

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 17268

(54) Procédé de préparation d'une composition aqueuse de fumée liquide et de production d'un produit alimentaire de couleur et de saveur fumées, et enveloppe pour ce produit alimentaire.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). A 23 L 1/232; A 22 C 13/00.

(22) Date de dépôt 15 octobre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : US, 16 octobre 1981, n° 06/311 909 et 14 septembre 1982, n° 06/417 172.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 22-4-1983.

(71) Déposant : Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION. — US.

(72) Invention de : Myron Donald Nicholson.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

L'invention concerne: (a) un procédé pour préparer une composition de fumée liquide appauvrie en goudrons à partir d'une solution aqueuse de fumée liquide contenant des goudrons, (b) une enveloppe tubulaire alimentaire à couleur et saveur fumées, appauvrie en goudrons, (c) une solution aqueuse de fumée liquide appauvrie en goudrons, pouvant donner une couleur, une odeur et une saveur fumées, et (d) un procédé de préparation d'un produit alimentaire enveloppé à couleur et saveur fumées.

Les enveloppes tubulaires cellulosiques alimentaires sont largement utilisées pour le traitement d'une grande variété de produits à base de viande et d'autres produits alimentaires. Les enveloppes alimentaires sont généralement constituées d'un tube à paroi mince pouvant avoir divers diamètres, préparé à partir de matières reconstituées telles que de la cellulose régénérée. Des enveloppes alimentaires cellulosiques peuvent également être préparées avec des âmes fibreuses noyées dans leur paroi, de telles enveloppes étant communément appelées "enveloppes alimentaires fibreuses".

Les recettes et modes de traitement nombreux et différents, utilisés par l'industrie des produits alimentaires traités pour convenir aux différents goûts et aux préférences régionales, nécessitent généralement l'utilisation d'enveloppes alimentaires présentant diverses caractéristiques. Dans certains cas, par exemple, il faut des enveloppes alimentaires à usages multifonctionnels dans lesquels elles servent de récipients pendant

le traitement d'un produit alimentaire qu'elles entourent, puis elles servent également d'emballages protecteurs du produit fini. Cependant, dans l'industrie de la viande traitée, les enveloppes alimentaires utilisées dans la préparation de nombreux types de produits à base de viande tels que divers types de saucisses, par exemples les saucisses de Francfort, les salamis et autres, les roulés de boeuf, les jambons et autres, sont souvent retirées du produit à base de viande traité avant son tranchage et/ou son emballage final.

L'aspect de la surface et la saveur sont des facteurs importants dans le succès commercial et l'acceptation par le consommateur des produits à base de viande traitée, et une caractéristique commune de la plupart des variétés de ces produits consiste à utiliser un "fumage" pour conférer à ces produits une saveur et une couleur caractéristiques. Le "fumage" des produits alimentaires est généralement réalisé par l'entreprise de traitement des produits alimentaires qui soumet les produits alimentaires à un contact réel avec de la fumée sous forme de gaz ou de nuage. Cependant, de tels procédés de "fumage" ne sont pas considérés comme donnant tout à fait satisfaction pour diverses raisons, comprenant les manques d'efficacité et d'uniformité de l'opération de "fumage". En raison des inconvénients rencontrés, de nombreuses entreprises de conditionnement de la viande utilisent à présent divers types de solutions aqueuses liquides de constituants de fumée dérivés du bois, communément appelées "solutions de fumée liquide" qui ont été développées et utilisées de façon commerciale par l'industrie du traitement des aliments pour le traitement de nombreux types de produits à base de viande et d'autres produits alimentaires. Pour plus de commodité, dans le présent mémoire, les "solutions de fumée liquide" à l'état qu'elles présentent au moment de leur acquisition seront

souvent appelées fumée liquide "telle quelle".

L'application de "solutions de fumée liquide" sur des produits à base de viande s'effectue généralement de diverses manières, comprenant une pulvérisation ou une
5 immersion d'un produit alimentaire enveloppé pendant son traitement, ou bien l'incorporation de la "solution de fumée liquide" dans la recette elle-même. L'opération réelle de "fumage" par pulvérisation ou immersion ne donne pas totalement satisfaction en raison de l'impossibilité
10 de traiter uniformément le produit enveloppé, et l'incorporation des "solutions de fumée liquide" dans la recette de préparation de la viande ne donne pas toujours l'aspect de surface souhaité en raison de la dilution des ingrédients de la fumée. L'incorporation dans la recette
15 réduit également la stabilité de l'émulsion de viande et nuit au goût si de fortes concentrations sont utilisées. L'application de fumée liquide sur des produits alimentaires enveloppés, par l'entreprise de traitement d'aliments, par exemple par pulvérisation ou immersion, provoque
20 également une pollution indésirable et des problèmes de corrosion des équipements de l'entreprise de traitement. De plus, il est apparu que des saucisses enveloppées, traitées par application de la fumée liquide pendant le traitement commercial, donnent, après enlèvement de l'en-
25 veloppe par pelage du produit alimentaire enveloppé et traité, des saucisses qui manquent d'uniformité de la couleur fumée d'une saucisse à l'autre et d'un lot de saucisses à l'autre. Une caractéristique encore plus indésirable est le manque d'uniformité de la coloration
30 qui apparaît souvent sur la surface de la même saucisse, ce manque d'uniformité se manifestant par des raies claires et sombres, des taches claires et sombres et même des points incolores qui apparaissent notamment aux
extrémités des saucisses.

35 On a également suggéré comme décrit, par exemple,

dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 330 669, que l'application d'une solution de fumée liquide visqueuse sur la surface intérieure d'une enveloppe alimentaire tubulaire dépliée, par l'entreprise de traitement d'aliments, immédiatement avant le bourrage de l'enveloppe avec une émulsion de saucisse, a pour résultat la préparation de produits alimentaires traités qui présentent une couleur acceptable et une saveur fumée après cuisson et enlèvement de l'enveloppe. Cependant, ce procédé ne s'est pas avéré pratique et n'est pas utilisé industriellement. La solution de fumée liquide visqueuse indiquée dans le brevet n° 3 330 669 précité n'est pas pratique à appliquer sur une enveloppe dans une ligne de production à grande vitesse pour produire une enveloppe enduite qui peut ensuite être plissée par des procédés classiques et utilisée, sous forme d'enveloppe plissée, sur une machine de bourrage automatique. La haute viscosité de la solution d'enduction décrite dans le brevet n° 3 330 669 précité limite la vitesse d'enduction de l'enveloppe et, si un procédé classique tel que le procédé d'enduction au "bouchon", également appelé "enduction par barbotage", est utilisé pour enduire la surface intérieure de l'enveloppe, le revêtement visqueux indiqué ci-dessus nécessite souvent d'ouvrir l'enveloppe en la coupant pour recharger le bouchon de matière de revêtement formé à l'intérieur de l'enveloppe, ce qui a pour résultat de courtes longueurs d'enveloppe et ce qui rend donc impossible un plissage continu.

Cependant, jusqu'à présent, il est apparu que les fabricants d'enveloppes peuvent utiliser uniformément et de façon économique des enveloppes conférant un traitement spécial ou des caractéristiques structurales au produit alimentaire. Ceci est particulièrement vrai avec l'avènement et la large utilisation commerciale des équipements automatiques de bourrage et de traitement

dans l'industrie des aliments traités.

Plusieurs procédés de production d'enveloppes alimentaires sur une surface desquelles des revêtements sont appliqués sont connus et décrits dans des brevets antérieurs. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 451 827 décrit un procédé de pulvérisation destiné à appliquer diverses matières de revêtement sur la surface intérieure d'enveloppes de faible diamètre. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 378 379 décrit un procédé "au bouchon" utilisé pour appliquer les matières de revêtement sur la surface intérieure d'enveloppes de grand diamètre. Bien que ces techniques et d'autres techniques aient été utilisées pour la préparation de quantités industrielles de diverses enveloppes alimentaires revêtues, y compris les enveloppes dans lesquelles de la fumée liquide est utilisée comme constituant de la composition de revêtement, les enveloppes ainsi produites étaient conçues pour satisfaire des exigences industrielles particulières et, d'après ce que l'on sait, aucune enveloppe revêtue antérieure décrite ne confère avec succès un niveau satisfaisant de saveur et de couleur "fumées" à un produit à base de viande traité à l'intérieur de cette enveloppe. Par exemple, les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 360 383, n° 3 383 223 et n° 3 617 312 décrivent des compositions de revêtement comprenant diverses protéines telles que de la gélatine, qui utilisent des solutions de fumée liquide en quantités spécifiquement nécessaires pour rendre insolubles les protéines. Il est indiqué que de telles enveloppes enduites présentent des propriétés particulières d'adhérence, demandées pour le traitement de saucisses sèches, lesquelles propriétés limitent donc les possibilités de les adapter à de nombreuses autres applications des enveloppes.

Les brevets de l'art antérieur indiquent

l'application de fumée liquide sur la surface intérieure d'une enveloppe, mais on a procédé à des essais d'enduction interne d'enveloppes au cours de leur fabrication et ces essais se sont avérés coûteux et sont apparus
5 limiter la vitesse d'une ligne de production continue à grande vitesse.

Une solution apportée à ce problème et décrite dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 062 358, déposée le 3 juillet 1979 au nom de Herman
10 Shin-Gee Chiu, consiste à traiter la surface extérieure de l'enveloppe alimentaire avec une composition aqueuse de fumée liquide dérivée de bois naturel. On a découvert, comme décrit dans ce brevet, que, lorsque l'enveloppe alimentaire est cellulosique et formée soit d'une charge
15 de gel non fibreux, soit d'une charge de gel fibreux, l'utilisation d'une fumée liquide aqueuse hautement acide (pH de 2,0 à 2,5) telle quelle a pour résultat la formation d'un dépôt goudronneux qui s'accumule sur les rouleaux de transport et les rouleaux presseurs de l'unité
20 de traitement à la fumée, ce qui finit par obliger l'arrêt du système de traitement. On a découvert que ce problème pouvait être résolu par une neutralisation au moins partielle de la fumée liquide telle quelle afin de faire précipiter les goudrons, puis par un traitement de l'enveloppe en gel
25 cellulosique avec la fumée liquide appauvrie en goudrons. On a découvert, comme décrit dans la demande n° 062 358 précitée, que contrairement à ce qu'on croyait jusqu'à présent, la fumée liquide appauvrie en goudrons possède encore de façon étonnante une bonne aptitude à donner
30 une couleur et une saveur fumées, et ceci est décrit dans les demandes de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 312 364 et n° 472 171 intitulées
"Tar-Depleted Liquid Smoke and Treated Food Casing".

Un problème posé par le procédé de neutralisa-
35 tion pour préparer la composition aqueuse de fumée liquide

appauvrie en goudrons de la dernière demande précitée est que l'aptitude à la coloration ou le "pouvoir colorant" de la fumée liquide dérivée du bois diminue avec l'accroissement du pH ou la neutralisation.

5 L'invention a pour objet un procédé de préparation d'une fumée liquide appauvrie en goudrons à partir d'une fumée liquide dérivée du bois, contenant des goudrons, qui évite au moins en partie la perte de pouvoir colorant résultant normalement de la neutralisation.

10 L'invention a pour autre objet une solution aqueuse de fumée liquide appauvrie en goudrons, ayant une aptitude élevée à conférer une couleur, une odeur et une saveur fumées à des produits alimentaires.

15 Un autre objet de l'invention réside dans une enveloppe alimentaire tubulaire à couleur et saveur fumées, appauvrie en goudrons, ayant une aptitude élevée à conférer une couleur, une odeur et une saveur fumées aux produits alimentaires qu'elle renferme, cette enveloppe étant obtenue par traitement avec la solution
20 précitée, elle-même préparée par le procédé précité.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un produit alimentaire de couleur et de saveur fumées, à l'intérieur de l'enveloppe alimentaire tubulaire précitée de couleur et de saveur fumées, appau-
25 vrie en goudrons.

L'invention concerne donc un procédé de préparation d'une composition aqueuse de fumée liquide, dans lequel une solution aqueuse de fumée liquide, contenant des goudrons ayant un pouvoir d'absorption (défini ci-
30 après) d'au moins environ 0,25 à une longueur d'onde de 340 nanomètres, est utilisée à une température inférieure à environ 40°C. Cette solution aqueuse de fumée liquide contenant des goudrons est neutralisée au moins partiellement par mise en contact avec un constituant à pH élevé,
35 en quantité suffisante pour élever le pH de la solution

de fumée à un niveau supérieur à environ 4, pour produire ainsi une fraction enrichie en goudrons et une fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons. La température de cette solution est réglée pendant la neutralisation afin que la température de la solution ne s'élève pas au-dessus d'environ 40°C. La fraction enrichie en goudrons et la fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons sont séparées pour que cette dernière soit récupérée pour constituer la composition aqueuse de fumée liquide selon l'invention.

L'invention concerne également une enveloppe alimentaire tubulaire traitée par une fumée liquide appauvrie en goudrons, préparée par les étapes qui consistent à utiliser une solution aqueuse de fumée liquide contenant des goudrons, à une température inférieure à environ 40°C, cette solution de fumée ayant un pouvoir d'absorption d'au moins environ 0,25 à une longueur d'onde de 340 nanomètres. Cette solution aqueuse de fumée liquide contenant des goudrons est neutralisée au moins partiellement par mise en contact avec un constituant à pH élevé, en quantité suffisante pour élever le pH de la solution de fumée à un niveau supérieur à environ 4, afin que l'on obtienne une fraction enrichie en goudrons et une fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons. La température de cette solution est réglée pendant la neutralisation de manière que la température de la solution ne s'élève pas au-dessus d'environ 40°C. La fraction enrichie en goudrons et la fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons sont séparées pour que la dernière fraction soit récupérée et constitue une composition de fumée liquide appauvrie en goudrons. Une surface d'une enveloppe tubulaire alimentaire est traitée avec la composition de fumée liquide appauvrie en goudrons, en quantité suffisante pour donner à la paroi de l'enveloppe un indice ou coefficient d'absorption (défini ci-après)

d'au moins environ 0,2 à une longueur d'onde de 340 nanomètres.

L'invention concerne en outre une solution de fumée liquide appauvrie en goudrons, possédant une aptitude à conférer une couleur, une odeur et une saveur
5 fumées et préparée par l'utilisation d'une solution aqueuse de fumée liquide contenant des goudrons, à une température inférieure à environ 40°C, cette solution de fumée ayant un pouvoir d'absorption d'au moins environ
10 0,25 à une longueur d'onde de 340 nanomètres. Cette solution aqueuse de fumée liquide est neutralisée au moins partiellement par mise en contact avec un constituant à pH élevé, en quantité suffisante pour élever le pH de la solution de fumée à un niveau supérieur à environ 4 et
15 former ainsi une fraction enrichie en goudrons et une fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons. La température de la solution liquide aqueuse est réglée pendant la neutralisation afin que la température de la solution ne s'élève pas au-dessus d'environ 40°C. La fraction
20 enrichie en goudrons et une fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons sont séparées afin que la dernière fraction soit récupérée pour constituer la composition aqueuse de fumée liquide, les étapes simultanées de neutralisation et de réglage de température et l'étape de
25 séparation étant réalisées pour donner une composition aqueuse de fumée liquide ayant une transmission d'au moins 50% telle que déterminée par une méthode analytique décrite ci-après.

L'invention concerne également un procédé de
30 production d'un produit alimentaire à couleur et saveur fumées, comprenant les étapes qui consistent à utiliser une solution aqueuse de fumée liquide contenant des goudrons et comprenant un mélange de constituants de couleur, d'odeur et de saveur fumées, ayant un pouvoir d'absorption
35 d'au moins environ 0,25 à une longueur d'onde de 340

nanomètres. La solution aqueuse de fumée liquide est neutralisée au moins partiellement par mise en contact avec un constituant à pH élevé, en quantité suffisante pour élever le pH de la solution de fumée à un niveau supérieur à environ 4 et donner ainsi une fraction enrichie en goudrons et une fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons. La température de la solution aqueuse de fumée liquide est réglée pendant la neutralisation afin que la température ne s'élève pas au-dessus d'environ 40°C. La fraction enrichie en goudrons et la fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons sont séparées et la dernière fraction est récupérée pour constituer une composition de fumée liquide appauvrie en goudrons. Une surface d'une enveloppe alimentaire tubulaire est traitée avec la composition de fumée liquide appauvrie en goudrons, en quantité suffisante pour donner à la paroi de l'enveloppe un coefficient d'absorption d'au moins environ 0,2 à une longueur d'onde de 340 nanomètres. L'enveloppe ainsi traitée est remplie par bourrage avec un produit alimentaire, et le produit alimentaire enveloppé résultant est traité afin de conférer à la matière alimentaire enveloppée une couleur, une odeur et une saveur fumées, par transfert des constituants de couleur et de saveur fumées de l'enveloppe à la matière alimentaire enveloppée.

L'invention sera décrite plus en détail en regard des dessins annexés à titre d'exemples nullement limitatifs et sur lesquels:

. la figure 1 est une vue schématique d'un appareil convenant au traitement de la surface extérieure d'une enveloppe alimentaire à l'aide d'une forme de réalisation de la fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention;

. la figure 2 est une vue schématique d'un appareil analogue à celui de la figure 1 et assumant la même fonction, mais comportant une chambre destinée à sécher

partiellement l'enveloppe traitée à la fumée liquide appauvrie en goudrons, jusqu'à une teneur souhaitée en humidité, tandis que cette enveloppe est à l'état gonflé;

5 . la figure 3 est une vue schématique d'un appareil analogue à celui de la figure 2 et assumant la même fonction, mais comportant un dispositif destiné à sécher partiellement l'enveloppe traitée à la fumée liquide appauvrie en goudrons tandis qu'elle est à l'état aplati;

10 . la figure 4 est un graphique montrant le pouvoir colorant de la fumée liquide appauvrie en goudrons en fonction de la température de neutralisation partielle;

15 . la figure 5 est un graphique montrant la transmission lumineuse de la fumée liquide appauvrie en goudrons en fonction du pH de la composition;

20 . la figure 6 est un graphique montrant la transmission et l'absorption des ultraviolets à diverses longueurs d'ondes, à la fois pour la fumée liquide contenant des goudrons, telle quelle, et pour la fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention; et

25 . la figure 7 est un graphique montrant l'indice d'absorption des ultraviolets en fonction de la quantité de fumée liquide appauvrie en goudrons appliquée sur la surface extérieure d'une enveloppe alimentaire.

30 Des enveloppes alimentaires auxquelles la présente invention convient sont des enveloppes tubulaires, et de préférence des enveloppes cellulosiques tubulaires qui sont préparées par l'un quelconque des procédés bien connus de l'homme de l'art. De telles enveloppes se présentent généralement sous la forme d'un tube sans joint
35 à paroi mince, souple, constitué de cellulose régénérée, d'éthers de cellulose tels que l'hydroxyéthyl-cellulose et autres, sous divers diamètres. Conviennent également des enveloppes cellulosiques tubulaires dont la paroi renferme une âme fibreuse de renfort, communément appelées

"enveloppes alimentaires fibreuses", ainsi que des enveloppes cellulosiques sans renfort fibreux, appelées dans le présent mémoire enveloppes cellulosiques "non fibreuses".

