Etude de la farine de coton par DSC :
III – Influence de la teneur en eau et des lipides sur des farines et des pâtes
Influence de la vitesse de chauffe.

Fichier : C:/myfiles/word/coton/dsc/synthese3.doc

F. Bonfils
V. Vialettes
C. Marquié

Août 1999

A participé à la réalisation de ce travail :
- Marlène ROUCH – DUT Chimie (6/04/99 au 11/06/99),

Table des matières

I - Introduction..... 3

II – Influence de la teneur en eau sur le comportement thermique de la farine. 4

II. 1 - Introduction. 4
II. 2 – Influence du stockage de la farine en capsule DSC sur le comportement thermique.4
II. 3 – Influence de la teneur en eau sur le comportement thermique de farines avec ou sans lipides. 5

III – Influence de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique de la farine. 8

III. 1 – Introduction..... 8
III. 2 – Cas d'une farine à teneur en eau faible. 8
III. 3 – Cas de pâtes. 9

IV – Conclusion..... 12

V - Références. 12

Annexe 1 : Conditionnement des farines à diverses a_w. 13

Annexe 2 : Procédures utilisées en DSC. 14

Annexe 3 : Ensemble des résultats obtenus pour l'étude réalisée sur les farines. 15

Annexe 4 : Ensemble des résultats obtenus pour l'étude réalisée sur les pâtes de la série 2.17

I - INTRODUCTION.

Deux étude par DSC ont déjà été réalisées au laboratoire afin d'évaluer le comportement thermique des farines de graines de coton [1, 2]. L'une avait consisté à travailler directement sur la farine, seules deux teneurs en eau avait été étudiées. L'autre étude avait porté sur des pâtes, six teneurs en eau avaient été évaluées. Les échantillons avaient été chauffés en DSC de 25°C à 100°C à raison de 10°C / min (rampe 1, échantillon A, figure 1). Le four était ensuite refroidi jusqu'à 25°C, et le même échantillon était à nouveau chauffé de 25°C à 190°C (ou 150°C) à raison de 10°C / min (rampe 2, échantillon B, figure 1).

Parmi les trois pics observés, deux sont endothermiques et irréversibles : les pics 1 et 2 (figure 1). Ils sont donc très probablement liés à la dénaturation des protéines. Il faut noter que Wright *et al.* [3] ont étudié par DSC des farines de soja sous forme de pâtes, ce qui est original par rapport aux nombreuses recherches réalisées sur des solutions. Ils ont observé deux transitions qui ont été attribuées aux globulines 11S (glycinine) et 7S (β-conglycinine). Les températures maximales de pics (T_p) sont respectivement 104°C et 89°C (pas beaucoup de précisions sur la teneur en eau, 1 à 2 fois le poids de la farine) et la $\Delta H = 22.6 \pm 0.84$ J/g. Deux transitions similaires ont été mises en évidence pour la farine de *Vicia faba* et considérées également comme provenant de la dénaturation des globulines 11S (légumine) et 7S (viciline).

Nous avons montré que le pic 2 (figure 1) se déplace vers les basses températures quand la teneur en eau augmente dans la pâte (effet plastification par l'eau ? ?). De ce fait, ce pic pourrait être attribué à la Tg. Cet « amalgame » à souvent été réalisé dans la littérature. Toutefois, ce pic est irréversible, il ne peut donc s'agir de la Tg. On peut citer par exemple les travaux de Kalichevsky et al. [4] qui ont étudié la Tg du gluten, par DSC et DMTA, pour des teneurs en eau variant entre 10 et 20 %. Ils ont trouvé une « Tg » d'environ 60°C pour du gluten renfermant 10 % d'eau.

Le troisième pic (pic 3, figure 1) est très certainement dû à la dégradation de la farine. Ce pic également se déplace en fonction de la teneur en eau de la pâte.

L'ensemble de ces résultats ont été essentiellement obtenus sur des pâtes préparées par malaxage pendant 10 minutes. Afin de vérifier que le traitement au mélangeur ne modifiait pas le comportement thermique du produit, nous avons réalisé une étude similaire sur des farines conditionnées à 5 teneurs en eau.

Nous nous sommes également intéressé à l'influence de la vitesse de chauffe sur les différentes transitions observées dans des pâtes de farine glanded lipidée.

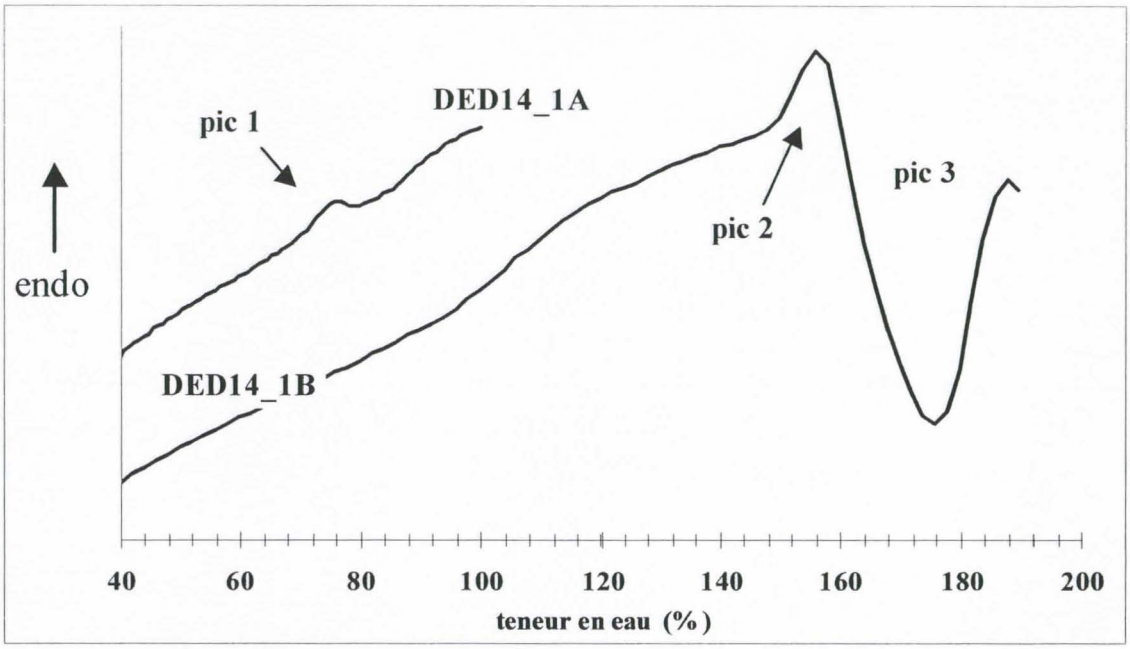

Figure 1 : Exemple de thermogrammes obtenus pour une farine glanded lipidée.

II – INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE DE LA FARINE.

II. 1 - Introduction.

Des farines de graines de coton glanded, lipidées et délipidées, ont été placées dans des bocaux. Chaque bocal, fermé hermétiquement, renfermait une solution de sel donnée afin d'obtenir une atmosphère à activité de l'eau (a_w) différente (annexe 1).

Il faut noter que l'effet des facteurs étudiés (teneur en eau et quantité de lipides) n'ont été analysés que sur les variables : température maximale du pic (T_p) et variation d'enthalpie ou aire (ΔH). En effet, la T_p est parfaitement corrélée à la température d'induction (T_i) [1].

