

La gélatine : ses origines, sa fabrication, ses utilisations (2^e partie)*.

par A. Flausch
(Groupe Tessenderlo)

4.4. Transformation industrielle collagène-gélatine

Comme on l'a expliqué en 3.2, le collagène doit subir des modifications internes avant de passer à l'état de gélatine soluble. Deux solutions différentes s'offrent au transformateur.

4.4.1. Chaulage

On a vu que l'action des alcalis est susceptible d'opérer les désorganisations nécessaires dans la molécule de collagène. Le choix s'est porté sur la *chaux* parce que sa suspension "tamponne" en quelque sorte le pH de la solution au fur et à mesure de la consommation de chaux dissoute, et que son action est lente, donc contrôlable. On soumet l'osséine à l'action du lait de chaux dans des fosses (figure 4) agencées de telle sorte qu'on puisse aisément remplacer le bain de chaux à intervalles programmés, et qu'on puisse agiter la masse au moyen d'air insufflé. Il est avantageux de maintenir la température des bains assez constante, au voisinage de 17 °C. Le temps de séjour varie grandement en fonction de la qualité des os, de leur calibre et de la destination qu'on leur prévoit. Un temps de séjour prolongé, 90 jours par exemple, tend à élever la viscosité de la gélatine extraite. 60 à 70 jours représentent une durée normale.



Figure 4. Fosses de chaulage.

Le séjour dans la chaux entraîne des modifications chimiques dans la composition du collagène : désamidation des acides glutamique et aspartique, et hydrolyse de certaines liaisons peptidiques (en fin de chaulage, on constate une élimination de tyrosine). Ceci explique les légères différences dans la répartition des acides aminés existant entre gélatines "chaulées" et gélatines "acides". Lorsque l'osséine quitte la fosse de chaulage, elle doit être débarrassée de la chaux par un lavage prolongé et énergique (24 à 48 heures suivant le pH désiré) suivi éventuellement d'une neutralisation. La matière est alors prête à être extraite.

Le traitement des peaux est plus long, et les opérations sont adaptées à une matière plus résistante et moins fragmentée que l'osséine. Cette méthode traditionnelle a le défaut d'être lente et d'immobiliser par conséquent beaucoup de matière et de capitaux.

* 1^{re} partie : *L'actualité chimique*, 1978, 2 (février), p. 40.

On a depuis longtemps cherché à accélérer le processus, notamment par l'emploi d'une base plus énergique, la *soude caustique*, soit associée à la chaux, soit pure. Dans ce cas, il est prudent de ralentir l'hydrolyse en travaillant en présence de sulfate de soude, qui limitera le gonflement excessif du collagène. L'emploi d'*amines*, méthylamine, hydroxylamine ou hydrazine, facilite aussi l'hydrolyse; une dernière possibilité est offerte par les *enzymes*.

Certains de ces procédés donnent de bons résultats en laboratoire, mais leur application en usine semble encore demander des études. Les temps de réaction très brefs portent en eux-mêmes leur limitation : il est beaucoup plus difficile de s'arrêter au stade désiré.

4.4.2. Traitement acide

L'alternative au chaulage est le traitement *acide*. Les modifications de structure recherchées sont obtenues beaucoup plus rapidement que dans le cas précédent; par contre, on élimine moins d'impuretés. Le rendement final en gélatine est d'ailleurs plus élevé à matière première égale.

On réserve généralement les os les plus durs au chaulage, tandis que les os plus poreux, ou contenant une certaine proportion de sinews sont traités en bains acides. Les viscosités des gélatines résultantes sont plus faibles que celles des gélatines venant du chaulage. Le traitement acide s'applique particulièrement bien aux peaux de porcs : immergée dans un bain acide à température ambiante, la matière gonfle et devient résiliente; après un séjour d'une vingtaine d'heures, on élimine l'excès d'acide chlorhydrique, sulfureux ou sulfurique, par lavage à grande eau. Les peaux sont prêtes pour l'extraction. Cette gélatine possède d'excellentes propriétés physiques et optiques.

4.5. Extraction

La dernière étape de la transformation collagène-gélatine se passe dans les cuves d'extraction. Les conditions de cette opération sont adaptées aux matières et aux traitements antérieurs subis par celle-ci, mais le principe est le même qu'il s'agisse d'os ou de peaux, provenant de traitement alcalin ou acide : sous l'influence de l'eau chaude, on provoque l'hydrolyse et la mise en solution des structures modifiées par les prétraitements. Le matériel, débarrassé de l'excès de réactifs laissés par les opérations précédentes, et amené au pH désiré, est transféré dans une cuve munie d'un fond perforé permettant la percolation des extraits. Ces cuves sont en acier inoxydable; elles contiennent de 10 à 25 tonnes de matière.

On introduit la quantité d'eau nécessaire à obtenir la concentration cherchée, et on la porte, par circulation à travers un échangeur de chaleur, à la température déclenchant une mise en solution régulière de la gélatine.

Cette opération, très simple à première vue, est en réalité le fruit de divers compromis : les paramètres qui la gouvernent, pH, température, vitesse de mise en solution, concentration finale, peuvent varier dans une mesure assez large, mais il n'y a généralement qu'une seule combinaison qui fournisse le résultat cherché : une gélatine possédant les meilleures propriétés physiques et optiques possibles.

On peut procéder, soit par étapes successives séparées, soit par soutirage et introduction d'eau chaude simultanés, après l'introduction de la première quantité d'eau chaude.