5 Des enveloppes connues classiquement sous l'appellation "enveloppes à base de gel" peuvent être utilisées dans la mise en oeuvre de l'invention. De telles enveloppes ont généralement une teneur en eau comprise entre environ 5 et 14% en poids dans le cas d'une enveloppe non fibreuse, ou comprise entre environ 3,8% en
10 poids dans le cas d'une enveloppe fibreuse, sur la base du poids total de l'enveloppe, y compris l'eau.

Les enveloppes connues classiquement sous le nom de "enveloppes à base de gel" sont des enveloppes
15 ayant des teneurs en humidité plus élevées, car elles n'ont pas été précédemment séchées, et de telles enveloppes doivent également être utilisées dans la mise en oeuvre de l'invention. Des enveloppes à base de gel, qu'elles soient fibreuses ou non fibreuses, sont du type
20 présentant le problème précité posé par les goudrons lorsqu'elles sont traitées par de la fumée liquide telle quelle.

Des constituants de couleur, d'odeur et de saveur fumées convenant à une utilisation conformément à
25 l'invention sont généralement ceux désignés comme étant les constituants de couleur, d'odeur et de saveur de la fumée liquide telle quelle.

Le terme "solution" utilisé dans le présent mémoire englobe des solutions homogènes vraies, des émulsions, des suspensions colloïdales et autres.
30

La fumée liquide est souvent une solution de constituants de fumée de bois naturel préparés par combustion d'un bois, par exemple du noyer ou de l'érable, et retenue des composants de fumée naturelle dans un milieu
35 liquide tel que de l'eau. En variante, la fumée liquide

à utiliser peut être dérivée de la distillation destructrice d'un bois, c'est-à-dire la dissociation ou le craquage des fibres de bois en divers composés qui sont extraits par distillation du résidu carboné du bois.

5 Des fumées liquides aqueuses sont généralement très acides, ayant habituellement un pH de 2,5 ou moins et une acidité titrable d'au moins 3% en poids.

L'expression "constituants de couleur, d'odeur et de saveur fumées" utilisée dans le présent mémoire
10 dans son application aux compositions de fumée liquide et enveloppes selon l'invention désigne et doit être comprise comme désignant les constituants de couleur, d'odeur et de saveur fumées dérivés des solutions de fumée liquide sous leur forme disponible dans le commerce.

15 La composition de fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention est dérivée des constituants de fumée de bois naturel. La fumée liquide de départ est généralement produite par la combustion limitée de feuillus et l'absorption de la fumée ainsi générée, dans
20 une solution aqueuse et sous des conditions contrôlées. La composition limitée a pour effet de retenir certains des composés hydrocarbonnés indésirables ou goudrons sous une forme insoluble, ce qui permet d'éliminer ces constituants de la fumée liquide finale. Ainsi, par ce procédé,
25 les constituants de bois considérés précédemment comme souhaitables par les fabricants sont absorbés dans la solution dans une proportion équilibrée et les constituants désirables peuvent être éliminés. La solution de fumée liquide résultante contient encore une concentra-
30 tion importante de goudrons, car les fabricants et utilisateurs considèrent que les goudrons de couleur sombre sont nécessaires pour conférer la couleur fumée et la saveur fumée aux produits alimentaires. Cette solution de fumée est représentative de l'ensemble du spectre
35 des couleurs, odeurs et saveurs fumées, dérivées du

bois, qui sont disponibles. L'appareil et le procédé de production de fumées liquides typiques, du type préféré, est décrit plus en détail dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 106 473 et n° 3 873 741.

5 L'expression "au moins partiellement neutralisé" utilisée dans le présent mémoire désigne des compositions de fumée liquide ayant un pH supérieur à environ 4, de préférence un pH compris entre environ 5 et environ 9, et, d'une façon encore plus préférable, un pH compris
10 entre environ 5 et environ 6.

La composition de fumée liquide appauvrie en goudrons peut être appliquée sur la surface extérieure de l'enveloppe tubulaire par passage de cette dernière dans un bain de la composition de fumée liquide appauvrie
15 en goudrons. On permet à la fumée liquide d'entrer en contact avec l'enveloppe avant que l'excédent de fumée liquide soit éliminé par raclage au cours du passage de l'enveloppe entre des rouleaux presseurs ou des balais et autres, pendant une durée suffisante pour que l'enve-
20 loppe prélève la quantité souhaitée de constituants donnant une couleur et une saveur fumées. L'opération consistant à faire passer l'enveloppe dans un bain de traitement, également appelé dans la technique un "bain d'immersion" ou une "cuve d'immersion", doit égale-
25 ment être désignée dans la technique comme une opération de "immersion". La composition de fumée liquide peut, en variante, être appliquée extérieurement sur l'enveloppe par des procédés autres que l'immersion, par exemple par pulvérisation, par brossage, par enduction au rouleau et
30 autres.

En variante, la composition de fumée liquide appauvrie en goudrons peut être appliquée sur la surface intérieure de l'enveloppe par l'un quelconque de plusieurs
35 procédés bien connus, décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 171 381. Ces procédés comprennent

l'enduction au bouchon ou par barbotage, la pulvérisation et l'enduction avec agitation. Le procédé au bouchon pour revêtir la surface intérieure d'une enveloppe consiste à remplir un tronçon de l'enveloppe avec la matière de revêtement afin que le bouchon de matière de revêtement ainsi formé se trouve sensiblement dans le fond d'un "U" formé par l'enveloppe lors de son passage sur deux rouleaux parallèles, puis par déplacement de la longueur indéfinie et continue d'enveloppe afin que le bouchon de matière de revêtement reste à l'intérieur de l'enveloppe tandis que cette dernière se déplace par rapport au bouchon et est revêtue, sur sa paroi intérieure, par la matière de revêtement constituant le bouchon.

Elle peut ensuite être plissée par des procédés classiques, ou bien, avant le plissage, elle peut être séchée et/ou humidifiée afin d'avoir une teneur en eau convenant au plissage et/ou à d'autres opérations. La nécessité de procéder à un séchage et/ou une humidification classiques après le traitement, de préférence extérieur, à la fumée liquide appauvrie en goudrons dépend de la teneur en eau de l'enveloppe après le traitement et du type d'enveloppe. Si l'enveloppe est une enveloppe non fibreuse, une teneur en eau comprise entre environ 8% et environ 18% en poids d'eau, immédiatement avant le plissage, est typique et, dans le cas d'une enveloppe fibreuse, une teneur en eau comprise entre environ 11% et 35% en poids d'eau, immédiatement avant le plissage, est typique, le pourcentage étant basé sur la masse totale de l'enveloppe, y compris l'eau.

Un procédé de traitement de l'enveloppe à la fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention est montré sur la figure 1. Sur cette figure 1, une enveloppe cellulosique tubulaire et aplatie 10 pour saucisses est traitée extérieurement avec une composition de fumée

liquide appauvrie en goudrons, au cours de son passage sur des rouleaux inférieur et supérieur 13 de guidage et dans une cuve 11 d'immersion qui contient la composition 12 de fumée liquide appauvrie en goudrons. L'enveloppe 5 passe sur des rouleaux supérieur et inférieur 14 de guidage après être sortie de la cuve d'immersion, puis elle passe entre des rouleaux presseurs 20 qui minimisent tout entraînement excessif de la composition de fumée liquide par l'enveloppe. Le temps total de contact de l'enveloppe 10 avec la composition 12 de fumée liquide appauvrie en goudrons dans la cuve 11 d'immersion et avec l'excédent de la composition de fumée liquide sur l'enveloppe passant sur les rouleaux 14 de guidage avant de passer entre les rouleaux presseurs 20, détermine la quantité de constituants de la composition de fumée liquide appauvrie en 15 goudrons, donnant une couleur et une saveur fumées et prélevés par l'enveloppe. Le temps total de contact est mesuré d'un point A à un point B sur la figure 1. Après être passée entre les rouleaux presseurs 20, l'enveloppe 20 passe sur un rouleau 23 de guidage et est enroulée sur une bobine 24. L'enveloppe est ensuite évacuée pour être soumise à d'autres traitements classiques, y compris une humidification classique, comme cela peut être nécessaire, et un plissage classique.

25 La forme de réalisation représentée sur la figure 2 diffère de celle de la figure 1 par le fait que, sur la figure 2, après être passée entre les rouleaux presseurs 20, l'enveloppe est introduite dans une chambre 21 de chauffage et de séchage où elle est séchée 30 jusqu'à la teneur appropriée en humidité. L'enveloppe est gonflée par une bulle d'air maintenue dans une position relativement fixe entre les rouleaux presseurs 20 et 22, par l'action de fermeture produite par ces rouleaux 20 et 22. La chambre 21 de chauffage peut être 35 tout type de dispositif chauffant, par exemple des

chambres à circulation d'air chaud, qui assèche l'enveloppe de saucisse jusqu'à la teneur en humidité appropriée. Après être sortie de la chambre 21 de chauffage et passée entre les rouleaux presseurs 22, l'enveloppe
5 passe sur un rouleau 23 de guidage et est enroulée sur une bobine 24. Elle est ensuite évacuée pour être soumise à un autre traitement classique, y compris une humidification classique, si cela est nécessaire, et un plissage classique.

10 La forme de réalisation représentée sur la figure 3 diffère de celle montrée sur la figure 2 par le fait que, sur la figure 3, l'enveloppe est séchée à l'état aplati pendant son passage sur des rouleaux 25 de guidage.

Il convient de noter que la fumée liquide
15 appauvrie en goudrons qui est appliquée sur la surface de l'enveloppe, extérieurement ou intérieurement, ne forme pas uniquement un revêtement de surface. Les constituants de couleur, d'odeur et de saveur fumées, appliqués sur la surface, pénètrent dans la structure cellu-
20 losique de l'enveloppe, car la cellulose absorbe l'humidité de la solution de fumée. Un examen de la coupe de la paroi de l'enveloppe montre une gradation de couleur à travers la paroi de l'enveloppe, la surface traitée à la fumée ayant une couleur plus sombre que la surface oppo-
25 sée de la paroi de l'enveloppe. Par conséquent, le terme "revêtement" utilisé dans le présent mémoire ne signifie pas que la paroi de l'enveloppe est seulement recouverte de constituants de fumée, mais il indique que la paroi de l'enveloppe est également imprégnée des constituants
30 de la fumée.

Les compositions de fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention peuvent également contenir d'autres ingrédients qui peuvent être utilisés convenablement dans le traitement d'une enveloppe alimentaire
35 tubulaire sur laquelle les constituants de fumée sont

appliqués, par exemple de la glycérine et/ou du propylène-glycol qui peuvent être utilisés comme humectants ou agents de ramollissement, et autres.

5 D'autres ingrédients qui sont normalement uti-
lisés dans la fabrication ou dans la poursuite du traite-
ment des enveloppes alimentaires, par exemple des éthers
de cellulose et de l'huile minérale, peuvent également
être présents dans l'enveloppe, si cela est souhaité, et
ils peuvent être utilisés de la même manière et dans les
10 mêmes quantités que celles qui seraient utilisées si le
traitement à la fumée liquide appauvrie en goudrons
n'était pas effectué.

En particulier, des agents pour améliorer
l'aptitude à l'enlèvement des enveloppes, par pelage,
15 des produits alimentaires tels que des saucisses, par
exemple des saucisses de Francfort, des salamis et autres,
peuvent être appliqués facultativement sur la surface
intérieure des enveloppes avant ou après l'application
extérieure de la fumée liquide appauvrie en goudrons sur
20 l'enveloppe, et avant ou pendant le plissage. Si la fumée
liquide appauvrie en goudrons est appliquée sur la sur-
face interne de l'enveloppe, l'agent améliorant l'apti-
tude au pelage est de préférence appliqué en premier.
De tels agents améliorant l'aptitude au pelage compren-
25 nent, à titre non limitatif, de la carboxyméthyl -cellu-
lose et d'autres éthers de cellulose hydrosolubles dont
l'utilisation est décrite dans le brevet des Etats-Unis
d'Amérique n° 3 898 348; une substance appelée "Aquapel"
qui est un produit commercialisé par la firme Hercules,
30 Inc., comprenant des dimères d'alkyl-cétène dont l'uti-
lisation est également décrite dans le brevet des Etats-
Unis d'Amérique n° 3 905 397; et une matière appelée
"Quilon" qui est un produit commercialisé par la firme
E.I. duPont de Nemours Co., Inc. constitué d'un chlorure
35 de chromyle d'un acide gras dont l'utilisation est

décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique
n° 2 901 358.

Si une enveloppe fibreuse est traitée extérieu-
rement avec une fumée liquide appauvrie en goudrons et
5 neutralisée au moins partiellement, de la carboxyméthyl-
cellulose ou d'autres éthers de cellulose hydrosolubles
sont appliqués après le traitement à la fumée liquide,
mais une matière du type "Aquapel" ou "Quilone" peut être
appliquée sur la surface intérieure de l'enveloppe pour
10 améliorer ses propriétés de pelage, avant ou après le
traitement à la fumée liquide appauvrie en goudrons.
Si une enveloppe non fibreuse est traitée extérieurement
avec une fumée liquide appauvrie en goudrons, neutralisée
au moins partiellement, de la carboxyméthyl-cellulose ou
15 d'autres éthers de cellulose hydrosolubles constituent
alors les matières préférées et appliquées sur la surface
intérieure de l'enveloppe pour améliorer les propriétés
de pelage.

L'agent améliorant l'aptitude au pelage peut
20 être appliqué sur la surface intérieure des enveloppes
tubulaires alimentaires par la mise en oeuvre de l'un
quelconque d'un certain nombre de procédés bien connus.
Ainsi, par exemple, l'agent améliorant l'aptitude au
pelage peut être introduit dans l'enveloppe tubulaire
25 sous la forme d'un "bouchon" de liquide, d'une manière
analogue à celle décrite, par exemple, dans le brevet
n° 3 378 379 précité. Le fait que l'enveloppe avance
sur le bouchon liquide a pour effet d'enduire la surface
intérieure de cette enveloppe. En variante, l'agent amé-
30 liorant l'aptitude au pelage peut être appliqué sur la
surface intérieure de l'enveloppe à l'aide d'un mandrin
creux sur lequel on fait avancer l'enveloppe, par exem-
ple un mandrin de machine de plissage, d'une manière
analogue à celle décrite dans le brevet n° 3 451 827
35 précité.

Il est possible de préparer, conformément à l'invention, des enveloppes convenant au traitement d'un produit connu classiquement de l'homme de l'art sous le nom de "saucisses sèches". A la différence d'autres types d'enveloppes non fibreuses et d'enveloppes fibreuses qui sont de préférence aisées à retirer par pelage du produit alimentaire, soit par l'entreprise de traitement de produits alimentaires, avant la vente au consommateur, soit par le consommateur, une enveloppe de "saucisses sèches" adhère de préférence au produit alimentaire pendant et après le traitement. Un produit commercialisé par la firme Hercules, Inc. sous le nom de "Kymene", qui est une résine polyamide-épichlorhydrine dont l'utilisation est décrite dans le brevet n° 3 378 379 précité, peut être appliqué intérieurement sur la surface interne d'une enveloppe traitée à la fumée liquide appauvrie en goudrons par le procédé de l'invention, afin d'améliorer l'adhérence de l'enveloppe aux produits alimentaires traités dans cette enveloppe.

Une étape de neutralisation au moins partielle selon l'invention peut être effectuée par mélange, à la fumée liquide contenant des goudrons, d'un solide hautement alcalin tel que, par exemple, des pastilles ou des paillettes de CaCO_3 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , un mélange de carbonate de sodium-chaux, et NaOH , ou bien d'un liquide à pH élevé tel qu'une solution aqueuse de NaOH . Cependant, des solides formés de carbonate et de bicarbonate produisent une violente effervescence qui peut soulever des difficultés pratiques, et ils ne sont donc pas préférés. Bien qu'une base aqueuse, par exemple du NaOH à 50%, puisse être utilisée, des essais ont montré qu'une neutralisation au moins partielle avec du NaOH solide donne une fumée liquide qui retient un pourcentage élevé du pouvoir colorant initial de la fumée liquide contenant des goudrons, telle quelle. Le pouvoir colorant

inférieur observé avec une neutralisation au NaOH aqueux est dû en partie à la dilution qui se produit lorsqu'on utilise une substance caustique à 50%. A titre illustratif, environ 90-95% du pouvoir colorant initial de la fumée liquide du type "Royal Smoke AA" (acquis auprès de la firme Griffith Laboratories, Inc.) peuvent être maintenus avec une neutralisation par du NaOH solide, alors que 80-85% du pouvoir colorant initial sont maintenus avec une solution aqueuse à 50% de NaOH. Etant donné que des pastilles de NaOH sont plus difficiles à dissoudre que des paillettes, les paillettes de NaOH constituent la forme physique préférée de l'agent de neutralisation.

A titre illustratif, en partant d'une quantité de base de 416 litres de fumée liquide du type "Royal Smoke AA" telle qu'acquise (telle quelle) ayant un pH de 2,5, 15,4 kg d'eau sont produits lorsque l'agent de neutralisation partielle est du NaOH solide et que le pH souhaité est de 6,0. A titre de comparaison, on obtient 49,4 kg d'eau lorsqu'on utilise une solution aqueuse à 50% de NaOH, ce qui correspond à un accroissement d'environ 200%. Si l'on suppose que la fumée liquide contenant des goudrons, telle quelle, contient 70% en poids d'eau, le NaOH solide donne une fumée liquide contenant des goudrons, partiellement neutralisée, ayant 68% d'eau, au lieu de 70% d'eau lorsqu'on utilise une solution aqueuse à 50% de NaOH pour la neutralisation partielle.

Le débit d'addition de matière de base à la fumée liquide contenant du goudron dépend de la capacité de refroidissement du récipient de mélange ainsi que de l'efficacité des moyens de mélange, comme cela est bien connu de l'homme de l'art. Ainsi qu'il est démontré dans les exemples qui suivent, le pouvoir colorant de la fumée liquide appauvrie en goudrons et au moins partiellement neutralisée n'est pas sensiblement affecté par les variations de température durant l'étape de neutralisation au moins

partielle, tant que la température de la masse de liquide est maintenue au-dessous d'environ 30°C.

Le récipient de mélange doit être refroidi par des moyens directs, par exemple par circulation de saumure dans des serpentins immergés, faisant partie d'un système de réfrigération à circuit fermé. La raison pour laquelle il est préférable d'établir un contact indirect plutôt qu'un contact direct entre le fluide de réfrigération et la fumée liquide est d'éviter une contamination de cette dernière.

