

Les Propriétés physiques et chimiques du saccharose



Photo : S.Petty / Cedus

Dossier CEDUS
Avec la collaboration de l'Université de Reims :
Prof Mathlouthi

LES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU SACCHAROSE

Table des matières dynamique

I. INTRODUCTION

II. PROPRIETES PHYSIQUES DU SACCHAROSE

2.1. LA MOLECULE DE SACCHAROSE

2.2. SUCRE CRISTALLISE

- 2.2.1. Structure Cristalline
- 2.2.2. Point de fusion
- 2.2.3. Chaleur spécifique
- 2.2.4. Activité de l'eau et humidité relative d'équilibre

2.3. SUCRE AMORPHE

- 2.3.1. Chaleur spécifique
- 2.3.2. Transition vitreuse et sucre amorphe

2.4. SUCRE EN SOLUTION

- 2.4.1. Solubilité
- 2.4.2. Masse volumique
- 2.4.3. Volume Molaire Apparent
- 2.4.4. Viscosité
- 2.4.5. Tension superficielle
- 2.4.6. Activité de l'eau
- 2.4.7. Pression osmotique
- 2.4.8. Pouvoir rotatoire
- 2.4.9. Point d'ébullition et de congélation

III. PROPRIETES CHIMIQUES DU SACCHAROSE

3.1. FORMULE DE LA MOLECULE DE SACCHAROSE

3.2. PURETE

3.3. SYNTHÈSE DU SACCHAROSE DANS LES PLANTES

3.4. DECOMPOSITION DU SACCHAROSE

- 3.4.1. Hydrolyse acide
- 3.4.2. Hydrolyse enzymatique
- 3.4.3. Décomposition acide
- 3.4.4. Décomposition alcaline

3.5. FERMENTATION

3.6. REACTION DE BRUNISSEMENT NON ENZYMATIQUE

- 3.6.1. Caramélisation et dégradation thermique
- 3.6.2. Réaction de Maillard
 - a. Facteurs influençant la réaction de Maillard
 - b. Conséquence de la réaction de Maillard

3.7. REDUCTION

3.8. OXYDATION

3.9. DEGRADATION BIOCHIMIQUE

- 3.9.1. Cycle d'Embden – Meyerhof – Parnas
- 3.9.2. Formation d'acide lactique

BIBLIOGRAPHIE

Tableau 1 : Chaleur spécifique (kJ/kg.K) du saccharose d'après Lyle (1957)

Tableau 2 : Masse volumique de certains sucres en vrac (kg/m³) d'après Junk et Pancoast (1980)

Tableau 3 : Saveur sucrée et Flaveur de certains glucides

Tableau 4 : Limites supérieures des divers critères pour les catégories CEE des sucres

Tableau 5 : températures de transition vitreuse (T_g) du sucre amorphe en équilibre avec différentes humidités relatives de l'air (Roos & Karel (1990))

Tableau 6 : Expression de la concentration du saccharose en solution à 20°C

Tableau 7 : Solubilité du saccharose dans l'eau

Tableau 8 : Masse volumique ρ (en kg/m^3) des solutions aqueuses de saccharose en fonction de la fraction massique w (%) et de la température (°C). D'après ICUMSA (1990).

Tableau 9 : Volume molaire apparent et volume spécifique apparent des sucres à 20 °C à une concentration de 5 % (m/m)

Tableau 10 : Viscosité (mPa.s) des solutions pures de saccharose D'après ICUMSA (1979)

Tableau 11 : Tension superficielle (N/m) de solutions de saccharose et d'eau pure à 21°C

Tableau 12 : Activité de l'eau des solutions de saccharose

Tableau 13 : Pression osmotique des solutions aqueuses de saccharose à 25°C

Tableau 14 : Elévation du point d'ébullition de solutions de saccharose à pression atmosphérique

Tableau 15 : Abaissement du point de congélation (°C) de solutions de saccharose

Tableau 16 : Micro-organismes utilisés au cours de la fermentation et produits obtenus (Patureau, 1989)

Figure 1 : Courbe isotherme d'adsorption du saccharose

Figure 2 : Granulométrie d'un sucre par tamisage et lecture sur papier de probabilité dit gaussien - arithmétique. Les abscisses sont en fréquence cumulées, les ordonnées en mm.

I. INTRODUCTION

Le saccharose est de loin le plus répandu des glucides élaborés par la nature et c'est ainsi qu'il est devenu dans le langage courant synonyme de sucre.

Le sucre ou saccharose est produit par photosynthèse par un certain nombre de plantes saccharifères : canne à sucre et betteraves sont utilisées industriellement ; mais on peut aussi extraire du sucre de la sève de l'érable à sucre, des dattes, des ananas et de bien d'autres plantes.

Le saccharose figure parmi les matières premières les plus pures, et disponibles à l'échelle industrielle à bas prix. C'est probablement la raison pour laquelle il est largement employé comme référence pour l'étalonnage des densimètres, des viscosimètres, des réfractomètres ou encore polarimètres.

II. PROPRIETES PHYSIQUES DU SACCHAROSE

2.1. LA MOLECULE DE SACCHAROSE

- Masse moléculaire

La masse moléculaire du saccharose est de 342.29, sa formule brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$.

- enthalpie de formation

L'enthalpie de formation correspond à $C_{12}H_{22}O_{11 \text{ crystal}} - \Delta H_0$ (12 C_{graphite} , 11 H_2 gaz, 5.5 O_2 gaz). A 25°C et 760 mm Hg elle est de 2424 kJ / mole

- La chaleur de combustion

La chaleur libérée lors de la combustion d'une mole de saccharose est de 5647 kJ, soit 16.49 kJ par gramme de saccharose.

2.2 SUCRE CRISTALLISE

2.2.1. Structure Cristalline

Le saccharose cristallise dans le système monoclinique (Groupe d'espace $P2_1$). Les cristaux à l'état pur sont des prismes rhomboïdaux à base losange. Les coordonnées de la maille élémentaire, constituée de l'empilement de 2 molécules de saccharose, dans les trois axes A, B, C du cristal sont d'après une étude par diffraction des neutrons (Brown et Levy, 1963):

- $a = 10.89 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- $b = 8.69 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- $a = 7.73 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- Angle $\beta = 103^\circ 30'$

2.2.2. Point de fusion

La valeur du point de fusion du saccharose généralement admise est de 186°C . Cette valeur peut varier entre 182 et 192°C selon la pureté de l'échantillon.

2.2.3. Chaleur spécifique

Les chaleurs spécifiques (C_p en kJ/kg/K) du saccharose cristallisé sont données, pour une gamme de température de 0°C à 100°C dans le tableau 1 (Lyle, 1957). La chaleur spécifique C_p est également calculée pour les cristaux de saccharose en fonction de la température à partir de l'équation d'Anderson et al. (1950).

$$C_p = 1.1269 + 4.524 \times 10^{-3} \times t + 6.24 \times 10^{-6} \times t^2$$

2.2.4. Activité de l'eau et Humidité relative d'équilibre

On définit sous le terme Activité de l'eau (A_w), le rapport de la pression de vapeur de l'eau dans une substance donnée à la pression de vapeur de l'eau pure à la même température. Par convention, l'activité de l'eau pure est égale à 1.0. L'activité de l'eau correspond à un état d'équilibre entre le produit et l'air qui l'entoure. Dans ce cas, l'humidité relative d'équilibre (HRE) est reliée à l' A_w par la relation : $\text{HRE} = A_w \cdot 100$.