Dans le premier cas on parlera de 1^{er}, 2^e, 3^e extrait (ou bouillon). On peut donc, si on le désire, obtenir des produits à propriétés différentes à partir d'une même matière d'origine, les caractéristiques des bouillons successifs allant généralement en s'amoindrisant; ils résultent, en effet, de solutions obtenues à températures de plus en plus élevées, ce qui précipite l'hydrolyse du collagène modifié. Si on multiplie cette "stratification" verticale par le nombre de matières premières, sans parler des deux types de procédés de traitement on se fera une idée de la diversité des produits navigant sous le pavillon "gélatine".

L'extraction des matières chaulées se fait à des pH allant de 5,5 à 7,5, celle des matières acides entre 3,5 et 5,0. La concentration des liqueurs varie de 4 à 8 %.

La dernière extraction a lieu au voisinage de l'ébullition, afin de récupérer les dernières matières azotées. Ces bouillons sont généralement l'objet de traitements additionnels, une floculation par exemple, sans lesquels leurs propriétés optiques seraient insuffisantes; leurs propriétés physiques sont évidemment très faibles.

Lors de l'extraction des peaux de porcs, la graisse surnageante est séparée par décantation. Après déshydratation elle constitue un sous-

produit de qualité, sa teneur en acides gras libres (F.F.A.) étant normalement faible.

Les résidus d'extraction sont séchés et entrent dans le circuit engrais-aliment de bétail.

4.6. Traitement de finissage

Si le long chemin qui nous a mené du collagène natif, os ou peau, à la gélatine est théoriquement parcouru (dans le cas d'os gras, suivant donc la chaîne complète, via le chaulage, ce parcours peut prendre de 70 à 80 jours), la physique, et même la chimie n'ont pas dit leur dernier mot. Entre la solution plus ou moins pure, contenant de 4 à 8 % de gélatine, et le produit marchand, s'interposent une série de traitements annexes; les propriétés finales dépendent d'ailleurs tout autant de leur bonne exécution que de celle des processus exposés ci-dessus.

4.6.1. Filtration-centrifugation

Les impuretés telles que les résidus de graisse ou les fragments grossiers peuvent être éliminées par centrifugation.

Les impuretés plus fines nécessitent une filtration menée à l'aide de *terres filtrantes* (diatomées ou silice amorphe), de *coton* (en gâteaux de fibres récupérables après lavage) ou de plaques de *cellulose*. Les filtres à terre peuvent être entièrement automatiques, le cycle complet : filtration, nettoyage du filtre, alluvionnage d'un nouveau lit filtrant et remise en route étant commandés sans intervention. Les filtres à cellulose sont de type classique, à plaques ou à cadres.

4.6.2. Déminéralisation

Les bouillons contiennent une série d'ions, hérités des traitements précédents ou de l'eau, si celle-ci n'est pas désionisée. On en élimine tout ou partie par passage sur des résines anioniques et cationiques, et on ajuste le pH de la solution à la sortie de l'échangeur. Ici également, les cycles sont commandés automatiquement. Les passages s'effectuent naturellement à une température permettant de garder la gélatine liquide.

4.6.3. Concentration

La solution, filtrée et désionisée, doit maintenant être concentrée : il n'est en effet pas question de sécher une liqueur aussi diluée. On se sert, dans un premier stade, d'un évaporateur à multiples effets, afin d'éliminer la plus grande partie de l'eau sans trop dépenser de calories.

Les bouillons quittent ce premier appareil à une concentration de 12 à 15 %. Dans l'étape suivante, on atteint des teneurs en matière sèche de 20 à 40 %, au prix d'une plus grande consommation de vapeur. Tous ces appareils travaillent sous vide de façon à ménager les propriétés de la gélatine grâce à l'abaissement de température obtenu.

Le facteur limite de cette opération est la viscosité finale de la liqueur concentrée; les bouillons à hautes viscosités seront donc envoyés au séchage à des concentrations plus faibles que les bouillons finaux à faibles propriétés.

4.6.4. Stérilisation

Nous touchons ici un point crucial : la gélatine, en temps que protéine dégradée, soluble, est un excellent milieu de culture des bactéries. (La "gélouse" est d'ailleurs employée dans ce but en bactériologie.) Mais le produit final, s'il ne doit pas être "stérile", ne doit en tout cas contenir que fort peu de bactéries courantes, et pas une seule bactérie pathogène. De plus, la présence de bactéries pendant les processus de fabrication nuit aux qualités physiques de la gélatine : certaines bactéries (le *Bacillus subtilis* par exemple) attaquent la macromolécule au moyen de leurs enzymes protéolytiques, avec la chute de propriétés qu'on imagine. D'autres espèces, préférant la chimie minérale, se livrent aux jeux subtils des équilibres $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3$.

Il n'est donc pas suffisant, pour obtenir un produit de qualité, de disposer d'une arme absolue en fin de parcours; il faut aussi mobiliser une arme de dissuasion pendant le traitement, c'est-à-dire une propreté et asepsie rigoureuse. L'intérêt du producteur et celui du consommateur sont ici parallèles.

Les évaporateurs jouent, dans cette lutte de tous les instants, un rôle non négligeable : les chocs thermiques que subissent les liqueurs

contribuent à éliminer certaines bactéries sensibles à des températures de 60-70 °C.

Mais lorsque on veut éliminer — et c'est indispensable — des organismes thermorésistants comme les sporulés (*Clostridium*) ou les thermophiles (*Bacillus stearo-thermophilus* par exemple) on doit utiliser la technique du flash à haute température. Le bouillon concentré est porté quelques secondes à 140 °C et refroidi immédiatement par évaporation sous vide. Bien conduit, le procédé donne de très bons résultats et fournit une liqueur exempte de bactéries, sans amener une dégradation sensible des qualités de la gélatine (figure 5).



Figure 5. Dispositif de stérilisation.

4.6.5. Séchage

Le bouillon concentré doit maintenant subir une gélification préalable au séchage proprement dit.

