du glucose.	Dose techniquement inévitable.
Glucose oxydase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Biscuiterie, pâtisserie, viennoiserie.	Amélioration de la machinabilité des pâtes par oxydation du bêta-D-glucose. L'activité glucose oxydase doit être associée à une activité catalase, en quantité suffisante pour dégrader le peroxyde d'hydrogène au fur et à mesure de sa formation.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Glucose oxydase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Amélioration de la machinabilité des pâtes par oxydation du bêta-D-glucose. L'activité glucose oxydase doit être associée à une activité catalase, en quantité suffisante pour dégrader le peroxyde d'hydrogène au fur et à mesure de sa formation.	Dose techniquement inévitable.
Glucose oxydase issue de la souche d' <i>Aspergillus oryzae</i> Mt1-72 portant le gène codant pour la glucose oxydase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale. Boulangerie fine.	Amélioration de la machinabilité des pâtes par oxydation du bêta-D-glucose. L'activité glucose oxydase doit être associée à une activité catalase, en quantité suffisante pour dégrader le peroxyde d'hydrogène au fur et à mesure de sa formation.	Dose techniquement inévitable.
Hémicellulase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Hémicellulase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Biscuiterie, pâtisserie, viennoiserie.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Hémicellulase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Produits de la biscuiterie.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Hémicellulase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Sirop d'inuline à teneur élevée en fructose et en fructo-oligosaccharides (oligofructosides).	Hydrolyse des substrats pariétaux de plantes riches en inuline: chicorée, artichaut et topinambour.	Dose techniquement inévitable.
Hémicellulase de <i>Bacillus subtilis</i> autoclone B1-109 p CPC 720.	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Hémicellulase de <i>Bacillus subtilis</i> autoclone.	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Hémicellulase de <i>Bacillus subtilis</i> autoclone.	Enzymes.	Produits de la biscuiterie.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Hexose oxydase de <i>Hansenula polymorpha</i> B 13-HOX 46 Mut 45.	Enzymes.	Biscuiterie, pâtisserie, viennoiserie. Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Oxydation des hexoses et de certains disaccharides comme le maltose. Sous réserve de ne pas employer du méthanol comme inducteur.	Dose techniquement inévitable.
Inulinase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Sirop d'inuline à teneur élevée en fructose et en fructo-oligosaccharides (oligofructosides).	Hydrolyse de l'inuline. La teneur en dianhydrodiffructose doit être inférieure à 0,15%.	Dose techniquement inévitable.
Invertase (et invertase immobilisée sur support réticulé par du glutaraldéhyde) de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .	Enzymes.	Produits de confiserie.	Hydrolyse du saccharose.	Dose techniquement inévitable.
Invertase de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> immobilisée sur support réticulé par du glutaraldéhyde.	Enzymes.	Sucre inverti.	Hydrolyse du saccharose.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Iso-alpha-amylase de <i>Pseudomonas amyloclavata</i> ATCC 21262.	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons alpha-1-4-glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Lactase de <i>Kluyveromyces lactis</i> LCT 114 autocloné.	Enzymes.	Lait à teneur réduite en lactose, lactosérum, produits laitiers fermentés et fromages à l'exception de ceux bénéficiant d'une appellation d'origine contrôlée.	Hydrolyse du lactose.	Dose techniquement inévitable.
Lactases de <i>Kluyveromyces lactis</i> , <i>Kluyveromyces fragilis</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> .	Enzymes.	Lactose hydrolysé.	Hydrolyse du lactose. Les enzymes d' <i>Aspergillus niger</i> et d' <i>Aspergillus oryzae</i> peuvent être fixées sur un support inerte.	Dose techniquement inévitable.
Lactases de <i>Kluyveromyces lactis</i> , <i>Kluyveromyces fragilis</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> .	Enzymes.	Lactosérum hydrolysé.	Hydrolyse du lactose. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Lipase d'une souche recombinée MStr 115 d' <i>Aspergillus oryzae</i> porteuse du gène codant pour la lipase de <i>Fusarium oxysporum</i> .	Enzymes.	Biscuiterie, viennoiserie, pâtisserie. Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Modification des interactions triglycérides/gluten.	Dose techniquement inévitable.
Lipase d' <i>Aspergillus oryzae</i> (pCaHj559/BECh2#3) contenant le gène hybride <i>Thermomyces lanuginosus</i> / <i>Fusarium oxysporum</i> codant pour la lipase.	Enzymes.	Industrie de l'huile, des graisses et de l'œuf.	Hydrolyse des triglycérides.	Dose techniquement inévitable.
Lipase d' <i>Aspergillus oryzae</i> contenant le gène codant pour l'enzyme d' <i>Humicola lanuginosa</i> (<i>Thermomyces lanuginosus</i>) (H-1-52/C).	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Modification des interactions triglycérides/gluten. Hydrolyse des triglycérides.	Dose techniquement inévitable.
Lipase de <i>Candida rugosa</i> .	Enzymes.	Production de préparations aromatisantes à partir de matières premières laitières	Hydrolyse des triglycérides. Les préparations aromatisantes sont stabilisées par la chaleur afin d'assurer l'inactivation des enzymes.	Dose techniquement inévitable.
Lipase de <i>Rhizopus oryzae</i> FLP-1.	Enzymes.	Biscuiterie, viennoiserie, pâtisserie. Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Modification des interactions triglycérides-gluten. Hydrolyse des triglycérides.	Dose techniquement inévitable.
Lipase de <i>Rhizopus oryzae</i> .	Enzymes.	Graisses et huiles alimentaires (sauf beurre).	Hydrolyse des triglycérides afin de permettre une interestérification. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Lysophospholipase d' <i>Aspergillus niger</i> ATCC 13496.	Enzymes.	Amidonnerie, production de glucose.	Libération de certains composés lipidiques liés à la fraction amylose de l'amidon.	Dose techniquement inévitable.