Si du sucre est mis dans une atmosphère ayant une humidité relative plus faible que son humidité relative d'équilibre (HRE), il va avoir tendance à se dessécher. S'il est mis dans une atmosphère à humidité relative plus grande, il va s'humidifier. La teneur en eau du sucre blanc cristallisé est fonction de son humidité relative d'équilibre, cette courbe est d'allure sigmoïdale dans le cas du saccharose pur : il s'agit de l'isotherme de sorption de vapeur d'eau du saccharose (*Figure 1*).

2.2.5. Densité

La densité du cristal de saccharose a été mesurée à 15°C par Plato dès 1901 et la valeur obtenue ($\rho = 1587.9 \text{ kg/m}^3$) est toujours valable pour une utilisation pratique (Reiser et al. (1995)). La masse volumique de différentes spécialités de sucre en vrac utilisées aux Etats Unis est donnée dans le *tableau 2*.

2.2.6. Qualité organoleptique

La saveur sucrée des sucres simples demeure, bien sûr, leur caractéristique la plus remarquable. Cette saveur sucrée prend comme référence le sucre, à qui on donne la note 100 (Unités sucrantes). Le *tableau 3* présente les pouvoirs sucrants de différents glucides.

2.2.7. Qualités commerciales

a. Normes de qualité

L'aspect, la coloration en solution, les matières minérales ou cendres

Le sucre blanc, qu'il provienne du 1^{er} ou du 2^{ème} jet de cristallisation, est un produit très pur. Cependant, les produits alimentaires destinés à la consommation directe doivent respecter un certain nombre de règles de conformités établies par les organismes internationaux dans le but de protéger la santé des consommateurs.

La méthode dite des points Européens a été adoptée afin d'évaluer la qualité des sucres et de les classer *Tableau 4*.

Pour être classé en catégorie n°1, le sucre ne peut avoir plus de 8 points au total avec un maximum de 4 points pour l'aspect, 3 pour la coloration et 6 pour les cendres conductimétriques.

Pour être classé en catégorie n°2, il ne peut avoir plus de 22 points au total avec un maximum de 9 points pour l'aspect, 6 pour la coloration et 15 pour les cendres conductimétriques. La catégorie n°3 correspond au nombre de points supérieur à 22, avec 12 points maximum pour l'aspect.

Autres critères

Les fabricants de sucre ajoutent à cette classification un certain nombre de normes complémentaires concernant :

- La propreté
- La teneur en eau
- Le trouble en solution neutre
- Le trouble en solution acide ou alcaline appelée « Flocc »
- L'état bactériologique...

L'ensemble des méthodes d'analyses bactériologiques applicables aux sucres est décrit dans les ouvrages spécialisés, notamment « Méthodes de l'ICUMSA » (Anon, 1994).

b. Méthodes normalisée de la mesure de la granulométrie

Principe :

On tamise les cristaux de sucre dans des conditions bien déterminées et on pèse des refus successifs obtenus à travers les différents tamis. Sur un papier de probabilité gaussio-arithmétique, on trace les poids cumulés retenus sur les différents tamis en fonction de la dimension des mailles des tamis en mm. On en déduit :

- La dimension moyenne des cristaux ou OM ;
- Le coefficient de variation CV.

Mode opératoire

Le tamisage ne doit pas se faire à la main mais à l'aide d'un appareil donnant un mouvement elliptique et un dégommeage périodique des tamis par un choc de bas en haut. On utilise généralement 100 g de sucre et on tamise pendant 15 minutes.

Résultats :

On trace selon la *Figure 2*, les ouvertures de mailles en mm en fonction des fréquences cumulées. Si la distribution est gaussienne, le graphique permet de donner immédiatement l'ouverture moyenne, c'est à dire la dimension à 50 % de sucre en poids. L'intersection de la droite avec le 50 % donne une lecture directe de l'OM.

Le coefficient de variation CV est donné par la formule :

$$CV = 100 \frac{(\text{abscisse } 84\% - \text{abscisse } 16\%)}{2 \text{ OM}}$$

2.3 SUCRE AMORPHE

Amorphe veut dire sans forme. Le sucre amorphe peut résulter d'un broyage à sec, d'un refroidissement rapide du produit fondu, d'un séchage instantané de la solution (atomisation), de la cryoconcentration des solutions aqueuses et de leur lyophilisation, ou encore de l'évaporation ou de l'extrusion de solutions concentrées suivies de refroidissement. On peut le définir comme vitreux, caoutchouteux. Au niveau microscopique l'état amorphe se caractérise par une absence de cristallinité. La majorité de ses propriétés physiques et structurales dépendent de l'humidité relative.

2.3.1. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique du saccharose amorphe est d'environ 1.432 kJ/kg/K entre 22 et 25°C.

2.3.2. Transition vitreuse et sucre amorphe

Transition vitreuse

Il existe une certaine température (différente pour chaque composé) appelée température de transition vitreuse, dont l'abréviation est Tg. Quand le polymère est refroidi en-dessous de cette température il devient dur et fragile, comme le verre. Lorsque le produit dépasse cette température il devient mou et collant, comme un caoutchouc. La température de transition vitreuse représente le passage de l'un à l'autre.

Sucre amorphe

La transition vitreuse se produit dans les solides *amorphes*, c'est-à-dire des solides dont les chaînes ne sont pas arrangées en cristaux ordonnés, mais sont disposées au hasard. Alors qu'il n'y a qu'un seul état cristallin, il y a de multiples façons d'obtenir du sucre amorphe (Mathlouthi (1995)). Le sucre amorphe possède des propriétés physico-chimiques très différentes du sucre cristallisé. Il est dans un état métastable. Sa tendance à adsorber l'eau, même aux faibles activités de l'eau ($A_w = 0.20$) le prédispose à la prise en masse, l'agglomération et la perte d'écoulement (Rogé (2001)). La température de transition vitreuse du saccharose varie avec l'humidité relative d'équilibre et donc sa teneur en eau (*Tableau 5*).

2.4 SUCRE EN SOLUTION

2.4.1. Unités de concentration

Le **titre** d'une solution en saccharose, S (%) est égale au pourcentage de saccharose en masse dans la solution.

La **fraction massique** X_m s'exprime en gramme de saccharose par gramme de solution :

$$X_m = \frac{S}{100}$$

Le **rapport saccharose sur eau** (S/E), s'exprime en gramme de saccharose par gramme d'eau :

Solution pure	Solution Sucre+Non Sucres (MS)
$S/E = \frac{S}{100-S}$	$S/E = \frac{S}{100-MS}$

Le **rapport eau sur saccharose** (ES) s'exprime en gramme d'eau par gramme de saccharose :

Solution pure	Solution Sucre+Non Sucres (MS)
$E/S = \frac{100-S}{S}$	$S/E = \frac{100-MS}{S}$

La **concentration** C s'exprime en gramme de saccharose par litre de solution, elle représente la densité partielle :

$$C = \frac{S \cdot \rho}{100}$$

où ρ est la masse volumique (kg/m^3) de la solution de saccharose.

La **molalité** C_m , s'exprime en mole de saccharose par kilogramme d'eau :

Solution pure	Solution Sucre+Non Sucres (MS)
$C_m = \frac{1000 \cdot S}{(100-S) \cdot M_s}$	$C_m = \frac{1000 \cdot S}{(100-MS) \cdot M_s}$

Avec M_s , représentant la masse moléculaire du saccharose (342.30 g/mol).