5. Contrôle des propriétés

S'il fut un temps, pas tellement lointain d'ailleurs, où l'acheteur enfonçait un pouce expert dans le gel refroidi qu'on lui présentait, appréciait d'un œil entraîné la couleur et la transparence de la solution, reniflait le flacon pour s'assurer que l'échantillon ne contenait pas trop de bactéries, cette époque est définitivement révolue.

Les producteurs et les consommateurs ont développé toute une série de méthodes permettant de choisir dans la gamme étendue des gélatines le produit approprié à un usage déterminé. Les autorités sanitaires de nombreux pays ont établi des normes (en France AFNOR 1962) qui définissent différents niveaux de qualité auxquels l'utilisateur peut se référer.

Nous décrirons ci-dessous les principaux critères définissant une gélatine, et quelques-unes des méthodes employées à les mesurer.

5.1. La propriété typique d'une gélatine est sa "force en gelée" (Jelly strength — Gallerte festigkeit). Cette valeur influence souvent le prix de vente d'une gélatine, l'idée étant qu'il faudra employer d'autant moins de gélatine pour obtenir un gel consistant que sa force en gelée est plus élevée.

L'appareil utilisé, le *gélomètre*, mesure la force nécessaire à déprimer de 4 mm la surface horizontale d'un gel contenant 6,66 % de gélatine, maintenu à 10 % pendant 16 heures.

Le *gélomètre* Bloom figure 6, à droite, libre, à vitesse constante, des plombs de chasse venant charger progressivement le piston standardisé appliqué sur le gel. Le *gélomètre* Boucher, figure 6, à gauche utilise dans le même but l'action mécanique d'un câble de torsion. Un appareil donnant une mesure directe par l'intermédiaire d'une jauge de contrainte est actuellement à l'étude et serait très apprécié grâce à sa fiabilité accrue.

Le résultat s'exprime en g ; une gélatine de bonne qualité chiffrera de 250 à 300 g ; les forces en gelée minimales atteignent 30 g.

5.2. La viscosité conditionne également toute une série d'utilisations des gélatines. Elle reflète la grandeur moléculaire du produit. On la

Le mode opératoire le plus ancien, et parfois utilisé encore actuellement, consistait à couler la gélatine sur une bande transporteuse refroidie par de l'eau à 5-10 °C, à l'extrémité du parcours, on découpait le gel en plaques, qu'on plaçait sur des claies, elles-mêmes introduites dans un tunnel ventilé.

En variante, on "concassait" aussi le gel, et on faisait passer de l'air à travers une couche de fragments.

Un autre type de gélification, employé pour les colles, consistait à faire tomber une pluie de gouttelettes sur un cylindre métallique refroidi et à envoyer les perles à base plate ainsi formées sur une bande sécheuse. Ces gouttes pouvaient aussi tomber dans un solvant refroidi, qui évitait la coalescence, et qu'on soutirait avant de ventiler les perles sphériques.*

Tous ces procédés étaient bien longs, très peu aseptiques et sujets à la fantaisie des facteurs atmosphériques, température et humidité relative de l'air.

4.6.6. Broyage

Les souhaits des utilisateurs en matière de granulométrie sont très variés, et parfois très précis. Après un concassage des produits sortant du séchoir, un broyage est indispensable. Cette opération qui répartit la gélatine en grains dont les dimensions vont de 2 mm à 150 µm, requiert certaines précautions ; un échauffement trop brusque au contact des mâchoires du broyeur peut mener à une insolubilisation des grains malmenés. Parfois aussi, la teneur en fer augmente quelque peu. Dans certains cas, on exige une répartition serrée de la granulométrie.

4.6.7. Mélange

On ne peut satisfaire les diverses spécifications des utilisateurs qu'en mélangeant un certain nombre d'opérations, soit qu'il faille équilibrer les inévitables écarts de la fabrication, soit, au contraire, qu'il faille combiner des propriétés n'existant que dans des gélatines différentes. Les mélanges destinés à l'industrie photographique se caractérisent par leur très grande homogénéité : on y regroupe des produits ayant des caractéristiques très voisines.

** Bien que l'industrie de la colle ait largement précédé dans le temps sa sœur gélatinière, nous n'en avons pas traité dans ce texte. Le produit, provenant d'os ou de peau, a beaucoup perdu de son importance et n'est plus guère employé qu'à des usages particuliers entre autres la fabrication des allumettes et des abrasifs. Les polymères synthétiques, qui ont peu remplacé la gélatine, ont supplanté les colles animales. Mentionnons une différence entre les 2 préparations : les os étaient extraits sous pression, en autoclaves, en 2 ou 3 bouillons successifs.*

Il faut en effet garder à l'esprit qu'un séchage rapide, par de l'air très sec risque de déshydrater rapidement la surface du gel, emprisonnant ainsi l'humidité interne qui ne réussit pas à diffuser à travers une couche imperméable. Par contre, un air chaud et humide produira une fusion superficielle du gel qui le rendra collant et impossible à manipuler.

Les appareils modernes se sont affranchis de ces servitudes, et le processus, entièrement contrôlé, se déroule en un temps réduit. La fige a lieu dans un organe fermé à forte capacité de refroidissement comportant une circulation d'ammoniaque liquide. La gélatine, entrant à l'état liquide, est extrudée sous forme de gel à travers une plaque perforée. Les "nouilles" ainsi formées entrent dans un tunnel dont elles sortiront quelques heures plus tard.