Papaine de <i>Carica papaya</i> .	Enzymes.	Bières.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Papaine de <i>Carica papaya</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines de soja et blé.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines. Hydrolysats utilisés comme agent de foisonnement.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Papaïne de <i>Carica papaya</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Papaïne de <i>Carica papaya</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines destinés à une alimentation particulière.	Dans les conditions prévues par l'arrêté du 21 décembre 1988.	Dose techniquement inévitable.
Pectinases d' <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus wentii</i> .	Enzymes.	Cidres et poirés.	Hydrolyse des liaisons osidiques et esters des substances pectiques.	Dose techniquement inévitable.
Pectinases d' <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus wentii</i> .	Enzymes.	Jus de légumes, jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars, sirops.	Hydrolyse des liaisons osidiques et esters des substances pectiques.	Dose techniquement inévitable.
Pectine méthylestérase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Fruits et légumes destinés à la mise en conserve et à la congélation.	Déméthoxylation des pectines (avec formation d'un gel en présence de calcium).	Dose techniquement inévitable.
Pectine méthylestérase d' <i>Aspergillus niger</i> .	Enzymes.	Préparations de fruits et de tomates.	Déméthoxylation des pectines (avec formation d'un gel en présence de calcium).	Dose techniquement inévitable.
Pectine méthylestérase d' <i>Aspergillus oryzae</i> contenant le gène codant d' <i>Aspergillus aculeatus</i> .	Enzymes.	Fruits et légumes destinés à la mise en conserve et à la congélation.	Déméthoxylation des pectines (avec formation d'un gel en présence de calcium).	Dose techniquement inévitable.
Pectine méthylestérase d' <i>Aspergillus oryzae</i> contenant le gène codant d' <i>Aspergillus aculeatus</i> .	Enzymes.	Jus de fruits.	Déméthoxylation des pectines (avec formation d'un gel en présence de calcium).	Dose techniquement inévitable.
Pentosanase d' <i>Humicola insolens</i> (DSM 1800).	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des pentosanes insolubles, présents dans les hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Pentosanase d' <i>Humicola insolens</i> (DSM 1800).	Enzymes.	Bières	Hydrolyse des pentosanases insolubles présents dans les hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Pepsine bovine, porcine.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines de soja et blé.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines. Hydrolysats utilisés comme agent de foisonnement.	Dose techniquement inévitable.
Pepsine.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Pepsine.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines destinés à une alimentation particulière.	Dans les conditions prévues par l'arrêté du 21 décembre 1988.	Dose techniquement inévitable.
Phosphodiesterase de radicules de malt.	Enzymes.	Production d'extraits de levures hydrolysés et de levures sèches autolysées riches en 5'nucléotides.	Hydrolyse de l'ARN.	Dose techniquement inévitable.
Phospholipase A2 d' <i>Aspergillus niger</i> modifié génétiquement PLA 54 (DS 35496).	Enzymes.	Biscuiterie, viennoiserie, pâtisserie. Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des phosphoglycérides ou phospholipides du gluten.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Phospholipase A2 de pancréas de porc.	Enzymes.	Jaunes d'œufs destinés à la fabrication de sauces.	Hydrolyse de la fonction ester en position 2 des phospholipides pour le traitement des jaunes d'œufs destinés à la fabrication de mayonnaise et d'autres sauces émulsionnées.	Dose techniquement inévitable.
Phospholipase A2 de pancréas de porc.	Enzymes.	Viennoiserie.	Hydrolyse des phosphoglycérides ou phospholipides du gluten.	Dose techniquement inévitable.
Phytase d' <i>Aspergillus niger</i> NPH54 (DS 35387) portant le gène codant pour la phytase d' <i>Aspergillus niger</i> 3135.	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des phytates.	Dose techniquement inévitable.
Présure.	Enzymes.	Caséinates acides alimentaires.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Coagulation des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Présure.	Enzymes.	Fromages.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Coagulation des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéase d' <i>Aspergillus oryzae</i> IMI 359 166.	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale, biscotterie.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéase de <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> autocloné.	Enzymes.	Produits de la mer tels qu'œufs de poisson, céphalopodes.	Traitement de certains produits de la mer (œufs de poisson, céphalopodes). Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéase de <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéase de <i>Bacillus licheniformis</i> .	Enzymes.	Fromages (sans AOC).	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéase de <i>Bacillus licheniformis</i> .	Enzymes.	Gluten de blé partiellement hydrolysé.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines. Production de gluten de blé partiellement hydrolysé utilisé comme agent de texture.	Dose techniquement inévitable.
Protéase de <i>Bacillus licheniformis</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines de soja et blé.	Hydrolysats de protéines utilisées pour leurs propriétés fonctionnelles.	Dose techniquement inévitable.
Protéase de <i>Rhizomucor miehei</i> .	Enzymes.	Produits de la mer tels qu'œufs de poisson, céphalopodes.	Traitement de certains produits de la mer (œufs de poisson, céphalopodes). Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéase <i>Micrococcus caseolyticus</i> .	Enzymes.	Fromages à pâtes pressées cuites et non cuites et à pâtes molles (sans AOC).	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Protéolyse des caséines du lait pendant l'affinage. Activation des ferments lactiques.	Dose techniquement inévitable.
Protéases à résidu sérine de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Bacillus licheniformis</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Aspergillus wentii</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Protéases à résidu sérine de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Bacillus licheniformis</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Aspergillus wentii</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines destinés à une alimentation particulière.	Dans les conditions prévues par l'arrêté du 21 décembre 1988.	Dose techniquement inévitable.