II. 2 – Influence du stockage de la farine en capsule DSC sur le comportement thermique.

L'étude réalisée sur l'échantillon DED37 (tableau I et annexe 1) montre que le pic 1, lié à la dénaturation, probablement à la rupture de liaisons non covalentes, semble apparemment disparaître après un stockage de la farine en capsule DSC pendant 8 jours, à température ambiante (Tableau I). Aucune explication, pour le moment, n'a été trouvée à ce phénomène.

Les pic 2 et 3, quant à eux, ne subissent aucune influence significative liée au stockage de la farine dans la capsule DSC, pendant 8 jours.

Tableau I : Evolution des T_p et ΔH au cours du vieillissement (stockage), à température ambiante, de la farine en capsule DSC.

Echantillon	Date analyse	T_{p1} (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_{p2} (°C)	ΔH_2 (J/g)	T_{p3} (°C)	ΔH_3 (J/g)
DED37_2	26/04/99	51.9	1.47	163.1	2.89	175.8	-4.80
DED37_3		49.2	1.13	161.3	3.48	174.1	-5.62
DED37_1	28/04/99	47.9	0.51	160.9	2.92	174.4	-5.85
DED37_6		49.6	0.91	160.8	3.06	174.1	-6.59
DED37_4	04/05/99	Pas de pic		160.6	2.79	Arrêt à	
DED37_5				161.6	2.6	170°C	
Moyenne				**161.4**	**2.96**	**174.6**	**-5.72**
Ecart type				**0.93**	**0.3**	**0.79**	**0.74**
C. V.				**0.6**	**10.1**	**0.5**	**12.9**

II. 3 – Influence de la teneur en eau sur le comportement thermique de farines avec ou sans lipides.

Les conditions utilisées pour les analyses en DSC sont rassemblées en annexe 2. Comme dans le cas des pâtes, en augmentant la teneur en eau les températures maximales des pics 2 et 3 (T_{p2} et T_{p3}) diminuent (Tableau II, Figure 2 et Figure 3).

Nous avions observé précédemment [2] pour les pâtes que les lipides ne paraissaient pas modifier le comportement thermique. Ceci ne semble pas être le cas pour les farines. En effet, la diminution de T_{p2} avec la teneur en eau est moins marquée pour la farine délipidée (Figure 2). Ce phénomène est beaucoup moins prononcé pour le pic 3. La T_{p3} de la farine délipidée est légèrement plus basse, à teneur en eau identique (figure 3). Ceci indiquerait que la stabilité thermique de la farine délipidée est un peu moindre que celle de son homologue lipidée.

La Figure 2 montre également que l'évolution de T_{p2} , avec la teneur en eau, pour la farine lipidée suit la courbe modèle obtenue avec les pâtes. Par contre, la farine délipidée s'en éloigne d'autant plus que la teneur en eau augmente. En d'autres termes, la farine délipidée semblerait plus stable à la dénaturation que la farine lipidée. Ceci mériterait toutefois d'être confirmé.

Tableau II : Evolution des T_p et ΔH en fonction de la teneur en eau pour des farines glanded avec ou sans lipides.

Echantillon	farine	% eau (étuve)	T_{p1} (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_{p2} (°C)	ΔH_2 (J/g)	T_{p3} (°C)	ΔH_3 (J/g)
DED29	lipidée	3.56	60.3 (2.9)	1.01 (12.3)	166.4 (0.13)	2.08 (5.8)	182.9 (0.6)	-2.44 (47)
DED30	lipidée	4.85	52.2 (1.2)	0.63 (3.4)	163.3 (0.7)	2.22 (18.5)	180.7 (0.3)	-4.87 (13.1)
DED31	lipidée	5.5	63.2 (2.5)	0.50 (22.5)	160.7 (0.3)	1.97 (9.7)	177.3 (1.3)	-6.6 (16)
DED32	lipidée	7.35	60.8 (4)	0.62 (23.5)	158 (0.5)	2.69 (21)	172.8 (1.8)	-8.0 (8)
DED33	lipidée	10.78	Pas de pic		149.6 (1.3)	3.53 (12)	170.3 (0.05)	-7.27 (12.5)
DED36	délipidée	4.75	61.9 (3.8)	1.74 (13)	164.6 (0.2)	2.57 (3.4)	177.8 (0.6)	-4.57 (10.5)
DED37	délipidée	6.35	49.6 (3.3)	1.01 (40)	161.4 (0.6)	2.96 (10)	174.6 (0.5)	-5.72 (13)
DED38	délipidée	7.14	Pas de pic		160 (0.55)	3.04 (7.2)	172.5	-5.62 (15)
DED39	délipidée	10	62.4 (0.3)	1.26 (9.6)	155.3 (0.6)	4.29 (21.5)	169 (0)	-6.51 (4.1)
DED40	délipidée	13.9	75.2 (1.7)	1.58 (20)	149.9 (2)	5.95 (6)	166 (1.4)	-6.46 (10.7)

N. B. : Les valeurs données entre parenthèses correspondent au coefficient de variation sur 3 répétitions (cf. Annexe 3).

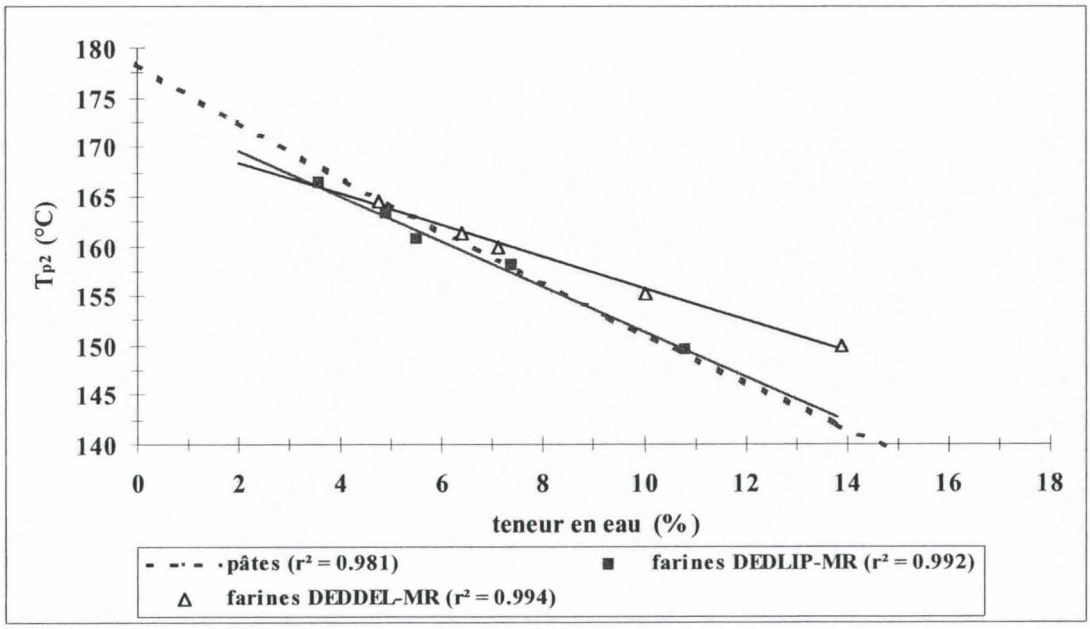

Figure 2 : Relation entre T_{P2} et la teneur en eau pour des farines de graines glanded avec (DEDLIP) ou sans lipides (DEDDEL).