La **concentration molaire** C_M , s'exprime en mole de saccharose par litre de solution :

$$C_M = \frac{S \cdot \rho}{100 \cdot M_s}$$

La fraction molaire X_M :

En solution pure, elle s'exprime en mole de saccharose par moles de (saccharose + eau) ; En solution impure, elle s'exprime en mole de saccharose par mole de (saccharose + eau + non-sucre (NS))

Solution pure	Solution Sucre+Non Sucres (MS)
$X_m = \frac{\frac{S}{(100-S) \times M_s}}{\frac{S}{(100-S) \times M_s} + \frac{1}{M_e}}$	$X_m = \frac{\frac{S}{(100-MS) \times M_s}}{\frac{S}{(100-MS) \times M_s} + \frac{1}{M_e} + \frac{MS-S}{(100-MS) \times M_{NS}}}$

M_s est la masse molaire du saccharose (342.30 g/mol) ; M_e celle de l'eau (18.10 g/mol) et M_{NS} celle des non-sucre.

Le *tableau 6* présente les concentrations en saccharose exprimées avec différentes unités.

2.4.2. Solubilité

L'une des propriétés fondamentales du saccharose est sa grande solubilité dans l'eau. Celle-ci est due à la structure de la molécule de saccharose qui favorise la formation de liaison hydrogène avec les molécules d'eau.

La solubilité croît significativement avec la température, mais elle est également fonction de la quantité et de la nature des autres molécules présentes en solution. Le *tableau 7* donne la solubilité du saccharose pur dans l'eau en fonction de la température.

Chaleur de dissolution :

Selon la température, la taille des cristaux et leur degré de cristallinité, la dissolution du saccharose est plus ou moins endothermique. Ainsi la dissolution du sucre cristallisé délivre un effet endothermique de 4.75 kJ/mol alors que des cristaux broyés depuis peu ont une chaleur de dissolution de 3.52 kJ/ mol. La chaleur de dissolution du sucre amorphe est de – 16.9 kJ/mol.

2.4.3. Masse volumique

Un polynôme adopté par l'ICUMSA en 1990, donne la masse volumique ρ des solutions de saccharose en fonction de la concentration massique C à 20°C (en g de saccharose / 100 g de solution) et de la température t (°C). Les valeurs de masse volumique calculées à partir de ce polynôme sont présentées dans le *tableau 8*.

2.4.4. Volume Molaire Apparent

Le volume molaire apparent $\Phi(V_2^0)$ du saccharose en solution peut se calculer au moyen de la densité de la solution et de celle de l'eau :

$$\Phi(V_2^0) = M \times \frac{\left(\frac{1}{\rho_1} \cdot \frac{w_1}{\rho_2} \right)}{w_2}$$

Avec ρ_1 la densité de la solution, ρ_2 la densité de l'eau, w_1 la fraction massique de l'eau, w_2 la fraction massique du soluté et M la masse moléculaire du soluté. Il s'exprime en cm^3/mol . Le volume molaire apparent est un indicateur de la taille effective des molécules saccharose en solution.

Le volume spécifique apparent s'exprime en cm^3/g et donne une mesure de l'aptitude à l'arrangement des molécules de soluté dans l'eau. Les volumes spécifiques apparents des sucres se situent dans une gamme allant de 0.60 à 0.63 cm^3/g (*Tableau 9*).

2.4.5. Viscosité

La viscosité des solutions de saccharose est influencée par la température, la concentration du soluté ou la présence d'impuretés. La solution pure de saccharose a un comportement rhéologique Newtonien. Sa viscosité à une température donnée est constante dans le temps. Le *tableau 10* présente les valeurs de viscosité de solutions pures de saccharose en fonction de la température.

2.4.6. Tension superficielle

La tension superficielle est la mesure de la force maximale qu'il faut exercer verticalement sur un étrier ou un anneau en contact avec la surface du liquide étudié afin de le séparer de cette

surface. L'enthalpie libre de surface par unité de surface constitue ainsi la tension superficielle. La tension superficielle s'exprime en N/m (en unités SI).

Les molécules de saccharose, en raison de leur compatibilité avec l'eau, augmentent légèrement la tension interfaciale (avec l'air) de l'eau. Un exemple est présenté dans le *tableau 11*.

2.4.7. Activité de l'eau

Des concentrations croissantes de saccharose vont faire baisser l'activité de l'eau des solutions. L'effet dépressur de l'activité de l'eau agit ainsi comme un conservateur naturel des produits sensibles à une contamination microbienne.

Le *tableau 12* donne les valeurs de l'activité de l'eau (A_w) des solutions de saccharose.

Cette propriété est à la base de l'humectance du sucre qui permet aux gâteaux, pains et biscuits contenant du sucre d'offrir une bonne résistance au dessèchement et de rester moelleux plus longtemps.

2.4.8. Pression osmotique

La pression osmotique (Π) est une propriété liée aux interactions eau- sucre, elle est fonction de l'activité de l'eau et on la définit comme suit :

$$\Pi = \frac{-RT}{\bar{V}_0} \ln A_w$$

Avec Π pression osmotique, \bar{V}_0 volume molaire partiel, R constante des gaz parfaits, et T température absolue.

Le *tableau 13* présente la pression osmotique de solutions aqueuses de saccharose à 25°C.

2.4.9. Pouvoir rotatoire

Le saccharose en solution est une molécule optiquement active (chirale). Elle dévie le plan de la lumière polarisée vers la droite. C'est une substance dextrogyre. Le saccharose se distingue des autres sucres car sa rotation spécifique demeure constante dans le temps. Il s'agit d'une propriété permettant d'identifier sa présence et un paramètre fiable pour évaluer sa pureté en solution.

Le pouvoir rotatoire spécifique du saccharose (en ° pour une concentration en g/cm³ et pour la longueur d'onde de la raie D du sodium égale à 589.4 nm à 20°C est de : $[\alpha]_D^{20} = 66.59^\circ$

L'effet de la température t est corrigé par la formule suivante :

$$[\alpha]_D^{t^\circ C} = [\alpha]_D^{20} (1 - 0.000184 (t-20))$$

2.4.10. Point d'ébullition et de congélation

En solution, le saccharose provoque un abaissement de la pression de vapeur, ce qui entraîne une augmentation significative du point d'ébullition (*tableau 14*) et un abaissement du point de congélation (*tableau 15*). Ces propriétés ont une importance pour la fabrication des produits sucrés qui comportent une ébullition ou une congélation dans leur process (exemple : confiseries, crèmes glacées).

III. PROPRIETES CHIMIQUES DU SACCHAROSE

3.1 FORMULE DE LA MOLECULE DE SACCHAROSE

Selon la nomenclature officielle IUPAC- IUB le saccharose est un α -D-glucopyranosyl-(1-2)- β -D-fructofuranoside. La configuration spatiale de la molécule est donnée par la Figure 2. La structure du saccharose regroupe huit fonctions hydroxyles dont trois sont primaires (C-6, C-6', C-1') et les cinq autres sont secondaires (C-2, C-3, C-3', C-4, C-4'). La structure cristalline est consolidée par deux liaisons hydrogène intramoléculaires (O2...HO1') et (O5...HO6').

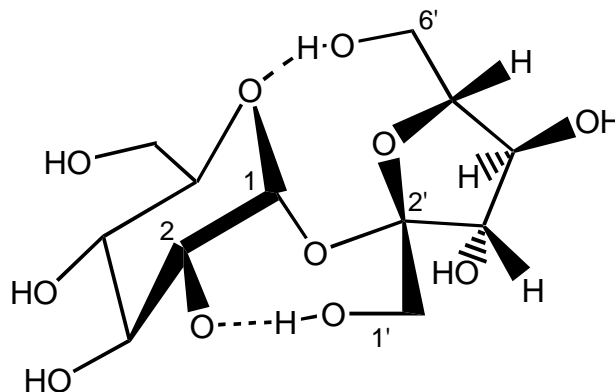


Figure 3 Molécule de saccharose dans le cristal (Brown & Levy (1963)) (*Voir www.lesucre.com : molécule de sucre en 3 dimensions*)

La molécule de saccharose est formée d'une molécule de fructose et d'une molécule de glucose liées entre elles par une liaison glycosidique.