Protéases acides d' <i>Endothia parasitica</i> (<i>Cryphonectria parasitica</i>), <i>Mucor pusillus</i> lindt.	Enzymes.	Fromages (lait de vache et sans AOC).	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines. La dénomination de ces préparations doit être « enzyme coagulante d'origine microbienne pour fromagerie ».	Dose techniquement inévitable.
Protéases acides de <i>Rhizomucor miehei</i> .	Enzymes.	Fromages (sans AOC).	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines. La dénomination de ces préparations doit être « enzyme coagulante d'origine microbienne pour fromagerie ».	Dose techniquement inévitable.
Protéases acides d' <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Aspergillus wentii</i> , <i>Rhizomucor miehei</i> , <i>Mucor pusillus</i> , <i>Endothia parasitica</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéases acides d' <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Aspergillus wentii</i> , <i>Rhizomucor miehei</i> , <i>Mucor pusillus</i> , <i>Endothia parasitica</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines destinés à une alimentation particulière.	Dans les conditions prévues par l'arrêté du 21 décembre 1988.	Dose techniquement inévitable.
Protéases de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Aspergillus wentii</i> .	Enzymes.	Biscuiterie, pâtisserie, viennoiserie.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéases de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Aspergillus wentii</i> .	Enzymes.	Jus de légumes, jus de fruits, jus de fruits concentrés, jus de fruits déshydratés, nectars, sirops.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéases de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Bacillus licheniformis</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Aspergillus wentii</i> .	Enzymes.	Bières.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéases d'origine animale.	Enzymes.	Fromages (sans AOC).	A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché. Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéases(métallo-) de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Aspergillus wentii</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Protéases(métallo-) de <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Aspergillus wentii</i> .	Enzymes.	Hydrolysats de protéines destinés à une alimentation particulière.	Dans les conditions prévues par l'arrêté du 21 décembre 1988.	Dose techniquement inévitable.
Pullulanase (alpha dextrine 6 glucano-hydrolase) de <i>Klebsiella planticola</i> (15050).	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-6 glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Pullulanase (dextrine 6 glucano-hydrolase) de <i>Klebsiella planticola</i> (15050).	Enzymes.	Bières.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-6 glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Pullulanase de <i>Bacillus acidopullulyticus</i> .	Enzymes.	Panification spéciale.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-6 glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Pullulanase de <i>Bacillus licheniformis</i> contenant le gène de la pullulanase de <i>B. deramificans</i> .	Enzymes.	Sirop de glucose.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-6 glycosidiques des polysaccharides. Production industrielle de sirop de glucose. Saccharification de l'amidon.	Dose techniquement inévitable.
Pullulanase de <i>Bacillus subtilis</i> A164 5 D porteuse du gène de <i>Bacillus deramificans</i> codant pour la pullulanase.	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons alpha 1-6 glycosidiques des polysaccharides.	Dose techniquement inévitable.
Ribonucléase de <i>Penicillium citrinum</i> .	Enzymes.	Extraits de levures hydrolysés.	Traitement d'extraits de levures. Hydrolyse de polyribonucléotides.	Dose techniquement inévitable. L'absence de citrinine dans la préparation enzymatique et dans le produit fini doit être contrôlée régulièrement.
Tannase d' <i>Aspergillus oryzae</i> (n° 11-5).	Enzymes.	Thé prêt à boire.	Hydrolyse des tannins. A la dose strictement nécessaire pour obtenir l'effet recherché.	Dose techniquement inévitable.
Transglutaminase de <i>Streptovorticillum mobaraense</i> .	Enzymes.	Biscuiterie, viennoiserie, pâtisserie, panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Formation de liaisons covalentes glutamyl-lysine.	Dose techniquement inévitable. L'enzyme doit être inactivée dans le produit final.
Transglutaminase de <i>Streptovorticillum mobaraense</i> .	Enzymes.	Produits à base de viandes reconstituées.	Formation de liaisons covalentes. L'autorisation est limitée à la fabrication de produits vendus à l'état cuit, le traitement thermique appliqué sous la responsabilité du fabricant devant assurer l'inactivité de l'enzyme.	Dose techniquement inévitable. L'enzyme doit être inactivée dans le produit final.
Transglutaminase issue de la souche S-8112 de <i>Streptovorticillum mobaraense</i> .	Enzymes.	Production de fromages au lait pasteurisé (à l'exclusion des AOC), de spécialités fromagères au lait pasteurisé et de produits laitiers gélifiés au lait pasteurisés.	Le traitement thermique appliqué sous la responsabilité du fabricant doit assurer l'inactivité de l'enzyme.	Dose techniquement inévitable. L'enzyme doit être inactivée dans le produit final.
Trypsine.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines destinés à une alimentation particulière.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines. Dans les conditions prévues par l'arrêté du 21 décembre 1988.	Dose techniquement inévitable.
Trypsine.	Enzymes.	Hydrolysats de protéines.	Hydrolyse des liaisons peptidiques des protéines.	Dose techniquement inévitable.
Xylanase d' <i>Aspergillus oryzae</i> contenant le gène codant pour la xylanase de <i>Thermomyces lanuginosus</i> .	Enzymes.	Industrie de l'alcool.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Xylanase d' <i>Aspergillus oryzae</i> contenant le gène codant pour la xylanase de <i>Thermomyces lanuginosus</i> .	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Xylanase d' <i>Aspergillus oryzae</i> Fb1-1 contenant le gène codant pour la xylanase d' <i>Aspergillus aculeatus</i> .	Enzymes.	Industrie de l'alcool.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.