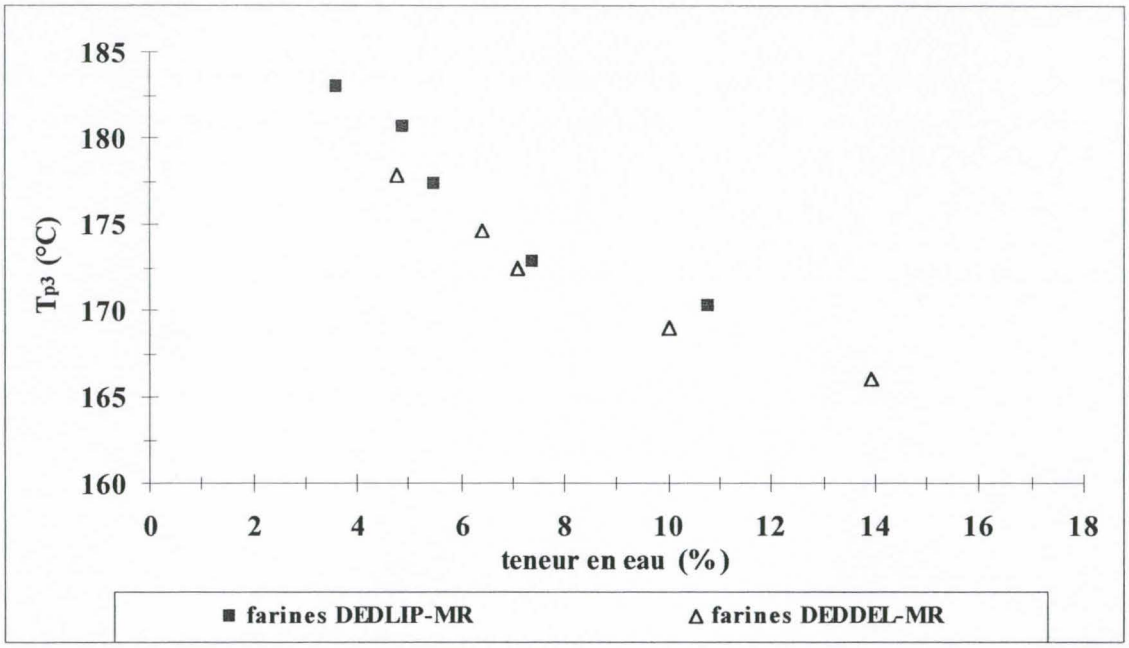

Figure 3 : Relation entre T_{P3} et la teneur en eau pour des farines de graines glanded avec (DEDLIP) ou sans lipides DEDDEL).

En ce qui concerne la variation d'enthalpie correspondant au pic 2 (ΔH_2), celle ci augmente avec la teneur en eau (Figure 4). Des études réalisées par M. Bonnet [5], sur le collagène, avaient permis de mettre en évidence un tel phénomène. La ΔH, d'environ 4 à 5 J / g MS, pour une teneur en eau de quelques %, augmentait pour atteindre un plateau vers 75 % (g/g MS). La ΔH pour le collagène était de l'ordre de 17.5 J / g MS pour une teneur en eau de 10 %. Aucune donnée n'est présentée sur les températures du pic et son évolution avec la quantité d'eau.

Les ΔH_2 obtenues pour les farines sont très proches de celles des pâtes (Figure 4). Comme pour les T_{P2}, les ΔH_2 ne suivent pas la même évolution en présence ou non des lipides (Figure 4). Pour une teneur en eau identique, la farine délipidée libère plus d'énergie dans le milieu que la farine lipidée. Ceci est très certainement dû au fait que l'on intègre le pic par rapport au poids de la farine sèche totale. Hors dans le cas de la farine lipidée, ceci entraîne une sous-estimation de la ΔH liée à la dénaturation d'une partie des protéines car on tient compte du poids des lipides.

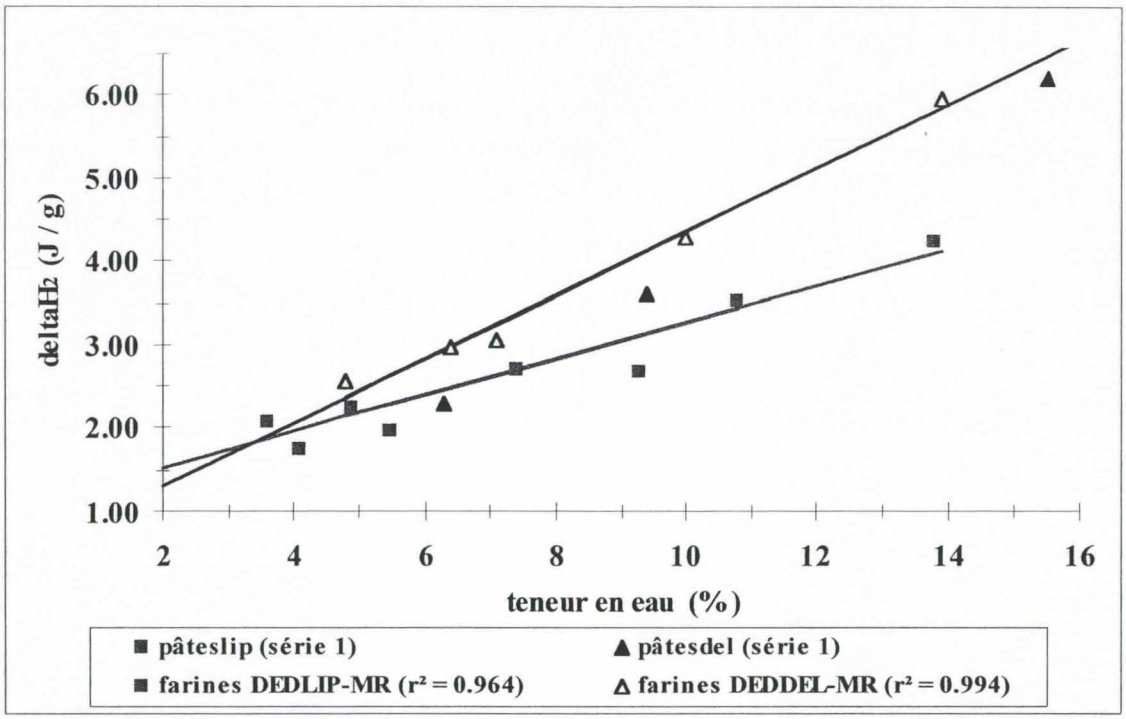

Figure 4 : Relation entre ΔH_2 et la teneur en eau pour des farines de graines glanded avec (DEDLIP) ou sans lipides (DEDDEL).

III – INFLUENCE DE LA VITESSE DE CHAUFFE SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE DE LA FARINE.

III. 1 – Introduction.

Dans cette étude, la même procédure DSC utilisée précédemment (annexe 2) a été employée, en faisant varier un seul paramètre : la vitesse de chauffe de la rampe 2. Deux vitesses de chauffe ont été testées : 5°C / min et 10°C / min.

Il faut noter que Kempf *et al.* [6] avaient étudié ce facteur sur le gluten de blé. Pour eux, les meilleurs résultats (? ! ?) étaient obtenus pour 10°C / min.

Nos essais ont été réalisés sur une farine lipidée de graines glanded et sur des pâtes obtenues à partir de la même farine lipidée de graines glanded.