3.2 PURETE

La pureté du saccharose cristallisé s'élève à plus de 99.9%, les non sucres présents étant constitués pour l'essentiel par de l'eau.

3.3 SYNTHÈSE DU SACCHAROSE DANS LES PLANTES

Dans les plantes, les glucides tels que les sucres, l'amidon ou la cellulose sont formés par photosynthèse selon la réaction (1). L'énergie solaire est nécessaire à cette réaction. Elle est captée par l'intermédiaire de la chlorophylle et assimilée par la plante afin de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique selon la réaction (1).

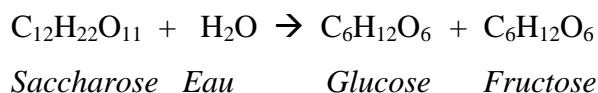


Chez la plupart des végétaux, le produit majeur de l'assimilation photosynthétique du carbone atmosphérique est le saccharose.

3.4 DECOMPOSITION DU SACCHAROSE

3.4.1. Hydrolyse acide

L'hydrolyse du saccharose en présence d'un acide, appelée « inversion » provoque la transformation du saccharose en un mélange équimolaire de glucose et fructose. La solution obtenue prend le nom d'inverti ou de sucre inverti en raison du changement de signe du pouvoir rotatoire, qui passe du positif (Dextrogyre) vers le négatif (Lévogyre). Cette inversion n'est pas réversible.

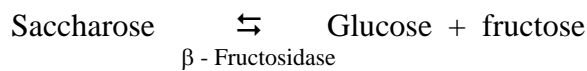


L'inversion peut se produire aux pH faibles et jusqu'à pH 8.5. Le sucre inverti est réducteur et son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_{20^\circ\text{C}}^{\text{D}} = -21^\circ$.

Le sucre inverti (glucose + fructose) se trouve à l'état presque pur dans le miel, son pouvoir sucrant est supérieur à celui du saccharose.

3.4.2. Hydrolyse enzymatique

Le saccharose peut s'hydrolyser facilement sous l'action d'une enzyme (invertase) des levures : la β -Fructosidase à pH 4,5. Cette enzyme hydrolyse spécifiquement les liaisons β -D Fructofuranosique



Dans l'intestin l'enzyme (*saccharase*) intestinale qui provoque à la température du corps humain l'hydrolyse du saccharose est la : α -glucosidase. Son action permet aux deux sucres produits (le glucose et le fructose) d'être directement assimilable par l'intestin.

3.4.3. Décomposition acide

En milieu acide, la molécule de saccharose se décompose par hydrolyse en D-glucose et D-fructose. La décomposition des hexoses se poursuit par la perte de molécules d'eau et la formation d'hydroxymethyl-furfural. Le schéma réactionnel est décrit dans la Figure 4.

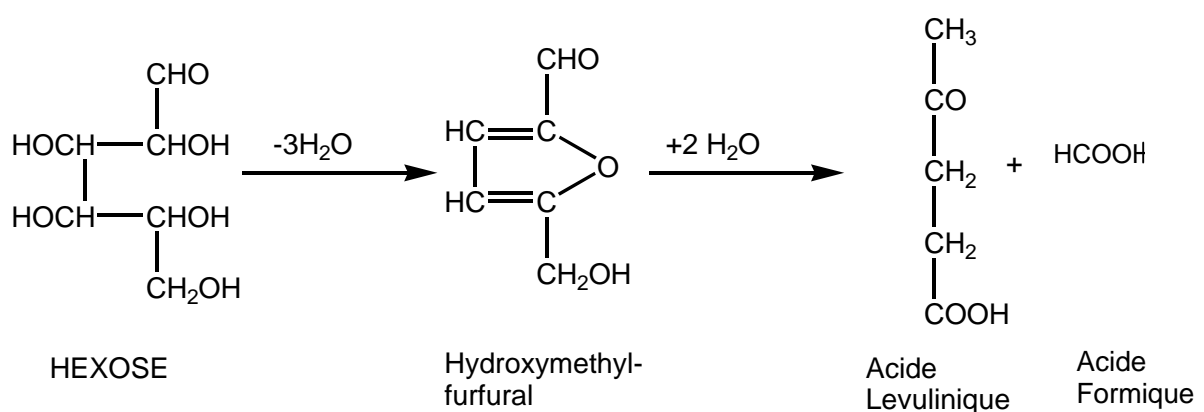


Figure 4 : Décomposition du saccharose en présence d'acides

3.4.4. Décomposition alcaline

La décomposition du saccharose en milieu alcalin débute par une étape de rupture de la liaison glycosidique et formation de D-glucose et D-fructose.

Les étapes ultérieures de décomposition dépendent des conditions réactionnelles. Pour des faibles teneurs en base, les monosaccharides tel que le D-glucose se transforment en d'autres monosaccharides (D-fructose, D-mannose...).

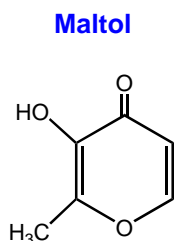
Pour des fortes teneurs en base, les monosaccharides se ré-arrangent en des chaînes ramifiées pour former des acides pouvant aboutir à la formation d'acide lactique.

A haute température (environ 100°C) et toujours en milieu alcalin, les monosaccharides se transforment en glycéraldéhyde puis acide lactique selon le mécanisme décrit dans la figure 5.

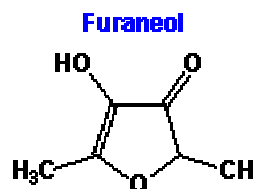
Alcalinité et coloration : *

L'alcalinisation du saccharose s'accompagne d'un changement de couleur allant du jaune au brun. Cette coloration peut être attribuée à la présence de PDAH (Produits de dégradation alcaline des hexoses). Dans les jus sucrés industriels, les deux composés (aromatiques) présents, issus de la caramélisation sont :