AUXILIAIRES technologiques	CATÉGORIE de l'auxiliaire technologique	DENRÉE alimentaire	CONDITIONS D'EMPLOI/ fonction	DOSE RÉSIDUELLE maximale
Xylanase d' <i>Aspergillus oryzae</i> contenant le gène codant d' <i>Aspergillus aculeatus</i> .	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Xylanase d' <i>Aspergillus oryzae</i> contenant le gène codant pour l'enzyme de <i>Thermomyces lanuginosus</i> (SA 1-1).	Enzymes.	Panification (à l'exception du pain de tradition française) et panification spéciale.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Xylanase de <i>Trichoderma longibrachiatum</i> (ex-reesei) (Alko 3450) contenant le gène codant pour l'enzyme de <i>T. longibrachiatum</i> .	Enzymes.	Amidonnerie.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.
Xylanase de <i>Trichoderma longibrachiatum</i> (ex-reesei) (QM9414, ATCC 26921).	Enzymes.	Amidonnerie de blé et de maïs.	Hydrolyse des liaisons osidiques des hémicelluloses.	Dose techniquement inévitable.

ANNEXE II

I. – Critères de pureté des enzymes

Les préparations enzymatiques à usage alimentaire doivent répondre aux critères de pureté chimique et biologique fixés ci-après et ne doivent contenir aucun autre élément en quantité dangereuse du point de vue toxicologique.