III. 2 – Cas d'une farine à teneur en eau faible.

Dans le cas de la farine, la diminution de la vitesse de chauffe a pour conséquences (Figure 5) :

- une disparition pratiquement totale du pic 2,
- une réduction très importante de l'intensité du pic 3,

- l'apparition d'un pic supplémentaire, exothermique , passé inaperçu à 10°C / min, ce pic a été appelé : pic 4.

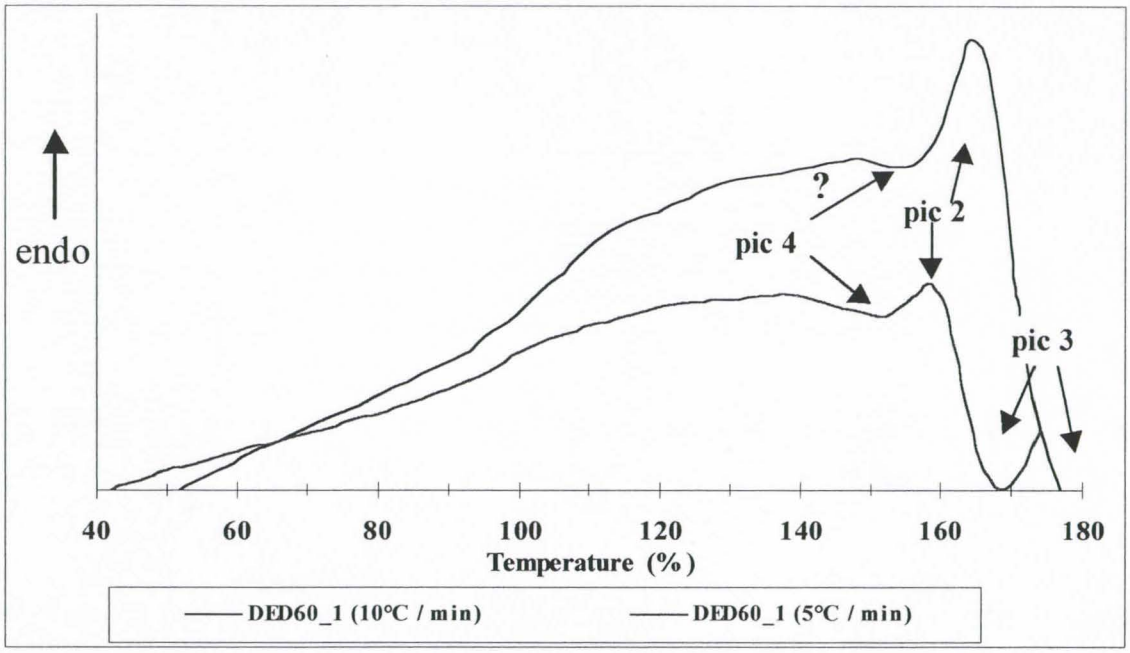

Figure 5 : Thermogrammes obtenus en utilisant une vitesse de chauffe de 5°C / min ou 10°C / min (farine glanded lipidée).

III. 3 – Cas de pâtes.

A partir de la farine décrite précédemment (§ III. 2), 4 pâtes ont été préparées (Tableau III) et analysées en ne réalisant qu'une rampe de chauffe de 25°C à 175°C avec une montée en température à 5°C / min.

La disparition pratiquement totale du pic 2 avait été observée précédemment avec une farine peu hydratée. Ce phénomène est à nouveau mis en évidence mais uniquement pour la farine témoin et, à un degré moindre, pour la pâte la moins hydratée (DED61, Figure 6). Pour les autres pâtes, le pic 2 est toujours présent et la relation obtenue entre T_{p2} et la teneur en eau est très proche de celle présentée auparavant [2] (Figure 7).

En ce qui concerne la variation d'enthalpie correspondant au pic 2 (ΔH_2), comme pour les essais précédents, celle ci augmente avec la teneur en eau (Figure 8) jusqu'à un certain point (20 %), ensuite elle diminue. Toutefois, les ΔH_2 obtenues pour les pâtes de la série 2 (vitesse de chauffe : 5°C/min) sont identiques à celles de la série 1 (vitesse de chauffe : 10°C/min) qu'à partir d'une teneur en eau de 20 %. En dessous de cette teneur, les ΔH_2 obtenues pour les pâtes de la série 2 (vitesse de chauffe : 5°C/min) sont inférieures à celles de la série 1, l'écart étant d'autant plus grand que la teneur en eau diminue (Figure 8).

Tableau III : Evolution des T_p et ΔH en fonction de la teneur en eau pour des pâtes (farines glanded lipidée) : 1 seule rampe de 25°C à 175°C à raison de 5°C / min.

Echantillon	% eau (étuve)	T_{p1} (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_{p2} (°C)	ΔH_2 (J/g)	T_{p3} (°C)	ΔH_3 (J/g)	T_{p4} (°C)	ΔH_4 (J/g)
DED60 (farine)	4.58	66.7 (3.1)	1.27 (7.6)	Pas de pic		171.6 (0.7)	-1.14	153.5 (0.9)	-0.39 (10)
DED61 (pâte)	8.75	Pas de pic		149.6 (0.6)	0.80 (9.1)	155	--	140.6 (0.5)	-0.59 (16)
DED62 (pâte)	13.24	60 (2.5)	1.21 (20)	136.5 (0.1)	2.59 (29)	155.5 (0.2)	--	Pas de pic	
DED63 (pâte)	17.45	45.2 (0.4)	0.56 (22)	127.1 (0.8)	4.05 (31)	Arrêt à 160°C		Pas de pic	
DED64 (pâte)	28.21	Pas de pic		110.1 (1.1)	4.51 (6.2)	Arrêt à 160°C		Pas de pic	

N. B. : Les valeurs données entre parenthèses correspondent au coefficient de variation sur 3 répétitions (cf. Annexe 4).

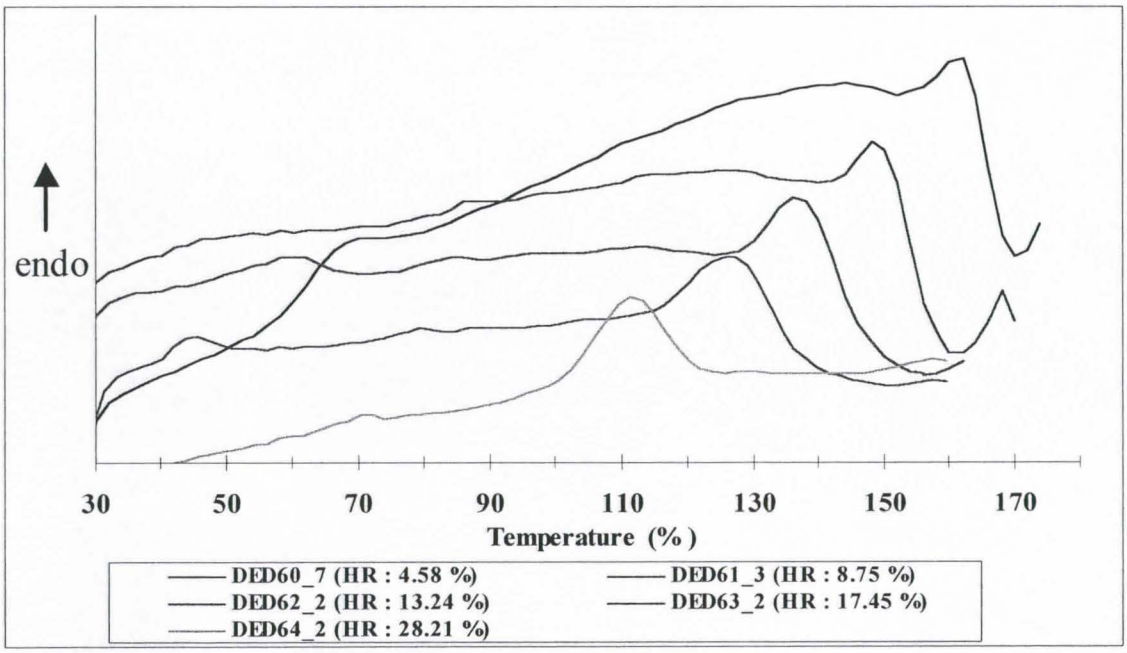

Figure 6 : Influence de la teneur en eau sur le comportement thermique de pâtes (farine glanded lipidée) : 1 rampe à 5°C / min.