A titre illustratif et sur la base d'un récipient cylindrique d'une capacité de 473 litres, d'un diamètre de 78,7 cm et d'une hauteur de 107 cm, équipé d'un mélangeur mécanique du type à hélice immergée "Lightnin" (produit par la firme Mixing Equipment Company, Rochester, NY) et de serpentins de refroidissement immergés, contenant de la saumure et faisant partie d'un système de réfrigération ayant une capacité de refroidissement de 17 600 joules par seconde, l'addition de 6,80 kg de paillettes de NaOH par heure, pendant 5 heures, convient à la neutralisation partielle d'une quantité de 416 litres de fumée liquide du type "Royal Smoke AA" pour la faire passer d'un pH de 2,5 à un pH de 6,0, tandis que la température est maintenue au-dessous de 30°C.

Un autre procédé possible pour la neutralisation au moins partielle de la fumée liquide contenant des goudrons consiste à mettre en contact cette fumée liquide avec une matière d'échange d'ions.

L'invention apparaîtra plus clairement à la lecture des exemples suivants qui sont donnés à titre seulement illustratif et nullement limitatif. Sauf indication contraire, toutes les parties et tous les pourcentages sont en poids et tous les pourcentages portant sur l'enveloppe sont sur la base du poids total de l'enveloppe. Des fumées liquides telles qu'elles disponibles dans le

commerce et utilisables dans la mise en oeuvre de l'invention comprennent certaines qualités des fumées du type "Charsol" acquises auprès de la firme Red Arrow Products Co., et des fumées "Royal Smoke" acquises auprès de la
5 firme Griffith Laboratories, Inc.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'une composition de fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention. On ajoute, à 416 litres ou 445 kg d'une
10 solution de fumée liquide telle quelle du type "Royal Smoke AA", d'un pH de 2,5 et ayant un pouvoir d'absorption d'environ 0,65 à une longueur d'onde de 340 nanomètres, 33,1 kg de paillettes de NaOH, à raison de 0,91 kg par minute. Le récipient est agité en continu et refroidi
15 à l'aide d'une chemise de saumure réfrigérée. La température varie entre 14 et 17°C pendant le traitement. A la fin de la neutralisation partielle à un pH de 6,0, on arrête l'agitation et on laisse les goudrons se déposer pendant 8 heures. Le précipité de goudrons et le liquide
20 surnageant, appauvri en goudrons, sont séparés par décantation et le liquide est ensuite filtré à l'aide d'une cartouche filtrante submicroscopique. La composition de fumée liquide aqueuse résultante est pratiquement dépourvue de goudrons, comme cela est déterminé par un
25 essai qualitatif de compatibilité avec l'eau, au cours duquel de la fumée liquide est mélangée à de l'eau et la précipitation ou l'absence de précipitation des goudrons est observée. Il n'apparaît aucune précipitation visible des goudrons. Les compositions chimiques de la fumée liquide
30 telle quelle et de la fumée liquide appauvrie en goudrons de cet exemple sont données dans le tableau A.

TABLEAU A

Comparaison chimique* d'une fumée liquide disponible dans le commerce et de la composition de fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention

	Phénols (mg/g)	Composés carbonyliques (mg/g)	Quantité de l'acide total (%)
5 Fumée liquide telle quelle (pH 2,4)	5,2	71	11,5
10 Fumée liquide appauvrie en goudrons (pH 6,0)	3,5	120	14,6

* Les nombres sont des moyennes arithmétiques de dosages multiples

Le tableau A montre que la composition aqueuse de fumée liquide appauvrie en goudrons préparée selon l'invention présente un caractère chimique sensiblement différent de la fumée liquide aqueuse contenant des goudrons, telle quelle. On notera que la teneur en phénol est sensiblement inférieure, mais que les teneurs en carbonyles et en acide total de la fumée liquide appauvrie en goudrons sont toutes deux apparemment supérieures aux valeurs correspondantes de la fumée liquide initiale contenant des goudrons. Une explication possible de cette différence est que des constituants tels que des composés carbonyliques et des acides, qui sont hautement volatils à l'état libre (pH de 2), mais non volatils sous la forme d'un sel (pH de 6), peuvent être partiellement perdus dans la méthode d'analyse où la préparation d'échantillons implique une distillation et une séparation. La méthode de dosage de la quantité de l'acide total est la technique distillation à la vapeur d'eau-titrage décrite ci-après. Les opérations effectuées pour doser les quantités de phénols et de carbonyles dans la fumée liquide sont les suivantes.

Dosage quantitatif du phénol et de composés
carbonyliques de la fumée liquide

- Pour la préparation des échantillons, tous les échantillons sont filtrés à travers un papier filtre du type "Whatman n° 2" ou équivalent, et réfrigérés à leur réception ou après préparation, jusqu'au moment de l'analyse, afin d'éviter une polymérisation possible. De l'eau distillée est utilisée pour toutes les dilutions. Les échantillons sont dilués à l'eau en deux étapes, en commençant avec une quantité de 10 ml. Dans la première étape, la dilution porte sur un volume total de 200 ml, et dans la seconde étape, 10 ml de la première solution sont de nouveau dilués à un volume total de 100 ml. Pour le dosage du phénol, 5 ml de la seconde solution sont de nouveau dilués, au cours d'une troisième étape, à l'eau distillée jusqu'à un volume total de 100 ml. Pour le dosage des composés carbonyliques, 1 ml de la seconde solution est de nouveau dilué avec du méthanol dépourvu de carbonyles, à un volume total de 10 ml.
- Pour le dosage du phénol, les réactifs utilisés sont:
1. Acide borique-chlorure de potassium tamponné à pH 8,3. Dilution des quantités indiquées de la solution à 1 litre avec de l'eau.
 - Acide borique 0,4 M - 125 ml.
 - Chlorure de potassium 0,4 M - 125 ml.
 - Hydroxyde de sodium 0,2 M - 40 ml.
 2. NaOH à 0,6%.
 3. Réactif coloré N-2,6-trichloro-p-benzoquinone-imine.
 - Solution-mère: Dissoudre 0,25 g dans 30 ml de méthanol et conserver au réfrigérateur.
 4. Solutions de référence ou étalons 2,6-diméthoxyphénol (DMP).
 - Préparer des solutions de 1 à 7 microgrammes/ml de DMP dans de l'eau pour la courbe d'étalonnage

Cette méthode de dosage du phénol est une méthode de Gibbs modifiée, basée sur la méthode décrite par Tucker, I.W. "Estimation of Phenols in Meat and Fat", JAOAC, XXV, 779 (1942). Les réactifs sont mélangés ensemble dans l'ordre suivant:

- 5
Premièrement: 5 ml de tampon pH 8,3.
Deuxièmement: 5 ml d'une dilution de fumée liquide diluée inconnue, ou d'une solution étalon de 2,6-diméthoxyphénol, ou 5 ml d'eau
10 pour l'essai à blanc.
Troisièmement: Réglage du pH à 9,8 à l'aide de 1 ml de NaOH à 0,6%.
Quatrièmement: Dilution de 1 ml de la solution-mère de réactif coloré à 15 ml avec de l'eau.
15 Addition de 1 ml de réactif coloré dilué. Préparation immédiatement avant l'addition.
Cinquièmement: Développement de la couleur pendant exactement 25 minutes à la température ambiante.
20 Sixièmement: Détermination de l'absorption à une longueur d'onde de 580 nanomètres, dans un tube colorimétrique de 1 cm, avec un instrument "Spectronic 20" ou équivalent.
Septièmement: Préparation d'une courbe d'étalonnage avec l'absorption en abscisses et les concentrations de référence en ordonnées.
25 Extrapolation de la concentration de DMP dans les dilutions de fumée liquide à partir de cette courbe.
30 Huitièmement: Calcul du nombre de mg de DMP par ml de fumée liquide à l'aide de l'équation suivante:

$$\frac{\text{ppm DMP (à partir de courbe étalon)} \times (\text{facteur de dilution}) \times 0,001 \text{ mg}/\mu\text{g}}{\text{ml de l'échantillon de fumée liquide d'origine}}$$

35 = mg DMP/ml fumée liquide

Pour calculer mg DMP/g fumée liquide, diviser le résultat de l'équation ci-dessus par la masse (g) de 1 ml de fumée liquide.

5 Pour le dosage des composés carbonyliques, les réactifs utilisés sont:

1. Méthanol dépourvu de carbonyles. Ajouter, à 500 ml de méthanol, 5 g de 2,4-dinitrophénylhydrazine et quelques gouttes d'HCl concentré. Faire refluer trois heures, puis distiller.
- 10 2. Solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine. Préparer une solution saturée dans du méthanol dépourvu de carbonyles en utilisant un produit recristallisé deux fois. Stocker au réfrigérateur et préparer une solution fraîche toutes les deux semaines.
- 15 3. Solution KOH. Ajouter 10 g de KOH solide à 20 ml d'H₂O distillée et diluer à 100 ml avec du méthanol dépourvu de carbonyles.
- 20 4. Solution étalon de 2-butanone. Préparer des solutions de 3,0 à 10 mg de 2-butanone dans 100 ml de méthanol dépourvu de carbonyles pour une courbe d'étalonnage.

La méthode est une méthode Lappan-Clark modifiée, basée sur le procédé décrit dans leur article "Colorimetric
25 Method for Determination of Traces of Carbonyl Compounds", Anal. Chem. 23, 541-542 (1959). La méthode est la suivante:

Premièrement: Introduire, dans des fioles jaugées de 25 ml, contenant, comme réactif, 1 ml de
30 2,4-dinitrophénylhydrazine (préchauffé pour assurer la saturation), 1 ml de solution de fumée liquide diluée, ou 1 ml de solution de butanone de référence, ou 1 ml de méthanol (pour blanc contenant
35 les réactifs).

- Deuxièmement: Ajouter 0,05 ml d'HCl concentré à toutes les fioles de 25 ml, mélanger le contenu de chaque fiole, et placer dans un bain d'eau pendant 30 minutes à 50°C.
- 5 Troisièmement: Refroidir à la température ambiante et ajouter 5 ml de solution de KOH à chaque fiole.
- Quatrièmement: Diluer le contenu de chaque fiole à 25 ml avec du méthanol dépourvu de carbonyles.
- 10 Cinquièmement: Effectuer une lecture à 400 nm en comparaison avec un blanc de méthanol réglé à une absorption de 0 (cuvettes: 1,25x10,2 cm ou équivalent). Utiliser l'instrument "Spectronic 20" ou équivalent.
- 15 Sixièmement: Tracer l'absorption en fonction de la concentration de 2-butanone (MEK) en mg pour 100 ml, pour la courbe d'étalonnage.
- Septièmement: Préparer une courbe d'étalonnage avec l'absorption en abscisses et les concentrations d'étalonnage (mg MEK/100 ml) en ordonnées. Extrapoler la concentration de MEK dans les dilutions de fumée liquide à partir de cette courbe.
- 20 Huitièmement: Calculer mg MEK/100 ml de fumée liquide à l'aide de l'équation suivante:
- 25

$$\frac{\text{mg MEK (à partir de courbe étalonnage)} \times (\text{facteur de dilution})}{100 \text{ ml}}$$

$$= \text{mg MEK/100 ml fumée liquide}$$

- 30 Pour calculer mg MEK/g fumée liquide, diviser le résultat de l'équation ci-dessus par la masse (en grammes) de 100 ml de fumée.

EXEMPLE II

- 35 Cet exemple illustre le traitement d'une enveloppe cellulosique non fibreuse par le procédé selon l'invention avec la fumée liquide appauvrie en goudrons

de l'exemple I. A titre de comparaison, le même type d'enveloppe est traité de la même manière avec la fumée liquide "Royal Smoke AA" contenant des goudrons, utilisée telle quelle.

5 Plusieurs enveloppes à base de gel, non fibreux, de taille convenant aux saucisses de Francfort, sont traitées avec les compositions de fumée liquide aqueuses de l'exemple I par application des solutions de fumée liquide sur les surfaces extérieures de ces enveloppes.

10 L'applicateur est un dispositif qui distribue uniformément la solution de fumée liquide aqueuse autour des enveloppes et qui comprend deux parties principales: l'applicateur proprement dit de fumée liquide et l'unité de lissage. L'applicateur de fumée est constitué d'un

15 disque cellulaire fixe monté de manière que la fumée liquide entre au bord extérieur. De minces tubes flexibles en matière plastique conduisent le liquide vers le noyau central où l'enveloppe gonflée traverse le disque. Le disque cellulaire ou disque en mousse fléchit en fonction des tailles d'enveloppe, de sorte qu'il convient à

20 une certaine gamme d'aires de section d'enveloppe. Etant donné que l'application de fumée liquide n'est pas exactement uniforme, un dispositif lisseur rotatif est utilisé immédiatement en aval de l'applicateur. Il comporte un

25 disque tournant en mousse ayant une dimension de noyau convenant à la dimension d'enveloppe traitée. Le disque est entraîné par un moteur pneumatique à une vitesse de 200 à 250 tours par minute. L'excédent de fumée liquide provenant de l'applicateur (1260 min^{-1} - 1570 min^{-1}) et du

30 dispositif de lissage est recueilli dans un carter commun et renvoyé à l'entrée de l'applicateur. Les enveloppes traitées sont déplacées vers un ensemble du type support ponctuel et passées dans une section de séchage. L'ensemble de revêtement et de déplacement de l'enveloppe, décrit

35 ci-dessus, n'entre pas dans le cadre de l'invention, mais

est décrit en détail dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 261 457, intitulée "Liquid Coating Method and Apparatus", déposée le 7 mai 1981 au nom de Chiu et collaborateurs.

5 Les enveloppes traitées sont séchées à 80°C jusqu'à une teneur en eau égale à 12% en poids. Les enveloppes sont ensuite humidifiées de façon classique à une teneur en eau de 14-18% en poids, et plissées. Chaque
10 enveloppe traitée contient environ 1,55 mg/cm² de fumée liquide, et les quantités de phénols, de composés carbonyliques et de l'acide total présentes dans les enveloppes traitées sont indiquées dans le tableau B. Le procédé de mesure de la quantité d'acide total est la technique de distillation à la vapeur d'eau décrite ci-après.

15

TABLEAU B

Comparaison chimique* d'enveloppes cellulosiquement non fibreuse traitées avec une fumée liquide

20	Echantillon d'enveloppe	Phénols (mg/100 cm ²)	Composés carbonyliques (mg/100 cm ²)	Quantité de l'acide total (mg/100 cm ²)
	Traité avec une fumée liquide telle quelle (pH 2,4)	0,20	9,6	7,75
25	Traité avec une fumée liquide appauvrie en goudrons (pH 6,0)	0,15	6,4	15,8

* Les nombres sont les moyennes arithmétiques de plusieurs dosages.

30 Etant donné la nature de ces essais, la diminution des phénols dans la fumée liquide (tableau A) et la diminution des phénols dans l'enveloppe revêtue (tableau B) ne sont pas proportionnelles. De même que dans le cas du tableau A, aucune conclusion ne peut être tirée des travaux concernant l'effet de l'invention sur la teneur en
35 composés carbonyliques ou la teneur en acide total de

l'enveloppe. En ce qui concerne la teneur en acide total, le niveau plus élevé dans l'échantillon d'enveloppe partiellement neutralisé et appauvri en goudrons reflète la plus faible volatilité des acides sous la forme de leur sel à un pH plus élevé. Autrement dit, l'acétate de sodium n'est pas volatilisé dans le dispositif de séchage et est presque totalement récupéré, tandis que l'acide acétique est volatilisé.

Des critères objectifs ont été utilisés pour une comparaison de l'aptitude à la coloration des protéines (développement de la couleur) de la composition aqueuse de fumée liquide selon l'invention avec la fumée liquide contenant des goudrons de laquelle elle est dérivée. Ces critères comprennent le "pouvoir colorant" tel qu'appliqué aux compositions liquides elles-mêmes et l'"indice de coloration" tel qu'appliqué au revêtement de l'enveloppe alimentaire tubulaire. Dans chaque cas, les formes de réalisation essayées de l'invention montrent sensiblement la même aptitude à la coloration que la fumée liquide originale, contenant des goudrons, bien que la teneur en goudrons ait été réduite à un niveau tel que les problèmes posés par les goudrons, jusqu'à présent, soient éliminés. L'indice de coloration est un critère fiable pour mesurer l'aptitude au développement de la couleur dans des enveloppes selon l'invention, venant d'être produites mais, comme décrit ci-après, l'indice de coloration ne doit pas être utilisé avec une enveloppe ayant vieilli. La méthode utilisée pour mesurer le pouvoir colorant et l'indice de coloration est la suivante:

Méthode de mesure du pouvoir colorant et de l'indice de coloration.

Cette méthode a pour base la réaction rencontrée dans le traitement de la viande et selon laquelle les protéines de la viande réagissent avec les composants de la fumée pour conférer au produit une couleur fumée

sombre souhaitable. Pour quantifier ce pouvoir colorant ou assombrissant, on fait réagir la fumée inconnue ou l'enveloppe fraîchement traitée à la fumée avec un amino-acide spécifique (glycine) dans des conditions
5 acides à 70°C pendant 30 minutes. L'absorption de la solution est mesurée à 525 nm. Ce procédé peut être mis en oeuvre sur une fumée liquide ou sur une enveloppe traitée à la fumée liquide, avec des résultats reproductibles. La méthode détaillée est la suivante:

10 I. Préparer une solution à 2,5% de glycine dans 95% d'acide acétique.

(a) Dissoudre 12,5 g de glycine dans 25 ml d'eau dans une fiole jaugée. Ajouter suffisamment d'acide acétique cristallisable pour faciliter la dissolution.
15

(b) Diluer au niveau prescrit avec de l'acide acétique cristallisable.

II. Dans le cas d'une analyse de la fumée liquide, peser dans un tube à essai de 15 ml, 15-20 mg
20 ($\pm 0,1$ mg) de la fumée liquide à évaluer, ou

III. Dans le cas d'une analyse d'une enveloppe traitée à la fumée, découper quatre disques double épaisseur dans l'enveloppe essayée pour donner une surface totale d'enveloppe de 12,9 cm² pour les huit disques.

25 (a) Si l'enveloppe est plissée, gonfler à l'air un tronçon d'enveloppe à 68 900 pascals pour lisser la surface. Aplatir l'enveloppe en la tirant sur une surface dure, découper les disques et les introduire dans le tube.

30 IV. Ajouter, au tube contenant la fumée liquide ou l'enveloppe traitée, 5,0 ml d'une solution à 2,5% de glycine/acide acétique.

V. Boucher les tubes, secouer à la main pour assurer le contact avec l'échantillon, et placer dans un
35 four à 70°C pendant 30 minutes.

VI. Mesurer l'absorption à 525 nm avec, comme réactif, la glycine comme essai à blanc.

VII. L'absorption est reportée pour indiquer le pouvoir colorant de la fumée liquide ou l'indice de coloration de l'enveloppe traitée à la fumée.

La valeur numérique pour l'indice de coloration est l'absorption pour 12,9 cm² de surface d'enveloppe.