De plus, leur emploi ne doit pas entraîner une augmentation de la numération microbienne totale normalement admise dans les denrées alimentaires.

Critères de pureté

a) Pureté chimique

Cadmium : pas plus de 0,5 mg par kilogramme.

Mercure : pas plus de 0,5 mg par kilogramme.

Arsenic : pas plus de 3 mg par kilogramme.

Plomb : pas plus de 5 mg par kilogramme.

b) Pureté biologique

Micro-organismes aérobies mésophiles revivifiabiles : moins de 50 000 germes par gramme.

Salmonelles : absence dans 25 grammes de produit.

Coliformes : moins de 30 germes par gramme de produit.

Anaérobies sulfito-réducteurs : moins de 30 germes par gramme de produit.

Staphylococcus aureus : absence dans 1 gramme de produit.

Activité antibiotique : aucune.

Les préparations ne doivent pas renfermer de quantités détectables de mycotoxines ni d'autres métabolites toxiques.

Elles ne doivent pas contenir de quantité toxicologiquement dangereuse d'un quelconque élément ou substance.

II. – Critères de pureté des solvants d'extraction

Les solvants d'extraction utilisés doivent répondre aux critères de pureté suivants :

- ne pas contenir de quantité toxicologiquement dangereuse d'un quelconque élément ou substance ;
- ne pas contenir plus de 1 mg/kg d'arsenic et plus de 1 mg/kg de plomb.

III. – Critères de pureté des auxiliaires technologiques autres que les enzymes et les solvants d'extraction

Les auxiliaires technologiques autres que les enzymes et les solvants d'extraction doivent répondre :

- lorsque ces substances sont autorisées en tant qu’additifs alimentaires, aux critères de pureté fixés par l’arrêté du 2 octobre 1997 modifié susvisé ;
- lorsque ces substances ne sont pas autorisées en tant qu’additifs alimentaires, aux critères de pureté fixés à l’annexe II-IV du présent arrêté, aux critères de la Pharmacopée, du JECFA ou à défaut aux critères de pureté généraux suivants :
 - Plomb : pas plus de 5 mg/kg ;
 - Arsenic : pas plus de 1 mg/kg ;
 - Mercure : pas plus de 1 mg/kg ;
 - Cadmium : pas plus de 1 mg/kg ;
- ne pas contenir de quantité toxicologiquement dangereuse d’un quelconque élément ou substance.