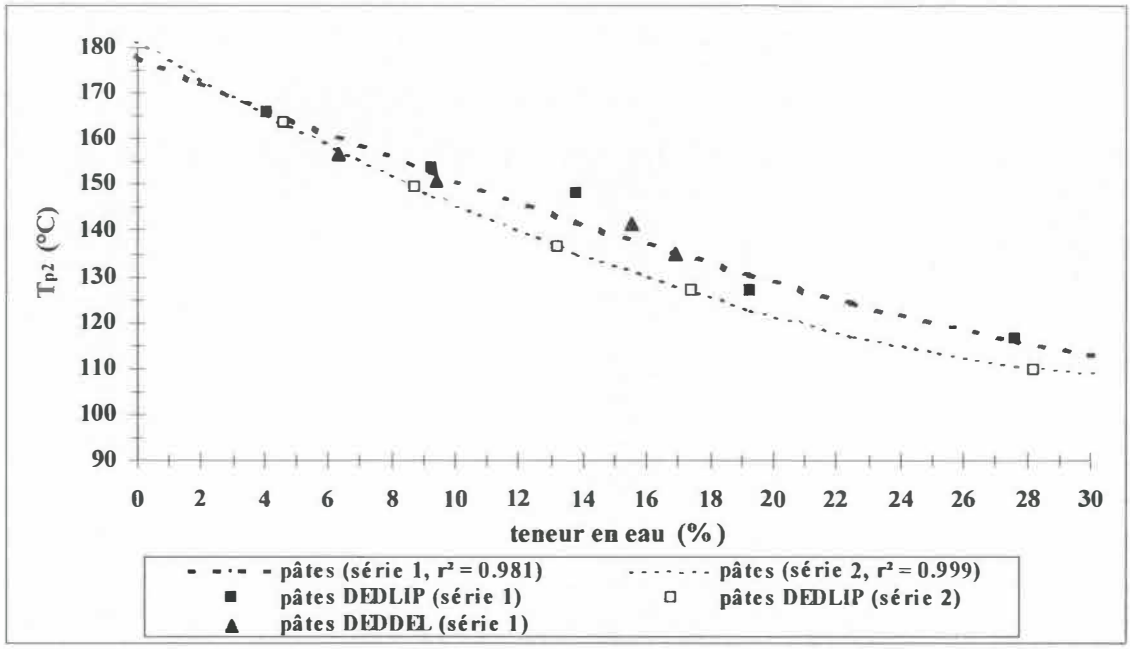

Figure 7 : Influence du traitement thermique en DSC sur la relation entre T_{P2} et la teneur en eau pour des pâtes (farine glanded) :

- série 1 : 2 rampes à 10°C / min (PROCDSC1),
- série 2 : 1 rampe à 5°C / min (PROCDSC2).

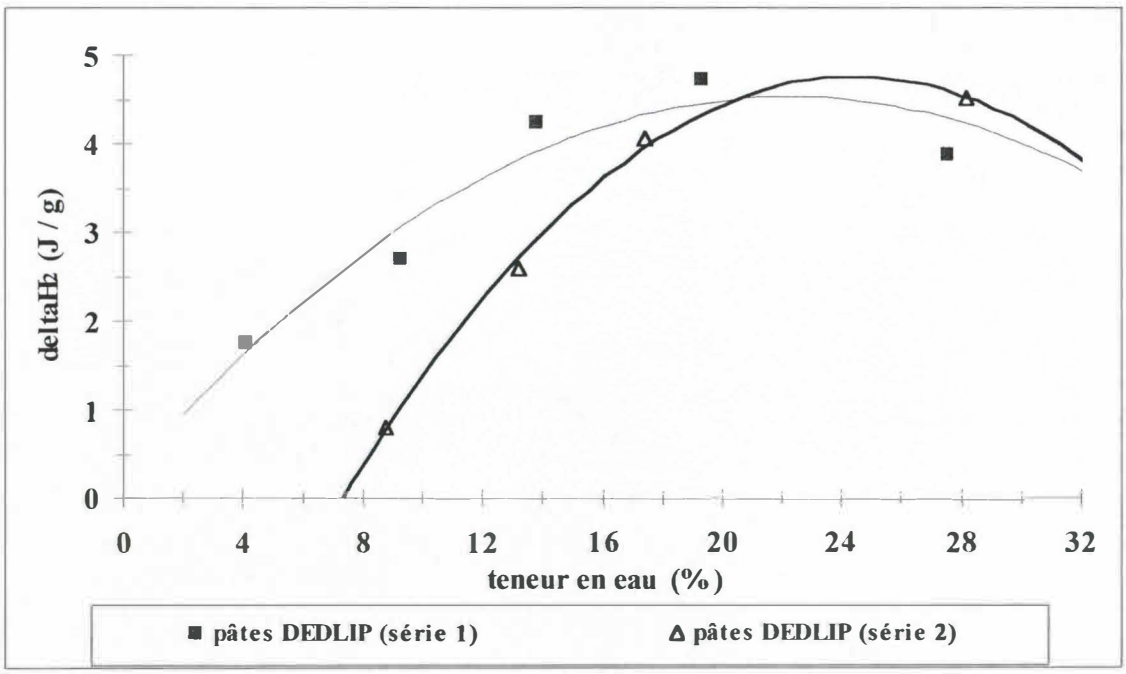

Figure 8 : Influence du traitement thermique en DSC sur la relation entre ΔH_2 et la teneur en eau pour des pâtes (farine glanded lipidée) :

- série 1 : 2 rampes à 10°C / min (PROCDSC1),
- série 2 : 1 rampe à 5°C / min (PROCDSC2).

IV – CONCLUSION ET PERSPECTIVES.

Apparemment, quelque soit le produit utilisé en DSC (farine ou pâtes hydratée), les résultats sont dans l'ensemble très semblables. L'exception concernerait le rôle des lipides dans l'évolution de T_{p2} avec la teneur en eau, alors qu'aucune différence significative n'avait été observée avec les pâtes. En effet, dans le cas de la farine lipidée, l'évolution de T_{p2}, avec la teneur en eau, suit la courbe modèle obtenue avec les pâtes. Par contre, la farine délipidée s'en éloigne d'autant plus que la teneur en eau augmente. En d'autres termes, la farine délipidée semblerait plus stable à la dénaturation que la farine lipidée. ***Ceci mériterait toutefois d'être confirmé.*** Il serait souhaitable de faire à nouveau les isothermes de sorption en collaboration avec le PAA, sur les farines lipidées et délipidées.

