

Liste des Abréviations

Abréviation	Signification
a_w	water activity (activité de l'eau)
CM	Carré Moyen
F	Statistique de Fisher
MAD	Dirham Marocain
MD	Mélasse Diluée
MDC	Mélasse Diluée Clarifiée
MDCS	Mélasse Diluée Clarifiée Stérilisée
PE	Prise d'essai
QQ plot	Diagramme Quantile Quantile
SCE	Somme Carrée des Ecart
SODERS	Société des dérivés de sucre
t	Statistique de Student
W	Statistique de Shapiro-wilk

Liste des Figures

Figure 1 : Organigramme de LESAFFRE MAROC	5
Figure 2 : Schéma de l'ultrastructure de la levure de boulangerie	6
Figure 3 : Dégradation du sucre en aérobiose	8
Figure 4 : Dégradation du sucre en anaérobiose	8
Figure 5 : Chaîne de production de la levure de Boulangerie	10
Figure 6 : Mélasse	11
Figure 7 : Les différentes origines de la mélasse	12
Figure 8 : Schéma du traitement de la mélasse	13
Figure 9 : Clarificateur	14
Figure 10 : Polarimètre	15
Figure 11 : Spectrophotomètre	16
Figure 12 : Molécule de Saccharose	16
Figure 13 : Action des ions Plomb sur les protéines	17

Figure 14 : Complexation des ions Cuivre (II) par le double tartrate de sodium et de potassium.....	18
Figure 15 : Réaction d'inversion du saccharose	20
Figure 16 : Structure chimique du diacétate de Zinc Dihydraté	22
Figure 17 : Molécule du Ferrocyanure de Potassium Trihydraté.....	22
Figure 18 : Graphique % Clerget obtenus par les deux méthodes au niveau de la mélasse brute.....	26
Figure 19 : % Clerget des deux méthodes au niveau des mélasses diluées.....	30
Figure 20 : Diagramme de dispersion de l'absorbance en fonction de la concentration	32
Figure 21: Diagramme Quantile-Quantile des résidus	34
Figure 22 : Dispersion des résidus en fonction de la concentration des mélasses diluées	35

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Identité de LESAFFRE MAROC.....	4
Tableau 2 : Produits de LESAFFRE MAROC.....	4
Tableau 3 : Types de levures et leurs domaines d'utilisation	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 4 : % Clerget de la mélasse brute	24
Tableau 5: Statistiques de Shapirowilk (Mélasse Brute).....	26
Tableau 6 : Comparaison statistique entre les deux méthodes (mélasse brute)	28
Tableau 7 : % Clerget de la méthode classique au niveau des mélasses diluées	29
Tableau 8 : % Clerget des réactifs de Carrez au niveau des mélasses diluées	30
Tableau 9 : Relations Mathématiques pour ANOVA Régression	33
Tableau 10 : ANOVA régression Absorbance = f(concentration).....	33
Tableau 11 : Coefficients du modèle.....	33

Sommaire

Introduction générale.....	1
1 Présentation de l'entreprise et Généralités sur la levure	3
1.1 Présentation de l'entreprise	3
1.1.1 Historique de l'entreprise	3
1.1.2 Organigramme de la société	5
1.1.3 Description du laboratoire d'analyses	5
1.2 Généralités sur la levure	6
1.2.1 Levure.....	6
1.2.2 Etapes de production de la levure.....	8
1.2.3 La Mélasse.....	11
1.2.4 Traitement de la mélasse	13
1.3 Techniques de dosage des sucres dans la mélasse	15
1.3.1 Aperçu sur l'appareillage	15
1.3.2 Dosage du Saccharose	16
1.3.3 Dosage des Sucres réducteurs	17
1.3.4 Dosage des Sucres invertis (méthode classique).....	20
2 Partie Pratique : Substitution de l'hydroxyacétate de plomb par les réactifs de Carrez.....	22
2.1 Mode Opératoire	23
2.2 Résultats de la mélasse brute :	24
2.2.1 Vérification de normalité des Données	24
2.2.2 Comparaison entre les deux méthodes analytiques.....	26
2.3 Résultats des mélasses diluées	29
2.4 Choix du volume des réactifs de Carrez.....	31
2.5 Conclusion.....	36
Annexes : Tables statistiques utilisés	37
Références Bibliographiques	41

Introduction générale

La devise « *Le client est roi* » se vérifie encore plus de nos jours. À mesure que la qualité de vie s'améliore, la demande des produits et des services de meilleure qualité augmente également. Partout dans le monde, les clients exigent que le produit ou le service pour lequel ils ont payé corresponde à leurs spécifications, réponde à leurs attentes ; et qu'il fonctionne comme prévu.

La levure de boulangerie peut, à juste titre, être considérée comme l'un des plus anciens produits issus de la fermentation industrielle.

Aujourd'hui encore, elle est l'un des produits les plus importants de la biotechnologie en industrie agroalimentaire.

LESAFFRE MAROC, comme toute industrie alimentaire, face à l'importance du pain dans la vie des Marocains, exerce son savoir-faire et propose des produits et services à base de levure utiles pour la préparation du pain.

La levure se développe généralement en assimilant le saccharose de son milieu nutritif (la mélasse dont la composition chimique est variable) par hydrolyse (inversion). Autrement dit, elle transforme le saccharose en sucres invertis par une réaction qui n'est pas totale et donc le dosage quotidien de ces sucres invertis s'avère important car il permet de contrôler les pertes qui sont sous forme de saccharose non inverti. Le dosage effectué au sein du laboratoire d'analyses physicochimiques à « Lesaffre Maroc » consiste à utiliser l'hydroxyacétate de Plomb comme réactif que, que l'on a d'ailleurs pensé à substituer par les réactifs de Carrez, suite à sa nocivité et sa volatilité.

La présente étude ayant pour objectif de comparer entre les taux de sucres invertis (%Clerget) fournis par la méthode classique et les réactifs de Carrez sera abordée par le plan suivant :

- Dans un premier temps nous allons présenter un aperçu sur « Lesaffre Maroc » avec des généralités sur la levure et la mélasse.

-
- Dans un deuxième temps, nous procéderons aux analyses physicochimiques des sucres au niveau de la mélasse, en particulier le dosage des sucres invertis tout en comparant les résultats obtenus par l'hydroxyacétate de plomb à ceux obtenus par les réactifs de Carrez au niveau de la mélasse brute et puis au niveau des mélasses diluées.
 - Dans un troisième temps, nous allons établir un modèle linéaire entre l'absorbance de la mélasse et sa concentration pour choisir le volume des réactifs de Carrez à ajouter.

1 Présentation de l'entreprise et Généralités sur la levure

1.1 Présentation de l'entreprise

Acteur référent sur le plan mondial, Lesaffre conçoit, produit et apporte des solutions pour la panification, la nutrition, la santé et la protection du vivant, à partir de levures et d'autres produits de fermentation.

Groupe familial, né dans le Nord de la France, aujourd'hui multi local et pluriculturel, Lesaffre s'engage à donner le meilleur dans chacune de ses activités : panification, nutrition & santé, arômes et fermentation.

En collaboration étroite avec ses partenaires Lesaffre emploie 9500 personnes dans plus de 75 filiales implantées dans une quarantaine de pays.

Lesaffre réalise un chiffre d'affaires de plus de 1,9 milliard d'euros dont plus de 40% est réalisé sur des marchés émergents.¹

1.1.1 Historique de l'entreprise

En 1993, le groupe Lesaffre (Groupe Français) acquiert la majorité du capital de SODERS et devient ainsi « Société Lesaffre Maroc », il existe 35 sites de production et sociétés commerciales et des distributions afin d'être plus proche de ses clients. Elle présente le leader mondial dans la fabrication de la levure de panification grâce à ses connaissances approfondies sur la levure.

La fiche d'identité de l'entreprise « Lesaffre Maroc » est présentée par le Tableau suivant [Tableau 1] :

Raison Sociale	Lesaffre Maroc
Année de Création	1975
Directeur Général	Mr. Damien Lesaffre
Capital	30 989 300 MAD
Effectif	100 à 249 employés
Forme Juridique	Société Anonyme
Gamme de produits	Levures et Améliorants de panification
Secteur d'activité	Agroalimentaire
Site industriel	Quartier industriel Sidi Brahim

Tableau 1 : Identité de LESAFFRE MAROC

En plus de la levure destinée pour répondre aux besoins des forces armées royales, « Lesaffre Maroc » fabrique également les produits dans le tableau suivant [Tableau 2] :







Type de Produits	Produits	
Levure Fraîche	Jaouda	L'hirondelle
		
Levure Sèche	Nevada	Rafiaa
		
Améliorants de panification	Ibis	Magimix
		

Tableau 2 : Produits de LESAFFRE MAROC

1.1.2 Organigramme de la société

« **Lesaffre Maroc** » dispose de plusieurs services et directions, présentés dans l'organigramme ci-dessous accompagné du service qualité « **laboratoire** » dont lequel j'ai effectué mon stage [Figure 1] :

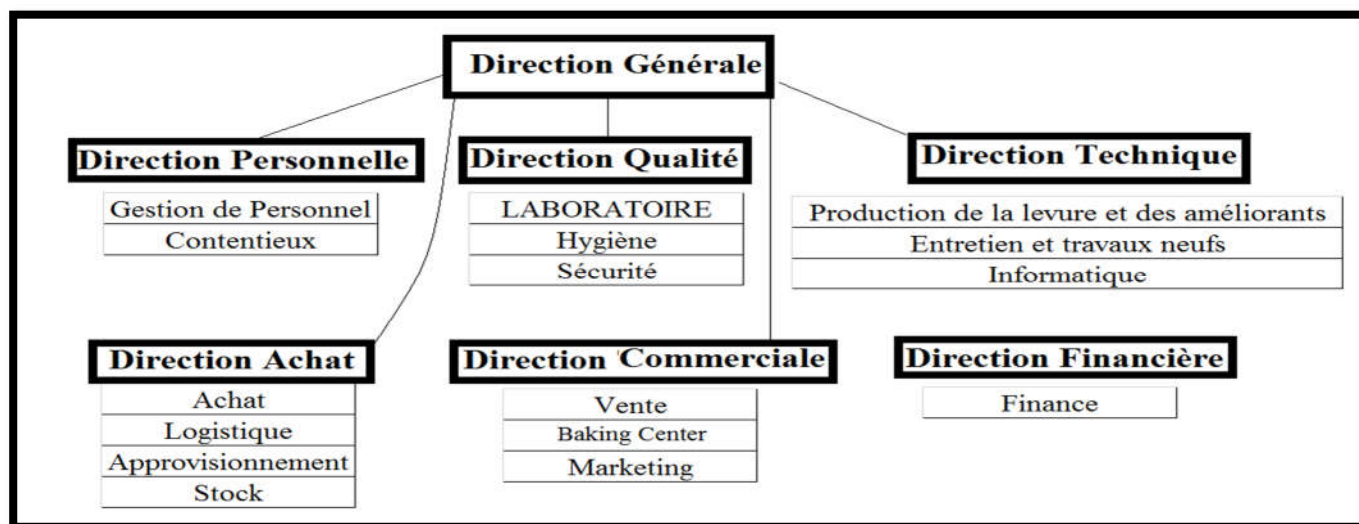


Figure 1 : Organigramme de LESAFFRE MAROC

1.1.3 Description du laboratoire d'analyses

« **Lesaffre Maroc** » dispose de deux laboratoires, **microbiologique** et **physicochimique** qui sont chargés de faire des analyses le long de la chaîne de production, depuis la préparation de la matière première jusqu'à l'obtention du produit fini (levure fraîche ou sèche) ; qui répond à toutes les normes de qualité.