Le pouvoir colorant représente l'aptitude d'une fumée liquide à développer une certaine absorption ou couleur sous la méthode de mesure de l'indice de coloration, c'est-à-dire des unités d'absorption par mg de liquide.

EXEMPLE III

On procède à une série d'essais dans lesquels une fumée liquide contenant du goudron, telle quelle, est partiellement neutralisée pour passer d'un pH initial de 2,3 à un pH final de 6,0, dans des conditions de températures réglées et également dans des conditions de températures non réglées. On détermine le pouvoir colorant à différentes températures de neutralisation et les données sont regroupées sur le graphique de la figure 4 pour une fumée liquide "Royal Smoke AA" (courbe supérieure) et une fumée liquide "Charsol C-10" (courbe inférieure).

En particulier, la fumée liquide telle quelle utilisée dans chaque essai est partiellement neutralisée par l'addition de NaOH à 50% avec mélange continu, et est refroidie au moyen d'un dispositif de réfrigération portatif du type à serpentin immergé, afin d'évacuer la chaleur de la solution et de maintenir la température du mélange liquide au niveau souhaité. Après que la base a été ajoutée en quantité souhaitée pour atteindre le pH souhaité de 6,0, le précipité de goudrons est séparé par sédimentation et le liquide surnageant, appauvri en

goudrons, est utilisé pour la mesure du pouvoir colorant.

Un examen de la figure 4 montre que le pouvoir colorant de la fumée liquide "Royal Smoke AA" partiellement neutralisée reste relativement constant à environ 0,027 dans la plage des températures régulées de 5-30°C, tandis que le pouvoir colorant de la fumée liquide "Charsol C-10" partiellement neutralisée reste sensiblement constant à environ 0,022 dans la même plage de températures. A des températures plus élevées, le pouvoir colorant commence à diminuer, de sorte qu'un niveau de température d'environ 40°C représente la limite supérieure pour le procédé de l'invention. Dans cette série particulière d'essais et avec une neutralisation sous température non régulée (aucun refroidissement), la température non régulée maximale atteinte par le mélange de fumée liquide est d'environ 60°C.

EXEMPLE IV

On procède à une série d'essais qui illustrent l'importance de la neutralisation au moins partielle de la fumée liquide contenant des goudrons, telle quelle (ayant un pH initial d'environ 2,3) pour élever le pH à une valeur au moins supérieure à 4, et de préférence non supérieure à environ 8. Au cours de ces essais, plusieurs types différents de fumées liquides disponibles dans le commerce, ayant des teneurs en acide total différentes, sont neutralisées au moins partiellement par l'addition contrôlée de liquide à 50% de NaOH, et la température du mélange est maintenue de façon régulée à environ 15°C, pendant le mélange, au moyen d'un dispositif de réfrigération portatif du type à serpentin immergé. Des échantillons sont retirés à diverses valeurs de pH et leur transmission de la lumière est mesurée par addition de 1 ml de fumée liquide à 10 ml d'eau, mélange complet, puis mesure de la transmission à 715 nm avec un spectrophotomètre. Le pourcentage de transmission de lumière

(par rapport à l'eau) est en relation inverse avec la teneur en goudrons de la fumée liquide essayée, c'est-à-dire qu'une teneur en goudrons élevée a pour résultat un liquide trouble, ayant une faible transmission de la lumière. L'expression "transmission de la lumière" d'une fumée liquide aqueuse, utilisée dans le présent mémoire, signifie la transmission intrinsèque de la lumière de cette solution, sans addition de matières qui peuvent affecter notablement le pourcentage de transmission de lumière.

Les résultats de ces essais de transmission de la lumière sont graphiqués en fonction du pH de la fumée liquide sur la figure 5, et les courbes des quatre types de fumée liquide utilisées dans ces essais sont les suivantes: courbe en trait plein pour la fumée liquide du type "Royal Smoke AA", courbe en trait tireté pour la fumée liquide du type "Royal Smoke B", courbe en trait mixte tiret-point-tiret pour la fumée liquide du type "Charsol C-12", et courbe en trait mixte tiret-point-point-tiret pour la fumée liquide du type "Charsol C-10". La figure 5 montre qu'avec différentes fumées liquides dérivées du bois, le pH souhaité pour obtenir une transmission maximale (et la précipitation des goudrons) varie sensiblement, mais est généralement supérieur à 4, et de préférence compris entre 5 et 8. Au-dessus d'un pH d'environ 8, les goudrons tendent à devenir resolubilisés. Cependant, étant donné qu'une transmission de lumière d'au moins 50% est considérée comme l'indice montrant que l'élimination des goudrons de la fumée liquide est suffisante pour permettre l'utilisation de la fumée liquide appauvrie en goudrons sans risque de précipitation du goudron pendant le traitement qui suit, il apparaît qu'une neutralisation à un pH supérieur à 8 convient à plusieurs des fumées liquides traitées.

EXEMPLE V

On procède à une autre série d'essais qui montrent la différence entre une fumée liquide contenant des goudrons, telle quelle, et la fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention, en ce qui concerne le voile de l'enveloppe cellulosique. Des échantillons d'enveloppes, traités avec chaque type de fumée liquide, sont immergés dans de l'eau. Au cours de cette période, la fumée incorporée à l'enveloppe réagit avec l'eau. Dans le cas des échantillons appauvris en goudrons, aucune incompatibilité n'est mesurée, mais dans le cas des échantillons contenant des goudrons, les goudrons précipitent dans la paroi de l'enveloppe et l'incompatibilité avec l'eau sous la forme d'un voile trouble est mesurée quantitativement.

La fumée liquide du type "Royal Smoke AA" est utilisée dans ces essais pour traiter la surface extérieure de l'enveloppe avec la fumée liquide contenant des goudrons, telle quelle, et également avec la fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention. Cette dernière est préparée par une neutralisation partielle à un pH de 6,0, à 10-15°C, comme décrit dans l'exemple I. Un revêtement spécial est d'abord appliqué par pulvérisation sur la surface intérieure de l'enveloppe pour améliorer l'aptitude au pelage. Dans cet exemple et dans les exemples qui suivent, la solution améliorant l'aptitude au pelage est du type décrit dans le brevet n° 3 898 348 précité. Le débit de distribution est de 0,46-0,77 mg/cm² de surface d'enveloppe et la gamme des compositions utilisées dans cette solution est donnée dans le tableau C.

TABLEAU CSolutions améliorant l'aptitude au pelage

	Carboxyméthyl -cellulose - sel de sodium (Hercules "CMC 7LF")
5	0,8-1,0%
	Eau
	40,0-45,0%
	Propylène-glycol
	45,0-50,0%
	Huile minérale
	5,0-10,0%
10	Ester d'acides gras supérieurs de polyoxyéthylène-sorbitanne ("Tween 80")
	0,5-1,25%

Les fumées liquides appauvries en goudrons sont séparées du précipité de goudrons et introduites dans les surfaces extérieures de l'enveloppe par le procédé décrit dans l'exemple II. La fumée liquide est incorporée dans chaque paroi d'enveloppe à une charge d'environ 1,55 g/cm².

Les enveloppes traitées non fibreuses, de 21 mm de diamètre, sont plissées et des échantillons de 91,4 cm de longueur sont pris au hasard sur un bâton déplié, gonflé à l'air pour minimiser les rides du plissage, et immergés dans 200 ml d'eau désionisée. La durée d'immersion est d'au moins 1 heure, mais ne dépasse pas 3 heures, c'est-à-dire qu'elle est juste suffisante pour assurer une pénétration complète de l'humidité dans la paroi de l'enveloppe. Après séchage des échantillons au buvard, on mesure le voile de l'enveloppe en utilisant la méthode générale décrite dans la norme ASTM D 1003, volume 35, "Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics" (1977). Les résultats de ces essais sont regroupés dans le tableau D ci-dessous:

TABLEAU D - Voile de l'enveloppe

Type de fumée Voile	Nombre de déterminations	Gamme moyenne du voile
Aucun (témoin) 7,9%	32	6,0-9,7%
5 Appauvri en goudrons 6,7%	32	5,9-8,5%
Contenant du goudron 10,7%	32	8,5-13,1%

10 Le tableau D montre que le voile moyen pour
l'enveloppe cellulosique traitée à la fumée liquide telle
qu'elle contenant des goudrons est sensiblement supérieur au
voile moyen de l'enveloppe cellulosique traitée à la fumée
liquide appauvrie en goudrons selon l'invention, cette
15 dernière ayant un voile qui n'est égal qu'à environ 53,4%
de celui de la première. Des valeurs moyennes de voile
sont également une fonction du diamètre de l'enveloppe et
augmentent lorsque le diamètre augmente, en raison de
l'épaississement de la paroi de l'enveloppe. La valeur
20 absolue du voile moyen dépend en outre de la teneur en
acide total (ou du pouvoir absorbant tel que décrit ci-
après) de la fumée particulière et de la quantité de
fumée incorporée dans l'enveloppe mais, en général, le
voile moyen pour les enveloppes cellulosiques selon l'in-
25 vention est sensiblement inférieur au voile moyen des
enveloppes cellulosiques traitées avec la fumée liquide
telle quelle, quand bien même leurs possibilités de
développement d'une couleur, d'une odeur et d'une saveur
fumées sur les produits alimentaires enveloppés sont
30 sensiblement les mêmes dans des conditions de préparation
équivalentes. Cette relation montre la différence chimi-
que et fonctionnelle entre les enveloppes cellulosiques
traitées à la fumée liquide appauvrie en goudrons selon
l'invention et les enveloppes traitées à la fumée liquide
35 telle quelle.

L'essai de voile est seulement utile pour caractériser les enveloppes cellulosiques et non les enveloppes fibreuses selon l'invention. Ceci est dû au fait que les enveloppes fibreuses sont, de par leur nature, opaques et ont un voile moyen très élevé, par exemple d'environ 97,5% dans le cas d'enveloppes fibreuses non traitées.

EXEMPLE VI

On procède à une série d'essais de spectroscopie par absorption d'ultraviolets en utilisant une enveloppe alimentaire cellulosique traitée à la fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention et une enveloppe traitée à la fumée liquide telle quelle, contenant des goudrons. Ces essais montrent la différence substantielle entre les deux types d'enveloppes. Les essais portent sur trois types différents de fumées liquides dérivées du bois: "Charsol C-12", "Royal Smoke AA" et "Royal Smoke B". Dans chaque cas, l'enveloppe est une enveloppe cellulosique de 21 mm de diamètre, ayant un revêtement du type décrit précédemment, sur sa surface interne, pour améliorer l'aptitude au pelage. Dans chaque cas, la fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention est préparée à partir du mélange tel quel, par neutralisation partielle à 10-15°C jusqu'à un pH final de 6,0, en utilisant le procédé de l'exemple I. La fumée liquide appauvrie en goudrons et la fumée liquide contenant des goudrons sont appliquées chacune sur la surface extérieure de l'enveloppe par le procédé de l'exemple II, à un niveau de charge d'environ 1,55 mm/cm².

Le spectre d'absorption des ultraviolets sur la bande de 350 à 210 nm est enregistré pour les échantillons liquides obtenus à partir des diverses enveloppes traitées à la fumée, au moyen de la méthode suivante:

(a) Un échantillon de 645 cm² d'enveloppe traitée à la fumée liquide est immergé dans 200 ml de méthanol anhydre pendant une période, d'environ 1 heure,

puis retiré.

(b) Suivant la charge de fumée liquide, une autre dilution doit être réalisée pour des raisons de compatibilité avec l'équipement d'analyse des ultraviolets. Dans ces cas, la charge de fumée liquide est d'environ 1,55 mg/cm² d'enveloppe et la solution utilisée pour l'analyse comprend 4,96 ml de méthanol et 0,10 ml de l'extrait provenant de l'étape (a).

(c) Le spectre des ultraviolets est enregistré dans la bande de 350 à 210 nm, avec les paramètres suivants: réponse de 2 secondes/fente de 2 mm; 10 nm/cm de graphique; 50 nm/minute de vitesse d'analyse; et 0-200% d'échelle de transmission. Pour mesurer l'absorption due principalement aux goudrons présents dans la fumée liquide, le spectrophotomètre est mis à zéro au moyen d'une solution d'extrait contenant la plus faible quantité possible de goudrons. Pour tout type particulier de fumée liquide, ceci est un échantillon d'extrait d'enveloppe traitée à la fumée extraite et neutralisée (pH de 5,0). Une fois cette mise à zéro effectuée, toute absorption supplémentaire dans le spectre des ultraviolets est une mesure quantitative des composants goudronneux présents.

Les résultats de ces essais d'absorption des ultraviolets sont graphiqués sur la figure 6 où les échantillons de "Charsol-12" sont indiqués en traits pleins, les échantillons de "Royal Smoke AA" en traits tiretés, et les échantillons de "Royal Smoke B" en traits mixtes-tirets-points-tirets. Un examen de ces courbes montrent que la plus grande différence entre les échantillons appauvris en goudrons et les échantillons contenant des goudrons apparaît à une longueur d'onde d'environ 210 nm, bien qu'il existe une différence substantielle sur toute la plage de longueurs d'ondes analysée. La différence est la plus grande avec des fumées liquides ayant la plus

forte acidité totale, le pouvoir d'absorption le plus élevé et la teneur en goudrons la plus élevée ("Charsol C-12" et "Royal Smoke AA"). La différence d'absorption des ultraviolets est inférieure pour la fumée liquide "Royal Smoke B" qui présente une acidité totale plus faible et une teneur en goudrons plus faible. Les valeurs d'absorption des ultraviolets et de pourcentage de transmission de la lumière à une longueur d'onde de 210 nm sont regroupées dans le tableau E et montrent que les extraits de fumée provenant des enveloppes celluloses traitées à la fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention ont une absorption des ultraviolets, à une longueur d'onde de 210 nm, qui est réduite d'au moins 52% par rapport à celle de l'extrait de fumée provenant de l'enveloppe correspondante traitée à la fumée liquide telle quelle, contenant des goudrons, ayant la même teneur en acide total et le même pouvoir absorbant.

TABLEAU E

Comparaisons aux ultraviolets à une longueur d'onde de 210 nm pour des extraits de fumée provenant d'enveloppes traitées à la fumée

Type perçu de réduction de l'absorption de la fumée liquide	<u>Transmission</u>		<u>Absorption</u>	
"Charsol C-12 Appauvri en goudrons	80%	0,10	89%	
30 Contenant des goudrons	14%	0,85	--	
"Royal Smoke AA" Appauvri en goudrons	62%	0,21	83%	
35 Contenant des goudrons	6%	1,22	--	

TABLEAU E (suite)

5	Type perçu de réduction de l'absorption de la fumée liquide	<u>Transmission</u>	<u>Absorption</u>	
	"Royal Smoke B" Appauvri en goudrons	27%	0,57	52%
	Contenant des goudrons	6%	1,22	--

10

EXEMPLE VII

Les surfaces extérieures d'enveloppes cellulose-
siques de 21 mm de diamètre, pour saucisses de Francfort,
sont traitées avec la composition de fumée liquide appau-
vrie en goudrons, préparée comme décrit dans l'exemple I,
15 en utilisant le procédé de traitement de l'exemple II.
A titre de comparaison, des enveloppes de même dimension,
non traitées à la solution de fumée liquide, sont utili-
sées avec et sans la solution décrite précédemment,
améliorant l'aptitude au pelage, appliquée par pulvérisa-
20 tion sur la surface intérieure de ces enveloppes témoins.
Toutes les enveloppes sont bourrées soit d'une émulsion
d'une formulation de viande de boeuf indiquée dans le
tableau F, soit d'une formulation de viande enrichie en
collagène, indiquée dans le tableau G.

Tableau FFormulation du boeuf

	<u>Ingrédients</u>	<u>Masse (kg)</u>
	Paleron de boeuf	22,68
5	Palette de boeuf	22,68
	Sel	1,13
	Eau	13,61
	Assaisonnement	0,45
	Nitrite de sodium (poudre de Prague)	0,11

10

Tableau GFormulation riche en collagène

	<u>Ingrédients</u>	<u>Masse (kg)</u>
	Paleron de boeuf	9,98
	Tripes de boeuf	7,26
15	Jarret de boeuf	7,26
	Joue de boeuf	7,26
	Porc ordinaire	13,61
	Eau	9,98
	Sel	1,13
20	Assaisonnement	0,45
	Nitrite de sodium (poudre de Prague)	0,11

Les enveloppes bourrées sont traitées dans des conditions normales de température et d'humidité, telles que pratiquées industriellement, mais sans l'étape classique de traitement à la fumée. Les conditions de traitement sont suffisantes pour provoquer le transfert des constituants de couleur, d'odeur et de saveur fumées de l'enveloppe aux saucisses de Francfort. Les enveloppes sont retirées de la viande finie par pelage sur une machine de pelage à grande vitesse du type "High Speed Apollo Ranger Peeling Machine". Deux chambres de traitement sont utilisées pour les deux types d'émulsions, mais elles sont programmées de la même manière pour élever la température de 60 à 82°C sur une période de 1/2 heure, avec 10% d'humidité relative. La viande produite est cuite à une température interne de 68°C, puis refroidie par aspersion d'eau à 8°C pendant 10 minutes, cette opération étant suivie d'une réfrigération par aspersion d'eau, pendant 10 minutes, à 1,6°C. Immédiatement après ce traitement, des valeurs de colorimétrie sont obtenues à l'aide d'un colorimètre du type "Gardner XL-23", avec une ouverture de 1 cm normalisée avec une plaque blanche, le tout conformément aux méthodes opératoires normalisées décrites dans le manuel d'instructions du colorimètre "Gardner XL-23 Tristimulus Colorimeter", qui est utilisé communément dans l'industrie pour la mesure de l'intensité de la couleur et de la lumière. Trois positions sont choisies pour les mesures sur chacune de dix saucisses de Francfort provenant de chaque formulation de viande. Les points de mesure sont situés à environ 2,5 cm de chaque extrémité des saucisses et au milieu. Les valeurs colorimétriques "L" et "a" sont recueillies. Les résultats de ces essais d'aptitude au pelage et de colorimétrie sont regroupés dans les tableaux H et I.

TABLEAU H

Essais d'aptitude au pelage

N° d'échantillon et description	Nombre de saucisses de Francfort	Nombre de saucisses de Francfort pelées	Nombre de saucisses de Francfort non pelées	Aptitude au pelage (%)
H ₁ Témoin non traité ¹	104	19	85	18
H ₂ Témoin non traité avec aptitude au pelage améliorée ¹	112	112	0	100
H ₃ Appauvri en goudrons avec aptitude au pelage améliorée ¹	256	253	3	99
H ₄ Témoin non traité ²	96	12	84	13
H ₅ Témoin non traité avec aptitude au pelage améliorée	128	128	0	100
H ₆ Echantillon appauvri en gou- drons avec aptitude ² au pelage améliorée	128	120	8	94

¹ Formulation de boeuf² Formulation de viande riche en collagène

TABLEAU I

Essais de colorimétrie

<u>Echantillons</u>	<u>Valeurs colorimétriques</u>					
	<u>ΔL^*</u>	<u>ΔL</u>	<u>Ecart- type</u>	<u>Δa^{**}</u>	<u>Δa</u>	<u>Ecart- type</u>
H ₂	46,46	-	0,77	16,23	-	0,39
H ₃	44,51	-1,95	0,97	16,44	+0,21	0,46
H ₅	51,88	-	0,87	13,04	-	0,37
H ₆	48,94	-2,94	1,33	14,07	+1,03	0,63

46

* Les valeurs " ΔL " représentent le clair vis-à-vis du sombre: plus la valeur est faible, plus l'échantillon est sombre.