L'air est pulsé dans le séchoir à humidité et température contrôlées, après avoir été lavé par une solution déshydratante. Cet air, débarrassé des poussières par filtration et lavé dans le déshydrateur, est pratiquement stérile. Le séchage est ainsi mené dans des conditions bactériologiques excellentes, et terminé en un temps minimum. La température, programmée de l'entrée à la sortie, est au maximum de 50 °C. La teneur en humidité du produit fini varie de 9 à 12 %. Dans un autre mode de séchage, il est possible de se passer du stade "gel" : si on envoie le bouillon concentré en lame mince sur une surface métallique chauffée, on obtient un produit fini à faible teneur en humidité et dont la solubilité dans l'eau est fortement améliorée. Dans certaines conditions la gélatine se dissout par simple agitation dans l'eau froide. Cette propriété est exploitée lors de la préparation de desserts "instantanés".

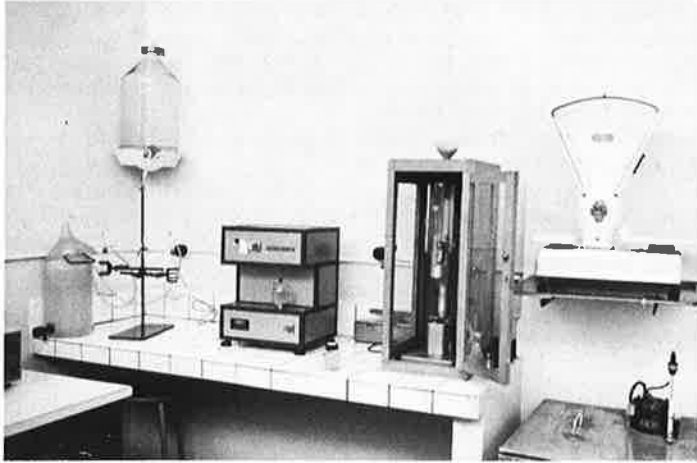


Figure 6. Gélomètre Bloom (à droite) et Boucher (à gauche).

mesure généralement par écoulement d'une solution à 6,66 %. A concentration supérieure, 12,5 ou 30 %, on utilise un viscosimètre rotatif (Couette ou Brookfield) mais les phénomènes de viscosité de structure viennent parfois perturber ces mesures.

5.3. La couleur et la clarté se mesurent au moyen d'un spectrophotomètre (absorption à 400μ) et d'un turbidimètre (740μ). Certains utilisateurs de l'industrie alimentaire sont très exigeants dans ce domaine.

Notons en passant une particularité des mélanges de gélatines d'origines différentes : l'incorporation de faibles quantités de gélatine acide dans la gélatine chaulée (en dessous de 15 % environ, suivant le pH et le type de gélatine) provoque un trouble caractérisé, dû sans doute à une coacervation des 2 gélatines. Ce trouble disparaît lorsqu'on dépasse le pourcentage critique; il n'est pas toujours perçu par le turbidimètre.

5.4. Le pH de la gélatine est un facteur important dans la mesure où il agit sur certaines de ses propriétés ou gouverne sa compatibilité avec d'autres polymères. Mais le pH isoionique, c'est-à-dire celui qu'on mesure après passage de la solution sur un échangeur d'ions, renseigne sur le mode d'obtention de la gélatine. Le traitement alcalin du collagène fournit des gélatines dont le pH isoionique (ou P_i) varie de 4,8 à 5,1, tandis que les gélatines issues du traitement acide ont des P_i compris entre 7 et 9.

5.5. Le temps que le sol met à passer à l'état de gel est souvent un facteur critique dans les utilisations alimentaires (par exemple les marshmallows et les gelées abondamment consommées dans les pays anglo-saxons), ou dans certains processus de l'industrie photographique. Ce temps de fige (setting-time) est lié, pour des gélatines homologues, à la viscosité. Par contre, des gélatines d'origine diffé-

rente peuvent avoir des temps de fige très différents, même avec des propriétés physiques assez proches.

Sa détermination peut se faire en mesurant le temps nécessaire pour qu'une goutte de solution, à température et concentration connues, déposée sur une surface froide horizontale, ne coule plus lorsqu'on passe à la position verticale (Janus *et al*).

Une autre méthode (mars 1977) extrapole la valeur cherchée à partir des temps de chute croissants de gouttes inertes (CCl_4) tombant dans un gel en réorganisation. (Abaissement de la température de la solution de $40^\circ C$ à $25^\circ C$.)

5.6. Le pouvoir protecteur de la gélatine est utilisé dans l'industrie alimentaire (pour éviter la cristallisation du sucre, en confiserie, ou celle de l'eau dans les crèmes glacées) et, principalement dans la technique photographique. Il est mesuré par l'indice d'or, à savoir le nombre de mg de colloïde nécessaires à empêcher la coagulation de 10 ml d'une solution d'or colloïdale, contenant du formol, par 10 ml d'une solution d'HCl 10 %. Le pouvoir protecteur de la gélatine est parmi les plus élevés.

5.7. Teneur en ions

Le dosage des divers ions accompagnant la gélatine est imposé par 2 contraintes :

a) Les normes officielles définissent des niveaux limites pour certaines substances; ainsi, la plupart des pays exigent que la teneur en anhydride sulfureux ne dépasse pas 40 ppm dans les gélatines alimentaires.

b) Certains ions provoquent des troubles dans les fabrications ultérieures : des traces de graisse, de faibles teneurs en cuivre, en nitrites, certains niveaux de chlorures interfèrent dans les processus photographiques. Le fer peut se combiner avec les médicaments encapsulés et donner à la capsule des colorations indésirables. Le sodium est proscrit dans les aliments de régime.

On a donc développé un arsenal de méthodes de dosage très fines qui, lorsqu'elles étaient purement chimiques, devaient tenir compte du pouvoir protecteur du colloïde examiné. Les méthodes modernes permettent en général de se libérer de cette sujétion.