Les données relatives au premier pic sont à prendre avec prudence, ce pic disparaît au cours du temps lors du stockage de la farine en capsule DSC.

Des essais ont également été réalisés afin d'évaluer le comportement thermique en fonction de la vitesse de chauffe. Dans le cas de la farine témoin, faiblement hydratée (5 %), l'utilisation d'une vitesse de chauffe de 5°C / min, au lieu de 10°C / min, a pour conséquences :

- une disparition pratiquement totale du pic 2,
- une réduction très importante de l'intensité du pic 3,
- l'apparition d'un pic supplémentaire, exothermique , passé inaperçu à 10°C / min, ce pic a été appelé : pic 4.

Par contre, quand la teneur en eau augmente (cas de pâtes), le pic 2 réapparaît très vite et le pic 4 disparaît, ceci dès que la teneur en eau atteint une valeur de l'ordre de 10 à 12 %. En ce qui concerne l'évolution de T_{p2} avec la teneur en eau, la vitesse de chauffe n'a en fait que très peu d'influence.

V - REFERENCES.

[1] F. Bonfils, V. Vialettes, C. Marquié, Etude de la farine de coton par DSC : I - Influence de la teneur en eau et de la granulométrie, rapport interne CA (1999).

[2] F. Bonfils, V. Vialettes, C. Marquié, Etude de la farine de coton par DSC : II - Influence de la teneur en eau et de la quantité de lipides dans des pâtes, rapport interne CA (1999).

[3] D. J. Wright, D. Boulter, (1980) *J Sci. Food Agric.* , DSC study of meals and constituents of some food grain legumes, 31, 1231.

[4] M T Kalchevsky, E M Jaroszkiewicz, J M V Blansha, (1992) *Int. J. Biol. Macromol.* , Glass transition of gluten. 1 : Gluten and gluten-sugar mixtures, 14, 257..

[5] M. Bonnet, J. Kopp, (1998) *IAA*, Etude des constituants du muscle : protéines, lipides, eau par analyse enthalpique différentielle, juin, 507.

[6] H. J. Kersting, W. Kempf, (1991) *Starch/starke*, DSC investigation on vital gluten, 43, 32.

ANNEXE 1 : CONDITIONNEMENT DES FARINES A DIVERSES A_W.

Pour conditionner la farine BA 547 lipidée et délipidée, nous avons utilisé la méthode des isothermes de sorption (norme Cost-90, LSCDA).
Les isothermes de sorption se décomposent en trois étapes :

- conditionnement des farines sur P_2O_5 (15 jours),
- conditionnement sous humidité (a_w) relative contrôlée,
- détermination de la teneur en eau.

Caractéristiques.

- prise d'essai d'environ 500mg pesés précisément,
- température = 25°C ±1°C
- enceintes = bocaux à conserves
- 7 solutions de régulation saturées en sels (tableau), conditionner à la température de travail (25°C) les bocaux renfermant les solutions 24h avant utilisation,
- 5 répétitions de la même farine dans chaque bocal,
- sachets de thymol pour éviter un développement microbien

L'équilibre est atteint au bout de 2 semaines.

Tableau IV : Préparation des solutions saturées à a_w données.

Sel	masse de sel (g)	Volume d'eau (ml)	Activité de l'eau à 25°C	Echantillons lipidés	Echantillons délipidés
LiCl	150	85	0.114	DED29	DED36
$MgCl_2$	200	25	0.3303	DED30	DED37
K_2CO_3	200	90	0.4316	DED31	DED38
NaBr	200	80	0.5914	DED32	DED39
NaCl	200	60	0.7541	DED33	DED40
KCl	200	80	0.8513	DED34	DED41
$BaCl_2$	250	70	0.9069	DED35	DED42

Détermination de la teneur en eau

Passer à l'étuve les quatre premiers échantillons pour chaque solution saline.
Le cinquième échantillon sera passé à l'AED (ou DSC).

Echantillon	DED29	DED30	DED31	DED32	DED33	DED36	DED37	DED38	DED39	DED40	DED41
Teneur en eau (%)	3.56	4.85	5.50	7.35	10.78	4.57	6.35	7.14	9.99	13.94	19.20

Malgré les précautions prises, des moisissures se sont développées dans les échantillons DED34, DED35 et DED42.

ANNEXE 2 : PROCEDURE UTILISEE EN DSC.

PROCDSC1 :

L'appareillage utilisé est la DSC-7 de Perkin Elmer.

1) Chaque matin la stabilité de la ligne de base est vérifiée.

2) On procède à un tirage aléatoire pour l'ordre de passage de chaque échantillon.

2) Peser précisément environ 15 mg de farine dans la capsule DSC, celle-ci est ensuite scellée.

3) Placer la capsule DSC dans la four échantillon, le four référence renferme une capsule vide, et réaliser une première rampe de 25°C à 100°C à raison de 10°C/min (indice "A" dans le nom de l'échantillon).On laisse le four revenir à 25°C et on réalise une deuxième rampe de 25°C à 190°C (ou 160°C) à raison de 10°C/min (indice "B" dans le nom de l'échantillon).

4) Le thermogramme est ensuite normalisé et on procède aux calculs des T_p, T_i et ΔH.

PROCDSC2 :

Idem PROCDSC1 excepté 3) :

3) Placer la capsule DSC dans la four échantillon, le four référence renferme une capsule vide, et réaliser une seule rampe de 25°C à 175°C à raison de 5°C/min.

ANNEXE 3 : ENSEMBLE DES RESULTATS OBTENUS POUR L'ETUDE REALISEE SUR LES FARINES.

Echantillon	date analyse	Masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g
DED29_1	27/04/99	13.41	62.02	48.83	0.92	166.26	159.81	2.09	183.68	176.01	-1.62
DED29_2	27/04/99	14.89	58.52	49.59	1.09	166.37	159.6	2.19	pic	parasit	
DED29_3	27/04/99	14.56	60.46	48.71	0.85	166.69	159.91	1.95	182.2	173.49	-3.26
		Moyenne	**60.3**	**49.0**	**0.95**	**166.4**	**159.8**	**2.08**	**182.9**	**174.8**	**-2.44**
		é. t.	**1.8**	**0.5**	**0.12**	**0.2**	**0.2**	**0.12**	**1.0**	**1.8**	**1.16**
		C. V.	**2.9**	**1.0**	**12.9**	**0.1**	**0.1**	**5.8**	**0.6**	**1.0**	**-47.5**

Echantillon	date analyse	Masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	Aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g
DED30_1	27/04/99	15.2	52.67	47.57	0.64	164.54	156.77	2.69	181.03	170.16	-5.32
DED30_2	29/04/99	15.4	51.78	43.76	0.61	162.94	156	1.93	180.38	170.15	-4.42
DED30_3	04/05/99	14.7	Pas de	pic		162.43	154.93	2.04	arrêt à	170°C	
		Moyenne	**52.2**	**45.7**	**0.63**	**163.3**	**155.9**	**2.22**	**180.7**	**163.3**	**155.9**
		é. t.	**0.6**	**2.7**	**0.02**	**1.1**	**0.9**	**0.41**	**0.5**	**1.1**	**0.9**
		C. V.	**1.2**	**5.9**	**3.4**	**0.7**	**0.6**	**18.5**	**0.3**	**0.7**	**0.6**