✚ **Laboratoire des analyses microbiologiques** : qui est divisé en quatre parties :

- Salle des pathogènes : Analyses des germes pathogènes.
- Salle des préparations : Préparation des milieux de culture, stérilisation.
- Salle de stockage des matières premières.
- Salle d'analyses bactériologiques.

➤ **Laboratoire des analyses physicochimiques** : qui est divisé en trois parties :

- Salle de panification : Evaluation de la force panaire.
- Salle de stockage : où se trouvent tous le matériel et les produits initiaux.
- Salle d'analyses physico-chimiques répartie elle-même en trois sections :

- Section des analyses d'azote et de phosphore.

- Section des analyses de la mélasse.
- Section des analyses de l'eau

1.2 Généralités sur la levure

1.2.1 Levure

La levure est un champignon ascomycète unicellulaire microscopique et eucaryote, apte à provoquer la fermentation des matières organiques animales ou végétales, la levure la plus connue porte le nom de *Saccharomyces Cerevisiae* : **Saccharo** pour sucre et **Myces** pour champignon [Figure 2]

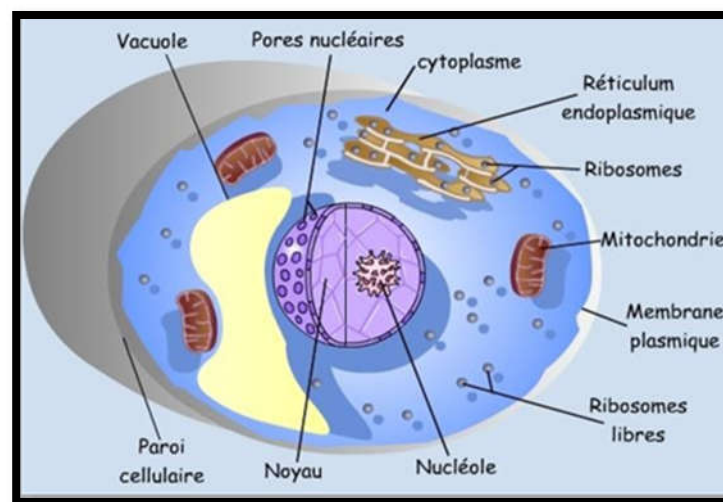


Figure 2 : Schéma de l'ultrastructure de la levure de boulangerie

Il existe plusieurs espèces de levures ayant chacun des caractéristiques favorisant son utilisation dans un ou des domaines spécifiques comme il est indiqué dans le tableau suivant [Tableau 3] :

Type de Levure	Domaine d'utilisation
Saccharomyces Cerevisiae	Hydrolyse des polysaccharides et des protéines
	Production de CO ₂ pour panification
Saccharomyces Caslsbergensis	Bière
Saccharomyces rouxii	Miso (Aliment à base de soja)
Kluyveromyces fragilis	Fromages
Candida utilis	Levure Alimentaire

Tableau 3 : Types de levures et leurs domaines d'utilisation

➤ **Mode de reproduction:**

Les modes de reproduction varient en fonction des espèces de levures. Principalement elles se reproduisent par voie asexuée :

- Scissiparité** : Fission d'une cellule de levure en deux cellules filles identiques à la cellule mère.

- Bourgeonnement** : La plupart des levures se reproduisent par bourgeonnement, une petite hernie apparaît en un point de la surface d'une cellule mère, grossit et s'étrangle. Le bourgeon (cellule fille) se détache, grossit et bourgeonne à son tour.

➤ **Conditions de croissance:**

Pour favoriser la croissance de la levure, il faut vérifier les paramètres suivants :

- Matières premières** :

La croissance et la multiplication de la levure impliquent un milieu composé de :

- ✓ Source de carbone : urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, mélasse (saccharides),
- ✓ Source d'azote : urée, sels d'ammonium,
- ✓ Source de phosphore : phosphate, acide phosphorique,
- ✓ Sels minéraux, vitamines et oligoéléments.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

- Température** :

La température optimale de culture des levures se situe en général entre 25°C et 30°C, mais comme les autres micro-organismes, les levures peuvent être classées en levures psychrophiles, mésophiles et thermophiles. Généralement, les levures ne sont pas thermorésistantes. La destruction cellulaire commence dès 52°C.

- Activité de l'eau a_w** :

La plupart des souches ne peuvent se développer pour un $a_w \leq 0,90$; mais certaines tolèrent des pressions osmotiques plus élevées, correspondant à une $a_w \approx 0,60$.

- Oxygène** :

Toutes les levures sont capables de se développer en présence d'oxygène : il n'y a pas de levure anaérobie stricte.

- pH** :

Les enveloppes cellulaires sont imperméables aux ions H_3O^+ et HO^- . Les levures tolèrent donc des gammes de pH très larges, théoriquement de 2,4 à 8,6.

Les conditions défavorables peuvent impliquer la sporulation (émission des spores).

➤ Activité Métabolique de la levure

La levure, comme tout être vivant, vit en présence d'oxygène (aérobiose) ; mais elle a aussi la remarquable faculté de s'adapter à un milieu sans air (anaérobiose) :

- La Respiration unicellulaire aérobie qui transforme le glucose en dioxyde de carbone, c'est grâce à elle que l'on fait lever le pain par la réaction suivante [Figure 3] :

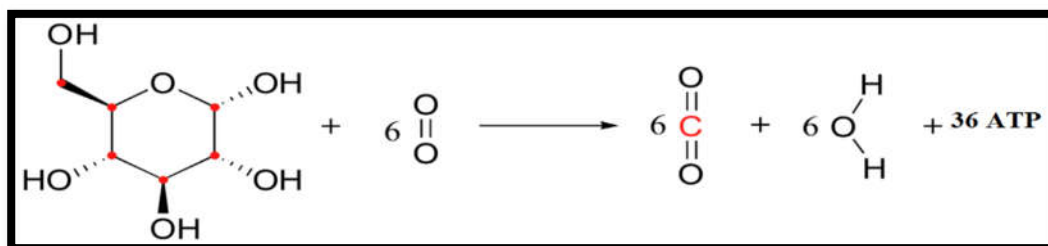


Figure 3 : Dégradation du sucre en aérobiose

- La Fermentation alcoolique anaérobie qui transforme le glucose en éthanol par la réaction suivante [Figure 4] :

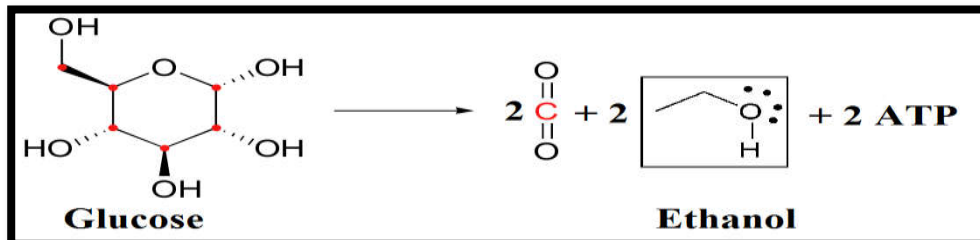


Figure 4 : Dégradation du sucre en anaérobiose

1.2.2 Etapes de production de la levure

➤ Etape 1 : Laboratoire :

La souche pure contenue dans deux types de tubes nommés L₁₃ (34 tubes pour la levure fraîche) et L₂₀ (15 ou 16 tubes pour la levure sèche), est d'abordensemencée en tubes contenant les éléments nutritifs. On prend un tube par jour puis onensemence un ballon de 250 ml contenant le milieu de culture et on incube pendant 8 heures, la culture obtenue estensemencée dans un ballon de 7 litres pendant 18 heures puisensemencée en une cuve de 800 litres.

➤ **Etape 2 : La Préfermentation :**

À partir du contenu de la cuve de 800 litres, onensemence une autre cuve qui s'appelle « Préfermentation ». Cette dernière se fermente en mode discontinu.

➤ **Etape 3 : La fermentation :**

A la fin de la Préfermentation, le contenu est refoulé vers un fermenteur qui contient déjà une précouche contenant de la mélasse et les sels nutritifs. Ensuite, la fermentation se déroule en mode discontinu

➤ **Etape 4 : La filtration :**

La déshydratation de la crème de levure s'effectue à travers des filtres rotatifs et une solution salée de NaCl (Phénomène d'osmose).

➤ **Etape 5 : Conditionnement :**

La levure fraîche est vendue sous forme de blocs de pains de 500g emballée de papier paraffiné.

➤ **Etape 6 : Stockage :**

Les palettes sont envoyées vers une chambre froide à une température équivalente à 3 °C (inhibition du métabolisme cellulaire de la levure). La distribution de la levure est assurée par des camions frigorifiques.