5.8. Contrôles bactériologiques (11)

Nous avons exposé ci-dessus (4.7.4.) les procédés mis en œuvre pour produire des gélatines contenant très peu de bactéries. La surveillance de ces niveaux, qui sont souvent inférieurs à ceux tolérés dans le lait, est une part importante du contrôle final de la gélatine. Les normes en vigueur en France imposent pour les produits alimentaires et pharmaceutiques les prescriptions suivantes :

Bactéries banales : < 10 000 par g

Escherichia coli : absence

Bactéries liquéfiantes : absence

Anaérobies sulfite : < 1 par g réducteurs

Germes pathogènes : absence

Les caractéristiques des gélatines alimentaires et pharmaceutiques de bonne qualité sont en général nettement meilleures que celles demandées par les normes. Le compte des germes banaux, par exemple, est le plus souvent voisin de 500 par g et l'absence d'autres catégories de bactéries non mentionnées est contrôlée, compte tenu des usages ultérieurs du produit.

6. Utilisations de la gélatine

La gamme des emplois de ce produit est à l'image de ses origines et de ses propriétés : elle couvre une étendue surprenante.

Sans tenter de la parcourir entièrement, nous en citerons les notes dominantes :

6.1. Alimentation

Bien que la gélatine ne renferme pas la collection complète des acides aminés (absence du tryptophane, un des 8 acides aminés essentiels parce que non synthétisés par notre organisme), elle est incontestablement un aliment. Dès 1970, un rapport rédigé conjointement par la F.A.O. et l'O.M.S. la considérait comme tel, et, preuve a contrario, une directive de la C.E.E. (juin 1974) ne l'inclut plus

dans la liste des additifs, épaississants et autres ingrédients dont la teneur est limitée dans les aliments.

L'industrie alimentaire en fait usage dans de nombreux secteurs :

Confiserie : un secteur traditionnel

Confection de gommes dures et molles, "cuberdons", lards (marshmallows), bonbons, dragées. La comptabilité étendue de la gélatine avec les sucres, les amidons et les gommes naturelles permet de varier les formules à l'infini. C'est la gélatine acide qui est le plus fréquemment utilisée dans ce domaine.

Laiterie

Les yoghourts contenant des fruits sont stabilisés au moyen de

gélatine (acide haut bloom), de même que certains fromages blancs et autres produits lactés.

Desserts : un secteur en développement

Les gelées et desserts au lait mettent en jeu les propriétés gélifiantes et moussantes de la gélatine; dans ce dernier cas, l'air introduit lors du fouettage est maintenu dans la préparation et lui confère une texture légère.

Le pouvoir protecteur évite la formation de cristaux de glace dans les crèmes glacées.

Quant aux gélatines à solubilité améliorée, elles entrent dans la composition des desserts "instantanés", dont la consommation est en augmentation régulière.

Conserves : un secteur qui stagne

Les aspics de tous genres sont à bases de gélatine. Autres emplois : conserves de poissons, corned beef, revêtement de salamis, pâtés et jambons en boîte.

Boissons

Le collage des vins est connu de longue date; certaines bières et jus de fruits sont également traités par de la gélatine en vue d'éliminer les substances qui se déposeraient pendant le stockage. Pour toutes ces applications, le fabricant doit considérer les conditions auxquelles son produit sera soumis pendant la fabrication et lors de l'utilisation par le consommateur. Les producteurs de gélatine ont fait de nombreuses études dans ce domaine, et sont à même de conseiller leur clientèle quant au choix des gélatines convenant à chaque usage.

6.1.1. Hydrolysats de protéines

Nous avons noté plus haut la sensibilité de la gélatine aux enzymes protéolytiques. Ce travers a été exploité industriellement : si on fait agir une enzyme, comme la papaïne, dans des conditions contrôlées sur une solution concentrée de gélatine, on obtient finalement un produit dépourvu de force en gelée, mais possédant encore une faible viscosité. Cette solution peut alors être séchée par la technique du "Spray-Drying" et l'hydrolysat obtenu, sous forme de poudre très fine, est incorporé dans des boissons froides, qui acquièrent ainsi une valeur nutritive "basses calories".

6.2. Cosmétologie

L'analogie entre le collagène de la peau et le collagène soluble a suggéré récemment un emploi nouveau de ce produit fort coûteux. On vend en pharmacie des pommades ou des gelées, contenant de faibles quantités de collagène soluble, en vue de régénérer la peau lorsqu'elle a subi une lésion ou un dessèchement (19).

6.3. Secteur photographique

Il est des animaux ou des plantes qui fournissent à un peuple de quoi satisfaire l'essentiel de ses besoins. On a pu dire des riverains du lac Titicaca, dans l'altiplano de Bolivie, qu'ils avaient créé la civilisation du Roseau. On pourrait dire que la photographie est un sous-produit de la gélatine.

Lorsque, vers 1870, R.L. Maddox proposa l'usage du gélatino-bromure d'argent en vue d'obtenir des images sur plaques de verre, il ne recherchait probablement qu'un milieu propre à accueillir la suspension sensible de chlorure d'argent. En fait, il avait choisi la matière qui allait permettre tous les développements techniques que nous connaissons aujourd'hui.

La gélatine joue en effet plusieurs rôles primordiaux dans la suite des phénomènes qui conduisent à l'image (Irie)

a) La gélatine offre un milieu dispersant aux halogénures d'argent en suspension dans la couche sensible. (Ce terme est plus exact que celui d'émulsion, qui est cependant devenu universel.) Ce milieu peut être coulé en couche mince sur un support quelconque.

b) La gélatine absorbe les ions Cl^- libérés au cours des réactions photochimiques.

c) Le pouvoir protecteur du colloïde maintient la suspension à l'état stable, tant au point de vue répartition que grandeur des cristaux.

d) Des impuretés, présentes parfois au taux de quelques ppm, prennent une part active dans les propriétés finales de l'émulsion. c) Par sa réactivité la gélatine se prête à une série de réactions telles que le *tannage*, qui permet de préserver la surface de l'émulsion de l'abrasion résultant des manipulations, l'*incorporation* de radicaux biacides susceptibles de modifier sa solubilité (acide phtalique ou de la série oxalique), la *copolymérisation* ou le *greffage* (acrylamide).