Echantillon	Date Analyse	Masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	Aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	Aire3 J / g
DED31_1		14.9	64.3	50.28	0.58	160.58	154.15	1.78	177.10	166.15	-6.72
DED31_2		15.0	62.1	50.68	0.42	160.79	153.73	2.16	177.39	165.98	-6.46
DED31_3		13.7				161.44	154.33	1.99	181.10	168.97	-4.77
		Moyenne	**63.2**	**50.5**	**0.50**	**160.9**	**154.1**	**1.98**	**178.5**	**160.9**	**154.1**
		é. t.	**1.6**	**0.3**	**0.11**	**0.4**	**0.3**	**0.19**	**2.2**	**0.4**	**0.3**
		C. V.	**2.5**	**0.6**	**22.6**	**0.3**	**0.2**	**9.6**	**1.2**	**0.3**	**0.2**

Echantillon	Date Analyse	Masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	Aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	Aire3 J / g
DED32_1		15.8	58.0	52.18	0.79	157.13	149.18	3.33	169.33	163.01	
DED32_2		13.1	62.2	51.56	0.56	158.00	150.60	2.25	175.12	163.16	-8.45
DED32_3		15.3	62.1	50.83	0.52	158.80	150.48	2.48	173.83	163.00	-7.54
		Moyenne	**60.8**	**51.5**	**0.62**	**158.0**	**150.1**	**2.69**	**172.8**	**158.0**	**150.1**
		é. t.	**2.4**	**0.7**	**0.15**	**0.8**	**0.8**	**0.57**	**3.0**	**0.8**	**0.8**
		C. V.	**3.9**	**1.3**	**23.4**	**0.5**	**0.5**	**21.2**	**1.8**	**0.5**	**0.5**

Echantillon	Date Analyse	Masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	Aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g
DED33_1		14.5	pas de	pic		151.76	142.54	3.59	170.26		-6.63
DED33_2		13.5	pas de	pic		148.63	142.03	3.08	pic	parasit	
DED33_3		12.7	pas de	pic		148.32	139.78	3.92	170.33	154.99	-7.91
		Moyenne				**149.6**	**141.5**	**3.53**	**170.3**	**149.6**	**141.5**
		é. t.				**1.9**	**1.5**	**0.42**	**0.0**	**1.9**	**1.5**
		C. V.				**1.3**	**1.0**	**12.0**	**0.0**	**1.3**	**1.0**

Echantillon	Date Analyse	Masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	Aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	Aire3 J / g
DED36_1		14.5	64.6	57.57	1.81	164.97	158.34	2.50	178.19	170.99	-4.93
DED36_2		15.8	60.5	54.09	1.93	164.49	157.71	2.55	176.56	170.32	-4.03
DED36_3		13.6	60.7	59.48	1.49	164.43	157.06	2.67	178.75	170.00	-4.75
		Moyenne	**61.9**	**57.0**	**1.74**	**164.6**	**157.7**	**2.57**	**177.8**	**164.6**	**157.7**
		é. t.	**2.3**	**2.7**	**0.23**	**0.3**	**0.6**	**0.09**	**1.1**	**0.3**	**0.6**
		C. V.	**3.8**	**4.8**	**13.0**	**0.2**	**0.4**	**3.4**	**0.6**	**0.2**	**0.4**

Echantillon	Date Analyse	Masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	Aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	Aire3 J / g
DED37_1		13.4	47.9	40.26	0.51	160.90	154.09	2.92	174.39	166.65	-5.85
DED37_2		14.3	51.9	45.69	1.47	163.11	155.88	2.89	175.78	168.99	-4.8
DED37_3		14.7	49.2	50.91	1.13	161.33	153.55	3.48	174.14	166.49	-5.62
DED37_4		15.2	pas de	pic		160.55	153.49	2.79			
DED37_5		15.2	pas de	pic		161.55	154.95	2.60			
DED37_6		13.3	49.6	32.41	0.91	160.79	153.80	3.06	174.14	166.15	-6.59
		Moyenne				**161.4**	**154.3**	**2.96**	**174.6**	**167.1**	**-5.72**
		é. t.				**0.9**	**0.9**	**0.30**	**0.8**	**1.3**	**0.74**
		C. V.				**0.6**	**0.6**	**10.1**	**0.5**	**0.8**	**-12.9**

Echantillon	Date Analyse	Masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	Aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	Aire3 J / g
DED38_1		13.7				160.86	154.22	3.16			
DED38_2		14.3				159.10	152.17	2.79	172.45	164.48	-6.21
DED38_3		14.4				160.00	152.83	3.18			-5.03
		Moyenne				**160.0**	**153.1**	**3.04**	**172.5**	**160.0**	**153.1**
		é. t.				**0.9**	**1.0**	**0.22**		**0.9**	**1.0**
		C. V.				**0.6**	**0.7**	**7.2**		**0.6**	**0.7**

échantillon	date analyse	Masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	Aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	Aire3 J / g
DED39_1		14.3				156.32	148.12	3.90	169.04	161.18	-6.82
DED39_2		13.8	62.3	53.79	1.34	154.83	148.08	3.62	169.04	160.32	-6.36
DED39_3		14.6	62.5	60.16	1.17	154.80	146.85	5.34	169.05	160.32	-6.35
		Moyenne	**62.4**	**57.0**	**1.26**	**155.3**	**147.7**	**4.29**	**169.0**	**155.3**	**147.7**
		é. t.	**0.2**	**4.5**	**0.12**	**0.9**	**0.7**	**0.92**	**0.0**	**0.9**	**0.7**
		C. V.	**0.3**	**7.9**	**9.6**	**0.6**	**0.5**	**21.5**	**0.0**	**0.6**	**0.5**

Echantillon	Date Analyse	Masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	Aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	Aire3 J / g
DED40_1		12.7	73.8	67.86	1.50	146.95	135.02	6.10	163.70	153.49	-5.77
DED40_2		12.4	76.4	69.62	1.93	152.86	144.37	5.79	168.32	159.00	-7.15
DED40_3		12.9	75.5	71.12	1.31	148.76	140.15	5.37	166.21	155.99	-6.52
		Moyenne	**75.2**	**69.5**	**1.58**	**149.5**	**139.8**	**5.75**	**166.1**	**149.5**	**139.8**
		é. t.	**1.3**	**1.6**	**0.32**	**3.0**	**4.7**	**0.37**	**2.3**	**3.0**	**4.7**
		C. V.	**1.7**	**2.3**	**20.1**	**2.0**	**3.3**	**6.4**	**1.4**	**2.0**	**3.3**

ANNEXE 4 : ENSEMBLE DES RESULTATS OBTENUS POUR L'ETUDE REALISEE SUR LES PATES DE LA SERIE 2.