En fait, le procédé de fabrication de la levure peut ainsi être résumé par la figure suivante [Figure 5] :

FABRICATION DE LA LEVURE DE BOULANGERIE

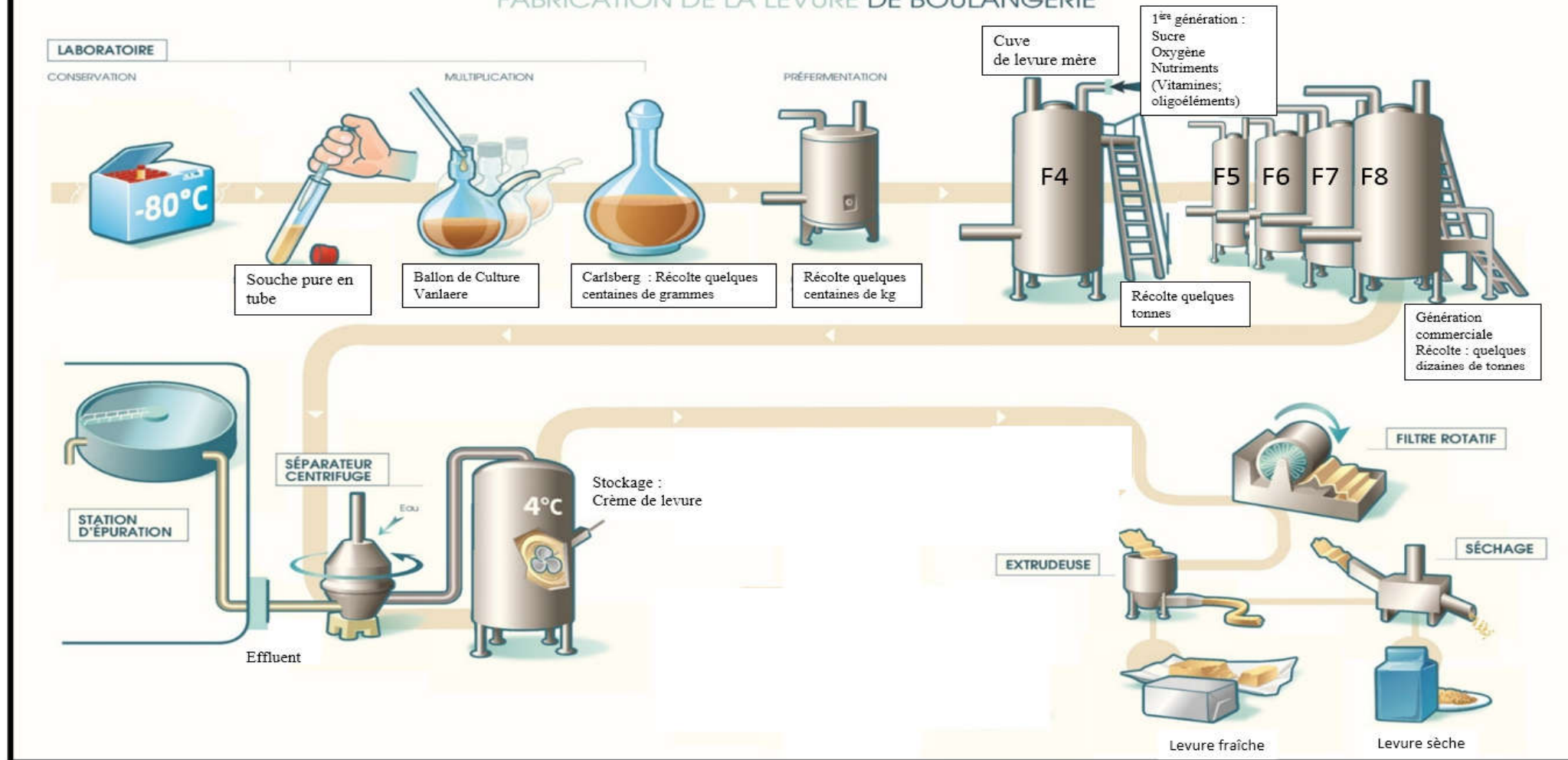


Figure 5 : Chaîne de production de la levure de Boulangerie

1.2.3 La Mélasse

La production de la levure dépend fortement de la mélasse, coproduit de la production de sucre, pour assurer la croissance de ce micro-organisme, donc une fermentation rentable. « Il faut une tonne de mélasse pour produire environ une tonne de levure ! »²

La mélasse est un coproduit de sucre obtenu à partir de la betterave sucrière ou de la canne à sucre, sous forme d'un sirop très épais et visqueux, moins calorifique que le saccharose, contenant de la vitamine B et des minéraux (calcium, potassium, fer, cuivre...), contrairement au sucre blanc cristallisé [Figure 6].



Figure 6 : Mélasse

➤ **Les types de la mélasse :** on distingue :

- Mélasse de betterave :

Coproduit constitué par le résidu sirupeux recueilli lors de la fabrication ou du raffinage du sucre provenant de betteraves sucrières. [Figure 7]

- Mélasse de canne :

Coproduit constitué par le résidu sirupeux recueilli lors de la fabrication ou du raffinage du sucre provenant des cannes à sucre *Saccharum Officinarum* L. [Figure 7]

- Mélasse de raffinerie :

Elle provient du raffinage des sucres roux de canne. Sa teneur en sucre particulièrement élevée (50 à 60 %) et ses caractéristiques organoleptiques la rendent

susceptible d'être utilisée dans la fabrication de produits alimentaires (confiserie, biscuiterie, etc....). [Figure 7]



Figure 7 : Les différentes origines de la mélasse

➤ Composants de la mélasse nuisibles pour la levure

Il existe un grand nombre de composants présents dans la mélasse qui peuvent être des inhibiteurs de croissance selon leurs concentrations. On distingue :

- Ammoniums quaternaires, sulfites, fongicides, des minéraux en excès comme le sodium provenant des techniques agricoles ou sucrières
- Des acides gras à chaînes courtes, les cires et les graisses
- Une concentration de [6.8-9.2] mg/l de SO₂ a un effet défavorable sur l'activité fermentative des levures
- Les nitrites et les nitrates
- Les acides organiques volatils comme l'acide acétique, formique et butyrique qui ne doivent pas dépasser 0.1-0.3% en volume utile dans le fermenteur.
- Les substances colorantes comme le caramel, les melanoïdines et les phénols de fer ne doivent pas dépasser 0.6% en volume utile pour limiter leurs effets sur la coloration du produit fini.
- Les colloïdes et les matières en suspension faites de composés d'adsorption comme la pectine et le sucre, les substances gommeuses et la mucine.
- Métaux lourds (Plomb, Cuivre, Mercure, Argent) provenant des boues.

Cet ensemble complexe de composés inhibiteurs de la croissance et production de la levure ne sauraient être conservés dans la mélasse finale, donc sont séparés au cours de l'étape de clarification essentielle de la pureté de la mélasse. Toutefois, la présence de levures sauvages exige que la mélasse passe par un prétraitement élaboré en circuit.

Pour détecter ou vérifier la présence ou l'absence de ces composés, on applique un test intitulé « **Test de toxicité** » sur la mélasse en présence de levures : On mélange 2.5mg de levures avec 3% de la mélasse pour voir après 17 heures d'incubation à 30°C le taux de multiplication qui doit être supérieur à 240 mg par volume de 20 ml.

1.2.4 Traitement de la mélasse

Pour réussir un bon traitement de la mélasse, le service de la préparation de la mélasse respecte les étapes suivantes [Figure 8] :

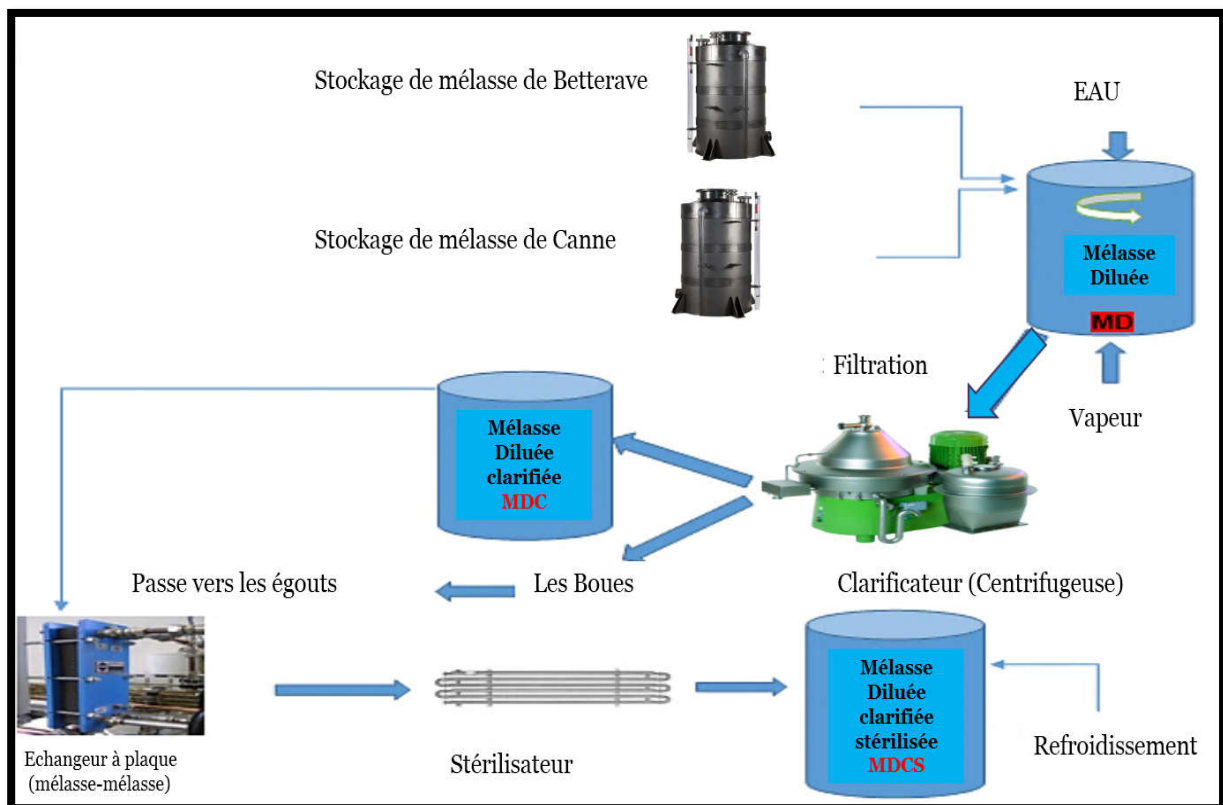


Figure 8 : Schéma du traitement de la mélasse

Etape 1 : Stockage :

Il y a des tests quotidiens effectués sur la mélasse brute (Brix et pH qui donnent une idée sur la qualité de la mélasse), et d'autres hebdomadaires (sucres réducteurs, sucres totaux, et matière sèche, analyses microbiologiques.).

Avant d'arriver à la station de traitement, la mélasse est stockée dans 7 tanks (quatre pour la mélasse issue de betterave et les trois autres pour celle de la canne). Une homogénéisation assurée par des pompes est essentielle.

Etape 2 : Dilution :

Cette étape consiste à ajuster la concentration en sucre pour éviter son excès et réduire la viscosité de la mélasse. Cela se fait comme suit : dans une cuve de dilution, la mélasse brute (60% de mélasse provenant de la betterave, 20% provenant de la canne à sucre et 20% provenant des sucres raffinés) provient des tanks de stockage et se mélange avec de l'eau chaude et de la vapeur d'eau pour réaliser une dilution d'environ 50% ce qui favorise la diminution de sa viscosité.

Etape 3 : Clarification et Débourage :

La mélasse diluée passe ensuite dans un clarificateur (Figure 9) où elle est centrifugée.

Cette étape consiste à éliminer les colloïdes et les boues ce qui permet d'éviter le colmatage des échangeurs utilisés pendant la stérilisation.

Le débourage représente l'évacuation des déchets accumulés dans la base du clarificateur, la période du débourage est bien précise, toutes les dix minutes, pas moins pour ne pas perdre l'énergie ni plus pour ne pas ralentir le processus.