Ces modifications sont d'une grande utilité; elles permettent notamment la floculation momentanée de l'émulsion en vue d'en faciliter le lavage, ou la réduction du gonflement des couches sous l'action de l'eau.

6.3.1. Impuretés de la gélatine

Les techniques actuelles de fabrication de gélatines photographiques visent à obtenir des produits aussi purs que possible. (Gélatines inertes.) L'importance des impuretés, ou microconstituants, est certainement moins grande qu'il y a 20 ans, mais ces substances jouent cependant encore un rôle non négligeable dans la chimie photographique. Les plus importants sont :

a) Les retardateurs

Les faibles quantités d'*acides nucléiques* présentes dans la gélatine exercent une action sur la croissance des cristaux lors de la préparation de l'émulsion (maturation).

Les gélatines d'osséine sont pauvres en retardateurs, tandis que ces derniers abondent dans les gélatines de peaux.

b) Les sensibilisateurs

Des composés sulfurés, vraisemblablement des thiosulfates ou des trithionates, contenant un atome de soufre dit labile, exercent une action opposée à celle des retardateurs : ils favorisent la production de gros cristaux, conduisant à des émulsions plus sensibles. Une méthode élégante, développée par le Professeur Amman-Brass (16, 17) permet l'évaluation de ces deux types de microconstituants, en suivant l'évolution de la turbidité de suspensions liquides conte-

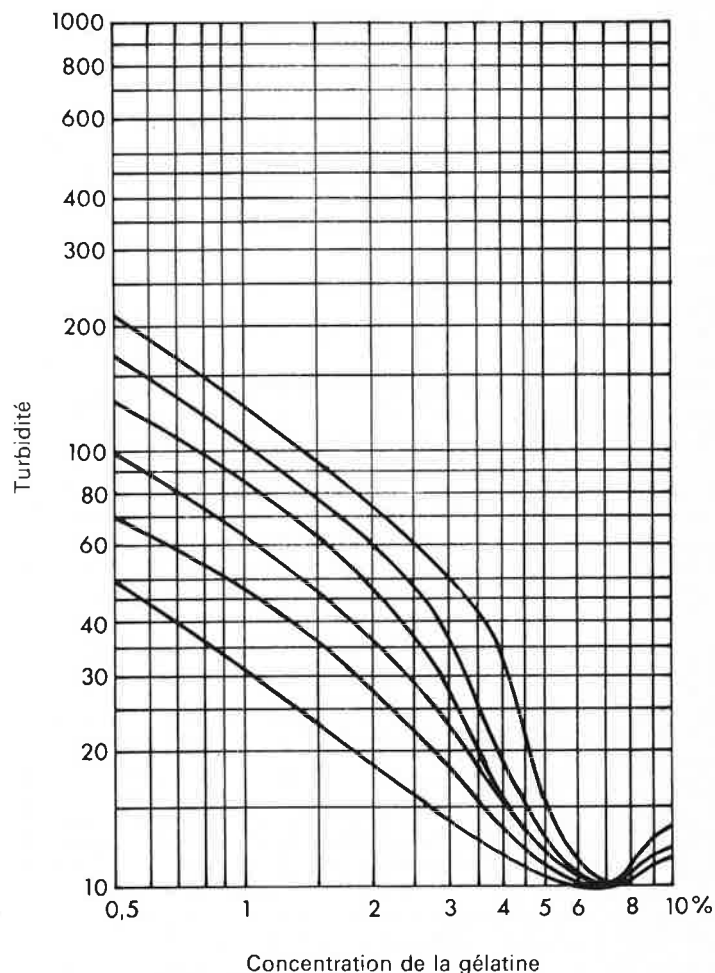


Figure 7. Gélatine retardée.

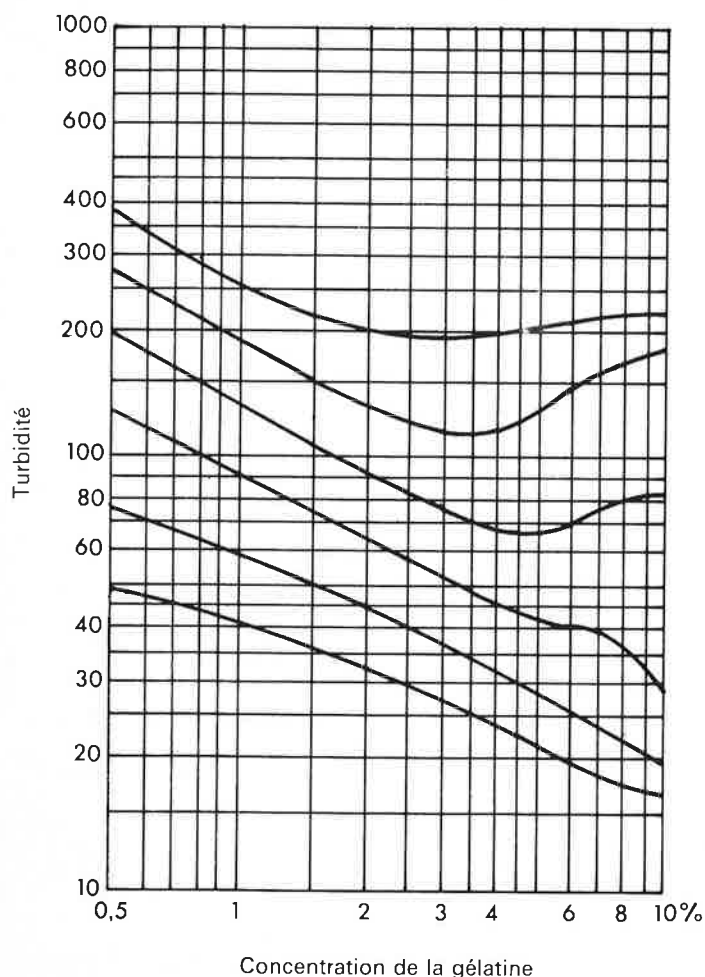


Figure 8. Gélatine active.

nant des quantités croissantes de gélatine, à des temps de maturation croissants.