- 3-hydroxy-2-méthyl-pyran-4-one
ou Maltol



- 2, 5-diméthyl-4-hydroxy-3 (2H)-
furanone ou Furaneol



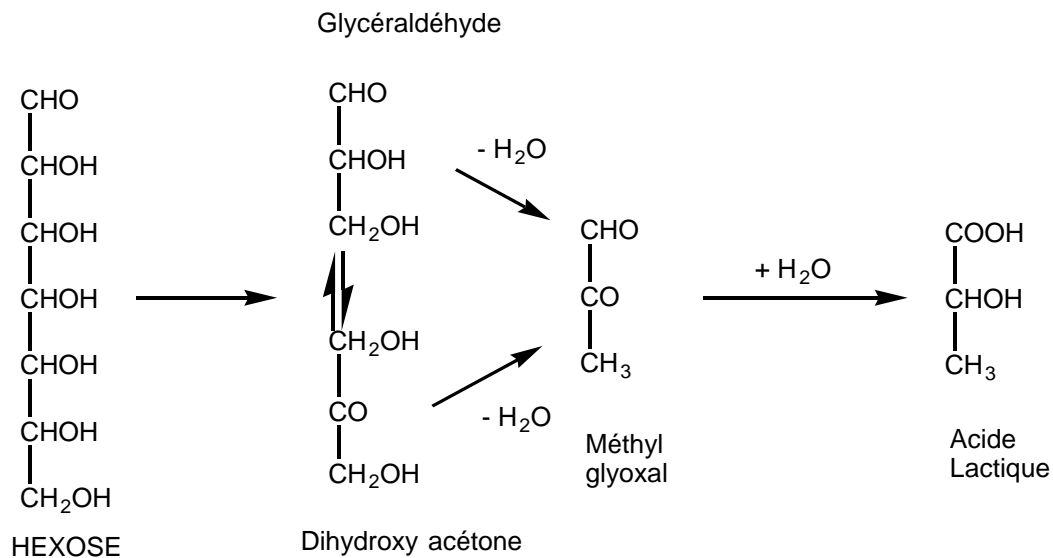
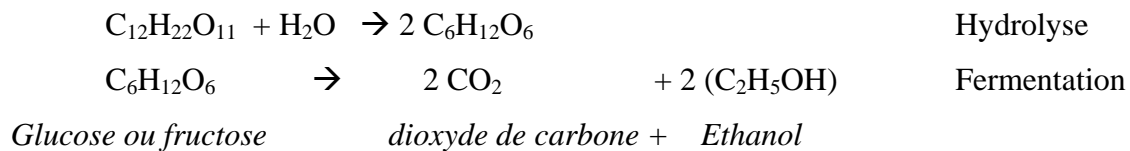


Figure 5 : Décomposition des hexoses en acide lactique

3.5 FERMENTATION

Le saccharose est fermentescible. Il sert de substrat aux micro-organismes qui vont produire une grande variété de produits organiques dont l'alcool éthylique.



La production d'éthanol, se réalise par fermentation du sucre contenu dans la mélasse par des levures de type : *Saccharomyces cerevisiae*.

Selon les micro-organismes utilisés pour fermenter le saccharose, les produits obtenus sont différents. Le tableau 16 présente quelques exemples d'usage courant.

3.6 REACTION DE BRUNISSEMENT NON ENZYMATIQUE

3.6.1. Caramélisation et dégradation thermique

Caramélisation

La dégradation thermique telle que la caramélisation ne fait intervenir que les sucres, elle est l'une des principales voies de transformation culinaire des aliments qui contiennent des

sucres. La caramélisation a lieu lorsque l'on chauffe du saccharose au delà de son point de fusion en présence d'un catalyseur acide.

La réaction de caramélisation du saccharose fait intervenir une dissociation du disaccharide en glucose et fructose suivie d'une recombinaison variant en fonction du traitement thermique ou de l'acidité.

Dégradation thermique :

Le chauffage rapide du cristal de saccharose au-delà de 140°C, s'accompagne de différents changements de structure et coloration.

Entre 140 et 160°C, si les cristaux sont exposés de manière prolongée, le cristal blanc et translucide se colore en jaune.

Entre 160 et 190°C, les cristaux fusionnent en formant un sirop de couleur brun-jaune. Lorsque l'on soumet le cristal de sucre à la chaleur c'est la liaison glycosidique qui cède produisant un résidu de D-glucose (15 minutes, 130°C). A partir de 160°C, une étape de condensation produit du D-fructose.

Vers 200°C, il y a synthèse d'oligosaccharides mais ce qui caractérise le plus cette étape est l'apparition de composés volatils accompagnés d'une couleur brune.

Entre 300 et 450°C, de l'eau, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone ainsi que du dihydrogène sont libérés.

Entre 500 et 600°C, un très grand nombre de substances volatiles (> 150) sont libérées.

3.6.2. Réaction de Maillard

Les réactions de Maillard doivent leur nom au médecin et chimiste Louis-Camille Maillard. La réaction de Maillard, engendre l'arôme des rôtis, des cafés torréfiés, du malt ou de la croûte du pain. La réaction de Maillard est la réaction d'un sucre réducteur avec un groupement α - aminé. Ses étapes sont complexes et aboutissent à la formation de **composés carbonylés** très réactifs (furfurals, réductones...), ainsi que des **mélanoïdines** (des pigments polymères bruns ou noirs insolubles, de poids moléculaire élevé (jusqu'à 50000 D)).

La figure 6 résume les différentes étapes de la réaction de Maillard.

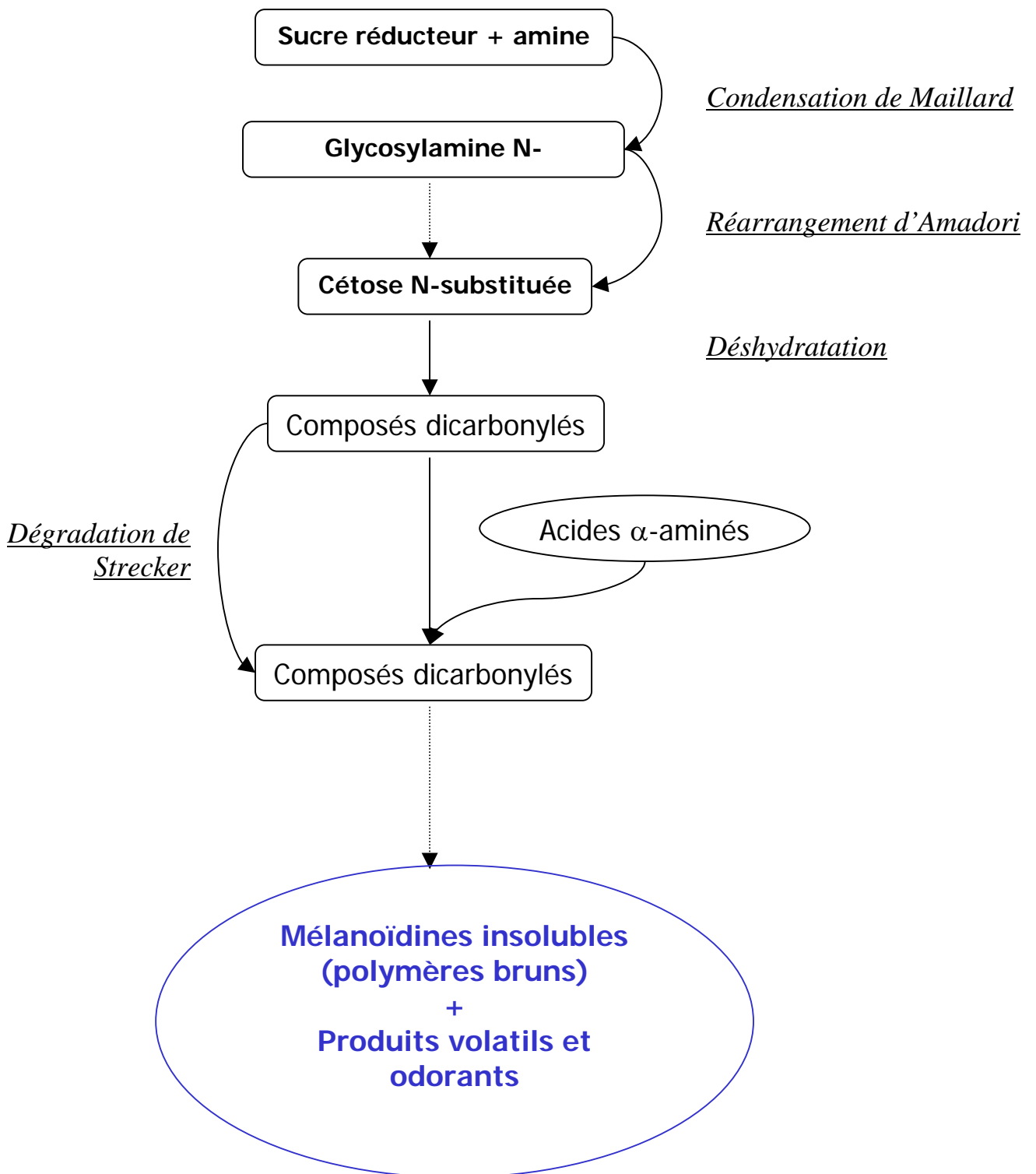


Figure 6 Formation de Mélanoïdines selon la réaction de Maillard

a. Facteurs influençant la réaction de Maillard

La cinétique de la réaction de Maillard dépend de plusieurs facteurs :