** Les valeurs " Δa " représentent la rougeur: plus la valeur est élevée, plus l'échantillon est rouge.

Une analyse du tableau H indique que l'aptitude au pelage de l'échantillon à formulation de boeuf basé sur l'invention (échantillon H₃) est excellente avec l'utilisation de la solution améliorant l'aptitude au pelage. L'aptitude au pelage de l'échantillon à formulation de viande riche en collagène (échantillon H₆) est bonne avec l'utilisation de la solution améliorant l'aptitude au pelage. Une analyse du tableau I indique que les saucisses de Francfort produites des échantillons traités à la fumée liquide appauvrie en goudrons présentent une couleur plus sombre et plus rouge que les saucisses de Francfort produites dans des enveloppes qui ne sont pas traitées avec une solution de fumée liquide.

EXEMPLE VIII

On mesure les pouvoirs colorants de diverses compositions qui sont vieilles à des températures élevées (par rapport à la température de neutralisation utilisée pendant la préparation) pendant des périodes atteignant 25 jours. Dans une première série d'essais, une fumée liquide "Royal Smoke AA" telle quelle et une fumée liquide appauvrie en goudrons, neutralisée à un pH de 6,0, à diverses températures dans la gamme de 5-30°C, sont utilisées et vieilles à 38°C. Dans une deuxième série d'essais, une fumée liquide "Charsol C-10" telle quelle et une fumée liquide appauvrie en goudrons, neutralisée à diverses températures comprises dans la même gamme de températures, sont utilisées et également vieilles à 38°C pendant des périodes atteignant 25 jours. Dans une troisième série d'essais, une fumée liquide "Royal Smoke AA" telle quelle et une fumée liquide appauvrie en goudrons, neutralisée à diverses températures dans la gamme de 5-30°C, sont vieilles à 70°C pendant des périodes atteignant 25 jours. Dans une quatrième série d'essais, une fumée liquide "Charsol C-10" telle quelle et une fumée liquide appauvrie en goudrons,

neutralisée à diverses températures dans la gamme de 5-30°C, sont également utilisées et vieilles à 70°C pendant des périodes atteignant 22 jours. Le procédé de préparation de la fumée liquide appauvrie en goudrons utilisée dans ces essais est le même que celui décrit dans l'exemple I, et les résultats de ces essais sont regroupés dans le tableau J.

Le tableau J montre que les pouvoirs colorants des fumées liquides telles quelles, contenant du goudron, sont sensiblement constants, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas affectés par un vieillissement à température élevée. Par contre, les pouvoirs colorants des fumées liquides appauvries en goudrons selon l'invention déclinent de façon continue durant le vieillissement à température élevée, à 21°C et à 38°C, pendant des périodes atteignant au moins 25 jours. Cette baisse s'effectue à un rythme à peu près constant et linéaire, dans toute la plage des températures de neutralisation, qui s'étend de 5 à 30°C. Ces essais montrent la différence chimique entre les fumées liquides contenant des goudrons et les fumées liquides appauvries en goudrons selon l'invention.

TABLEAU J

Effet d'un vieillissement à température élevée sur le pouvoir colorant

Type de fumée	Température de vieillissement	Pouvoir colorant				
		Original	5 jours	10 jours	15 jours	25 jours
"Royal Smoke AA" telle quelle	38°C	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032
"Royal Smoke AA" neutralisée à 5-30°C*	38°C	0,026	0,022	0,019	0,015	0,012
"Charsoil C-10" telle quelle	38°C	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
"Charsoil C-10" neutralisée à 5-30°C*	38°C	0,020	0,018	0,016	0,013	0,011
"Royal Smoke AA" telle quelle	21°C	0,034	0,033	0,034	0,034	0,030
"Royal Smoke AA" neutralisée à 5-30°C*	21°C	0,027	0,024	--	0,026	0,022
"Charsoil C-10" telle quelle	21°C	0,024	0,024	0,024	0,024	0,024
"Charsoil C-10" neutralisée à 5-30°C*	21°C	0,022	0,021	0,020	0,018	0,017

* Les valeurs moyennes des températures de neutralisation sont de 5, 10, 15, 20 et 30°C.

EXEMPLE IX

On effectue une série d'essais sur des produits alimentaires ayant reçu une couleur et une saveur fumées et entourés d'enveloppes celluloses. Dans ces
5 essais, les surfaces extérieures d'enveloppes cellulosesiques de 21 mm de diamètre sont traitées à la fumée liquide "Royal Smoke AA" telle quelle et à la fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention, préparée par neutralisation à 10-15°C, jusqu'à un pH de 6,0.
10 La fumée liquide appauvrie en goudrons est préparée par le même procédé que celui décrit dans l'exemple I, et les enveloppes sont traitées avec les fumées liquides par le procédé décrit dans l'exemple II. Les enveloppes sont bourrées avec une émulsion de viande pour saucisses de Francfort, riche en collagène, et traitées
15 au cours des étapes classiques de cuisson, de refroidissement à l'eau par aspersion et de réfrigération. Les valeurs colorimétriques sont obtenues à l'aide du même équipement que celui utilisé dans l'exemple VII et par
20 la même méthode que celle décrite dans ce même exemple VII. Les résultats de ces essais sont regroupés dans le tableau K.

Ces essais montrent que, quand bien même l'indice de coloration des enveloppes traitées à la
25 fumée appauvrie en goudrons diminue sensiblement durant le vieillissement par rapport à celui des enveloppes traitées à la fumée liquide telle quelle, la couleur fumée du produit alimentaire bourré dans l'enveloppe à faible indice de coloration donne, de façon inattendue,
30 tout à fait satisfaction.

TABLEAU K

Effet du vieillissement à température élevée
sur la capacité de développement de couleur

Type de fumée	Charge (mg/cm ²)	Indice de coloration de l'enveloppe rafraîche	L** de saucisses de Francfort produites à partir de l'enveloppe fraîche	Type de vieillessement	Indice de coloration de l'enveloppe vieillie	L** de saucisses de Francfort produites à partir de l'enveloppe vieillie
"Royal Smoke AA" telle quelle	1,58	0,42	5,21	3 mois à 40°C	0,36	3,89
"Royal Smoke AA" neutralisée à 10-15°C	1,30	0,34	environ 2***	3 mois à 40°C	0,15	2,81
"Royal Smoke AA" neutralisée à 10-15°C	1,32	0,35	3,88	accel.*	0,18	2,38

51

* Vieillessement accéléré à 50°C pendant 72 heures.

** Les valeurs L sont des mesures colorimétriques sur des saucisses de Francfort et L est la différence (couleur plus sombre avec un échantillon de saucisse de Francfort non traité à la fumée liquide).

*** Estimé.

EXEMPLE X

Tous les essais de traitement d'enveloppes alimentaires tubulaires décrits ci-dessus portaient sur des enveloppes non fibreuses en cellulose, mais l'invention convient également au traitement d'enveloppes fibreuses cellulosiques. Dans cet essai, une enveloppe fibreuse de départ, d'environ 16 cm de largeur à plat, est traitée avec une fumée liquide appauvrie en goudrons, préparée à partir d'une solution de fumée liquide telle que celle "Royal Smoke AA" par le procédé décrit dans l'exemple I.

Après bobinage sur un mécanisme enrouleur, l'enveloppe fibreuse cellulosique non traitée est déroulée et passée dans un bain de solution de fumée liquide appauvrie en goudrons dans lequel elle ne plonge qu'une fois, et réenroulée immédiatement sur une autre bobine. Ce procédé permet à la solution en excès d'être absorbée à partir de la surface extérieure de l'enveloppe et de pénétrer dans la paroi de cette enveloppe alors que celle-ci se trouve sur la bobine pour donner l'enveloppe finale traitée. L'opération d'immersion est effectuée de manière que la surface intérieure de l'enveloppe ne soit pas en contact avec la solution de fumée liquide appauvrie en goudrons. Le temps de séjour dans la solution n'est que d'une fraction de seconde et l'enveloppe se déplace, d'une bobine à l'autre, à une vitesse d'environ 107 m par minute. La tension appliquée à l'enveloppe par les bobines est d'environ 44,5 newtons. La charge de solution de fumée liquide appauvrie en goudrons, estimée comme étant appliquée sur l'enveloppe, est d'environ 3,7 mg/cm² de surface d'enveloppe. Ce procédé particulier de fabrication d'une enveloppe fibreuse traitée à la fumée liquide n'entre pas dans le cadre de l'invention, mais il est revendiqué dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 301 276,

déposée le 11 septembre 1981 au nom de H.S. Chiu. sous le titre "Liquid Smoke Impregnation of Fibrous Food Casings".

5 L'enveloppe fibreuse de base ainsi traitée est ensuite plissée d'une manière bien connue de l'homme de l'art, et des échantillons d'enveloppe séparés sont ensuite bourrés de jambon et de salami, et traités par des procédés classiques de bourrage et de traitement, 10 sauf qu'aucune fumée n'est appliquée dans le fumoir. Les produits à base de jambon et de salami présentent une couleur, une odeur et une saveur acceptables en raison du transfert des constituants de couleur, d'odeur et de saveur fumées de l'enveloppe fibreuse traitée à la fumée vers la viande.

15 Dans une forme préférée de réalisation de l'invention, la composition de fumée liquide appauvrie en goudrons est préparée à partir de la solution liquide aqueuse de fumée de bois contenant des goudrons, ayant une teneur en acide total (acidité totale) d'au moins environ 20 7% en poids, et de préférence une teneur en acide total d'au moins environ 9% en poids. La teneur en acide total est une mesure qualitative de la teneur en goudrons et du pouvoir colorant (défini précédemment) de fumées de bois liquides telles qu'elles utilisées par les fabri- 25 cants. En général, une teneur en acide total plus élevée signifie une teneur en goudrons plus élevée. Il en est de même de la teneur totale en solides de la fumée liquide telle quelle. Les méthodes utilisées par les fabricants de fumée de bois liquide pour doser l'acide total et les 30 solides totaux sont les suivantes:

Dosage quantitatif de l'acide total de la fumée liquide contenant des goudrons.

1. Doser avec précision environ 1 ml de fumée liquide (filtrée si nécessaire) dans un bécher de 250 ml.
- 35 2. Diluer avec environ 100 ml d'eau distillée

et titrer avec une solution étalon de NaOH 0,1N à pH de 8,15 (au pH-mètre).

3. Calculer la quantité d'acide total en pourcent en poids de l'acide acétique, à l'aide de la conversion suivante:

1 ml de NaOH 0,1000 N = 6,0 mg de HAc.

Dosage du total de solides.

La méthode de dosage du total de solides dans la fumée liquide est la suivante:

1. Pipeter environ 0,5 ml de fumée liquide sur une capsule en aluminium de 6 cm pour la détermination de l'humidité, tarée et équipée d'un disque de papier-filtre séché "Whatman n° 40", et pesée avec précision. La fumée liquide doit être claire et la filtration est utilisée pour assurer cette condition.

2. Sécher pendant 2 heures à 105°C dans un four à tirage forcé, ou pendant 16 heures à 105°C dans un four classique.

3. Refroidir la température ambiante dans un dessiccateur et peser.

4. Calculer le total de solides sous la forme d'un pourcentage en poids de la fumée liquide.

Le tableau L donne la liste des fumées liquides aqueuses de bois, contenant des goudrons, les plus communément utilisées et disponibles dans le commerce, ainsi que leur teneur en acide total (acidité totale) indiquée par leurs fabricants. La teneur en solides totaux, le pouvoir colorant et le pourcentage de transmission de lumière à 590 nm sont également indiqués à titre de comparaison.

- Il convient de noter, à la lecture du tableau L, que les solutions de fumées de bois telles qu'acquises (telles quelles) ayant une teneur en acide total inférieure à environ 7% en poids présentent des valeurs de transmission de lumière élevées et supérieures à 50%, et un faible pouvoir colorant. Leur teneur en goudrons est si

faible que leur compatibilité avec l'eau est élevée.
Par conséquent, il n'est pas nécessaire de retirer les
goudrons de ces solutions de fumées de bois conformes à
l'invention. De plus, leurs pouvoirs colorants sont si
5 bas qu'elles ne sont pas capables d'effectuer la même
fonction de coloration fumée et la même communication
d'une saveur fumée que les compositions aqueuses de
fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention.
Il convient cependant de rappeler que de telles solutions
10 de fumées liquides telles quelles, à faible teneur en gou-
drons, peuvent être concentrées par exemple par évapora-
tion, et que la solution de fumée liquide ainsi concen-
trée peut alors acquérir les caractéristiques d'une
fumée liquide contenant des goudrons, qui peut être traitée
15 avantageusement conformément à l'invention. Autrement dit,
une telle fumée liquide contenant des goudrons et concen-
trée acquiert une acidité totale, un total de solides et
un pouvoir colorant plus élevés.

TABLEAU L

Fumées liquides de bois disponibles dans le commerce

Désignation des fabricants	Teneur en acide total ^e (%)	Total des solides (%)	Transmission de la lumière (%)	Pouvoir colorant	Pouvoir d'absorption (d)
"Royal Smoke AA" ^a	11,5-12,0	10,2	0	0,034	0,68
"Royal Smoke A" ^a	10,5-11,0	9,0	0	0,029	0,42
"Royal Smoke B" ^a	8,5-9,0	8,8	0	0,025	0,36
"Royal Smoke 16" ^a	10,0-10,5	17,6	0	0,026	0,62
"Charsol C-12" ^b	12,0-12,5	8,3	0	0,031	0,54
"Charsol C-10" ^b	11,5	non indiqué	0	0,028	0,40
"Charsol X-11" ^b	10,0	5,8	0	0,022	0,36
"Charsol C-6" ^b	6,7	4,8	73	0,016	0,22
"Charsol C-3" ^b	3,6	1,0	98	0,007	0,12
"Smokaroma Code - 12" ^c	12,0	10,5	0	0,034	-
"Smokaroma Code - 10" ^c	10,2	5,1	0	0,027	-
"Smokaroma Code - 8" ^c	8,0	2,4	26	0,017	-
"Smokaroma Code - 6" ^c	6,2	1,9	75	0,014	-

^a Griffith Laboratories, Inc., 12200 South Central Avenue, Alsip, Il.

^b Red Arrow Products Co., P.O. Box 507, Manitowoc, WI.

^c Meat Industry Suppliers, Inc. 770 Frontage Road, Northfield, Il.

^d Mesuré à 340 nm.

^e Aussi appelée acidité totale.

Dans une autre forme préférée de réalisation de l'invention, la composition aqueuse de fumée liquide appauvrie en goudrons présente une teneur en acide total d'au moins environ 7% en poids, de préférence une teneur en acide total d'au moins environ 9% en poids. La teneur en acide total de la fumée liquide aqueuse appauvrie en goudrons est une valeur de l'équivalent d'acide, car la méthode d'analyse pour doser quantitativement l'acide total de la fumée liquide aqueuse appauvrie en goudrons donne une mesure de l'acide libre plus des sels d'acide résultant de la neutralisation partielle. La teneur en acide total est une mesure qualitative du pouvoir colorant (défini précédemment) de non seulement les fumées liquides contenant des goudrons, mais également des fumées liquides appauvries en goudrons préparées à partir des précédentes par le procédé de l'invention. La teneur en acide total des compositions de fumée liquide appauvrie en goudrons, telles qu'utilisées dans le présent mémoire, est une mesure obtenue par une méthode de séparation par distillation à la vapeur d'eau-titrage. Cette méthode permet théoriquement de quantifier les acides tels que les acétates et formiates, qui sont formés dans la composition de fumée liquide appauvrie en goudrons et neutralisée au moins partiellement. Du point de vue réactionnel, l'acide présent dans la fumée liquide aqueuse (sous forme libre ou sous forme de sel) reste constant pendant la neutralisation à température régulée. Cependant, on n'en retrouve qu'environ 60% en raison de l'impossibilité de parvenir à une séparation azéotrope complète dans des volumes de distillation raisonnables. Actuellement, on ne dispose pas d'un procédé permettant aisément une séparation quantitative de tous les composés acides à partir de la fumée liquide appauvrie en goudrons, quel que soit leur état. Dans ces conditions, les résultats obtenus par la méthode de séparation par

distillation à la vapeur d'eau-titrage sont multipliés par un facteur de 1,4 pour une conversion sur la même base de la teneur en acide total que celle utilisée avec la fumée liquide contenant des goudrons. Le dosage quantitatif de l'acide total, du phénol et des composés carbonyliques est mesuré dans l'enveloppe traitée à la fumée par les méthodes suivantes.

10 Dosage quantitatif de l'acide total pour une fumée liquide appauvrie en goudrons et des enveloppes traitées par cette fumée.

Ce dosage est réalisé à partir des milliéquivalents d'hydroxyde de sodium (NaOH) demandés pour neutraliser les milliéquivalents d'acide acétique (HAc) qui sont distillés lors de l'acidification de la composition de fumée liquide appauvrie en goudrons, neutralisée au moins partiellement, ou bien d'échantillons d'enveloppes traitées, préparés à partir de ces compositions. Le terme "milliéquivalent" indique la masse en grammes d'une substance contenue dans 1 ml d'une solution normale 1,0.

20 La méthode est la suivante:

1. Peser avec précision 5 grammes de fumée appauvrie en goudrons ou mesurer 645 cm² d'enveloppe traitée à la fumée liquide appauvrie en goudrons dans un ballon Kjeldahl taré de 800 ml.
- 25 2. Ajouter des paillettes en ébullition et 100 ml d'H₂SO₄ à 2% (volume sur volume) au ballon, la réaction étant

$$2\text{NaAc} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{HAc} + \text{Na}_2\text{SO}_4$$
3. Placer une fiole d'Erlenmeyer de 500 ml, contenant 100 ml d'eau désionisée, dans un bain de glace, et utiliser cette eau pour recueillir le distillat.
4. Relier le ballon Kjeldahl contenant

l'échantillon à l'appareil de distillation à la vapeur d'eau.