En effet le débourage est effectué par le pompage d'un courant d'eau très fort dans la base du clarificateur.

Ensuite, cette eau chargée d'impuretés est évacuée pour rejoindre les eaux usées. [Figure 9]

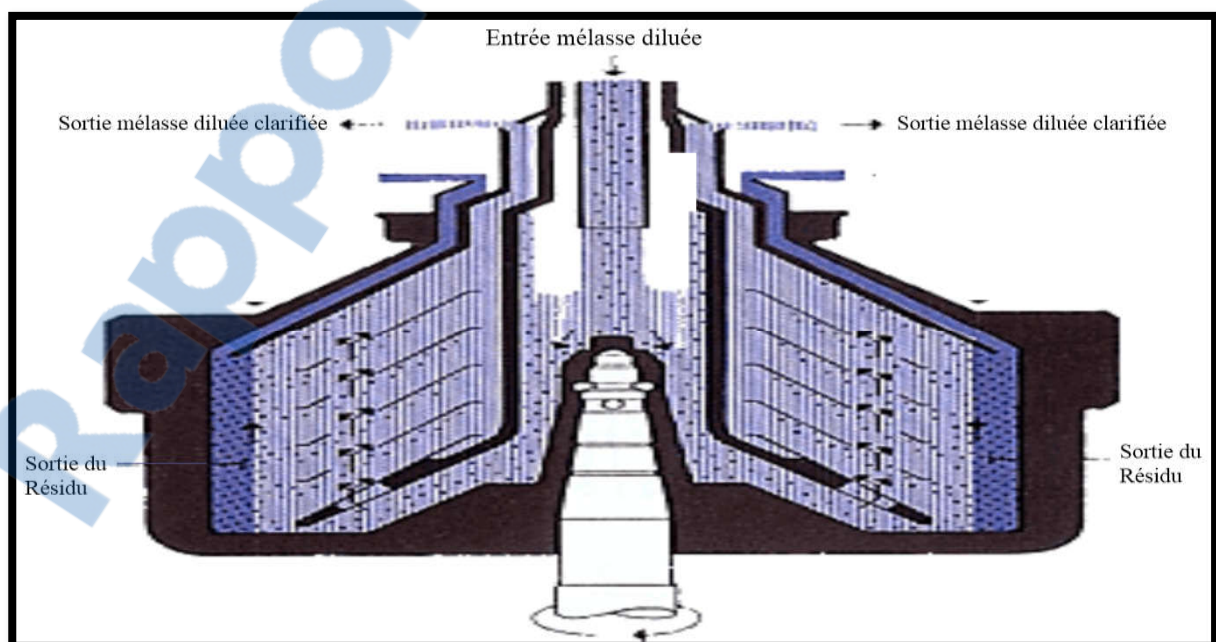


Figure 9 : Clarificateur

Après clarification de la mélasse, elle sera mélangée avec un débit de $12 \text{ m}^3/\text{h}$ avec du sucre en granule diluée à 30% de saccharose avec un débit de $3 \text{ m}^3/\text{h}$. On obtiendra un mélange contenant 75% de la MDC et 25% des sucres en granule diluée.

Etape 4 : Stérilisation

Cette étape consiste à éliminer les formes végétatives des contaminants microbiens.

Pour parfaire l'innocuité de la mélasse diluée clarifiée (MDC), elle doit être stérilisée au moyen d'un appareil à pression de vapeur d'eau appelé « stériliseur », par injection de vapeur sous pression de 3,5 bars, et température entre 120°C et 130°C (selon le débit de la mélasse), ce qui provoque la dénaturation des protéines et la mort des microorganismes. Ensuite, elle passe par un échangeur à plaque « MDC » - « MDCS » afin d'être refroidie. Enfin, le stockage de la MDCS se fait à une température de 90°C

Etape 5 : Refroidissement

La MDCS est refroidie par un échangeur à plaques mélasse-eau afin d'abaisser sa température à 36°C adéquate pour la fermentation et produire de l'eau chaude.

1.3 Techniques de dosage des sucres dans la mélasse

1.3.1 Aperçu sur l'appareillage

Polarimètre numérique :

La lumière naturelle est une onde vibratoire multidirectionnelle. Lorsque la lumière traverse un polariseur, ses vibrations sont limitées à un seul plan : le plan de polarisation. Les oses sont des substances optiquement actives : traversées par une lumière polarisée, elles sont capables de faire tourner le plan de polarisation d'un angle α [Figure 10].



Figure 10 : Polarimètre

Le spectrophotomètre :

Permet de quantifier l'absorbance dans une longueur d'onde donnée : On utilise donc un système de type monochromateur pour fixer la longueur d'onde et un photomultiplicateur vient enregistrer l'absorbance correspondante. Il suffit de faire varier la longueur d'onde sur une plage adéquate pour obtenir un spectre. Une source de lumière est rendue monochromatique à travers un système dispersant (prisme) ou un système diffractant (réseau). Le faisceau est dédoublé. Un faisceau traverse la cuve et l'autre sert de référence (passe à travers une cuve de solvant). Un photomultiplicateur enregistre le spectre de transmission puis traite l'information de façon à donner l'absorbance [Figure 11].



Figure 11 : Spectrophotomètre

1.3.2 Dosage du Saccharose

❖ Saccharose :

Le **saccharose**, ou **sucrose**, est plus simplement le sucre commercial extrait de la betterave sucrière ou de la canne à sucre. Ce sucre est le constituant du sucre blanc courant.

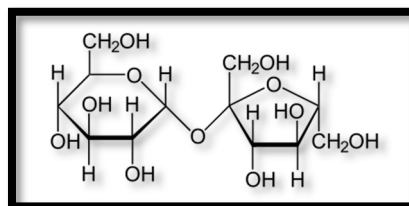


Figure 12 : Molécule de Saccharose

Le saccharose est un sucre double constitué par la condensation de 2 oses : une molécule de glucose et une molécule de fructose. Son nom officiel est le **α -D-glucopyrannosyl (1 \rightarrow 2) β -D-fructofurannoside** [Figure 12].



❖ Principe du dosage :

C'est une technique qui consiste à quantifier par polarimétrie le taux de saccharose tout en éliminant les éléments non sucrés (protéines) par l'action des ions Pb^{2+} [Figure 13] :



Figure 13 : Action des ions Plomb sur les protéines

❖ Mode Opératoire:

- + Dans une fiole de 200 ml : peser 16 g de mélasse brute
- + Ajouter de l'eau chaude pour solubiliser et agiter
- + Ajouter 15 ml d'hydroxyacétate de plomb
- + Compléter par de l'eau distillée au trait de jauge
- + Éliminer la mousse avec l'éther
- + Agiter et Filtrer,
- + La polarisation du filtrat est mesurée à l'aide d'un polarimètre numérique.
- + L'angle α_1 obtenu permet de calculer le taux de saccharose par la relation suivante :

$$\% \text{ Saccharose} = \frac{\alpha_1 \times 0.75 \times 100}{\frac{PE}{2}}$$

Avec : α_1 : l'angle de rotation provoquée par la solution de saccharose (degrés °)

0,75 : constante de l'appareil

PE : Prise d'essai (g)

1.3.3 Dosage des Sucres réducteurs

Les sucres réducteurs sont des sucres contenant un groupe aldéhyde ou cétone libre qui leur permet de s'oxyder rapidement. Les sucres réducteurs sont des sucres simples réactifs, on peut citer : le glucose, le fructose et le maltose.

❖ Principe du dosage :

Réaction de Fehling

- $CuSO_4 + 2 OH^-$ (milieu basique) $\rightarrow SO_4^{2-} + Cu(OH)_2$

- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ forme un complexe stable avec le double tartrate de sodium et de potassium [Figure 14]

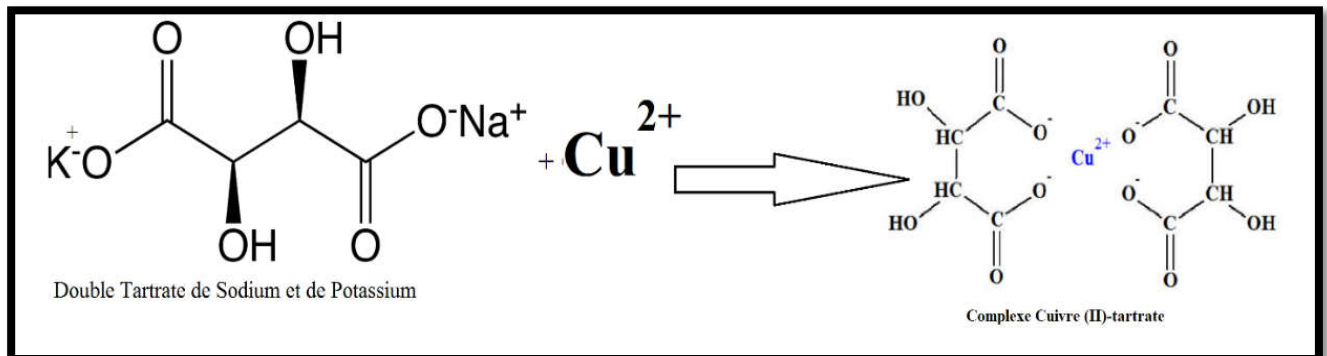


Figure 14 : Complexation des ions Cuivre (II) par le double tartrate de sodium et de potassium

Les ions Cu^{2+} présents dans la liqueur de Fehling (*Double Tartrate de sodium et de potassium* (assurer un pH basique favorable à la réaction de Fehling et complexer les ions Cu^{2+}) + *sulfate de cuivre* (agent oxydant bleu (acceptant des électrons) dans une solution acide, donc stable)) sont réduits par les sucres réducteurs en ions Cu^+ sous forme de Cu_2O :

- A chaud et en milieu basique : $\text{R-CHO} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- $2\text{Cu}^{2+} (\text{Complexé}) + 2\text{OH}^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$ (Précipité rouge brique : oxyde cuivreux insoluble)
- Bilan : $2\text{Cu}^{2+} (\text{Complexé bleu}) + \text{R-CHO} + 5 \text{OH}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{RCOO}^-$
- Les ions Cu^+ sont oxydés par I_2 en Cu^{2+}
- Oxydation de Cu^+ : $2\text{Cu}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Réduction de I_2 : $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$
- Bilan : $2\text{Cu}^+ + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^-$
- L'excès d' I_2 est dosé par les thiosulfates de sodium :
- $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- La quantité d'iode qui a oxydé les ions Cu^+ en Cu^{2+} représente la quantité des sucres réducteurs présente dans la prise d'essai de la mélasse
- La réaction n'est pas spécifique d'une substance quelconque puisqu'elle détecte simplement des propriétés réductrices. Elle est utilisée, cependant pour mettre en évidence la présence des sucres réducteurs dans une solution. « En effet, la recherche des sucres