- La nature des sucres réducteurs
- Les acides aminés
- Le pH
- La température
- Teneur en eau

Nature des sucres réducteurs :

La réactivité des sucres peut être classée selon l'échelle suivante :

DISACCHARIDES < HEXOSES < PENTOSES

Les acides aminés :

La réactivité des acides aminés dépend du nombre de groupements aminés présent mais également de la présence d'un groupement carboxyle. La présence d'un tel groupement inhibe bien souvent la réactivité de la fonction amine.

Le pH :

Un pH compris entre 6 et 10 favorise la réaction de Maillard. En effet, les pH élevées augmentent la nucléophilie du groupement amine et donc sa réactivité.

La température

Les températures élevées favorisent la réaction.

La teneur en eau

L'eau est un inhibiteur de la réaction. L'eau étant un produit de la réaction, son excès dans le milieu réactionnel entraîne un déplacement des équilibres dans le sens opposé à celui de la réaction de Maillard. L'optimum de la réaction (brunissement) est obtenu pour des teneurs en eau de l'ordre de 30 à 70 %

b. Conséquences de la réaction de Maillard

La réaction de Maillard s'accompagne parfois de réactions nuisibles à la qualité organoleptique et nutritionnelle du produit. C'est le cas en présence d'acide ascorbique ou vitamine C.

La réaction de Maillard peut selon les conditions de température et de pH, favoriser la dégradation de la vitamine C. Ceci est particulièrement sensible dans les jus de fruits industriels. Par ailleurs, les qualités organoleptiques des jus sont altérées par le brunissement ou encore le dégagement de CO₂.

3.7 LA REDUCTION

Le saccharose peut être réduit par l'hydrogène. Selon les conditions de la réduction (T°, Pression, catalyseur) on obtient différents produits hydrogénés utilisés comme édulcorants peu caloriques :

- Des polyols tels que le sorbitol ou le mannitol en mélange ou l'isomalt (mélange équimolaire de GPS (Glucopyranosyl sorbitol) et GPM (glucopyranosyl manitol)
- De la glycérine et du propylène glycol. Ces composés entrent dans la fabrication des explosifs et additifs en peinture, pharmacie ou encore cosmétique. La glycérine est fabriquée à 95% à partir de graisses animales.

Action sur la liqueur de Fehling

Le saccharose n'est pas un sucre réducteur, par conséquent il ne réduit pas les sels de cuivre ni d'argent.

La liqueur de Fehling est une solution de cuivre (II) de couleur bleue qui lorsqu'elle se réduit en oxyde de cuivre (I) forme un précipité rouge vif.

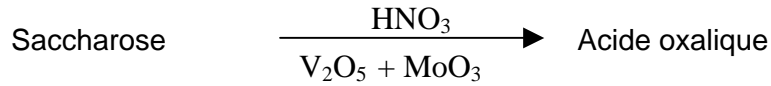
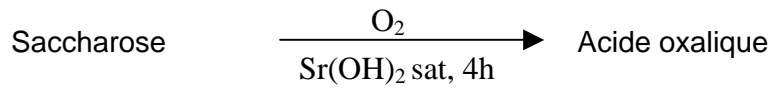
La liqueur de Fehling reste bleue en présence de saccharose.

3.8 OXYDATION

L'oxydation complète du saccharose donne du CO₂ et de l'eau.

Selon les conditions choisies, l'oxydation fournit différents produits :

L'acide Oxalique :



L'acide Arabinonique : peut servir à la fabrication de la vitamine B2

Fructose et acide gluconique : sont obtenus par oxydation enzymatique.

3.9 DEGRADATION BIOCHIMIQUE

3.9.1. Cycle d'Embden –Meyerhof – Parnas

A partir d'une fermentation aérobie du saccharose et suivant différents mécanismes réactionnels tels que le cycle de Embden – Meyerhof –Parnas, les micro et macro organismes convertissent le saccharose en énergie utilisable par les plantes. Dans ce cycle, le saccharose est transformé en acide pyruvique qui donne lui même naissance à d'autres acides tels que l'acide lactique, acide acétique ou encore acide citrique.

3.9.2. Formation d'acide lactique

L'acide lactique est un produit issu d'une dégradation microbienne des plantes saccharifères telles que la betterave ou la cane à sucre. L'acide lactique retrouvé dans les jus sucrés (jus de diffusion) est en majorité formé au cours du procédé d'extraction par les micro-organismes résistant à des températures comprises entre 65 et 75°C (*Bacillus Stearothermophilus* ou encore *Bacillus thermoamylovorans*).

L'acide Lactique est par ailleurs devenu un excellent critère du degré d'infection des jus de sucrerie et de la plante.

BIBLIOGRAPHIE:

- > **Anderson G.L., Higbie H. And Stegman G.** (1950), J. Am. Chem. Soc., 72, 3798.
- > **Anon** (1994) ICUMSA Methods book. British Sugar Technical Centre, Colney, Norwich, UK.
- > **Brown G.M., Levy H.A.** (1963) Sucrose : Precise determination of crystal and molecular structure by neutron diffraction . Science (141) 921-923.
- > **ICUMSA** (1990) 20th Session, Colorado Springs, S11, Density. ICUMSA, Schieveck F., 265-270.
- > **Junk W.R., Pancoast H.M.** (1980) Handbook of sugars. A.V.I. Publishing Co., Westport, CT, USA.
- > **Kelly F.H.C. & Mak F.K.** (1975) The sucrose crystal and its solution, Singapore University Press, 62-65.
- > **Lyle O.**(1957) Technology for sugar Refinery Workers. Chapman & Hall Pub., London, UK, 629p.
- > **Mathlouthi M.** (1995) Le sucre Amorphe : structure, obtention et importance dans les produits alimentaires. Ind. Alim. Agric. (112) 499-505.
- > **Plato F.** (1901) wiss.Abh. Kaisel., Normal Aichung Kommission, Springer Verlag, Berlin, Germany.
- > **Reiser P., Birch G., Mathlouthi M** (1995) Propriétés Physiques du saccharose, Le saccharose : Propriétés et applications. M. Mathlouthi et P. Reiser. Eds. Polytechnica, Paris.
- > **Rogé B.** (2001) Etude de la maturation et de la stabilité au stockage du sucre blanc de betterave. Thèse Doctorat chimie Physique Industrielle. UFR Sciences Reims.
- > **Roos Y., Karel M.** (1990) Differential scanning calorimetry. Study of phase transitions affecting quality of dehydrated material. Biotechnol. Prog., 6, 159-163.
- > **Vavrincz G.** (1965) Atlas of Sugar Crystals. Verlag Dr A. Bartens, Berlin, Germany

Tableau 1 : Chaleur spécifique (kJ/kg.K) du saccharose d'après Lyle (1957)