5. Distiller l'échantillon jusqu'à ce que le volume du distillat dans la fiole d'Erlenmeyer le recueillant atteigne 500 ml.
6. Titrer 100 ml de distillat avec du NaOH 0,1N jusqu'à un point de virage à pH 7,0, la réaction étant $\text{HAc} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaAc} + \text{H}_2\text{O}$.
7. Exprimer la teneur en acide mesurée par le poids de l'acide acétique en se basant sur le fait que 1 ml de NaOH 0,1N est égal à 6,0 mg de HAc, de sorte que la teneur en acide mesurée en mg est égale à des millilitres de la solution de titrage x 6,0.
8. La teneur en acide total en mg = 1,4 x par la teneur en acide mesurée en mg.
9. Pour une fumée liquide, exprimer la valeur de la teneur en acide total en mg sous la forme du pourcentage de masse de l'échantillon de fumée liquide d'origine. Pour une enveloppe, exprimer la valeur de la teneur en acide total en mg d'acide par 645 cm² de surface d'enveloppe.
- Les teneurs en acide total de plusieurs compositions de fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention ont été mesurées par cette méthode de séparation par distillation à la vapeur d'eau-titrage, et elles sont données dans le tableau M. A titre de comparaison, la même méthode a été utilisée pour mesurer la teneur en acide total de fumées liquides contenant des goudrons, telles quelles, à partir desquelles ces compositions ont été dérivées, et les résultats sont également donnés dans le tableau M. On notera que les valeurs sont tout à fait similaires pour le même type de fumée liquide, qu'elle contienne des goudrons ou soit appauvrie en goudrons.

Par exemple, une fumée liquide "Royal Smoke AA" telle
 quelle présente une teneur en acide total de 11,1% et
 une fumée liquide "Royal Smoke AA" appauvrie en goudrons
 présente une teneur en acide total de 12,2%. A titre de
 5 comparaison supplémentaire, la fumée liquide "Royal Smoke
 AA" telle quelle, mesurée par la méthode de dilution-
 titrage utilisée par le fabricant et décrite dans le
 présent mémoire pour la fumée liquide contenant des gou-
 drons, a également été incorporée dans le tableau M.
 10 Cette valeur de 11,4% est également très similaire aux
 valeurs obtenues avec la fumée liquide "Royal Smoke AA"
 en se basant sur la méthode de séparation par distilla-
 tion à la vapeur d'eau-titrage.

15

TABLEAU M

Teneur en acide total de la fumée liquide telle quelle
et de la fumée liquide appauvrie en goudrons

	<u>Type de fumée</u>	<u>Teneur en goudrons</u>	<u>Méthode analytique</u>	<u>Teneur en acide total (%)</u>
20	"Royal Smoke AA"	telle quelle	Dilution/ titrage	11,4
	" " "	" "	Distillation à la vapeur d'eau/titrage	11,1
	"Royal Smoke A"		"	10,2
25	"Royal Smoke B"		"	9,1
	"Royal Smoke 16"	" "	"	9,8
	"Charsol C-12"	" "	"	11,8
	"Charsol X-11	" "	"	10,5
	"Charsol C-6"	" "	"	7,3
30	"Royal Smoke AA"	appauvrie en goudrons	"	12,2
	"Royal Smoke A"	"	"	11,2
	"Royal Smoke B"	"	"	8,7
	"Royal Smoke 16	"	"	11,2
	"Charsol C-12"	"	"	11,8
35	"Charsol X-11"	"	"	11,2
	"Charsol C-6"	"	"	7,6

Dosage quantitatif du phénol et des composés
carbonyliques dans les enveloppes traitées à
la fumée liquide

5 On prépare les échantillons par mesure et distillation à la vapeur d'eau de 0,129 à 0,194 m² de surface extérieure d'enveloppe, comme décrit dans la méthode du dosage quantitatif de l'acide total.

Les réactifs pour le dosage du phénol sont préparés avec de l'eau distillée, comme suit:

- 10 1. Solution colorée: dissoudre 100 mg de N-2,6-trichloro-p-benzoquinone-imine dans 25 ml d'éthanol, et mettre au réfrigérateur. Pour l'essai, diluer 2 ml à 30 ml avec de l'eau.
- 15 2. Solution tampon, pH 8,3: dissoudre 6,1845 g d'acide borique dans 250 ml d'eau. Dissoudre 7,45 g de chlorure de potassium dans 250 ml d'eau. Dissoudre 0,64 g de NaOH dans 80 ml d'eau.
- 20 Mélanger ensemble les trois solutions.
3. NaOH 1,0%: dissoudre 1,0 g de NaOH dans de l'eau. Diluer à 100 ml.
4. Solution étalon: dissoudre 0,200 g de diméthoxyphénol (DMP) dans 2000 ml d'eau.
- 25 Diluer ensuite des parties de cette solution pour produire des solutions étalons contenant 1 ppm, 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, et 8 ppm de DMP.

30 La méthode de dosage du phénol est une méthode Gibbs modifiée, telle que décrite dans Wild F, Estimation of Organic Compounds, 143, 90-94, University Press, Cambridge, 1953. Dans cette méthode, le mode opératoire est le suivant:

Premièrement: Dans un flacon de 25 ml, mélanger les
35 quatre constituants dans l'ordre indiqué:

- 5 ml de tampon à pH 8,3
 5 ml de distillat d'enveloppe, de solution étalon ou d'eau (blanc)
 1 ml de NaOH à 1%
- 5 1 ml de réactif coloré dilué
- Deuxièmement: Agiter, boucher et placer à l'obscurité pendant 25 minutes.
- Troisièmement: Lire l'absorption à 580 nm.
- Quatrièmement: Préparer une courbe d'étalonnage avec l'absorption en abscisses et les concentrations de référence en ordonnées. Extrapoler la concentration du DMP dans des distillats d'enveloppe à partir de cette courbe.
- 10
- Cinquièmement: Calculer le poids en milligrammes de DMP par 100 cm² d'enveloppe à l'aide de l'équation suivante:
- 15
- $$\frac{\text{ppm DMP (à partir de courbe étalon)} \times 500 (\text{dilution}) \times 0,001 \text{mg}/\mu\text{g} \times 100}{\text{surface de l'échantillon d'origine}} = \text{mg DMP}/100 \text{ cm}^2$$
- 20 Les réactifs pour le dosage des composés carbonyliques sont les suivants:
1. Solution saturée de 2,4-dinitrophénylhydrazine recristallisée (DNP) dans du méthanol sans carbonyles.
 - 25 2. HCl concentré.
 3. KOH alcoolique à 10%: dissoudre 10 g de KOH dans 20 ml d'eau distillée et diluer à 100 ml avec du méthanol sans carbonyles.
 - 30 4. Solutions d'étalonnage: diluer 1 ml de 2-butanone (méthyl-éthyl-cétone) (MEK) à 2000 ml avec de l'eau distillée. Diluer ensuite des parties de cette solution pour donner des solutions étalons contenant 0,8 ppm, 1,6 ppm, 2,4 ppm, 4,0 ppm et 8,0 ppm de MEK.
 - 35 La méthode pour le dosage des composés

carbonyliques est une méthode Lappan-Clark modifiée, telle que décrite dans l'article "Colorimetric Method for Determination of Traces of Carbonyl Compounds", Anal. Chem., 23, 541,542 (1951). Dans cette méthode, le

5 mode opératoire est le suivant:

Premièrement: dans un flacon de 25 ml, mélanger les trois constituants dans l'ordre indiqué:
 5 ml d'une solution de 2,4 DNP
 5 ml de distillat d'enveloppe, de solution étalon ou d'eau (blanc)
 10 Note: le distillat d'enveloppe peut nécessiter une autre dilution.
 Une goutte d'HCl concentré.

Deuxièmement: Réaliser une digestion du mélange pendant
 15 30 minutes au bain marie à 55°C.

Troisièmement: Après refroidissement rapide du mélange digéré à la température ambiante, ajouter
 5 ml de KOH alcoolique à 10%, agiter et laisser reposer pendant 30 minutes.

20 Quatrièmement: Lire l'absorption à 480 nm.

Cinquièmement: Préparer une courbe d'étalonnage avec l'absorption en abscisses et les concentrations de référence en ordonnées.
 Extrapoler la concentration de MEK dans
 25 les distillats d'enveloppe à partir de cette courbe.

Sixièmement: Calculer mg MEK/100 cm² d'enveloppe à l'aide de l'équation suivante:

$$30 \text{ ppm MEK (à partir de courbe d'étalonnage)} \times (\text{facteur de dilution}) \times \frac{0,001 \text{ mg}/\mu\text{g} \times 100}{\text{surface de l'échantillon d'origine}} = \text{mg MEK}/100 \text{ cm}^2$$

Pouvoir d'absorption

Il est rappelé que les méthodes de mesure du pouvoir colorant et de l'indice de coloration impliquent une réaction chimique et c'est la raison pour laquelle, apparemment, les valeurs mesurées à la température ambiante diminuent dans des conditions de vieillissement à température élevée. Comme démontré dans l'exemple IX, cette diminution n'est pas une indication précise de la couleur fumée obtenue dans des produits alimentaires bourrés à l'aide d'enveloppes vieilles après traitement à la fumée liquide appauvrie en goudrons.

Dans ces conditions, des méthodes de mesure supplémentaires n'impliquant pas de réaction chimique ont été utilisées dans la présente invention pour déterminer la capacité de coloration de la fumée liquide et de l'enveloppe traitée à la fumée liquide. Cette méthode de mesure est appelée, pour la fumée liquide, "pouvoir d'absorption" et la méthode de mesure pour l'enveloppe traitée à la fumée liquide est appelée "indice d'absorption".

Dans la méthode pour mesurer le pouvoir d'absorption, on place 10 mg de fumée liquide (de la fumée liquide contenant des goudrons ou de la fumée liquide appauvrie en goudrons) dans un flacon ordinaire et on ajoute 5 ml de méthanol. Les deux composants sont mélangés par retournement du flacon, et la valeur d'absorption des ultraviolets par le mélange est ensuite mesurée à 340 nm. Cette longueur d'onde particulière est choisie car les mesures de spectroscopie effectuées sur de nombreuses fumées liquides montrent une plus grande linéarité dans cette plage de longueurs d'ondes. Des mesures du pouvoir d'absorption pour diverses fumées liquides telles quelles sont données dans le tableau L. Un graphique de ces mesures de pouvoirs d'absorption en fonction de la teneur en acide total ou de la teneur en solides totaux

montre une relation sensiblement linéaire.

Il convient de noter que, alors que la teneur en goudrons aide notablement à la mesure du pouvoir d'absorption, on a découvert que les goudrons ne contribuent
5 que de façon minime, voire en aucune façon, à la coloration du produit alimentaire. Ainsi, dans des fumées telles quelles disponibles dans le commerce, le pouvoir d'absorption englobe une mesure de la teneur en goudrons et des constituants de coloration tels que des composés
10 carbonyliques, des phénols et des acides. Ceci signifie que le pouvoir d'absorption de fumées telles quelles et de fumées appauvries en goudrons peut être utilisé pour les classer d'après leur possibilité de coloration fumée. Cependant, le pouvoir d'absorption d'une fumée liquide
15 telle quelle ne peut être comparé numériquement au pouvoir d'absorption de fumée appauvrie en goudrons selon l'invention, en raison de l'effet d'absorption des goudrons. A la différence du pouvoir colorant, le pouvoir d'absorption de la fumée liquide ne diminue pas avec le
20 vieillissement.

EXEMPLE XI

On procède à une série de mesures du pouvoir d'absorption sur diverses fumées liquides appauvries en goudrons selon l'invention. Dans chaque cas, la fumée
25 liquide telle quelle est neutralisée par l'addition de paillettes de NaOH et la température de neutralisation est maintenue de façon régulée à 10-15°C. Ces mesures sont regroupées dans le tableau N.

TABLEAU N

Pouvoir d'absorption

	Type de fumée liquide	Telle quelle	Appauvrie en goudrons
5	"Royal Smoke AA"	0,51	0,40
	"Royal Smoke A"	0,45	0,36
	"Royal Smoke B"	0,35	0,33
	"Charsol C-12"	0,40	0,38
10	"Charsol C-6"	0,22	0,22
	"Charsol C-3"	0,11	0,15

Le tableau N doit être interprété d'après ce qui est décrit précédemment concernant l'effet de la teneur en goudrons sur le pouvoir d'absorption de la fumée liquide. Un examen du tableau N montre que le pouvoir d'absorption d'une fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention est en général sensiblement inférieur au pouvoir d'absorption de la fumée liquide telle quelle, contenant des goudrons, de laquelle la fumée liquide selon l'invention est dérivée. Ce principe ne s'applique pas aux fumées liquides "Charsol C-6" et "Charsol C-3", car ces fumées liquides ont une très faible teneur en goudrons au départ.

Le tableau N montre également que les fumées liquides contenant des goudrons, utilisées dans la mise en oeuvre de l'invention, ont des valeurs de pouvoir d'absorption d'au moins 0,25 et qu'il existe des fumées liquides contenant des goudrons, telles que "Charsol C-3" ayant des pouvoirs d'absorption, sous la forme telle quelle, qui ne satisfont pas cette exigence. Le tableau N montre également que le pouvoir d'absorption des compositions de fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention possède des valeurs qui sont supérieures à 0,2, et que, de préférence, les valeurs du pouvoir d'absorption

sont d'environ 0,3 ou plus. Il est également rappelé, d'après le tableau L, que la fumée liquide "Charsol C-3" possède une transmission lumineuse très élevée, qui est d'environ 98%, en raison de sa faible teneur en acide total et de sa faible teneur en solides totaux, et que la neutralisation à température régulée n'affecte pas notablement sa transmission de la lumière.

Indice d'absorption

Dans la méthode de mesure de l'indice d'absorption, on découpe 12,9 cm² d'enveloppe traitée à la fumée liquide après séchage, et on place ce morceau d'enveloppe dans 10 ml de méthanol. Après 1 heure d'imbibition, le méthanol a extrait de l'enveloppe tous les composants de la fumée, et la valeur d'absorption des ultraviolets du méthanol résultant, contenant les composants de la fumée, est déterminée à 340 nm. De même que pour la mesure du pouvoir d'absorption, une longueur d'onde de 340 nm est choisie car des mesures de spectroscopie portant sur de nombreux extraits de fumée liquide provenant d'enveloppes traitées à la fumée liquide montrent une plus grande corrélation avec les charges de fumée dans cette région.

EXEMPLE XII

On procède à une série de mesures de l'indice d'absorption sur des enveloppes en utilisant trois types différents de fumée liquide appauvrie en goudrons, préparée conformément à l'invention, avec neutralisation à pH de 6,0, et appliquée sous des charges différentes sur la surface extérieure d'enveloppes non fibreuses en matière gélatinée, de dimension pour saucisses de Francfort, selon la manière décrite dans l'exemple II. Les résultats de ces essais sont regroupés sur la figure 7, le résultat obtenu avec la fumée liquide dérivée de "Royal Smoke AA" étant indiqué en trait plein, le résultat obtenu avec la

fumée liquide dérivée de "Charsol C-12" étant représenté en trait tireté, et le résultat obtenu avec la fumée liquide dérivée de "Royal Smoke B" étant représenté en trait mixte tiret-point-tiret. Cette figure permet à l'homme ..
5 de l'art de choisir d'abord l'amplitude souhaitée de la couleur fumée, exprimée par l'indice d'absorption, puis de déterminer la charge d'une fumée liquide appauvrie en goudrons, particulière, qu'il faut appliquer sur l'enveloppe pour obtenir cette couleur fumée. La corrélation
10 entre la couleur fumée et l'indice d'absorption est illustrée dans l'exemple XIII ci-dessous.

EXEMPLE XIII

On procède à une série d'essais colorimétriques portant sur des saucisses de Francfort préparées comme
15 décrit dans l'exemple III, dans des enveloppes non fibreuses traitées avec diverses fumées liquides y compris celle sur laquelle l'exemple XII est basé. Les résultats de ces essais sont groupés dans le tableau O.

TABLEAU O

Type de fumée liquide	N° d'échantillon	Charge (mg/cm ²)	Indice d'absorption de l'enveloppe	Luminosité des saucisses de Francfort (ΔL)
"Royal Smoke AA" appauvrie en goudrons, température régulée	1	1,3	0,4	2,4
	2	0,93	0,2	2,1
	3	1,55	0,6	3,2
	4	0,62	0,19	1,4
"Royal Smoke AA" telle quelle, contenant des goudrons	5	1,75	0,5	3,4
	6	1,5	0,4	2,4

Pour tenter de quantifier les variations souhaitées de l'intensité lumineuse, nécessaires pour assurer un développement convenable de la couleur, on a déterminé des valeurs ΔL indiquées dans le tableau O.

5 Dans ce cas, l'émulsion de viande comprenait 50 % de paleron de boeuf et 50 % de déchets de porc ordinaire et les valeurs ΔL étaient considérées trop faibles si une variation de 1,4 unité de la luminosité, ou

10 moins, apparaissait entre des valeurs L mesurées sur des saucisses de Francfort produites dans une enveloppe témoin non fumée, par rapport à une enveloppe traitée à la fumée liquide.

Le tableau O montre que, si l'indice d'absorption est inférieur à environ 0,2, la charge de fumée est

15 de 0,62 mg/cm² ou moins. Ce niveau de charge de fumée ne donne généralement pas au produit à base de viande une réduction souhaitée de la luminosité, c'est-à-dire que le développement de la couleur est généralement considéré comme insuffisant. La réduction moyenne de la luminosité

20 pour les saucisses de Francfort traitées dans une enveloppe ayant une charge de fumée liquide de 1,3 mg/cm² est tout à fait satisfaisante pour la plupart des utilisations finales, de sorte que l'indice d'absorption correspondant d'au moins 0,4 pour l'enveloppe représente

25 une forme de réalisation préférée de l'invention.

Le tableau O montre également que les formes de réalisation de l'invention présentent sensiblement la même aptitude à la coloration que la fumée liquide d'origine, contenant des goudrons. Une comparaison des

30 échantillons n° 3 et 5 montre que la teneur en goudrons de la fumée liquide a très peu d'influence sur l'aptitude à la coloration de la fumée liquide. En pratique, la luminosité de 3,2 pour l'échantillon d'enveloppe n° 3 de saucisse de Francfort est sensiblement équivalente

35 à la luminosité de 3,4 pour l'échantillon d'enveloppe n° 5

de saucisse de Francfort.

Le tableau O montre également que la neutralisation à température régulée telle qu'effectuée conformément à l'invention s'avère étonnamment supérieure à une
5 neutralisation à température non régulée, car il est possible d'obtenir une luminosité comparable, sur des saucisses de Francfort, avec une plus faible charge de fumée liquide sur l'enveloppe. Ceci apparaît en comparant les échantillons n° 1 et 6.

10 Il convient de noter que de nombreux facteurs associés à l'émulsion alimentaire et aux conditions de traitement peuvent affecter la couleur de fond et donc les valeurs L et ΔL . Par exemple, la viande tire une grande partie de sa couleur de la myoglobine. Il est connu
15 que la couleur associée à la teneur en myoglobine de la viande dépend d'une réaction chimique de la myoglobine et de la saumure qui, à son tour, est affectée par des conditions de traitement telles que la température, l'humidité, le temps et la vitesse de l'air. Par consé-
20 quent, les valeurs ΔL du tableau O ne concernent que ces essais particuliers.