1.3.4 Dosage des Sucres invertis (méthode classique)

❖ Principe du Dosage:

L'hydrolyse ou « inversion » du saccharose à chaud et en milieu acide provoque la transformation du saccharose dextrogyre en un mélange équimolaire de glucose dextrogyre et de fructose lévogyre par la réaction suivante [Figure 15] :

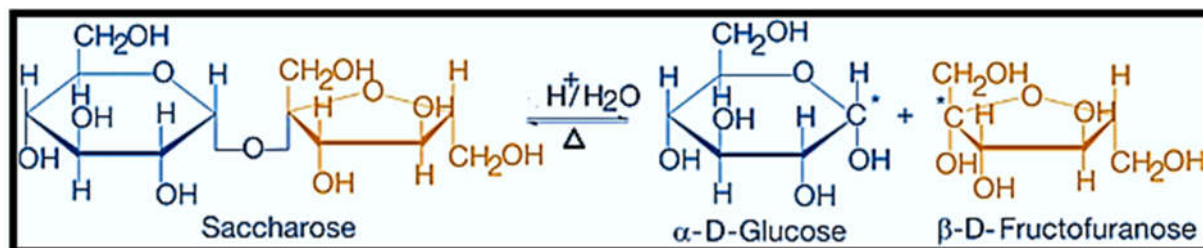


Figure 15 : Réaction d'inversion du saccharose

La solution obtenue prend le nom de « sucre inversi » en raison du changement de signe du pouvoir rotatoire, qui passe du positif (dextrogyre) vers le négatif (lévogyre) : la valeur absolue du pouvoir rotatoire du fructose est supérieure au pouvoir rotatoire du glucose.

❖ Mode Opératoire:

- ✚ Prendre 50 ml du filtrat obtenu lors de la quantification du taux de saccharose
- ✚ Ajouter 5ml d'acide chlorhydrique HCl (N≥37%) avec agitation
- ✚ Chauffer le mélange au bain-marie à 70°C pendant 10 minutes
- ✚ Laisser refroidir à température ambiante jusqu'à 45°C
- ✚ Le mettre en suite dans un bain d'eau glacée pour ramener la solution à 20°C
- ✚ Inverser la solution dans un bêcher contenant 0.3 g du charbon actif et agiter
- ✚ Après 5 minutes, effectuer une double filtration et récupérer le filtrat
- ✚ Mesurer la polarisation du filtrat (l'angle de rotation α₂ (négative)) à l'aide d'un polarimètre
- ✚ Le taux de Clerget est calculé par la formule suivante :

$$\%Clerget = \frac{(\alpha_1 - 1.1\alpha_2) \times 0.75 \times 100}{\left(144 - \frac{T}{2}\right) \times \left(\frac{PE}{2}\right)}$$

T : Température de la solution après refroidissement (degrés Celsius °C)

PE : Prise d'essai (g)

0.75 : constante de l'appareil

α_1 : l'angle de rotation provoquée par la solution de saccharose (degrés °)

α_2 : l'angle de rotation provoquée par la solution des sucres invertis (degrés °)

- **Remarque :** L'acide chlorhydrique HCl est utilisé pour précipiter le reste de Pb^{2+} sous forme de $PbCl_2$ précipité blanc qui sera absorbé par la suite par le charbon actif.

2 Partie Pratique : Substitution de l'hydroxyacétate de plomb par les réactifs de Carrez

L'hydroxyacétate de plomb est un composé liquide :

- Extrêmement volatil dans l'atmosphère
- Toxique : il pénètre facilement dans l'organisme par voie respiratoire mais aussi par la peau.

Afin de nous épargner ces inconvénients lors du dosage des sucres invertis, on se propose de substituer la méthode classique par une nouvelle méthode consistant à l'utilisation des réactifs de Carrez au lieu de l'hydroxyacétate de plomb – mode opératoire qui va également nous épargner de l'hydrolyse dans l'acide chlorhydrique HCl Concentré et donc de réduire le temps de la réaction.

Les réactifs de Carrez sont : le Zinc Acétate 2-hydrate [Figure 16] et le Potassium hexacyanoferrate II trihydraté, en solution aqueuse [Figure 17]

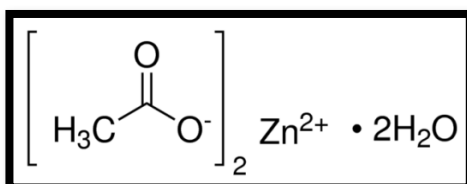


Figure 16 : Structure chimique du diacétate de Zinc Dihydraté



Figure 17 : Molécule du Ferrocyanure de Potassium Trihydraté

Les réactifs de Carrez (hexacyanoferrate II de tétra potassium et le diacétate de zinc) et l'hydroxyacétate de Plomb sont deux agents de clarification de la mélasse, ils éliminent les substances organiques non sucrées (les protéines...). En effet, l'hydroxyacétate de plomb permet leur précipitation sous forme de sel de plomb et en partie leur adsorption quant aux réactifs de Carrez qui agissent uniquement par adsorption et provoquent la formation d'un précipité

à l'état naissant entraînant les substances étrangères. Autrement dit, lorsqu'un échantillon de mélasse est mélangé avec les réactifs de Carrez en solution aqueuse, il se forme un précipité difficilement soluble de Hexacyanoferrate de Zinc $Zn_2[Fe(CN)_6]$. Certaines substances macromoléculaires (comme les protéines) sont liées par adsorption au précipité et sont précipitées. Le précipité peut alors être facilement séparé par filtration ou centrifugation de la solution d'échantillon clarifiée.

Pour effectuer cette étude, nous étions amenés en premier lieu à comparer entre les résultats fournis par la méthode classique et ceux obtenus par les réactifs de Carrez dans la mélasse brute de betterave sucrière tout en fixant le volume des réactifs de Carrez à 10 ml. Les résultats sont regroupés dans le [Tableau 4].

Ensuite, la comparaison sera effectuée au niveau des mélasses diluées : chaque dilution consiste à prendre une masse m_1 de la mélasse brute et de compléter avec l'eau distillée jusqu'à 13g qui correspond à 100% de la mélasse puis on mesure le %Clerget pour chaque mélasse diluée et les résultats seront regroupés dans le [Tableaux 7 et 8].

Il est à noter que nous avons effectué notre étude sur le même échantillon de mélasse et avec les deux méthodes simultanément.

On note également que TOUT LES TESTS STATISTIQUES sont effectués au seuil de 5% (niveau de confiance 95%)

En parallèle, nous allons mesurer l'absorbance de chaque mélasse diluée à une longueur d'onde de l'ordre de 420 nm pour ensuite établir un modèle linéaire permettant de prédire le volume des réactifs de Carrez à prendre en cas de mélasses inconnues. A noter que la solution « blanc » que nous avons utilisé est l'eau distillée.

2.1 Mode Opératoire

- Peser 13g de mélasse de Betterave dans une fiole de 200 ml
- Ajouter de l'eau chaude pour solubiliser et agiter
- Ajouter V (ml) de chacune des solutions de Carrez
- Compléter par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge
- Filtrer et lire la polarisation du filtrat dans le polarimètre
- Le taux de Clerget sera obtenu par la formule suivante :

$$\%Clerget = \frac{\alpha \times 0.75 \times 100}{\frac{PE}{2}}$$

PE : Prise d'essai (g)

0.75 : constante de l'appareil

α : l'angle de rotation provoquée par la solution des sucres invertis (degrés °)

2.2 Résultats de la mélasse brute :

Les 10 essais effectués sur la mélasse brute ont fourni les résultats du taux de saccharose et le % Clerget obtenu par la méthode classique et les réactifs de Carrez rassemblés dans le tableau suivant [Tableau 4] :

Essai	Méthode Classique				Réactifs de Carrez	
	α_1	α_2	% Saccharose	% Clerget	α	% Clerget
1	4,82	-1,55	45,1875	45,6507	3,77	43,5000
2	4,9	-1,49	45,9375	45,7486	3,88	44,7692
3	4,96	-1,56	46,5000	46,7071	3,93	45,3462
4	4,85	-1,5	45,4688	45,4757	3,92	45,2308
5	4,94	-1,61	46,3125	46,9520	3,93	45,3462
6	4,69	-1,82	43,9688	46,8190	3,99	46,0385
7	4,96	-1,48	46,5000	46,0914	4,01	46,2692
8	4,86	-1,41	45,5625	44,8531	4,04	46,6154
9	4,91	-1,55	46,0313	46,2803	4	46,1538
10	4,69	-1,43	43,9688	43,8176	4,06	46,8462

Tableau 4 : % Clerget de la mélasse brute

Le tableau 4 ci-dessus montre que le taux de Clerget est compris entre 43.82 et 46.95 dans la méthode classique et entre 43.50 et 46.85 dans la méthode des réactifs de Carrez. A l'issue de ces mesures, nous allons vérifier leur normalité par le test statistique de Shapirowilk pour procéder ensuite à leur comparaison.

2.2.1 Vérification de normalité des Données

➤ On considère les 2 hypothèses suivantes :

H_0 : la répartition des points expérimentaux suit une loi normale

H_1 : la distribution est significativement différente d'une loi normale

➤ Le test est réalisé comme suit :

Premièrement, on classe les n mesures x_i par ordre croissant : $x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq \dots \leq x_n$

Deuxièmement, on calcule les différences :

$D_i = |x_{n-i+1} - x_i|$ avec i : numéro de la différence $\{1, 2, 3 \dots h\}$:

$D_1 = |x_n - x_1|$;

$D_2 = |x_{n-1} - x_2|$;

$D_3 = |x_{n-2} - x_3|$;

$D_4 = |x_{n-3} - x_4| \dots$ jusqu'à $D_h = |x_{n-h+1} - x_h|$

Quel que soit la parité du nombre de valeurs, il y'a h différence car la donnée médiane est ignorée pour un nombre impair de valeurs.

Troisièmement, on calcule W_{obs} par la formule suivante :

$$W_{obs} = \frac{(\sum_{i=1}^h a_i \times D_i)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Avec a_i : Coefficients lus sur la table des coefficients, pour n donnée (voir **annexe 1**)

Enfin on choisit un risque $\alpha = 5\%$ et on lit dans la table de Shapirowilk (voir les **annexes 1 et 2**) la valeur de $W_{crit}(\alpha, n)$.

