

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **Montpellier SupAgro**

Préparée au sein de l'école doctorale :
SP-SA Science des Procédés – Science des Aliments
Et de l'UMR QualiSud (95) au sein du CIRAD
Spécialité : Génie des procédés

Présentée par Andrés GIRALDO TORO

**Impact de l'opération de cuisson du plantain
sur la digestibilité *in vitro* de l'amidon**

Soutenue le 08 septembre 2015 devant le jury composé de :

Mme. Catherine BONAZZI, Directeur de recherche, INRA, Massy	Rapporteur
M. Luis Arturo BELLO, Professeur, IPN, Mexico	Rapporteur
Mme. Valérie MICARD, Professeur, Montpellier SupAgro	Examinatrice
M. Guy DELLA VALLE, Ingénieur de recherche, INRA, Nantes	Examineur
M. Olivier GIBERT, Chercheur, CIRAD, Montpellier	Examineur
M. Philippe BOHUON, Professeur, Montpellier SupAgro	Directeur de thèse

A ma famille pour leur soutien et compréhension.

A Santiago Giraldo pour son soutien inestimable dans ces derniers trois ans.

Résumé

Les aliments à base de plantain, connu comme riche en amidon résistant, sont largement consommés dans les pays du sud. Le contrôle de la digestibilité de l'amidon du plantain cuit implique la maîtrise de ses propriétés physicochimiques qui varient en fonction des conditions de cuisson et qui résultent de processus de transport (énergie, eau), de transformations et de réactions. Ces travaux de recherche ont pour but de mieux comprendre ces processus. Pour y parvenir, l'effet combiné de la température (T) et de la teneur en eau (X) sur le degré de gélatinisation (α) a été mesuré par DSC. Les proportions d'amidon rapidement digestible (RDS) et résistant (RS) mesurées par une méthode enzymatique *in vitro*, ont été étudiées sur un aliment modèle (farine + eau) à partir des variétés Dominico Harton et Harton. Les deux diagrammes d'état de l'amidon ont été représentés par un modèle de Weibull. Les effets combinés de T et X sur RDS ou RS peuvent être regroupés dans α quel que soit l'historique thermohydrrique de l'amidon. Ainsi, deux relations adimensionnées sont proposées pour prévoir le RDS et le RS en fonction uniquement d' α . Les écarts de comportement (gélatinisation et digestibilité) de l'amidon de l'aliment modèle et d'un morceau de plantain ont été mesurés et attribués aux effets de structures. Le modèle de prédiction de la digestibilité a été couplé à un modèle 2D traduisant les transferts d'énergie et d'eau durant la cuisson de cylindres de plantain. Le modèle simule bien les profils de température, de taux de gélatinisation et de gain en eau. Une diffusion de type capillaire a été observée en début de cuisson à 50 °C alors qu'au-delà (75 – 100 °C), le transport d'eau s'opère par diffusion moléculaire. La digestibilité est essentiellement pilotée par les transferts d'énergie. Ainsi pour du plantain prêt à être consommé, les degrés de liberté pour moduler le RDS et le RS sont limités ; en revanche, pour des produits pré-gélatinisés, des cuissons à températures intermédiaires (75 – 80 °C) permettraient d'obtenir des produits à faible impact glycémique. Toutefois, la sélection variétale du type de plantain est certainement le moyen en amont le plus souple pour contrôler la digestibilité des produits.

Mots clés : plantain, amidon, gélatinisation, digestibilité, modélisation.