Les figures montrent l'allure de ces courbes pour des gélatines retardées (figure 7), active (figure 8), et inerte (figure 9).

6.3.2. Procédé au bichromate

Un procédé de reproduction non argentique, dérivé de l'invention de Fox Talbot (1852) utilise une propriété non encore mentionnée de la gélatine : une couche de gélatine bichromatée s'insolubilise sous l'action de la lumière; le "développement" de l'image se fait par dissolution des régions correspondant aux éclaircissements faibles, les parties fortement illuminées restant insolubles.

Depuis 125 ans, la gélatine a joué un rôle de premier plan dans les progrès de la photographie. On a certes essayé de lui substituer des polymères synthétiques, comme l'alcool polyvinylique, les polyéthylène iminés et d'autres. Le succès a été très partiel (18) et la symbiose de la gélatine et des halogénures d'argent paraît devoir se poursuivre longtemps encore.

6.4. Secteur pharmaceutique

Il est naturel de songer à la gélatine lorsqu'il s'agit "d'emballer" des médicaments destinés à être absorbés : la consigne est alors métabolisée par le patient.

L'opération du *tablettage*, consistant à agglomérer des poudres sous forme de comprimés est pratiquée depuis longtemps; la gélatine y joue un rôle de liant, de même qu'en dragéification.

La *capsule molle*, contenant un produit liquide, permet de conserver, puis d'absorber des médicaments au goût peu agréable. On en administrait aux pigeons voyageurs nécessitant des soins !

La "noix" creuse est faite de gélatine plastifiée par de la glycérine

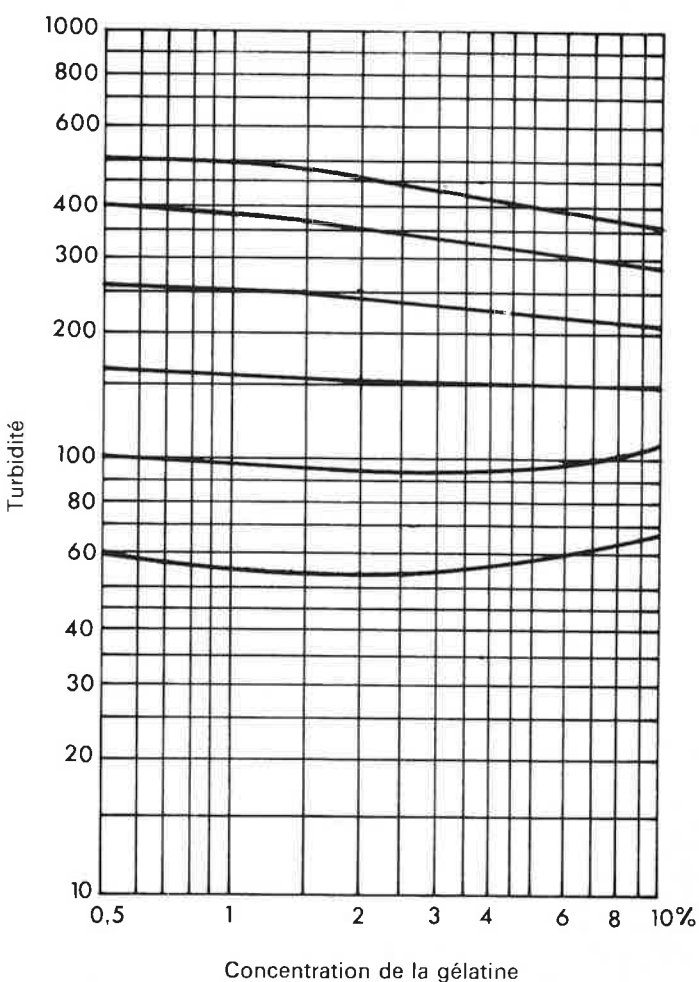


Figure 9. Gélatine inerte.

qui lui confère la souplesse indispensable à la déglutition. Ces capsules sont coulées et remplies en milieu stérile, l'opération étant assurée par des machines très élaborées. On se sert de gélatine provenant d'osséine chaulée pour ces fabrications.