Température (°C)	Cp du Saccharose cristallisé (kJ/kg.K)
0	1.164
10	1.202
20	1.235
30	1.269
40	1.306
50	1.340
60	1.172
70	1.411
80	1.444
90	1.478
100	1.516

Tableau 2 : Masse volumique de certains sucres en vrac (kg/m³)
d'après Junk et Pancoast (1980)

Caractéristique)	Masse volumique (kg/m ³)
Sucre Poudre	801-833
Sucre Fin	785-833
Spécial Biscuiterie	785-849
Poudre Tamisé	384-481
Poudre Compact	609-721
Aggloméré	320-384
Sucre Roux Compact	833-993

Tableau 3 : Saveur sucrée et Flaveur de certains glucides

Glucides	Saveur sucrée	Flaveur
<u>Oses :</u>		
Glucose	61-70	Sucrée, arrière goût amer
Fructose	130-180	Sucrée, pure, fruitée
<u>Di-holosides</u>		
Sucrose	100	Sucrée pure
lactose	15-30	Sucrée modéré, fruitée
<u>Polyols</u>		
Sorbitol	70	Sucrée, effet de fraîcheur
Xylitol	85-120	Sucrée, effet de fraîcheur
<u>Mélanges et sirops</u>		
Sirop de sucre inverti	105	Sucrée
Isoglucose (sirop de glucose riche en fructose)	100-160	Sucrée

Tableau 4 : Limites supérieures des divers critères pour les catégories CEE des sucres

Critère	Points CEE		Critères complémentaires				
	Catégories	Aspect	Coloration En solution	Teneur en cendres	TOTAL	Polarisation %	Réducteurs%
1	4	3	6	8	99.7	0.04	0.06
2	9	6	15	22	99.7	0.04	0.06
3	12			>22	99.7	0.04	0.06

Tableau 5 : températures de transition vitreuse (Tg) du sucre amorphe en équilibre avec différentes humidité relatives de l'air (Roos & Karel (1990))

Activité de l'eau	H ₂ O (g/100g)	Tg (°C)
0.00	0.0	56.6 ± 3.4
0.11	1.4	37.4 ± 8.0
0.23	3.8	27.9 ± 2.4
0.33	4.7	12.6 ± 0.9

Tableau 6 : Expression de la concentration du saccharose en solution à 20°C

Matière sèche	g saccharose/ g d'eau	g d'eau/ g saccharose	g saccharose/ l solution	Mol saccharose /kg d'eau	Mol saccharose/kg de solution	Fraction molaire mol/mol
MS (%)	S/E	E/S	C	C _m	C _M	X _m
5	0.0526	19.00	50.89	0.1538	0.1487	0.00276
10	0.1111	9.00	103.80	0.3246	0.3033	0.00581
15	0.1765	5.67	158.90	0.5155	0.4641	0.00919
20	0.2500	4.00	216.20	0.7304	0.6316	0.01298
25	0.3333	3.00	275.90	0.9738	0.8060	0.01723
30	0.4286	2.33	338.10	1.252	0.9878	0.02204
35	0.5385	1.86	403.00	1.573	1.177	0.02754
40	0.6667	1.50	470.60	1.948	1.375	0.03387
45	0.8182	1.22	541.20	2.390	1.581	0.04125
70	2.3330	0.43	943.20	6.817	2.756	0.1093
80	4.0000	0.25	1129.80	11.69	3.301	0.1738
90	9.0000	0.11	1332.50	26.29	3.893	0.3212
100	--	0.00	1551.90	--	4.534	1.0000

Tableau 7 : Solubilité du saccharose dans l'eau

Température (°C)	g saccharose/ g d'eau	Matières sèches (%)	Fraction molaire (mol/mol)
- 10	1.7615	63.79	0.08484
0	1.7837	64.08	0.08582
10	1.8926	65.43	0.09059
20	2.0047	66.72	0.09544
30	2.1535	68.29	0.10180
40	2.3450	70.10	0.10986
50	2.5863	72.12	0.11981
60	2.8857	74.26	0.13185
70	3.2515	76.48	0.14613
80	3.6901	78.68	0.16263
90	4.2003	80.77	0.18104
100	4.7637	82.65	0.20046
110	5.4499	84.50	0.22290
120	6.5062	86.68	0.25508
130	8.0211	88.91	0.29685

La solubilité du saccharose, degré par degré est consultable sur le site www.associationavh.com,
rubrique [memento on sugar](#)

Tableau 8 : Masse volumique ρ (en kg/m^3) des solutions aqueuses de saccharose en fonction de la fraction massique w (%) et de la température ($^{\circ}\text{C}$). D'après ICUMSA (1990).

Fraction massique w (%)	Température ($^{\circ}\text{C}$)							
	10	20	30	40	50	60	70	80
0	999.70	998.20	995.64	992.21	988.03	983.19	977.78	971.76
10	1040.15	1038.10	1035.13	1031.38	1026.96	1021.93	1016.34	1010.23
20	1083.58	1080.97	1077.58	1073.50	1068.83	1063.60	1057.85	1061.63
30	1130.19	1127.03	1123.20	1118.80	1113.86	1108.44	1102.54	1096.21
40	1180.22	1176.51	1172.25	1167.52	1162.33	1158.71	1150.88	1144.27
50	1233.87	1220.64	1224.98	1219.93	1214.50	1208.70	1202.56	1196.11
60	1291.31	1286.61	1281.59	1276.25	1270.61	1264.67	1258.45	1251.99
70	1352.55	1347.49	1342.16	1336.63	1330.84	1324.80	1318.55	1312.13

La densité du saccharose, degré par degré est consultable sur le site www.associationavh.com, rubrique [memento on sugar](#)

Tableau 9 : Volume molaire apparent et volume spécifique apparent des sucres à 20°C à une concentration de 5 % (m/m)

Sucres	Volume molaire apparent (cm^3/mol)	Volume spécifique apparent (cm^3/g)
Glucose	111.2	0.6178
Fructose	108.1	0.6006
Mannose	111.2	0.6178
Galactose	109.8	0.6100
Saccharose	209.5	0.6120
Maltose	210.9	0.6161
Lactose	211.5	0.6179

Tableau 10 : Viscosité (mPa.s) des solutions pures de saccharose D'après ICUMSA (1979).

Saccharose (g/100g de solution)	Température (°C)							
	10	20	30	40	50	60	70	80
20	2.642	1.945	1.493	1.184	0.97	0.81	0.68	0.59
30	4.487	3.187	2.373	1.833	1.47	1.20	1.00	0.85
40	9.166	6.167	4.375	3.241	2.49	1.97	1.60	1.32
50	25.21	15.43	10.11	6.991	5.07	3.81	2.94	2.34
60	110.9	58.49	33.82	21.04	14.0	9.66	6.98	5.20
70	1206	481.6	221.6	114.0	64.4	39.0	25.0	16.8
80	93300	20700	6280	2250	855	394	203	114

La viscosité du saccharose, degré par degré est consultable sur le site www.associationavh.com,
rubrique [memento on sugar](#)

Tableau 11 : Tension superficielle (N/m) de solutions de saccharose et d'eau pure à 21°C

Concentration (g/ 100 g de solution)	Tension superficielle (N/m)
0	72.68
25	75.30
50	78.27

Tableau 12 : Activité de l'eau des solutions de saccharose

Saccharose (g/ 100 g de solution)	Activité de l' eau (Aw)
50	0.936
55	0.919
60	0.898
65	0.869
70	0.829
75	0.773
80	0.689
85	0.562
90	0.366
95	0.112
97.8	0.016