Abstract

Plantain-based foods are widely consumed in southern countries. Plantain is well known for its high resistant starch content. Controlling the digestibility of cooked plantain starch involves managing its physicochemical properties. These vary depending on the cooking conditions and are a consequence of transport processes (energy, water), transformation and reactions. This research work aims to further our understanding of the different processes. To achieve this, the combined effect of temperature (T) and water content (X) on the degree of starch gelatinization (α) was measured by DSC. The proportions of Rapidly Digestible Starch (RDS) and Resistant Starch (RS) were measured using an *in vitro* enzymatic method and studied using a model food (flour + water) based on Dominico Harton and Harton varieties. Both starch state diagrams were represented using a Weibull model. The combined effects of T and X upon RDS or RS can be summarized by α , irrespective of the thermohydric history. Thus, two dimensionless relations were proposed to predict RDS and RS as a function of α . The difference in the starch behaviour (gelatinization and digestibility) between the model and a piece of plantain were measured and determined as structural effects. The digestibility prediction model was coupled with a 2D model that predicts the energy and water transfer during the cooking of the plantain cylinders. The model provides satisfactory simulations for temperature, degree of gelatinization and water gain profiles. A capillary-type diffusion was observed at the start of cooking at 50 °C, whereas at higher temperatures (75 – 100 °C), water transport is controlled by molecular diffusion. Digestibility is essentially driven by energy transfers. Thus, for ready-to-eat plantain, the freedom to modulate RDS and RS is limited. However, for pre-gelatinized products, products with a low glycemic impact could be obtained at intermediate cooking temperatures (75 – 80 °C). Prior selection of the plantain variety is certainly the easiest way to control product digestibility.

Key words: plantain, starch, gelatinization, digestibility, model.

Remerciements

Remerciements

Andrés GIRALDO TORO a bénéficié d'une bourse - crédit pour la réalisation de ce travail de thèse de la fondation pour le développement de la Colombie COLFUTURO et du Ministère des Affaires Étrangères de France (Bourse d'excellence EIFFEL).

Ce travail de thèse a été effectué au CIRAD (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement) au sein de l'Équipe 3, « Procédés de stabilisation et de transformation » (UMR Qualisud, Démarche intégrée pour l'obtention d'aliments de qualité) sous la direction du Dr. Philippe BOHUON, professeur à Montpellier SupAgro, et co-encadré par le Dr. Olivier GIBERT, chercheur au CIRAD avec l'aide du Dr. Aurélien BRIFFAZ, chercheur au CIRAD.

Je leur exprime toute ma gratitude pour m'avoir guidé, pour leur participation active dans le suivi scientifique de mon travail de recherche, ainsi que pour leurs conseils constructifs lors de la rédaction de ce document, pour l'amitié et la confiance qu'ils m'ont témoignée au cours de ces années.

J'adresse également mes sincères remerciements au Dr. Dominique DUFOUR pour sa collaboration et pour m'avoir motivé à commencer cette thèse. Je remercie aussi tous mes collègues de travail, le personnel de l'UMR QualiSud : Thierry GOLI, Michel RIVIER, Jean-Michel MEOT, Patrice THAUNAY, Jean Claude DUMAS, Alexandre BOUNIOL et une dédicace spéciale aux assistantes, en particulier Nadine (notre maman) et Marie-Pierre, merci pour leur bonne humeur et leur disponibilité tout au long de ce parcours.

Merci aux techniciens qui m'ont suivi et soutenu pendant cette thèse, je pense fortement à Julien RICCI et Pascaline ALTER pour leur collaboration. Je voudrais également remercier les collègues du bâtiment 15 et 16 du CIRAD.

Je pense à tous les amis, stagiaires, docteurs et doctorants avec lesquels j'ai partagé ces années. Ils ont rendu mon séjour à Montpellier très agréable : Clotilde, Andres E., Amine, Dora, Cédric, Lizeth, Olman, Carliña, Aob, Luis, Isabel, Margaux, Gaby, Clémentine, Charlotte, Gabriel, Fadhela, Abdel avec un clin d'œil tout particulier à ma chère amie

Alejandra RENGEL pour ces séjours à Montpellier agréables et inoubliables et à Wen Hao YU pour son implication dans ma thèse pendant son stage au CIRAD. Je remercie très spécialement mes deux amis et collègues de thèse Guilhem RAFFRAY et Layal DAHDOUH pour leur collaboration et pour les bons moments qu'on a passés ensemble. Je remercie aussi M. et Mme. Reynaud pour tous leurs encouragements. Je remercie aussi Matthieu pour son soutien dans cette dernière année de thèse.

Enfin je ne saurais finir sans remercier les personnes qui ont participé activement à faire de moi l'homme que je suis. Je veux parler de ma mère qui avec ses efforts m'a toujours montré sa force même dans les moments les plus difficiles de la vie. Mon père qui m'apprit que la volonté est l'outil le plus fort pour battre tous les situations de la vie. Mes sœurs et mon frère pour leur dire qu'ils ne s'arrêtent jamais de rêver. Ma famille en Colombie tout particulièrement ma tante Elizabeth et mon beau-père Rodrigo pour leur soutien inestimable. Merci à tous pour vos efforts, votre soutien, votre amour inconditionnel et vos encouragements tout au long de mon parcours scolaire.