IV. – Critères de pureté spécifiques

AUXILIAIRES TECHNOLOGIQUES	CRITÈRES DE PURETÉ
Acide 3 phosphono 3 carboxyhexane dioïque en solution aqueuse à 50 %.	Chlorures : pas plus de 10 mg/l. Fer : pas plus de 5 mg/l. H ₃ PO ₄ : pas plus de 0,2 %.
Acide polymaléique.	Acide arylsuccinique : pas plus de 17 % (aryl désignant les radicaux xylyl et éthylbenzyl). Acide maléique : pas plus de 5 %. Acide fumarique : pas plus de 0,2 %. Diméthylmaléate : pas plus de 0,2 %. Monométhylmaléate : pas plus de 0,2 %. Monoéthylmaléate : pas plus de 0,2 %. Ethanol : pas plus de 0,2 %. Méthanol : pas plus de 0,2 %. Xylène : pas plus de 0,01 %.
Copolymères d’acrylamide et d’acrylate de sodium.	Acrylamide monomère : pas plus de 500 mg/kg. Acide acrylique monomère : pas plus de 5 000 mg/kg.
Copolymères d’oxyde d’éthylène et d’oxyde de propylène.	Oxyde d’éthylène et oxyde de propylène libres : pas plus de 25 mg/kg.
Copolymères de l’acide acrylique et de l’acrylate d’éthyle.	Acide acrylique monomère : pas plus de 5 000 mg/kg. Acrylate d’éthyle monomère : pas plus de 30 mg/kg.
Dodécylbenzène sulfonate de sodium.	Matière active : pas moins de 80 %. Humidité : pas plus de 5 %. SO ₃ Na ₂ : pas plus de 15 %.
Glutaraldéhyde.	Méthanol : pas plus de 10 mg/kg.
Huiles minérales.	Le terme « huiles minérales et huiles de paraffine et de vaseline » est défini de la façon suivante : « Ensemble des huiles minérales de bas poids moléculaire (BPM) et basse viscosité et des huiles minérales de haut poids moléculaire (HPM) et de viscosité élevée ». Les huiles BPM comprennent les huiles de moyenne et basse viscosité de classe II et III, telles qu’identifiées par le joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Les huiles HPM comprennent les huiles de haute viscosité et les huiles de moyenne et basse viscosité de classe I telles qu’identifiées par le JECFA. Les huiles minérales BPM doivent répondre aux spécifications suivantes : <ul style="list-style-type: none"> – [distillat composé d’hydrocarbures obtenus par traitement d’une fraction pétrolière à l’hydrogène sous haute pression en présence d’un catalyseur] ; – viscosité à 100 °C comprise entre 3,5 et 8,5 centiStokes (cSt) (ASTM D 445) ; – point d’ébullition compris entre 300 et 400 °C, correspondant à la distillation de 5 % au plus de la masse totale du produit (ASTM D 2887) ; – masse moléculaire moyenne comprise entre 350 et 480 (ASTM D 2502) ; – point d’éclair compris entre 180 et 250 °C (ISO 2592) ; – rapport carbone naphténiq ue/carbone paraffinique, inférieur à 1/2 (ASTM D 2140) ; – contenu en soufre inférieur à 2 mg/kg (DIN 51400 T 7) ; – contenu en azote inférieur à 1 mg/kg ; – contenu en métaux lourds totaux inférieurs à 1 mg/kg (méthode dite « à plasma ») ;