Tableau 13 : Pression osmotique des solutions aqueuses de saccharose à 25°C

Saccharose (g/ 100 g d'eau)	Pression osmotique (10 ⁵ Pa)
3	2.17
12	9.33
21	16.49
30	23.66
36	28.43

Tableau 14 : Elévation du point d'ébullition de solutions de saccharose à pression atmosphérique

Saccharose (g/ 100 g de solution)	Elévation du point d'ébullition (°C)
50	1.79
80	9.44
85.71	13.98
90	19.27
94.12	26.88

Tableau 15 : Abaissement du point de congélation (°C) de solutions de saccharose

Saccharose (g/ 100 g de solution)	Abaissement du point de congélation (°C)
5	0.29
15	1.03
30	2.71
40	4.58
60	12.45
70	19.97

Tableau 16 : Micro-organismes utilisés au cours de la fermentation et produits obtenus (Patureau, 1989)

Produits	Micro-organismes courants
Acide acétique et vinaigre	<i>Acetobacter aceti</i>
Acide lactique	<i>Lactobacillus delbruckii</i>
Acide citrique	<i>Aspergillus niger</i>
Levures de boulanger	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>
Levures alsaciennes	<i>Torulopsis utilis</i>
Acétone	<i>Clostridium acetobutylicum</i>

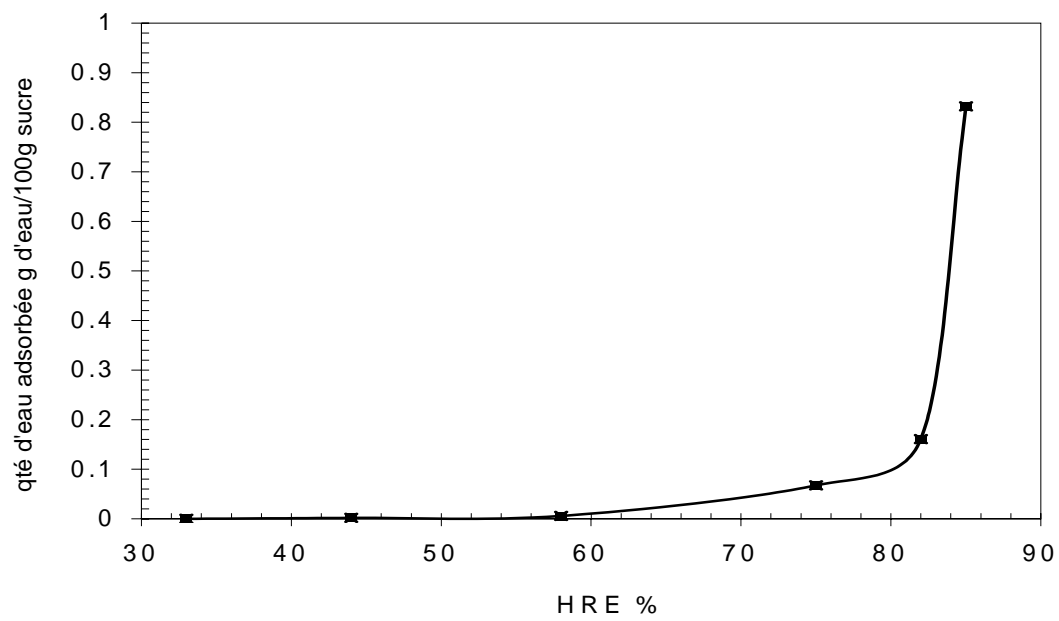


Figure 1 : Courbe isotherme d'adsorption du saccharose

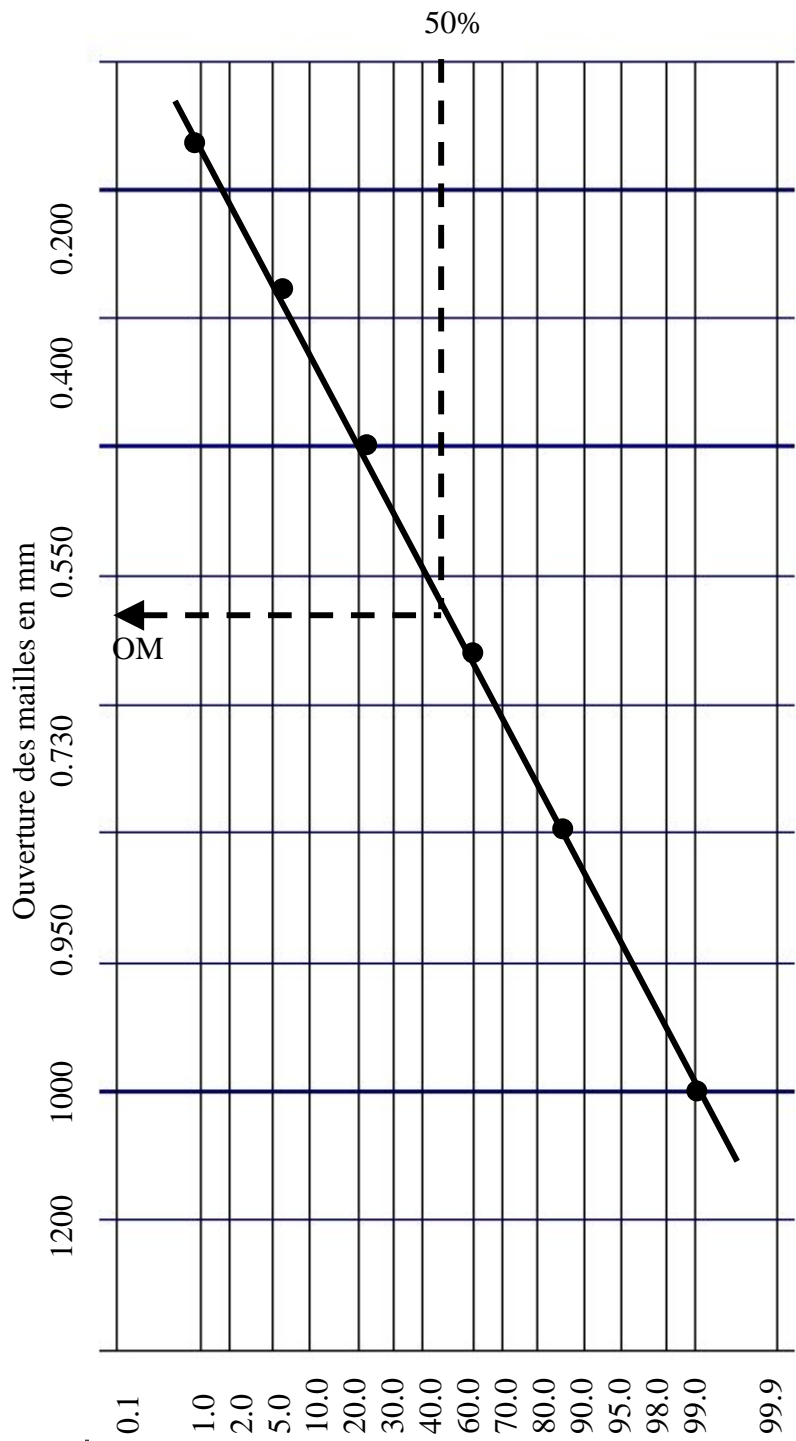


Figure 2 : Granulométrie d'un sucre par tamisage et lecture sur papier de probabilité dit gaussien - arithmétique. Les abscisses sont en fréquence cumulées, les ordonnées en mm.