Enfin mes remerciements vont à tous ceux qui, de près et de loin, ont contribué à l'élaboration de cette thèse.

Finalement je voudrais dédier cette thèse *in memoriam* à mon cher frère Alvaro M. Giraldo.

El que hace lo que ama, esta benditamente condenado al éxito.

Que llegara cuando deba llegar, porque lo que debe ser será, y llegara naturalmente.

No hagas nada por obligación ni por compromiso, si no por amor.

Facundo Cabral (1937-2011).

in memoriam.

Les résultats de ce travail ont fait l'objet de publications et de conférences:**1. Publication 1:**

Giraldo Toro, A., Gibert, O., Ricci, J., Mestres, C., Dufour, D., Bohuon, P. (2015). Digestibility prediction of cooked plantain flour as a function of water content and temperature. *Carbohydrate Polymers*, 118, 257-265.

2. Publication 2:

Giraldo Toro, A., Gibert, O., Briffaz, A., Tran, T., Dufour, D., Bohuon, P. (2015). Interest of starch gelatinization and *in vitro* digestibility data in plantain flour paste after heat treatment to predict the behaviour of whole pieces of pulp. *Carbohydrate Polymers* (en révision).

3. Publication 3:

Giraldo Toro, A., Briffaz, A., Gibert, O., Bohuon, P. (2015). Modelling of heat and mass transfert in plantain during water cooking to predict *in vitro* starch digestibility and gelatinization. *Journal of Food Engineering* (en préparation pour soumission).

4. Conférence

Giraldo, A., Gibert, O., Dufour, D., Ricci, J., Bohuon, P. (2014). Impacto de la trayectoria termohídrica de la operación de cocción sobre la gelatinización del plátano de cocción. “Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos”, 13-16 Janvier 2014, Valencia, España : (Présentation orale).

Table des matières

Tables des matières

Remerciements	iii
Tables des matières	vi
Liste des Figures.....	xii
Liste des Tableaux.....	xvii
Nomenclature	xviii
Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1. État de l'art.....	3
1.1 Banane plantain et cuisson	3
1.1.1 Description du bananier	3
1.1.2 Description génétique.....	4
1.1.3 Production et consommation.....	5
1.1.4 Classification et composition générale.....	6
1.1.5 L'amidon	8
1.1.5.1 Structure	8
1.1.5.2 Propriétés thermiques	12
1.1.5.3 Hydrolyse de l'amidon	16
1.2 Principes de l'opération de cuisson des amylacées	17
1.2.1 Rôle des opérations de cuisson.....	17
1.2.2 Modes de cuisson du plantain	17
1.2.3 Description des transferts d'énergie et de matière.....	19
1.2.3.1 Transport d'énergie au sein du solide	19
1.2.3.2 Transferts entre le solide et le média chaud	20
1.2.4 Le transfert d'eau	21
1.2.5 Les pertes de matières	23
1.3 La gélatinisation	23
1.3.1 Impact de la structure et de la composition de l'amidon.....	27