Tous les essais, décrits précédemment, portant sur l'indice d'absorption ont été réalisés sur des enveloppes cellulósiques non fibreuses de même diamètre,
25 soumises à ces essais immédiatement après le traitement à la fumée liquide et le séchage. D'autres essais ont montré que l'indice d'absorption n'est pas notablement affecté par une variation de l'épaisseur de l'enveloppe. D'autres essais ont également montré que les valeurs
30 d'indice d'absorption d'une enveloppe fibreuse traitée à la fumée liquide appauvrie en goudrons selon l'invention sont sensiblement égales aux valeurs d'indice d'absorption obtenues sur une enveloppe cellulósique non fibreuse avec la même charge de fumée. A titre illustratif, un indice d'absorption d'environ 0,5 a été obtenu
35

avec une enveloppe cellulosique à renfort fibreux de 115 ml de diamètre, traitée avec une fumée liquide appauvrie en goudrons dérivée d'une fumée "Royal Smoke AA", à une charge de 1,57 mg/cm² de surface extérieure d'enveloppe. L'indice d'absorption d'une enveloppe cellulosique non fibreuse, traitée avec la même quantité de fumée liquide et de la même manière, apparaît, dans d'autres essais, être égal à environ 0,5.

EXEMPLE XIV

On procède à une série d'essais sur des enveloppes cellulosiques non fibreuses appauvries en goudrons, de taille pour saucisses de Francfort, afin de démontrer l'effet minime du vieillissement à température élevée sur l'indice d'absorption.

Dans ces essais, une fumée liquide "Royal Smoke AA" telle quelle, contenant des goudrons, est neutralisée à un pH de 5,0 par l'addition de paillettes de NaOH, la température de neutralisation étant maintenue de façon régulée à 10-15°C. On mesure l'indice d'absorption sur l'enveloppe traitée à la fumée liquide appauvrie en goudrons, immédiatement après le traitement et le séchage et après des périodes de stockage de 5 et 12 semaines, à la température ambiante. D'autres échantillons de la même enveloppe sont maintenus à 38°C et on procède à des mesures de l'indice d'absorption aux mêmes intervalles de temps. Ces mesures sont regroupées dans le tableau P.

TABLEAU P

Indice d'absorption d'une enveloppe vieillie

<u>Temps et température</u>	<u>Indice d'absorption</u>
Initial à 21°C	-
5 semaines à 21°C	0,37
12 semaines à 21°C	0,37
5 semaines à 38°C	0,35
12 semaines à 38°C	0,36

Le tableau P montre que le vieillissement n'a aucun effet notable sur l'indice d'absorption. C'est la raison pour laquelle les conditions d'indice d'absorption de l'invention doivent être considérées comme étant
5 basées sur des mesures effectuées aux températures ambiantes.

Bien que des formes préférées de réalisation de l'invention aient été décrites en détail, il va de soi que de nombreuses modifications peuvent leur être
10 apportées et que certaines caractéristiques peuvent être utilisées en l'absence d'autres caractéristiques sans sortir du cadre de l'invention. Par exemple, il convient de noter que les fumées liquides telles quelles, contenant des goudrons, qui peuvent être traitées de façon
15 avantageuse par le procédé de l'invention, peuvent en outre être concentrées par des techniques bien connues, avant ou après le traitement, et avant l'utilisation conformément à l'invention. Ceci peut être souhaitable si l'on souhaite, en pratique, appliquer une forme haute-
20 ment concentrée de fumée liquide appauvrie en goudrons sur une paroi d'enveloppe.

D'autres variantes prévues des formes de réalisation de l'invention telles que décrites portent sur des procédés pour séparer la fumée liquide contenant des
25 goudrons en une fraction liquide enrichie en goudrons et en une fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons. Dans les exemples, ceci est réalisé par sédimentation et décantation, mais d'autres procédés peuvent être utilisés, ainsi qu'il est bien connu du spécialiste de la sépara-
30 tion de liquides. Ces procédés comprennent, par exemple, la séparation des liquides au cyclone et par centrifugation.

Le traitement à la fumée liquide appauvrie en goudrons d'une surface d'enveloppe alimentaire tubulaire, conformément à l'invention, est de préférence effectué
35 dans des conditions ambiantes contrôlées, dans lesquelles

la présence de petites particules de métal est minimisée. Ceci constitue une condition importante, car les particules métalliques d'usure (principalement du fer, du cuivre, du laiton) en contact avec l'enveloppe réagissent avec le revêtement de fumée liquide en produisant une auto-oxydation, une décoloration et même une dégradation de la cellulose de l'enveloppe traitée. La décoloration et la dégradation de la cellulose se produisent seulement à proximité immédiate de la contamination par le métal et dépassent rarement une dimension de 2 à 20 mm de diamètre. La dégradation de la cellulose peut parfois être assez importante pour provoquer une rupture de l'enveloppe durant le bourrage ou le traitement. Les matières constitutives de l'appareil de traitement constituent un facteur important pour minimiser les très petites particules de métal. Ces matières doivent (1) avoir une grande résistance à l'usure, et (2) ne pas réagir avec la fumée liquide. On a déterminé que certains métaux et alliages sont compatibles avec ces conditions sévères. Ce sont certains alliages d'aluminium les couches de chromage, des alliages d'étain et certains aciers inoxydables. Il faut prendre soin également, dans d'autres étapes de la fabrication et du traitement des enveloppes, de minimiser la présence de fines particules métalliques.

25 EXEMPLE XV

On prépare quatre échantillons de fumée liquide appauvrie en goudrons ayant diverses valeurs de transmission de la lumière en utilisant le procédé de neutralisation à température régulée. La solution de fumée liquide telle quelle utilisée est de la fumée liquide "Charsol C-12" et elle présente un pouvoir d'absorption d'environ 0,5 à une longueur d'onde de 340 nm et un pH d'environ 2. Les quatre échantillons sont préparés essentiellement comme décrit dans l'exemple I, sauf que chacun d'eux est

neutralisé à une valeur de pH différente pour donner une valeur de transmission de la lumière différente pour chacune des solutions de fumée liquide résultantes, appauvries en goudrons. Les échantillons sont neutralisés par addition de paillettes de NaOH et la température est maintenue, pendant la neutralisation, entre environ 10°C et environ 25°C, à l'aide de serpentins de refroidissement et de réfrigération. Du NaOH est utilisé en quantité telle qu'il neutralise les échantillons pour que l'on obtienne des valeurs de transmission de la lumière d'environ 20%, 50%, 60% et 80%. Ceci est obtenu par l'addition d'une quantité de NaOH donnant le pH final indiqué dans le tableau Q. Après que la quantité souhaitée de NaOH a été ajoutée, les précipités de goudrons sont séparés du liquide surnageant par filtration pour donner une fumée liquide appauvrie en goudrons. La transmission de la lumière est mesurée par dilution de 1 ml de fumée liquide appauvrie en goudrons avec 10 ml d'eau, et par mesure de la transmission par rapport à l'eau, sur un spectrophotomètre ayant une longueur d'onde d'environ 715 nm. Un échantillon témoin est également produit de la même manière, sauf que la fumée telle quelle est neutralisée à un pH d'environ 6,0. Dans le tableau Q, on indique le pH et la transmission de la lumière de la fumée liquide appauvrie en goudrons, produite.

TABLEAU Q

<u>N° d'échantillon</u>	<u>pH</u>	<u>Transmission de la lumière</u>
1	4,69	20,8%
2	4,60	50,2%
3	4,70	61,3%
4	4,95	84,3%
Témoin	5,92	92%

Les échantillons préparés comme ci-dessus sont appliqués sur une enveloppe non fibreuse pour saucisses de Francfort, en matière gélifiée (taille n° 25) à raison d'une charge de 15,5 g de fumée liquide appauvrie en goudrons par mètre carré d'enveloppe, à l'aide de l'appareil et du procédé décrits dans l'exemple V. Les enveloppes sont séchées comme dans l'exemple V, pendant environ 3 minutes, à une température de séchage comprise entre environ 80°C et environ 120°C.

Pendant l'application de la fumée liquide appauvrie en goudrons, on observe la formation éventuelle de taches de goudrons sur l'enveloppe et on observe l'accumulation éventuelle de goudrons sur les éléments de guidage et les rouleaux presseurs de l'appareil de séchage.

Les résultats de ces observations sont groupés dans le tableau R.

TABLEAU R

<u>Echantillon</u>	<u>Transmission de la lumière</u>	<u>Observation</u>	
20	1	20,8%	Dépôts de goudrons formés immédiatement sur l'enveloppe. Forte adhérence sur les rouleaux presseurs. Dépôts de goudrons formés sur les guides de séchage.
25	2	50,2%	Dépôts de goudrons formés immédiatement sur l'enveloppe. Légère adhérence sur les rouleaux presseurs. Dépôts de goudrons formés sur les guides de séchage.
30	3	61,3%	Dépôts de goudrons formés immédiatement sur l'enveloppe. Aucune adhérence sur les rouleaux presseurs. Dépôts de goudrons formés sur les guides de séchage.
35	4	84,3%	Dépôts de goudrons formés sur l'enveloppe après 5 minutes. Aucune adhérence sur les rouleaux presseurs. Dépôts de goudrons formés sur les guides de séchage.

Tableau R (suite)

<u>Echantillon</u>	<u>Transmission de la lumière</u>	<u>Observation</u>
5 Témoin	92%	Aucune tache de goudrons sur l'enveloppe. Aucun dépôt de goudrons sur les guides de séchage ni sur les rouleaux presseurs.

Ainsi qu'il ressort des résultats ci-dessus, les problèmes dus à la présence des goudrons dans la solution de fumée liquide appauvrie en goudrons, cette présence étant reflétée par les plus faibles valeurs de transmission de la lumière, s'atténuent lorsque la teneur en goudrons diminue ou lorsque la valeur de transmission de la lumière augmente. Avec une fumée liquide appauvrie en goudrons ayant une transmission de lumière d'environ 20%, les difficultés posées par les goudrons, en particulier l'adhérence sur les rouleaux presseurs, rendent l'opération de revêtement impossible et la composition est donc inacceptable. Lorsque la transmission de lumière s'élève à environ 50%, il subsiste des difficultés telles qu'une légère adhérence sur les rouleaux, et la formation, sur l'enveloppe, de taches de goudrons indésirables du point de vue commercial, mais l'application de la fumée liquide peut encore être effectuée et une enveloppe utilisable peut encore être produite. A une valeur de transmission de lumière d'environ 60%, on peut préparer une enveloppe présentant peu de taches de goudrons et encore plus préférable du point de vue commercial, bien que les taches apparaissent sur l'enveloppe au bout de périodes prolongées d'utilisation. Aux valeurs de transmission de lumière supérieures de l'échantillon 4 et de l'échantillon témoin, on obtient une enveloppe acceptable du point de vue commercial, ne présentant pas de taches de goudrons et sur laquelle l'opération de revêtement peut être effectuée en continu, sans accumulation de goudrons

ou difficultés dues à une adhérence, cette accumulation et ces difficultés pouvant conduire à un arrêt des opérations.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition de fumée liquide aqueuse, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser une solution aqueuse de fumée liquide contenant des goudrons à une température inférieure à environ 40°C et ayant un pouvoir d'absorption d'au moins environ 0,25 à une longueur d'onde de 340 nm, à neutraliser au moins partiellement ladite solution aqueuse de fumée liquide en la mettant en contact avec un constituant à pH élevé utilisé en quantité suffisante pour élever le pH de la solution à une valeur supérieure à environ 4 pour former ainsi une fraction enrichie en goudrons et une fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons, à réguler la température de la solution aqueuse de fumée liquide durant la neutralisation afin que la température de la solution ne s'élève pas au-dessus d'environ 40°C, et à séparer la fraction enrichie en goudrons et la fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons pour que cette dernière fraction soit recueillie pour former ladite composition aqueuse de fumée liquide.

2. Enveloppe alimentaire tubulaire traitée à la fumée liquide appauvrie en goudrons, caractérisée en ce qu'elle est préparée par un procédé qui consiste à utiliser une solution aqueuse de fumée liquide contenant des goudrons à une température inférieure à environ 40°C et ayant un pouvoir d'absorption d'au moins environ 0,25 à une longueur d'onde de 340 nm, à neutraliser au moins partiellement ladite solution aqueuse de fumée liquide en la mettant en contact avec un constituant à pH élevé utilisé en quantité suffisante pour élever le pH de la solution à une valeur supérieure à environ 4 afin de former ainsi une fraction enrichie en goudrons et une fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons, à réguler la température de ladite solution aqueuse de fumée liquide durant la neutralisation afin que la température

de la solution ne s'élève pas au-dessus d'environ 40°C, à séparer ladite fraction enrichie en goudrons et ladite fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons pour recueillir cette dernière fraction sous la forme d'une
5 fumée liquide appauvrie en goudrons, et à traiter une surface d'une enveloppe alimentaire tubulaire avec ladite fumée liquide appauvrie en goudrons, utilisée en quantité suffisante pour donner à la paroi de l'enveloppe un indice d'absorption d'au moins environ 0,2 à une longueur
10 d'onde de 340 nm.

3. Enveloppe selon la revendication 2, caractérisée en ce que seule la paroi extérieure de l'enveloppe est traitée à la fumée liquide appauvrie en goudrons de manière que la surface extérieure de l'enveloppe ainsi
15 traitée soit plus sombre que sa surface intérieure.

4. Enveloppe selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'indice de coloration initial de ladite enveloppe est d'au moins 0,2.

5. Enveloppe selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit constituant à pH élevé élève le pH de la solution aqueuse de fumée liquide à environ 6.

6. Enveloppe selon la revendication 2, caractérisée en ce que la température de la solution est régulée pendant la neutralisation au moins partielle afin de
25 ne pas s'élever au-dessus d'environ 30°C.

7. Enveloppe selon la revendication 2, caractérisée en ce que ledit constituant à pH élevé élève le pH de la solution aqueuse de fumée liquide à environ 6 et en ce que la température de la solution est régulée pendant la neutralisation partielle afin de ne pas
30 s'élever au-dessus d'environ 30°C.

8. Enveloppe selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend une enveloppe cellulosique non fibreuse.

35 9. Enveloppe selon la revendication 2,

caractérisée en ce qu'elle comprend une enveloppe cellulosique fibreuse.

5 10. Enveloppe selon la revendication 2, caractérisée en ce que la solution de fumée liquide présente une teneur en acide total d'au moins environ 7% en poids.

11. Enveloppe selon la revendication 2, caractérisée en ce que la solution de fumée liquide présente une teneur en acide total d'au moins environ 9% en poids.

10 12. Composition aqueuse de fumée liquide appauvrie en goudrons, présentant une aptitude à conférer une couleur et une saveur fumées, caractérisée en ce que sa
15 préparation consiste à utiliser une solution aqueuse de fumée liquide contenant des goudrons à une température inférieure à environ 40°C et ayant un pouvoir d'absorption d'au moins environ 0,25 à une longueur d'onde de
20 340 nm, à neutraliser au moins partiellement ladite solution aqueuse de fumée liquide en la mettant en contact avec un constituant à pH élevé utilisé en quantité
suffisante pour élever le pH de la solution à un niveau supérieur à environ 4 pour former ainsi une fraction
25 liquide enrichie en goudrons et une fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons, à réguler la température de ladite solution de fumée liquide pendant la neutralisation afin que la température de la solution ne s'élève pas au-dessus d'environ 40°C, et à séparer la fraction enrichie en goudrons et la fraction de fumée liquide appauvrie en goudrons pour que cette dernière soit recueillie pour constituer ladite composition aqueuse de fumée
30 liquide, lesdites étapes de neutralisation et de régulation simultanée de la température étant exécutées pour produire une composition aqueuse de fumée liquide ayant une transmission de la lumière d'au moins 50%.

35 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en acide total d'au moins environ 7% en poids.

14. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en acide total d'au moins 9% en poids.

5 15. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que ledit constituant à pH élevé élève le pH de la solution aqueuse de fumée liquide à environ 6.

10 16. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que la température de la solution est régulée pendant la neutralisation au moins partielle de manière à ne pas s'élever au-dessus d'environ 30°C.

15 17. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que ledit constituant à pH élevé élève le pH de la solution aqueuse de fumée liquide à environ 6 et en ce que la température de la solution est régulée pendant la neutralisation partielle de manière à ne pas s'élever au-dessus d'environ 30°C.

20 18. Procédé de production d'un produit alimentaire de couleur et de saveur fumées, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser une solution aqueuse de fumée liquide contenant des goudrons et comprenant un mélange de constituants capables de conférer une couleur et une saveur fumées, cette solution ayant un pouvoir d'absorption d'au moins environ 0,25 à une longueur d'onde de
25 340 nm, à neutraliser au moins partiellement ladite solution aqueuse de fumée liquide en la mettant en contact avec un constituant à pH élevé utilisé en quantité suffisante pour élever le pH de la solution à un niveau supérieur à environ 4 afin de former ainsi une fraction
30 enrichie en goudrons et une fraction de fumée de liquide appauvrie en goudrons, à réguler la température de la solution aqueuse de fumée liquide pendant la neutralisation afin que la température de la solution ne s'élève pas au-dessus d'environ 40°C, à séparer ladite fraction
35 enrichie en goudrons et ladite fraction de fumée liquide

appauvrie en goudrons, cette dernière formant une composition aqueuse de fumée liquide appauvrie en goudrons, à traiter une surface d'une enveloppe alimentaire tubulaire avec ladite composition de fumée liquide appauvrie
5 en goudrons, cette composition étant utilisée en quantité suffisante pour donner à la paroi de l'enveloppe un indice d'absorption d'au moins environ 0,2 à une longueur d'onde de 340 nm, à bourrer d'un produit alimentaire l'enveloppe ainsi traitée et à traiter le produit alimentaire enveloppé résultant afin de conférer une couleur et
10 une saveur fumées au produit alimentaire enveloppé par transfert des constituants de couleur et de saveur fumées de l'enveloppe vers le produit alimentaire enveloppé.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 et
15 18, caractérisé en ce que ledit constituant à pH élevé élève le pH de la solution aqueuse de fumée liquide à environ 6.

20. Procédé selon l'une des revendications 1 et 18, caractérisé en ce que la température de la solution est régulée pendant la neutralisation au moins partielle de manière à ne pas s'élever au-dessus d'environ 30°C.

21. Procédé selon l'une des revendications 1 et 18, caractérisé en ce que ledit constituant à pH élevé élève le pH de la solution aqueuse de fumée liquide à
25 environ 6 et en ce que la température de la solution est régulée pendant la neutralisation partielle de manière à ne pas s'élever au-dessus d'environ 30°C.

22. Procédé selon l'une des revendications 1 et 18, caractérisé en ce que la solution de fumée liquide
30 possède une teneur en acide total d'au moins environ 7% en poids.