➤ La règle de décision suivante s'impose alors :

-Si $W_{obs} \leq W_{crit}(\alpha, n)$: on rejette l'hypothèse H_0 de normalité

-Si $W_{obs} \geq W_{crit}(\alpha, n)$: on accepte l'hypothèse H_0 de normalité

L'étude de la normalité des taux de Clerget au niveau de la mélasse brute nous a permis de trouver pour la méthode classique un w_{obs} de l'ordre de **0.928** supérieur à $w_{critique}$ qui est de l'ordre de **0.842** (Voir **annexe 2**) au seuil de 5% ce qui signifie que les taux de Clerget fournis par la méthode classique suivent une distribution normale [**Tableau 5**]. La même procédure est adoptée pour l'étude de la normalité des % Clerget fournis par les réactifs de Carrez et dont le w_{obs} est de l'ordre de **0.930** supérieur au $w_{critique}$ qui est de l'ordre de **0.842** (voir **annexe 2**) au seuil de 5% ce qui signifie que les taux de Clerget fournis par les réactifs de Carrez suivent également une loi normale [**Tableau 5**].

	Méthode Classique	Réactifs De Carrez
W_{obs}	0,9280	0,930
$W_{crit}(10 ; 5\%)$	0,8420	0,842

Tableau 5 : Statistiques de Shapirowilk (Mélasse Brute)

2.2.2 Comparaison entre les deux méthodes analytiques

En premier lieu, nous allons comparer entre les taux de Clerget obtenus par la méthode classique et les réactifs de Carrez par la visualisation graphique.

Ensuite, pour confirmation, nous allons procéder aux tests statistiques de comparaison entre les deux variances (Test de Fisher) et puis la comparaison entre les deux moyennes (Test de Student).

➤ Visualisation Graphique:

Le graphique ci-dessous rassemble les taux de Clerget obtenu lors des 10 essais de chacune de la méthode classique et les réactifs de Carrez avec la différence (%) [Figure 18] :

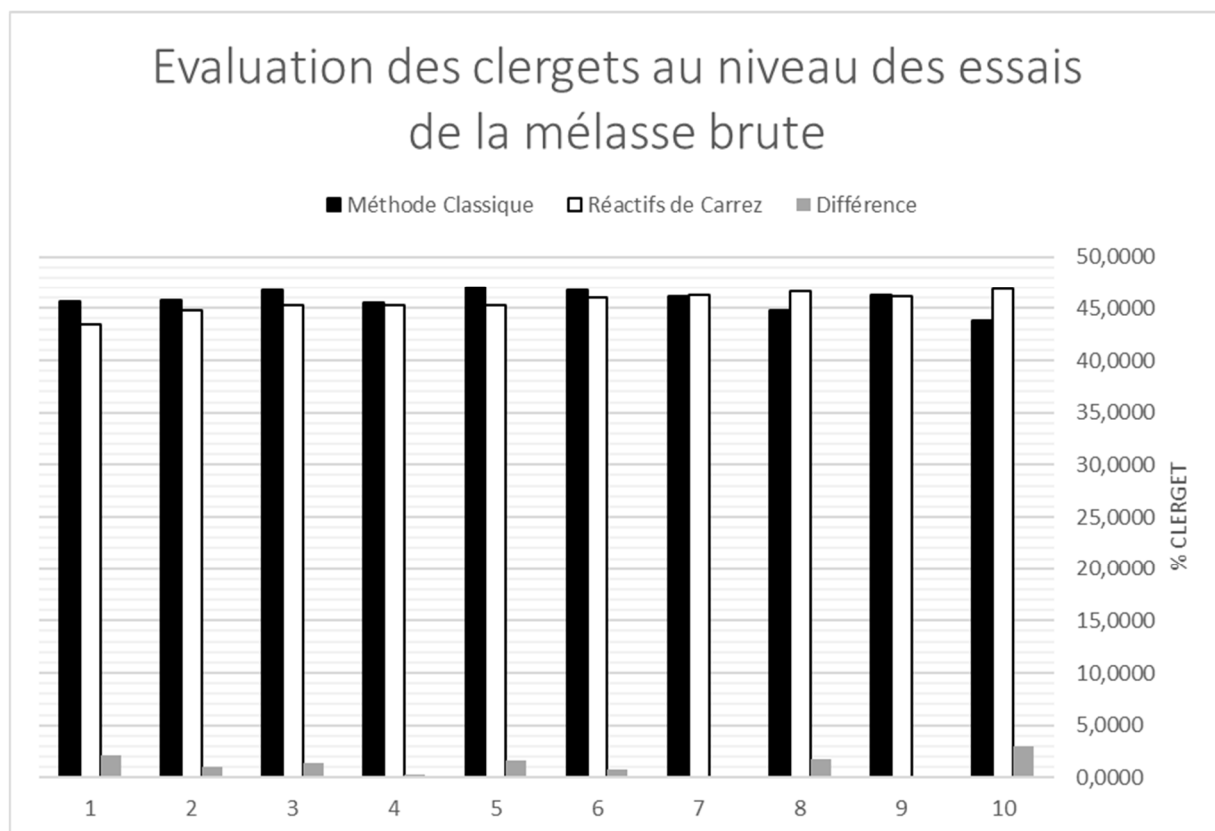


Figure 18 : Graphique % Clerget obtenus par les deux méthodes au niveau de la mélasse brute

Selon le graphique ci-dessus (Figure 18), on remarque que la différence entre les deux taux de Clerget obtenus par les deux méthodes analytiques n'excède pas **3%**, on peut la considérer non significative. Nous allons vérifier cette hypothèse à l'aide des tests de comparaison statistique.

➤ **Comparaison Statistique :**

La démarche de la comparaison statistique est comme suit :

- **Premièrement** : Comparaison des variances par le test de Fisher :

On considère les deux hypothèses suivantes :

H_0 : Les 2 variances sont de même ordre de grandeur

H_1 : Les 2 variances ne sont pas de même ordre de grandeur

La statistique observée de Fisher se calcule par la formule mathématique suivante :

$$F_{obs} = \frac{\text{Variance la plus grande}}{\text{Variance la plus petite}} = \frac{S1^2}{S2^2}$$

Et on la compare à $F_{théorique} = F(\nu_1, \nu_2, 95\%)$ sachant que :

- $\nu_1 = n_1 - 1$ (degré de liberté du numérateur)
- $\nu_2 = n_2 - 1$ (degré de liberté du dénominateur)
- n_1 = nombre d'individus dans l'échantillon d'où provient la plus grande des deux variances
- n_2 = nombre d'individus dans l'échantillon d'où provient la plus petite des deux variances

La règle de décision suivante s'impose :

- Si $F_{observé} \geq F_{théorique}$: Refus de l'hypothèse nulle : les variances des échantillons sont trop différentes pour être considérées comme homogènes.
 - Si $F_{observé} \leq F_{théorique}$: Acceptation de l'hypothèse nulle : Les 2 variances ont des valeurs suffisamment proches pour qu'on accepte l'idée qu'elles soient homogènes.
- **Deuxièmement** : comparaison des deux moyennes :

Si le test de Fisher est non significatif, les 2 variances seront fusionnables par l'écartype fusionné S_p par la formule suivante :

$$Sp = \sqrt{\frac{\nu_1 \times S_1^2 + \nu_2 \times S_2^2}{\nu_1 + \nu_2}}$$

Et puis on effectue la comparaison entre les 2 moyennes par le test de Student par la démarche suivante :

- Calculer la statistique observée de Student par la formule mathématique suivante :

$$t_{obs} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{Sp \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

- Comparer t_{obs} à $t_{critique}(\nu_1 + \nu_2 ; 5\%)$ et la règle de décision sera comme suit :

Si $t_{obs} \geq t_{critique}$: les moyennes des 2 méthodes sont trop différentes pour être considérées comme équivalents : la méthode alternative donne des résultats différents de la méthode de référence. Or, si $t_{obs} \leq t_{critique}$: Les moyennes des 2 méthodes ont des valeurs suffisamment proches pour qu'on accepte l'idée qu'elles soient équivalentes : la méthode alternative fournit des résultats équivalents à la méthode de référence.

Le tableau suivant rassemble l'ensemble des paramètres calculées à partir des taux de Clerget des deux méthodes et qui sont nécessaires pour la comparaison statistique [Tableau 6] :

Paramètres	Méthode Classique	Réactifs de Carrez
N	10	10
Degré de Liberté	9	9
Moyenne	45,8396	45,6115
Variance	0,9383	0,9883
F_{cal}	1,0533	
$F_{crit(0,05;9;9)}$	3,1800	
Sp	0,9815	
$t_{crit(0,05;18)}$	2,1009	
t_{cal}	0,5197	

Tableau 6 : Comparaison statistique entre les deux méthodes (mélasse brute)

Avec

- **N** : Nombre de valeurs de Clerget
- **Degré de liberté** : c'est le nombre de variables aléatoires qui ne peuvent être déterminées ou fixées par l'équation du test de Fisher (la variance) et qui est égal à N-1

- **Moyenne** est la moyenne des taux de Clerget
- **Variance** est la variance des taux de Clerget
- **F_{cal}** : la valeur observée de Fisher
- **F_{crit}** : la valeur tabulaire de Fisher au seuil de 5% (voir **annexe 3**)
- **Sp**: Ecartype Fusionné
- **t_{crit}** : la valeur tabulaire de student au seuil de 5% (voir **annexe 4**)
- **t_{cal}** : la valeur observée de student

Le tableau ci-dessus [Tableau 6] montre que la valeur observée de Fisher **F_{cal} = 1.0533** est inférieure à la valeur tabulaire **F_{crit} = 3.180** (voir **annexe 3**) à un niveau de confiance de 95% donc les deux variances sont de même ordre de grandeur et peuvent être fusionnée par l'écartype fusionnée **Sp = 0.9815** que l'on a utilisé pour trouver la statistique observée de student **t_{cal} = 0.5197** inférieure à **t_{crit} = 2.1009** (voir **annexe 4**) ce qui signifie que les deux moyennes sont de même ordre de grandeur et par conséquent les deux méthodes sont équivalentes.