Echantillon	date analyse	masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	Aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g
HR = 4.58 %											
DED60_1	15/06/99	15.13	68.125	58.584	1.331	164.7	158.88	1.467	181.87	173.99	-2.503
DED60_2	15/06/99	14.67	65.325	58.598	0.823	164.04	158.09	1.426	182.08		
DED60_3	15/06/99	15.15	67.173	57.84	1.312	163.07	156.73	1.657	181.43	170.32	-4.426
		moyenne	**66.9**	**58.3**	**1.16**	**163.9**	**157.9**	**1.52**	**181.8**	**172.2**	**-3.46**
		é. t.	**1.4**	**0.4**	**0.29**	**0.8**	**1.1**	**0.12**	**0.3**	**2.6**	**1.36**
		C. V.	**2.1**	**0.7**	**24.9**	**0.5**	**0.7**	**8.1**	**0.2**	**1.5**	**-39.2**

1 rampe : 25°C - 175°C à 10°C/min
Azote : 20 ml / min

Echantillon	date Analyse	Masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g
DED60_9	16/06/99	15.43	70.082	60.223	1.71	165.03	158.49	2.003	arrêt à 175°C		
DED60_10	16/06/99	14.46	68.117	58.614	1.379	164.91	158.43	1.893	arrêt à 175°C		
DED60_11	16/06/99	14.69	71.543	61.423	1.382	167.14	162.18	0.97	arrêt à 175°C		
		moyenne	**69.9**	**60.1**	**1.49**	**165.7**	**159.7**	**1.62**			
		é. t.	**1.7**	**1.4**	**0.19**	**1.3**	**2.2**	**0.57**			
		C. V.	**2.5**	**2.3**	**12.8**	**0.8**	**1.3**	**35.0**			

rampe 1 : 25°C - 100°C à 10°C/min
rampe 2 : 25°C - 175°C à 5°C/min
azote : 20 ml / min

Echantillon	date analyse	masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g	T_{p4} (°C)	T_{i4} (°C)	aire4 J / g
DED60_12	15/06/99	14.46	très léger pic									152.7	141.18	-1.163
DED60_13	15/06/99	15.3	63.988	57.189	1.289				169.35			149.36	149.17	-0.359
DED60_14	15/06/99	13.86	68.659	60.888	1.442							154	146.35	-0.963
		moyenne	**66.3**	**59.0**	**1.37**				**169.3**			**152.0**	**145.6**	**-0.83**
		é. t.	**3.3**	**2.6**	**0.11**							**2.4**	**4.0**	**0.42**
		C. V.	**5.0**	**4.4**	**7.9**							**1.6**	**2.8**	**-50.5**

1 rampe : 25°C - 175°C à 5°C/min

azote : 20 ml / min

Echantillon	date analyse	masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g	T_{p4} (°C)	T_{i4} (°C)	aire4 J / g
DED60_5	15/06/99	15.13	68.09	60.182	1.329				172			155.17	150.64	-0.402
DED60_7	15/06/99	14.67	67.739	61.656	1.157				170.25	166.72	-1.139	152.74	147	-0.349
DED60_8	15/06/99	15.15	64.329	55.567	1.318				172.48			152.72	146.75	-0.423
		moyenne	**66.7**	**59.1**	**1.27**				**171.6**	**166.7**	**-1.14**	**153.5**	**148.1**	**-0.39**
		é. t.	**2.1**	**3.2**	**0.10**				**1.2**			**1.4**	**2.2**	**0.04**
		C. V.	**3.1**	**5.4**	**7.6**				**0.7**			**0.9**	**1.5**	**-9.7**

1 rampe : 25°C - 175°C à 5°C/min

azote : 20 ml / min

Echantillon	date analyse	masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g	T_{p4} (°C)	T_{i4} (°C)	aire4 J / g
HR = 8.75 %														
DED61_1	15/06/99	12.2	Pas de pic 1			150.85	145.07	0.872	pic parasite					
DED61_2	15/06/99	16.97	Pas de pic 1			149.3	144.7	0.795	157.32			140.6	132.4	-0.525
DED61_3	15/06/99	15.06	Pas de pic 1			148.5	144.6	0.727	161.33	155.03	-3.187	140.6	128.2	-0.66
		moyenne				**149.6**	**144.8**	**0.80**	**159.3**	**155.0**	**-3.19**	**140.6**	**130.3**	**-0.59**
		é. t.				**1.2**	**0.2**	**0.07**	**2.8**			**0.0**	**3.0**	**0.10**
		C. V.				**0.8**	**0.2**	**9.1**	**1.8**			**0.0**	**2.3**	**-16.1**

1 rampe : 25°C - 175°C à 5°C/min

azote : 20 ml / min

Echantillon	date analyse	masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g	T_{p4} (°C)	T_{i4} (°C)	aire4 J / g
HR = 13.24 %														
DED62_1	15/06/99	16.6	58.316	54.75	0.953	136.3	pic parasite		155.2			Pas de pic 4		
DED62_2	15/06/99	15.7	60.865	48.558	1.447	136.69	129.81	2.053	155.71			124.3	119.82	-0.448
DED62_3	15/06/99	14.95	60.866	49.718	1.222	136.48	127.96	3.124				Pas de pic 4		
		moyenne	**60.0**	**51.0**	**1.21**	**136.5**	**128.9**	**2.59**	**155.5**			**124.3**	**119.8**	**-0.45**
		é. t.	**1.5**	**3.3**	**0.25**	**0.2**	**1.3**	**0.76**	**0.4**					
		C. V.	**2.5**	**6.5**	**20.5**	**0.1**	**1.0**	**29.3**	**0.2**					

1 rampe : 25°C - 175°C à 5°C/min

azote : 20 ml / min

Echantillon	date analyse	masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g	T_{p4} (°C)	T_{i4} (°C)	aire4 J / g
HR = 17.45 %														
DED63_1	15/06/99	18.25	45.378	39.886	0.621	126.95	116.94	5.41	arrêt à 160°C			Pas de pic 4		
DED63_2	15/06/99	15.23	45.053	40.282	0.419	126.12	117.92	2.99	arrêt à 160°C			Pas de pic 4		
DED63_3	15/06/99	12.68	45.05	39.526	0.652	128.22	118.28	3.74	arrêt à 160°C			Pas de pic 4		
		moyenne	**45.2**	**39.9**	**0.56**	**127.1**	**117.7**	**4.05**						
		é. t.	**0.2**	**0.4**	**0.13**	**1.1**	**0.7**	**1.24**						
		C. V.	**0.4**	**0.9**	**22.4**	**0.8**	**0.6**	**30.6**						

1 rampe : 25°C - 175°C à 5°C/min

azote : 20 ml / min

Echantillon	date analyse	masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g	T_{p4} (°C)	T_{i4} (°C)	aire4 J / g
HR = 28.21 %														
DED64_1	15/06/99	19.76	Pas de pic 1			109.3	99.41	4.423	arrêt à 160°C			Pas de pic 4		
DED64_2	15/06/99	18.28	Pas de pic 1			111.49	100.24	4.822	arrêt à 160°C			Pas de pic 4		
DED64_3	15/06/99	16.27	Pas de pic 1			109.5	100.19	4.286	arrêt à 160°C			Pas de pic 4		
		moyenne				**110.1**	**99.9**	**4.51**						
		é. t.				**1.2**	**0.5**	**0.28**						
		C. V.				**1.1**	**0.5**	**6.2**						

1 rampe : 25°C - 175°C à 10°C/min

azote : 20 ml / min

Echantillon	date analyse	masse (mg)	T_{p1} (°C)	T_{i1} (°C)	aire1 J / g	T_{p2} (°C)	T_{i2} (°C)	aire2 J / g	T_{p3} (°C)	T_{i3} (°C)	aire3 J / g
HR = 28.21 %											
EXTRU1_1	15/06/99	16.37	Pas de pic 1			164.37	158.18	2.647	T_{p3} APRES 175°C		
EXTRU1_1	15/06/99	14.52	Pas de pic 1			164.7	158.19	2.672	T_{p3} APRES 175°C		
		moyenne				**164.5**	**158.2**	**2.66**			
		é. t.				**0.2**	**0.0**	**0.02**			
		C. V.				**0.1**	**0.0**	**0.7**			