23. Procédé selon l'une des revendications 1 et 18, caractérisé en ce que la solution de fumée liquide possède une teneur en acide total d'au moins environ 9%
35 en poids.

24. Enveloppe selon la revendication 2, caractérisée en ce que la composition de fumée liquide présente un pouvoir d'absorption supérieur à environ 0,2 à une longueur d'onde de 340 nm.

5 25. Procédé selon l'une des revendications 1 et 18, caractérisé en ce que ladite composition de fumée liquide présente un pouvoir d'absorption supérieur à environ 0,2 à une longueur d'onde de 340 nm.

10 26. Enveloppe selon la revendication 2, caractérisée en ce que le traitement à la fumée liquide appauvrie en goudrons confère à la paroi de l'enveloppe un indice d'absorption d'au moins environ 0,4 à une longueur d'onde de 340 nm.

15 27. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le traitement à la fumée liquide appauvrie en goudrons confère à la paroi de l'enveloppe un indice d'absorption d'au moins environ 0,4 à une longueur d'onde de 340 nm.

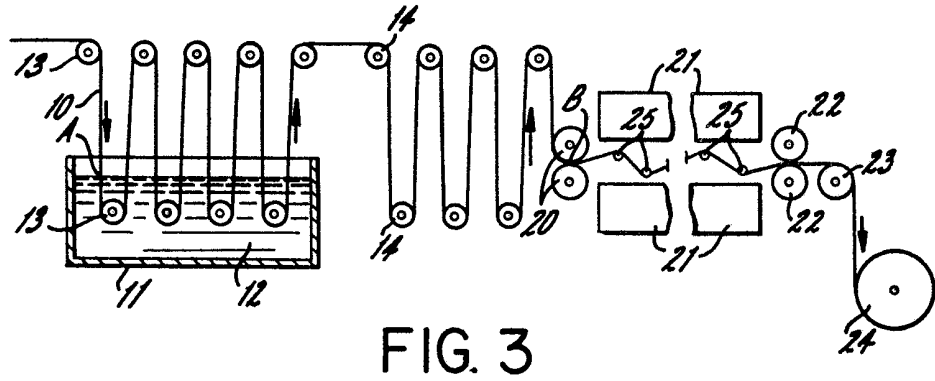
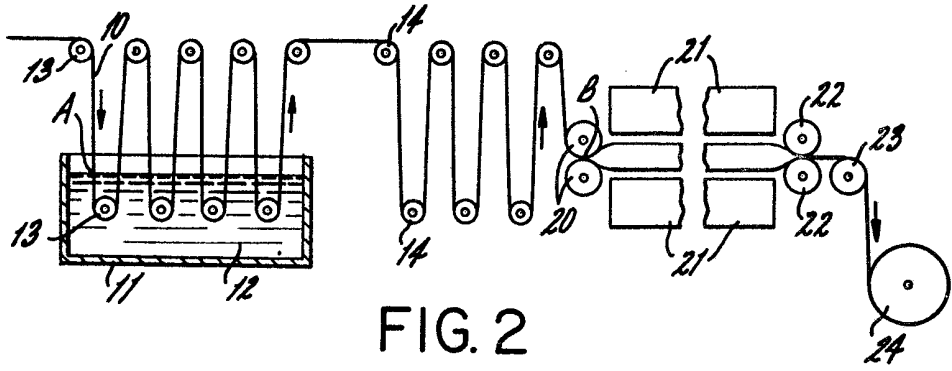
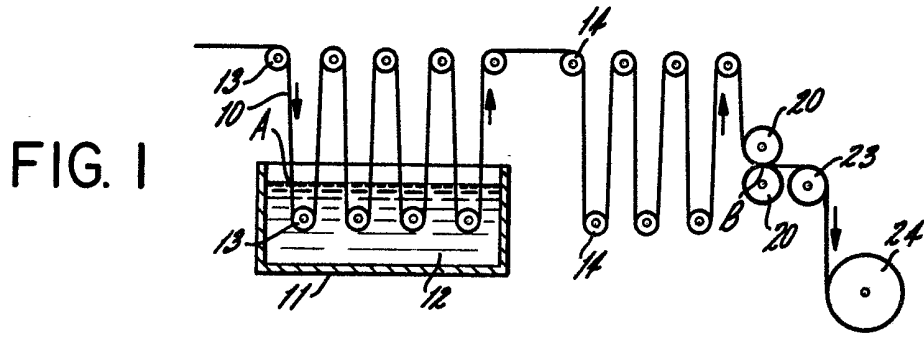
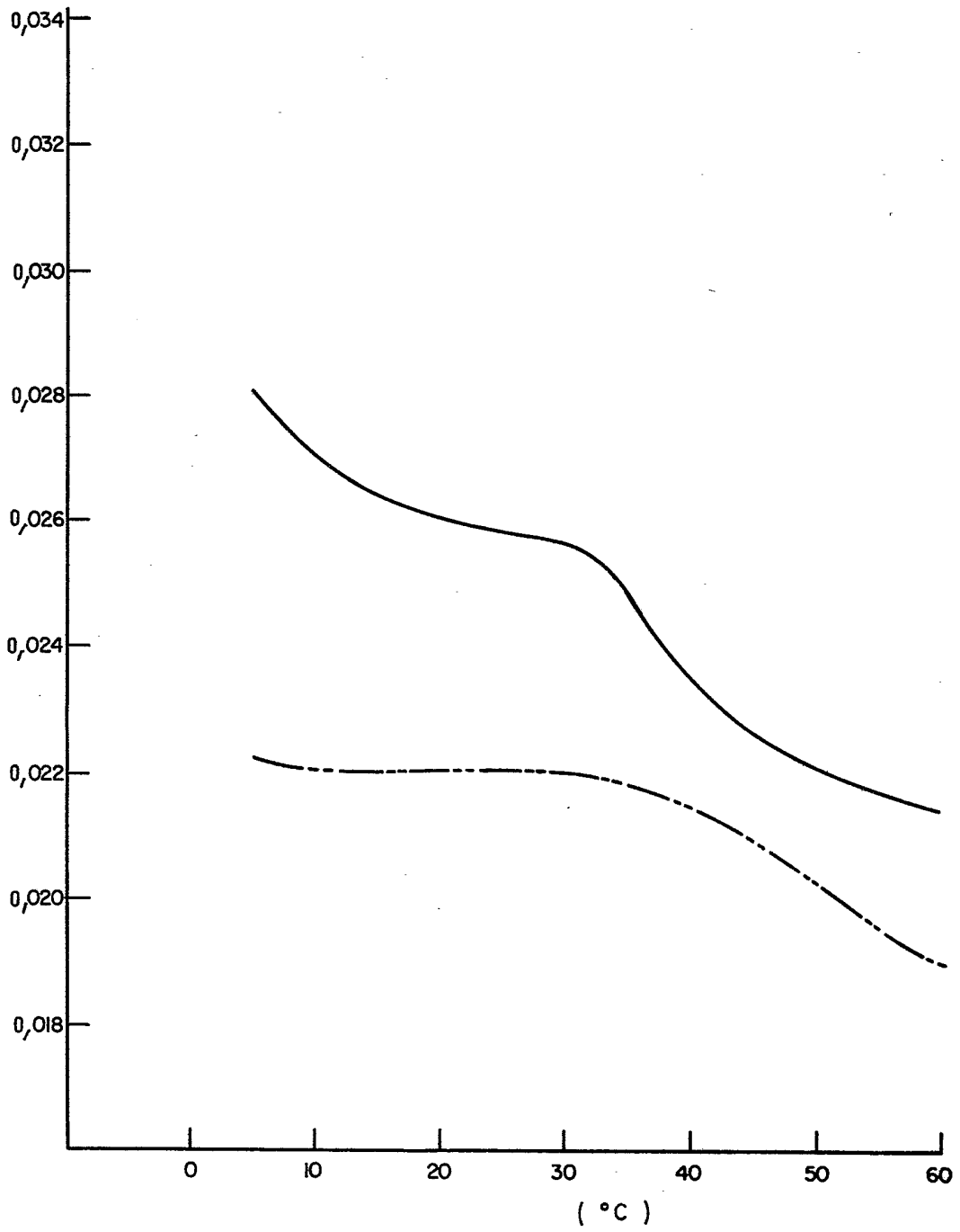


FIG. 4



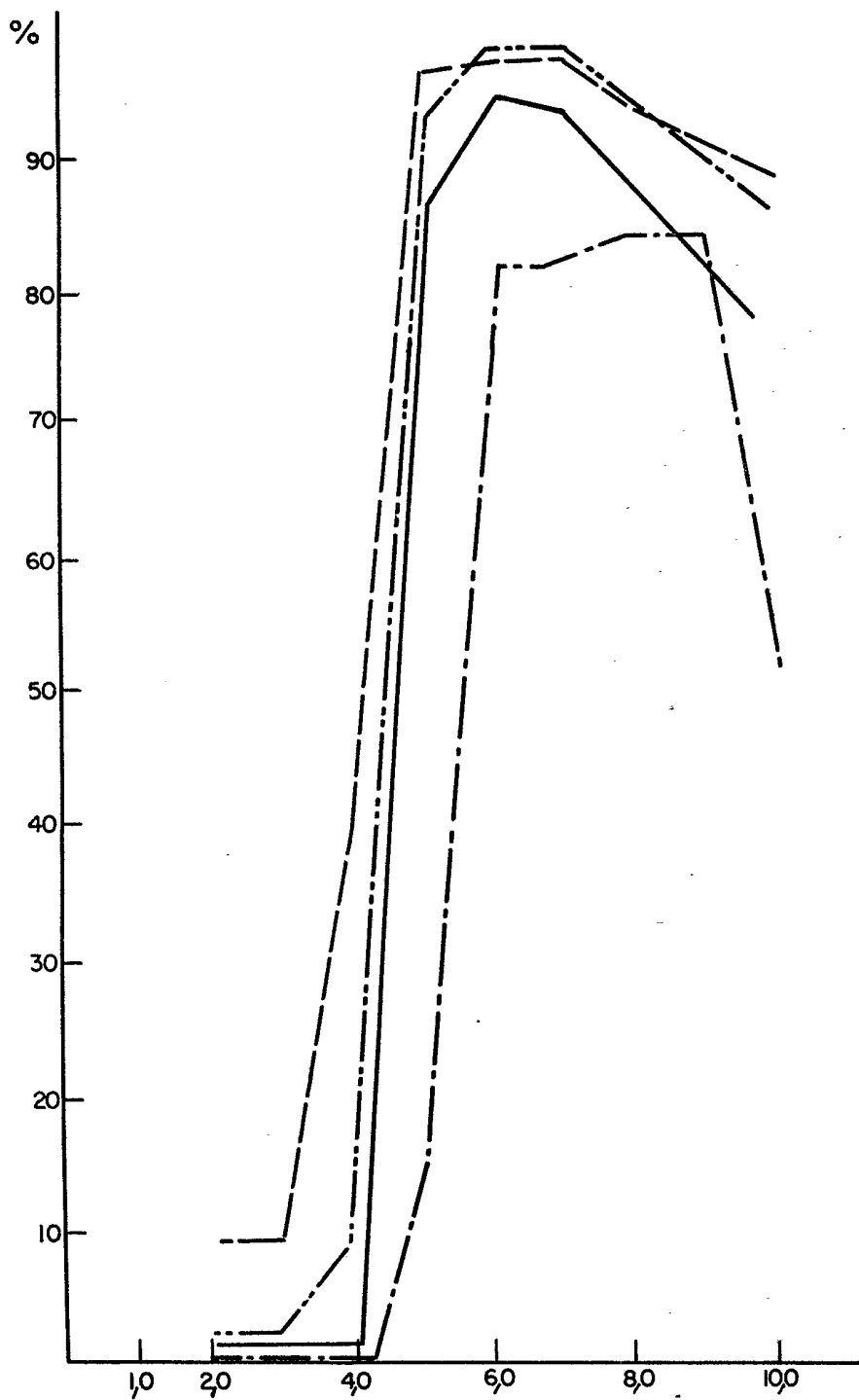
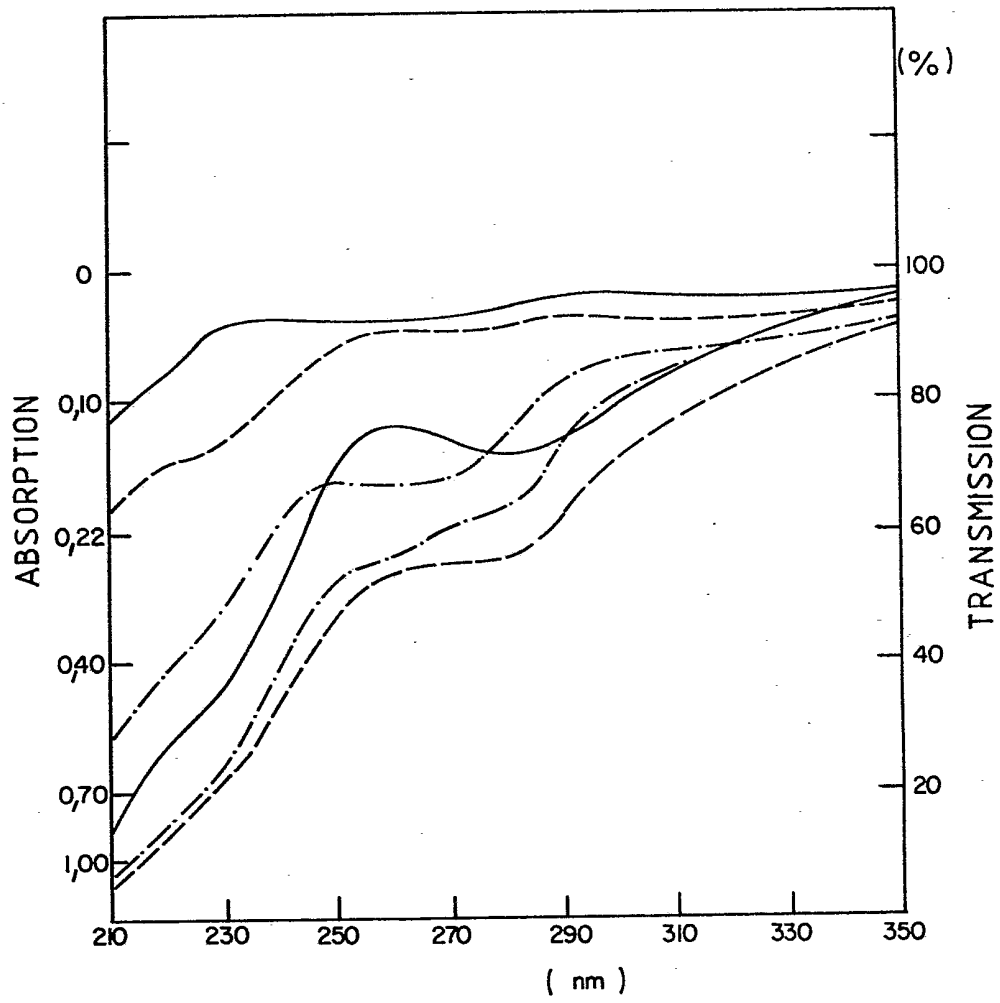


FIG. 5

FIG. 6



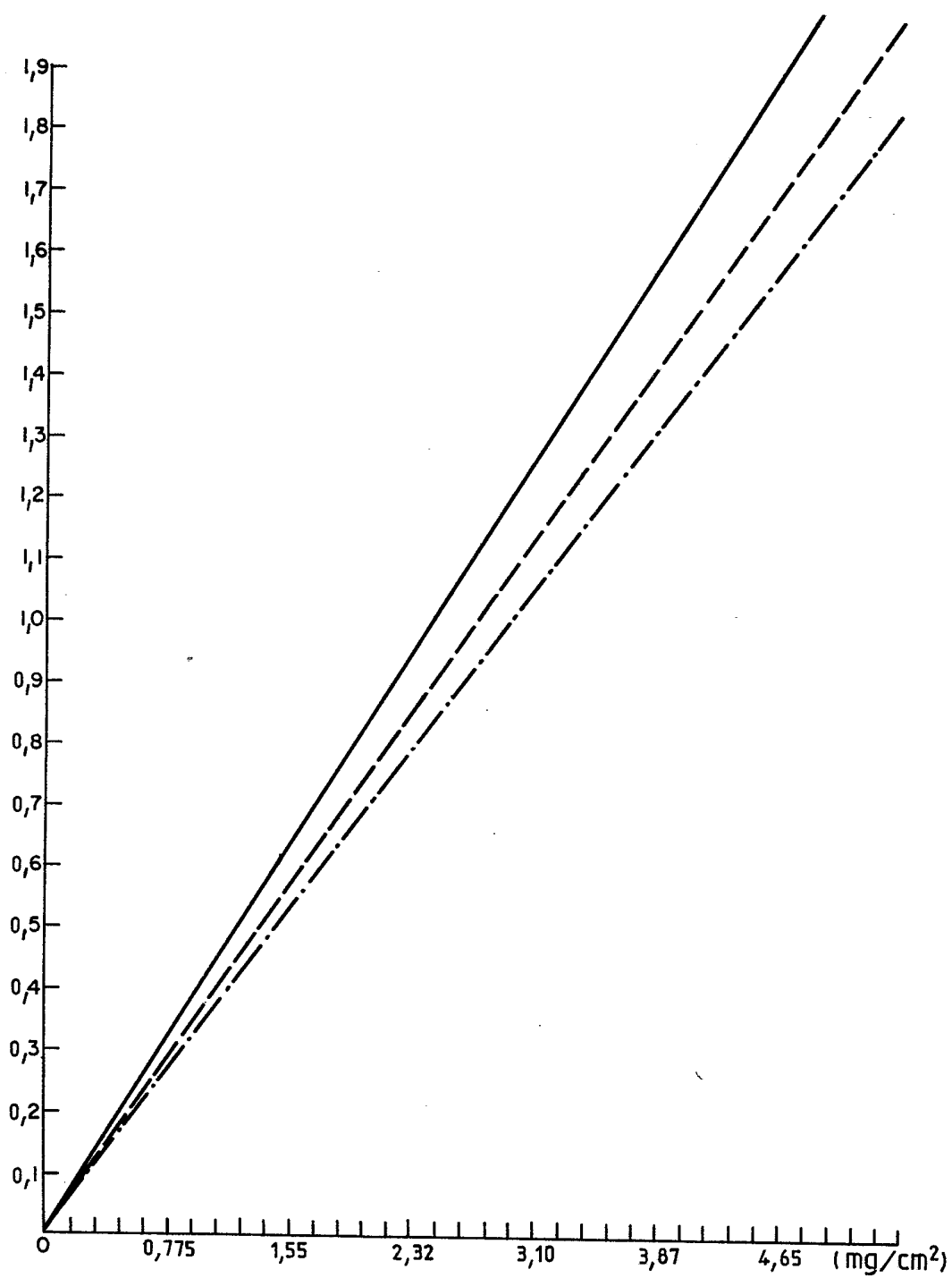


FIG. 7