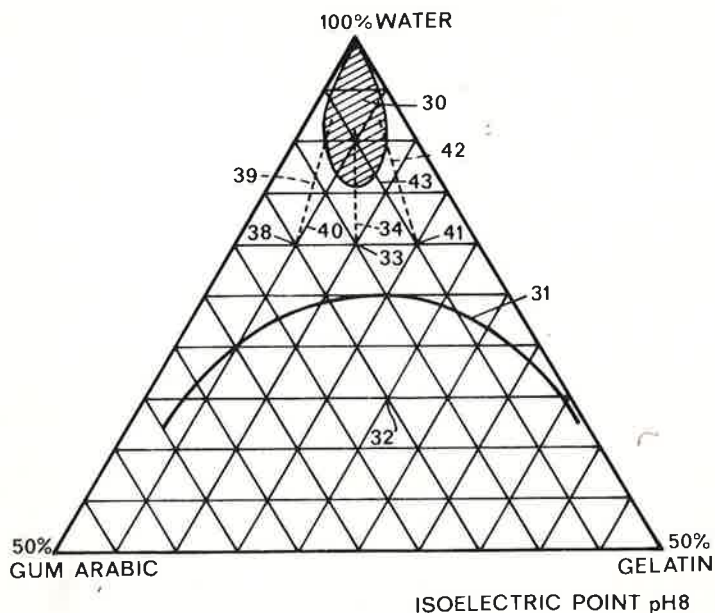
De gros tonnages de gélatine pharmaceutique sont consommés dans la fabrication de *capsules dures* ou gellules. Si on estime le poids moyen d'une capsule à 0,450 g, si l'on sait qu'une machine travaille environ 2 tonnes de gélatine par mois, et que plus d'une centaine de machines sont à l'œuvre en Europe occidentale, on peut se demander comment l'homme résiste à cette absorption massive de médicaments.

Les machines à capsules sont des mécaniques de haute précision, alimentées en continu par une solution concentrée de gélatine. Les performances de celle-ci sont strictement définies par les fabricants; elles portent aussi bien sur la force en gelée et la viscosité que sur la présence d'anions et de cations en concentrations très faibles. Il va sans dire que les prescriptions bactériologiques sont tout aussi sévères. On emploie des gélatines à hautes performances, chaulées ou acides.

La capsule, formée par trempage, subit un séchage progressif et accomplit son cycle complet en un quart d'heure environ. Des colorants sont ajoutés à la solution mère afin de faciliter la séparation ultérieure des types de médicaments en poudre introduits au remplissage.

Citons encore, dans le domaine médical, deux applications de la gélatine qui ne consomment toutefois que des quantités restreintes :

- La gélatine entre dans la composition de certains *plasmas*. L'exigence majeure dans ce cas est l'absence de corps pouvant susciter une réaction fébrile chez le sujet recevant le plasma (pyrogènes) (22).
- Des éponges de gélatine sont employées comme agent hémostatique, dans les soins post-opératoires par exemple (20).



Source : B. K. Green, L. Schleicher; US Patent 2800457; July 23, 1957.

Figure 10.

Bibliographie

A. Ouvrages généraux

- (1) Sauer, Tierische Leime und Gelatine, Springer, 1958.
- (2) Kirk Othmer, Encyclopedia of chemical technology, J. Wiley, 1963.
- (3) Veis, The macromolecular chemistry of gelatine, Academic Press, 1964.
- (4) Ward & Courts, Science and technology of gelatine, Techniscience, 1977.

B. Collagène

- (5) Gustavson, The chemistry and reactivity of collagen, Academic Press, 1956.
- (6) Ramachandran, Biochemistry of collagen, Plenum Press, 1976.
- (7) Ramachandran, *Leather science*, 1975, 22.
- (8) D. Hulmes et al, *J. Mol. Biol.*, 1973, 79.
- (9) Frey et Nitschamann, *Helvetica Chimica Acta*, 1976, 59, 1401.

C. Analyse

- (10) Wildmann et Croome, *Pharm. Ind.*, 1975, 37 N° 8.
- (11) Brit. stand. Inst., Sampling and testing gelatine, B.S.I. 757/1975.

6.5. Emplois techniques

Quelques utilisations techniques anciennes de la gélatine ont disparu ou se sont réduites à peu de chose : encollage pour textiles, rouleaux d'imprimerie, moules pour sculptures et bains de galvanisation. Par contre, l'invention de la microencapsulation (brevet N.C.R.) a fourni un nouveau champ d'expansion à notre produit (21).

6.5.1. Microencapsulation

Le but : conserver à l'abri du contact manuel, ou de l'action oxydante de l'air, des produits salissants (encres) ou oxydables (vitamines) ou odorants (parfums).

Le moyen : enfermer une très petite gouttelette du produit dans une minuscule capsule imperméable, mais susceptible de libérer la substance sous l'action d'une pression localisée.

La recette : on utilise le phénomène de la coacervation, au sein d'une émulsion formée de deux polymères : gélatine et gomme arabique par exemple et du produit à encapsuler (Figure 10). La zone de coacervation se place au sommet du diagramme).

L'application la plus courante en est le papier carbone non tachant, où l'encre est libérée par la pression de la pointe, mais on encapsule aussi des huiles vitaminées (pour incorporation dans les aliments de bétail), des parfums (couchés sur serviettes papier) ou des produits photographiques (développement à sec type Polaroid).

On se sert en général de gélatine acide pour cet usage ; les paramètres gouvernant le phénomène ne sont qu'imparfaitement connus.

(12) Brit. stand. Inst., Meth. for microbiolog. examination of gelatine, B.S.I. 5349/1975 suiv.

D. Photographie

- (13) Glafkides P. Chimie photographique, (Paul Montel, Paris Publications).
- (14) Croome et Clegg, Photographic gelatine, Focal Press 1965.
- (15) Russel, Chemical analysis in photography, Focal Press 1965.
- (16) Amman-Brass, *Sci. Ind. Phot.*, 1948, 19, 40.
- (17) Amman-Brass, *Journ. of Phot. Science*, 1972, 20.
- (18) Zanoetschi et al, *Plaste und Kautschuk*, 1974, 21, 10.

E. Utilisation

- (19) Todd R., Collagen (Soap perfumery cosmetics).
- (20) H. A. Tucker, Absorbable gelatine sponges (Thomas, 1965, Springfield III).
- (21) M. Ranney, Microencapsulation, (Noyes development ZUG 1969).
- (22) F. Gruber, *Blutersatz*, Springer, 1968.