AUXILIAIRES TECHNOLOGIQUES	CRITÈRES DE PURETÉ
	<ul style="list-style-type: none"> - dosage par chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) suivants : - benzo(b) fluoranthène ; benzo(k) fluoranthène ; benzo (j) fluoranthène ; chrysène ; benzo (a) pyrène ; indéno(1,2,3-d)pyrène ; 1,2 :5,6, dibenzo-(a, h) anthracène ; benzo (a) anthracène et fluoranthène. La somme des teneurs en HAP doit être la plus basse possible, le cas échéant, inférieur à 3 µ/kg en poids. Les teneurs en HAP doivent être exprimées à l'aide du facteur d'équivalence toxique (TEF) relatif au benzo(a)pyrène ; - on retiendra les valeurs de TEF suivants : 1 pour le benzo (a) pyrène et le 1,2 :5,6, dibenzo-(a, h) anthracène ; 0,1 pour le benzo(a)anthracène, le benzo (b) fluoranthène, le benzo (j) fluoranthène, le benzo (k) fluoranthène et l'indéno (1,2,3-c, d)-pyrène et 0,01 pour le chrysène et le fluoranthène. <p>Les huiles minérales HPM doivent répondre aux spécifications suivantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> - [distillat composé d'hydrocarbures obtenus par traitement d'une fraction pétrolière à l'hydrogène sous haute pression en présence d'un catalyseur] ; - viscosité à 100 °C comprise entre 8,5 et 11 cSt (ASTM D 445) ; - point d'ébullition compris entre 400 et 430 °C, correspondant à la distillation de 5 % au plus de la masse totale du produit (ASTM D 2887) ; - masse moléculaire moyenne comprise entre 480 et 510 °C (ASTM D 2502) ; - point d'éclair compris entre 250 et 265 °C (ISO 2592) ; - rapport carbone naphténiq ue/carbone paraffinique, inférieur à 1/2 (ASTM D 2140) ; - contenu en soufre inférieur à 2 mg/kg (DIN 51400 T7) ; - contenu en azote inférieur à 1 mg/kg ; - contenu en métaux lourds totaux inférieurs à 1 mg/kg (méthode à « plasma ») ; - exigences de pureté selon la Pharmacopée européenne ; - dosage par chromatographie en phase gazeuse des HAP suivants : benzo (b) fluoranthène ; benzo (k) fluoranthène ; benzo (j) fluoranthène ; chrysène ; benzo (a) pyrène ; indéno (1,2,3, -c, d-) pyrène ; 1 b2 :5,6, didéno-(a, h) anthracène ; benzo (a) anthracène et fluoranthène. La somme des teneurs en HAP doit être la plus basse possible, le cas échéant, inférieur à 3 µ/kg en poids. Les teneurs en HAP doivent être exprimées à l'aide des valeurs TEF relatifs au benzo (a)pyrène, tels que décrits précédemment pour le cas des huiles BPM.
Méthyl-éthyl-cétone.	La teneur en n-hexane de ce solvant ne doit pas dépasser 50 mg/kg.
Monoéthanolamine.	Monoéthanolamine : pas moins de 99,7 %. Diéthanolamine : inférieure à 0,2 %.
N,N'-éthylène bis-stéaramide et condensats de copolymères d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène sur éthylène diamine.	Éthylène diamine libre : pas plus de 0,05 % de l'éthylène bis-stéaramide ou du condensat. Nitrosamines : pas plus de 0,020 mg/kg.
Oxyde d'éthylène et oxyde de propylène condensés sur polypropylène glycol.	Pas plus de 25 mg/kg d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène libres.
Oxyde de propylène ou d'éthylène, condensé sur le polypropylène glycol.	Plomb < 5 mg/kg ; arsenic < 1 mg/kg ; mercure < 1 mg/kg ; cadmium < 1 mg/kg ; chrome < 1 mg/kg ; oxyde d'éthylène et oxyde de propylène libres < 25 mg/kg.
Polycondensat d'épichlorhydrine et de méthylamine.	Epichlorhydrine monomère : pas plus de 10 mg/kg. 1,3 dichloro 2-propanol : pas plus de 1 g par kg.
Polymères d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène et copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.	Oxyde d'éthylène et oxyde de propylène libres : pas plus de 25 mg/kg.
Polymères de l'acide acrylique et de l'acrylate de sodium.	Acide acrylique ou acrylate de sodium monomère : pas plus de 2 000 mg/kg.
Polypropylène glycol estérifié par un acide gras.	Pas plus de 25 mg/kg d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène libres.
Préparation à base de Alkylarylsulfonate de sodium (avec prédominance de n-dodécyl benzène sulfonate de sodium) Sel de sodium l'ester sulfurique de l'éther alkyltriglycolique (avec prédominance de chaîne alkyle en C ₁₂ et C ₁₄) Ether alkylphénol polyglycolique (avec prédominance d'éther nonylphénol polyglycolique contenant environ 14 molécules d'oxyde d'éthyle).	Pas plus de 25 mg/kg d'oxyde d'éthylène libre.
Préparation à base de Ether polyglycolique du polypropylène glycol (avec environ 6 molécules d'oxyde d'éthylène et 30 molécules d'oxyde de propylène) Ether alkylphénol polyglycolique (avec prédominance d'éther nonylphénol polyglycolique contenant environ 6 et 8 molécules d'oxyde d'éthylène).	Oxyde d'éthylène libre : pas plus de 25 mg/kg.

AUXILIAIRES TECHNOLOGIQUES	CRITÈRES DE PURETÉ
Résines échangeuses d'ions.	Les résines échangeuses d'ions visés à l'annexe I du présent arrêté doivent subir des contrôles réguliers avant utilisation et en cours de fonctionnement de telle sorte qu'elles ne laissent aucune trace dangereuse du point de vue toxicologique de la résine dans les produits finis.
Stéarate de sorbitol oxyéthyléné.	Plomb < 5 mg/kg ; arsenic < 1 mg/kg ; mercure < 1 mg/kg ; cadmium < 1 mg/kg ; chrome < 1 mg/kg.

Abstract

The aim of this work was to understand the mechanisms of actions of some technical aids used in sugar beet factories, especially antifoams and antiscals, in order to rationalize their utilization. It was also possible to study the effect of antiscals on the quality of final sugar and more precisely on turbidity and grain size.

In the first part of the work six antifoaming agents used by the French sugar factories at the diffusion stage were studied. Firstly they were characterized using different methods: contact angle, viscosity, light absorption and by measuring their cloud points. Secondly their efficacies were determined at different temperatures and concentrations. Finally, their adsorption at the air-water interface was studied to explain the different behaviors shown for the studied antifoams. The obtained results allowed proposing a mechanism of action for the antifoams studied and to facilitate the screening of the more efficient antifoaming products.