2.3 Résultats des mélasses diluées

Les essais réalisés sur les différentes dilutions de la mélasse (de 20% jusqu'à 120%) par la méthode classique ont abouti aux taux de Clerget et taux de Saccharose rassemblés dans le tableau suivant [Tableau 7] :

Méthode Classique (T=20°C)				
Dilution	α_1	α_2	%Saccharose	%Clerget
120%	5,89	-1,85	55,2188	55,4454
100%	4,96	-1,48	46,5000	46,0914
80%	3,74	-1,13	35,0625	34,8624
60%	2,89	-0,89	27,0938	27,0686
50%	2,47	-0,75	23,1563	23,0527
40%	1,96	-0,64	18,3750	18,6381
30%	1,36	-0,54	12,7500	13,6707
20%	0,91	-0,30	8,5313	8,6754

Tableau 7 : % Clerget de la méthode classique au niveau des mélasses diluées

Les essais (deux répétitions par essai) effectués sur ces huit dilutions de la mélasse par les différents volumes des réactifs de Carrez correspondant ont permis d'obtenir les taux de Clerget rassemblés dans le tableau suivant [Tableau 8] :

Réactifs de Carrez (T=20°C)					
Dilution	Absorbance	Volume (ml)	α	%Clerget	%Clerget moyen
120%	0,8400	12	4,80	55,348	55,0200
			4,74	54,692	
100%	0,7100	10	3,97	45,808	45,8077
			3,97	45,808	
80%	0,5030	9	3,13	36,093	35,9775
			3,11	35,862	
60%	0,4090	7	2,35	27,115	27,0810
			2,34	27,047	
50%	0,3400	6	1,99	22,957	23,1038
			2,02	23,250	
40%	0,2970	5	1,59	18,346	18,3462
			1,59	18,346	
30%	0,2040	4	1,21	13,996	13,7536
			1,17	13,511	
20%	0,1600	4	0,76	8,792	8,7925
			0,76	8,792	

Tableau 8 : % Clerget des réactifs de Carrez au niveau des mélasses diluées

➤ Visualisation Graphique:

Pour comparer le taux de Clerget fourni par la méthode classique et le Clerget moyen (la moyenne des deux répétitions) obtenu par les réactifs de Carrez au niveau de chaque dilution, nous avons établi le graphique suivant [Figure 19] :

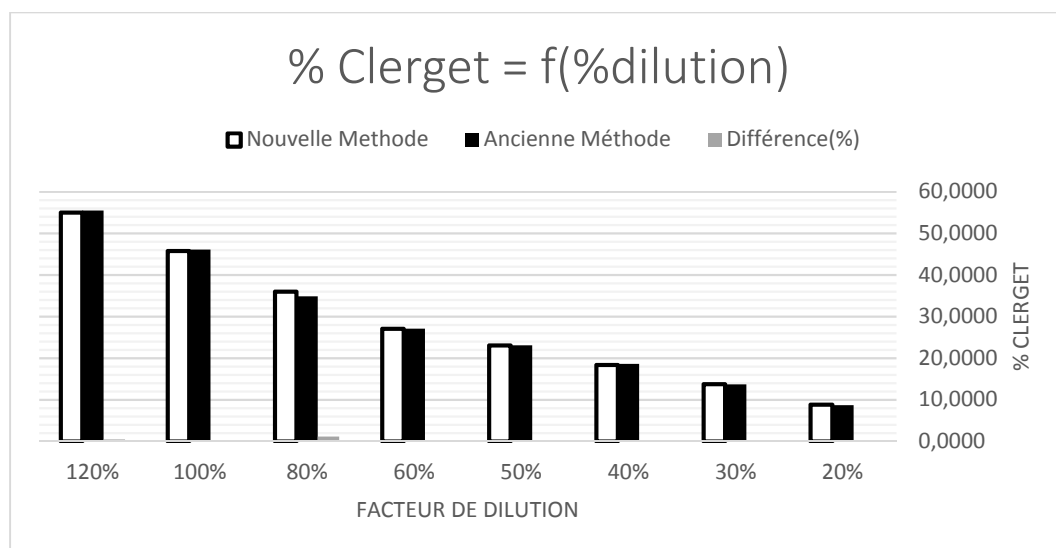


Figure 19 : % Clerget des deux méthodes au niveau des mélasses diluées

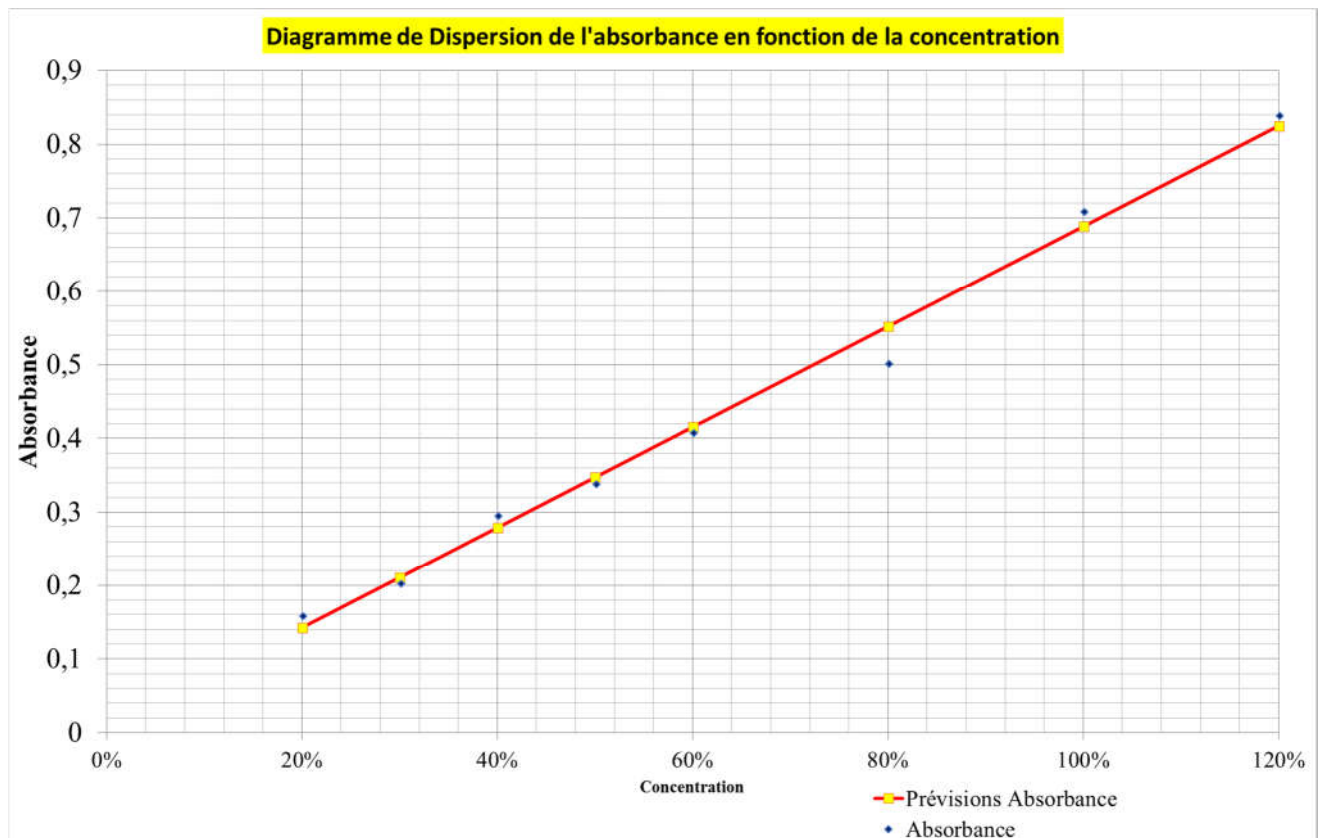


Figure 20 : Diagramme de dispersion de l'absorbance en fonction de la concentration

Le diagramme à dispersion ci-dessus montre qu'il existe une relation linéaire entre l'absorbance des mélasses diluées et leurs concentrations. Lorsque la concentration augmente, l'absorbance augmente également [Figure 20]

La droite de régression ayant pour équation : **Absorbance = 0,0064 + 0,6824 Concentration**
Avec un coefficient de détermination du modèle **R²=99.04%** (Bon pouvoir explicatif, c.-à-d., que le modèle explique 99.04% des points expérimentaux) et un coefficient de corrélation **r =99.51%** qui signifie que les deux variables sont fortement corrélées positivement.

D'autre part, l'analyse de la variance ANOVA de Régression permet d'étudier la significativité de la pente par un test de Fisher (comparer F_{cal} à F_{crit} ($\nu_{régression}$, $\nu_{résiduel}$, 5%)). Celle-ci est effectuée par les calculs suivants :

Les Relations Mathématiques du tableau ANOVA Regression						
	ν	SCE	CM	F_{cal}	$p\text{-value}$	F_{crit}
Régression	1	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$SCERégression / \nu_{Régression}$	$CM_{Régression} / CM_{Résidus}$	C'est la probabilité observée de Fisher	La valeur tabulaire de
Résidus	$n-p-1$	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$SCERésidus / \nu_{Résidu}$		qui est obtenue par la commande :	de Fisher à un niveau
Total	$n-1$	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$			$LOLF(\nu_{Régression}, \nu_{Résidus}; 1-0,05)$	de confiance de 95%

Tableau 9 : Les Relations Mathématiques (ANOVA Régression)

Avec : \hat{Y}_i : les concentrations prédites par le modèle

- \bar{Y} : la concentration moyenne
- Y_i : Les Concentrations expérimentales

Les résultats de calculs sont résumés par le tableau ANOVA suivant [Tableau 10] :

ANALYSE DE VARIANCE de regression						
	ν	SCE	CM	F_{cal}	p-value	F_{crit}
Régression	1	0,398111	0,398111	619,14619	0	5,9873776
Résidus	6	0,003858	0,000643			
Total	7	0,4019689				

Tableau 10 : ANOVA régression Absorbance = f(concentration)

Le tableau ANOVA ci-dessus montre que la statistique observée de Fisher $F_{cal} = 619.14619$ supérieur à $F_{crit} = 5.9874$ (voir annexe 3) ce qui indique que la concentration a un effet significatif sur l'absorbance. Ceci est confirmé également par la probabilité observée $p\text{-value}=0$ et qui est inférieure à **0.05** [Tableau 10].