The second part of the work deals with antiscaling agents. Before studying antiscals, the various anions present in thin juice were quantified and the composition of the scale encountered at the evaporation station (the last heater of thin juice, the five bodies of the evaporator, syrup storage tank, the pre concentrator and the concentrator) was determined. In contrast to what can be predicted from anions analysis, scale encountered in the evaporator is mainly composed by calcium oxalate. The obtained results also show that calcium oxalate precipitation depends on various factors (increase in calcium and oxalate concentrations, decrease in temperature and increase in the level of sugar in the medium). On the other hand, the addition of antiscaling agents acts on the equilibrium of solubility of oxalates by sequestering calcium. In addition, they act by a threshold effect and their efficiency decreases as temperature is decreased.

The third and last part deals with the effect of antiscals on final sugar quality and more precisely on turbidity and grain size. Obtained results allow understanding that the adding of antiscaling agents during the evaporation step protects evaporator tubes from abundant scale formation, but delays the problem which is manifested by turbidity in the final sugar especially in case of storage of syrups during the inter campaign. Analysis of the surface of sugar crystals screened from a sugar with high turbidity and of particles responsible for the turbidity with different analytical complementary techniques (SEM, XRD, FTIR and DSC) allows pointing out of the presence of thin crystals of calcium oxalate in the final sugar. These thin crystals are located at the surface and also inside sugar crystals. Finally, it was demonstrated that antiscals decrease the overall growth rate by more than 10% probably by inhibiting clusters formation needed for crystal growth.

Key words: *Technical aids, antifoam, antiscaling, sugar quality, turbidity, crystal growth.*

Résumé

Ce travail a pour objectif d'améliorer la compréhension de l'action des auxiliaires technologiques utilisés en sucrerie de betterave, en particulier les antimousses et les antitartres afin de rationaliser leur utilisation. Il a été aussi possible d'étudier l'influence de l'utilisation des antitartres sur la qualité du sucre final obtenu (trouble et granulométrie).

Six antimousses utilisés par les sucreries françaises ont été étudiés. Ils ont été caractérisés par leur hydrophobie, leur viscosité à 22 et 70°C puis sur la plage de températures 20-90°C, leur absorption dans le domaine UV-visible et enfin leur point de trouble paramètre d'une grande importance. L'efficacité des antimousses dans un jus de diffusion a été également déterminée dans un large domaine de températures et de concentrations. Enfin, pour expliquer le comportement différent des antimousses, leur adsorption à l'interface air/eau a été étudiée. L'étude a permis d'une part de proposer un mécanisme d'action des antimousses et d'autre part d'établir une méthode scientifique fiable pour aider au choix du type d'antimousse à utiliser en fonction de la plage de température concernée.

L'étude sur les antitartres a débuté par une caractérisation de la composition en anions du jus avant évaporation (JAE) puis une analyse de la nature des dépôts de tartre prélevés en différents points d'une sucrerie qui ne pratique pas la décalcification mais utilisant des antitartres (préchauffeur du JAE, les cinq corps de l'évaporation, le bac de stockage de sirop et le concentrateur). Pour des raisons de solubilité et de température, le tartre est principalement composé d'oxalate de calcium plutôt que de sulfate, les anions les plus abondants. Les résultats montrent clairement que sa précipitation dépend de plusieurs paramètres (évolution des concentrations en calcium et oxalate, diminution de la température et augmentation de la concentration du sucre dans le milieu). En présence d'antitartres (6 antitartres polycarboxyliques), les résultats obtenus montrent que les antitartres agissent en séquestrant le calcium libre et en équilibre avec l'oxalate. Par ailleurs, les antitartres agissent par effet seuil lorsqu'on varie la concentration et leur efficacité diminue lorsque la température diminue.

L'étude de l'influence des antitartres sur le trouble du sucre a permis de mettre en évidence que les antitartres retardent la précipitation de l'oxalate de calcium qui n'a donc pas lieu dans l'évaporateur mais se produit au cours du stockage des sirops et de la cristallisation du sucre. L'analyse par différentes techniques (MEB, DRX, IRTF et DSC) de la surface des cristaux d'un sucre trouble ainsi que celle d'une membrane 0,45µm utilisée pour mesurer le trouble a permis de mettre en évidence la présence de cristaux de tartre dans le sucre. Ce sont donc les cristaux d'oxalate de calcium qui constituent le trouble. Au niveau du cristal du sucre, ces cristaux sont localisés surtout à la surface mais également à l'intérieur du sucre. Enfin, les essais de cristallisation à l'échelle laboratoire ont montré que les antitartres réduisent de plus de 10% la vitesse de cristallisation probablement par l'inhibition de la formation d'agrégats de molécules nécessaires pour la croissance cristalline.

Mots clés : *Auxiliaires technologiques, antimousse, antitartre, qualité du sucre, trouble, croissance cristalline.*