Le tableau 11 ci-dessous montre les coefficients du modèle et leurs probabilités observées :

	Coefficients	Erreur-type	t_{cal}	Probabilité observée
Ordonnée à l'origine	0,0064	0,0193	0,3306	0,7522
Pente	0,6824	0,0274	24,8824	0,0000

Tableau 11 : Coefficients du modèle

D'après le tableau 11, on remarque que la **probabilité observée** de student correspondante à la pente = **0.00** est inférieure à **0.05** (la probabilité critique) c.-à-d. la pente est significative. On

Annexes : Tables statistiques utilisés

n	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
i											
1	0,6646	0,6431	0,6233	0,6052	0,5888	0,5739	0,5601	0,5475	0,5359	0,5251	0,5150
2	0,2413	0,2806	0,3031	0,3164	0,3244	0,3291	0,3315	0,3325	0,3325	0,3318	0,3306
3	0,0000	0,0875	0,1401	0,1743	0,1976	0,2141	0,2260	0,2347	0,2412	0,2460	0,2495
4			0,0000	0,0561	0,0947	0,1224	0,1429	0,1586	0,1707	0,1802	0,1878
5					0,0000	0,0399	0,0695	0,0922	0,1099	0,1240	0,1353
6							0,0000	0,0303	0,0539	0,0727	0,0880
7									0,0000	0,0240	0,0433
8											0,0000

n	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
i												
1	0,5056	0,4968	0,4886	0,4808	0,4734	0,4643	0,4590	0,4542	0,4493	0,4450	0,4407	0,4366
2	0,3290	0,3273	0,3253	0,3232	0,3211	0,3185	0,3156	0,3126	0,3098	0,3069	0,3043	0,3018
3	0,2521	0,2540	0,2553	0,2561	0,2565	0,2578	0,2571	0,2563	0,2554	0,2543	0,2533	0,2522
4	0,1939	0,1988	0,2027	0,2059	0,2085	0,2119	0,2131	0,2139	0,2145	0,2148	0,2151	0,2152
5	0,1447	0,1524	0,1587	0,1641	0,1686	0,1736	0,1764	0,1787	0,1807	0,1822	0,1836	0,1848
6	0,1005	0,1109	0,1197	0,1271	0,1334	0,1399	0,1443	0,1480	0,1512	0,1539	0,1563	0,1584
7	0,0593	0,0725	0,0837	0,0932	0,1013	0,1092	0,1150	0,1201	0,1245	0,1283	0,1316	0,1346
8	0,0196	0,0359	0,0496	0,0612	0,0711	0,0804	0,0878	0,0941	0,0997	0,1046	0,1089	0,1128
9		0,0000	0,0163	0,0303	0,0422	0,0530	0,0618	0,0696	0,0764	0,0823	0,0876	0,0923
10				0,0000	0,0140	0,0263	0,0368	0,0459	0,0539	0,0610	0,0672	0,0728
11						0,0000	0,0122	0,0228	0,0321	0,0403	0,0476	0,0540
12								0,0000	0,0107	0,0200	0,0284	0,0358
13										0,0000	0,0094	0,0178
14												0,0000

n	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
i											
1	0,4328	0,4291	0,4254	0,4220	0,4188	0,4156	0,4127	0,4096	0,4068	0,4040	0,4015
2	0,2992	0,2968	0,2944	0,2921	0,2898	0,2876	0,2854	0,2834	0,2813	0,2794	0,2774
3	0,2510	0,2499	0,2487	0,2475	0,2463	0,2451	0,2439	0,2427	0,2415	0,2403	0,2391
4	0,2151	0,2150	0,2148	0,2145	0,2141	0,2137	0,2132	0,2127	0,2121	0,2116	0,2110
5	0,1857	0,1864	0,1870	0,1874	0,1878	0,1880	0,1882	0,1883	0,1883	0,1883	0,1881
6	0,1601	0,1616	0,1630	0,1641	0,1651	0,1660	0,1667	0,1673	0,1678	0,1683	0,1686
7	0,1372	0,1395	0,1415	0,1433	0,1449	0,1463	0,1475	0,1487	0,1496	0,1505	0,1513
8	0,1162	0,1192	0,1219	0,1243	0,1265	0,1284	0,1301	0,1317	0,1331	0,1344	0,1356
9	0,0965	0,1002	0,1036	0,1066	0,1093	0,1118	0,1140	0,1160	0,1179	0,1196	0,1211
10	0,0778	0,0822	0,0862	0,0899	0,0931	0,0961	0,0988	0,1013	0,1036	0,1056	0,1075
11	0,0598	0,0650	0,0697	0,0739	0,0777	0,0812	0,0844	0,0873	0,0900	0,0924	0,0947
12	0,0424	0,0483	0,0537	0,0585	0,0629	0,0669	0,0706	0,0739	0,0770	0,0798	0,0824
13	0,0253	0,0320	0,0381	0,0435	0,0485	0,0530	0,0572	0,0610	0,0645	0,0677	0,0706
14	0,0084	0,0159	0,0227	0,0289	0,0344	0,0395	0,0441	0,0484	0,0523	0,0559	0,0592
15		0,0000	0,0076	0,0144	0,0206	0,0262	0,0314	0,0361	0,0404	0,0444	0,0481
16				0,0000	0,0068	0,0131	0,0187	0,0239	0,0287	0,0331	0,0372
17						0,0000	0,0062	0,0119	0,0172	0,0220	0,0264
18								0,0000	0,0057	0,0110	0,0158
19										0,0000	0,0153

Annexe I Table des coefficients ai du Test de Shapirowilk

Table des valeurs critiques du test de Shapiro-Wilk

NB: Si W est plus grand ou égal au $W_{1-\alpha, n}$ de la table alors on considère le distribution comme normale

	Risque 5%	Risque 1%
n	$W_{0,95}$	$W_{0,99}$
5	0,7 62	0,686
6	0,988	0,713
7	0,803	0,730
8	0,818	0,749
9	0,829	0,764
10	0,842	0,781
11	0,850	0,792
12	0,859	0,805
13	0,866	0,814
14	0,874	0,825
15	0,881	0,835
16	0,887	0,844
17	0,892	0,851
18	0,897	0,858
19	0,901	0,863
20	0,905	0,868
21	0,908	0,873
22	0,911	0,878
23	0,914	0,881
24	0,916	0,884
25	0,918	0,888
26	0,920	0,891
27	0,923	0,894
28	0,924	0,896
29	0,926	0,898
30	0,927	0,900
31	0,929	0,902
32	0,930	0,904
33	0,931	0,906
34	0,933	0,908
35	0,934	0,910
36	0,935	0,912
37	0,936	0,914
38	0,938	0,916
39	0,939	0,917
40	0,940	0,919
41	0,941	0,920
42	0,942	0,922
43	0,943	0,923
44	0,944	0,924
45	0,945	0,926
46	0,945	0,927
47	0,946	0,928
48	0,947	0,929
49	0,947	0,929
50	0,947	0,930

Annexe 2 Table des valeurs critiques du test de Shapirowilk

786 Appendix C Tables

Table F The z Distribution

d.f.	Confidence intervals	80%	90%	95%	98%	99%
	One tail, α	0.10	0.05	0.025	0.01	0.005
	Two tails, α	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01
1		3.078	6.314	12.706	31.821	63.657
2		1.886	2.920	4.303	6.965	9.925
3		1.638	2.353	3.182	4.541	5.841
4		1.533	2.132	2.776	3.747	4.604
5		1.476	2.015	2.571	3.365	4.032
6		1.440	1.943	2.447	3.143	3.707
7		1.415	1.895	2.365	2.998	3.499
8		1.397	1.860	2.306	2.896	3.355
9		1.383	1.833	2.262	2.821	3.250
10		1.372	1.812	2.228	2.764	3.169
11		1.363	1.796	2.201	2.718	3.106
12		1.356	1.782	2.179	2.681	3.055
13		1.350	1.771	2.160	2.650	3.012
14		1.345	1.761	2.145	2.624	2.977
15		1.341	1.753	2.131	2.602	2.947
16		1.337	1.746	2.120	2.583	2.921
17		1.333	1.740	2.110	2.567	2.898
18		1.330	1.734	2.101	2.552	2.878
19		1.328	1.729	2.093	2.539	2.861
20		1.325	1.725	2.086	2.528	2.845
21		1.323	1.721	2.080	2.518	2.831
22		1.321	1.717	2.074	2.508	2.819
23		1.319	1.714	2.069	2.500	2.807
24		1.318	1.711	2.064	2.492	2.797
25		1.316	1.708	2.060	2.485	2.787
26		1.315	1.706	2.056	2.479	2.779
27		1.314	1.703	2.052	2.473	2.771
28		1.313	1.701	2.048	2.467	2.763
29		1.311	1.699	2.045	2.462	2.756
30		1.310	1.697	2.042	2.457	2.750
32		1.309	1.694	2.037	2.449	2.738
34		1.307	1.691	2.032	2.441	2.728
36		1.306	1.688	2.028	2.434	2.719
38		1.304	1.686	2.024	2.429	2.712
40		1.303	1.684	2.021	2.423	2.704
45		1.301	1.679	2.014	2.412	2.690
50		1.299	1.676	2.009	2.403	2.678
55		1.297	1.673	2.004	2.396	2.668
60		1.296	1.671	2.000	2.390	2.660
65		1.295	1.669	1.997	2.385	2.654
70		1.294	1.667	1.994	2.381	2.648
75		1.293	1.665	1.992	2.377	2.643
80		1.292	1.664	1.990	2.374	2.639
90		1.291	1.662	1.987	2.368	2.632
100		1.290	1.660	1.984	2.364	2.626
500		1.283	1.648	1.965	2.334	2.586
1000		1.282	1.646	1.962	2.330	2.581
(z) ∞		1.282 ^a	1.645 ^b	1.960	2.326 ^c	2.576 ^d

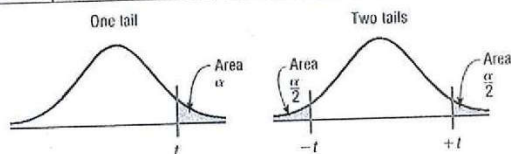
^aThis value has been rounded to 1.28 in the textbook.

^bThis value has been rounded to 1.65 in the textbook.

^cThis value has been rounded to 2.33 in the textbook.

^dThis value has been rounded to 2.58 in the textbook.

Source: Adapted from W. H. Beyer, *Handbook of Tables for Probability and Statistics*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, Fla., 1986. Reprinted with permission.



(continued)

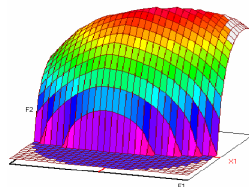
Annexe 4 Table de Fisher

Références Bibliographiques

¹ <https://www.lesaffre.fr/a-propos-de-lesaffre/>

² Tout sur la levure : « L'économie de la levure »

³ Didier pol (2006) : **Détection de sucres réducteurs par la liqueur de Fehling**



Master ST CAC Ageq

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom : BENJELLOUN Mohammed

Année Universitaire : 2017/2018

Titre : Utilisation des Réactifs de Carrez dans le dosage des sucres invertis au niveau de la mélasse de betterave sucrière au sein de LESAFFRE MAROC

Résumé

Ce projet de fin d'études effectué du 29 janvier au 31 mai 2018 a été motivé par le besoin d'approfondir mes connaissances dans le domaine de la levurerie, lequel séculaire certes mais en perpétuelle évolution avec les biotechnologies. Ceci s'est tenu dans l'entreprise LESAFFRE-MAROC 1^{er} à l'échelle mondiale pour fabrication de levures de boulangerie et d'améliorants de panification.

Profitant de leur expertise, j'ai soumis le sujet intitulé : « **Utilisation des Réactifs de Carrez dans le dosage des sucres invertis au niveau de la mélasse de betterave sucrière au sein de LESAFFRE MAROC** » au service qualité en charge de mon stage. L'objectif de l'entreprise étant de substituer l'hydroxyacétate de plomb (vu les inconvénients de son utilisation) par les réactifs de Carrez lors du dosage des sucres invertis à condition qu'il y ait équivalence des résultats d'où la nécessité d'une étude comparative au niveau de la mélasse brute et au niveau des mélasses diluées.

Mots clés : Sucre inverti, Réactifs de Carrez, Mélasse, Levure, Hydroxyacétate de Plomb, Comparaison, Clerget,