1.3.1.1	Taille des particules.....	27
1.3.1.2	Influence de la composition de l'amidon	28
1.3.2	Modèles de gélatinisation (diagramme de phase)	29
1.4	La digestibilité.....	30
1.4.1	Digestibilité dans l'organisme chez l'homme	30
1.4.2	Mesure <i>in vivo</i>	32
1.4.3	Mesure <i>in vitro</i>	34
1.4.4	Impact de la structure et de la composition.....	36
1.4.4.1	Influence de la taille des particules	36
1.4.4.2	Influence de la composition de l'amidon	37
1.4.5	Classification de l'amidon pour l'analyse <i>in vitro</i>	39
1.4.6	Modèles utilisés pour la digestibilité <i>in vitro</i>	40
1.4.7	Corrélation entre l' <i>in vivo</i> et l' <i>in vitro</i>	41
1.5	Relation entre gélatinisation et digestibilité	43
1.6	Conclusions et objectifs de l'étude.....	44
CHAPITRE 2.	Matériels et Méthodes	45
2.1	Matériels.....	45
2.1.1	Le plantain.....	45
2.1.2	Protocole de préparation des échantillons	46
2.1.2.1	La farine de plantain.....	46
2.1.2.2	Système modèle simplifié (eau + farine de plantain).....	46
2.1.2.3	Les morceaux de plantain.....	46
2.2	Équipements et protocoles de traitement	48
2.2.1	Traitement thermique de l'aliment modèle	48
2.2.1.1	Le réacteur fermé	48
2.2.1.2	Protocole du traitement thermique	49
2.2.2	Traitements thermiques des cylindres de plantain	50
2.2.3	Mesures de transfert d'eau et de température pour un aliment réel	50
2.2.3.1	Suivis thermiques des morceaux de plantain	50
2.2.3.2	Cinétiques d'absorption d'eau des morceaux de plantain	51

2.3	Analyses physico-chimiques	52
2.3.1	Mesure de la teneur en eau	52
2.3.2	Mesure de la teneur en amidon total	52
2.3.3	Mesure de la teneur en glucose libre	53
2.3.4	Mesure de la teneur en amylose	53
2.3.5	Mesure de la distribution de la taille des granules d'amidon	54
2.3.6	Identification du type et mesure de la cristallinité de l'amidon	54
2.3.7	Mesure de la texture de morceaux de plantain	55
2.3.8	Observation de la forme des granules d'amidon par microscopie	56
2.4	Analyses des propriétés thermiques	56
2.4.1	Mesure de la température vitreuse	56
2.4.2	Mesure du degré de gélatinisation.....	56
2.4.3	Mesure <i>in vitro</i> de la digestibilité.....	58
2.5	Expressions et analyses des résultats	59
2.5.1	Analyses et description de la gélatinisation	59
2.5.2	Analyse adimensionnée de la digestibilité et ses fractions RDS et RS	60
2.5.3	Calculs d'absorption d'eau.....	61
2.5.4	Analyses statistiques	61
CHAPITRE 3. Résultats		62
3.1	Publication 1: Digestibility prediction of cooked plantain flour as a function of water content and temperature.	63
3.1.1	Abstract	63
3.1.2	Introduction	65
3.1.3	Materials & Methods.....	67
3.1.3.1	Material	67
3.1.3.2	Methods.....	67
3.1.4	Results and discussion.....	73
3.1.4.1	Material characterization.....	73
3.1.4.2	Thermal transitions by DSC.....	73
3.1.5	Conclusion.....	84

3.1.6	Acknowledgements	84
3.2	Publication 2: Interest of starch gelatinization and <i>in vitro</i> digestibility data in plantain flour paste after heat treatment to predict the behaviour of whole pieces of pulp.	85
3.2.1	Abstract	85
3.2.2	Introduction	87
3.2.3	Material and Methods.....	89
3.2.3.1	Raw plantain and plantain flour	89
3.2.3.2	Preparing plantain cylinders.....	89
3.2.3.3	Preparing plantain flour dispersion and paste	89
3.2.3.4	Dry matter and total starch content	89
3.2.3.5	Heat treatment and sampling conditions	90
3.2.3.6	Degree of starch gelatinization.....	90
3.2.3.7	Starch digestibility.....	91
3.2.3.8	Particle size distribution	92
3.2.3.9	Microscopy.....	92
3.2.3.10	Estimating the model parameters and statistical analyses.....	92
3.2.4	Results and discussion.....	93
3.2.4.1	Degree of starch gelatinization and microscopy	93
3.2.4.2	Mean surface diameter of particles	97
3.2.4.3	<i>In vitro</i> digestibility and dimensionless digestibility of starch fractions	101
3.2.5	Conclusion.....	106
3.2.6	Acknowledgements	107
3.3	Publication 3: Modelling of heat and water transport in plantain during water cooking to predict gelatinization and <i>in vitro</i> starch digestibility	108
3.3.1	Abstract	108
3.3.2	Introduction	110
3.3.3	Material et Methodes.....	112
3.3.3.1	Plantain cylinders	112
3.3.3.2	Isothermal cooking procedure.....	112
3.3.3.3	Temperature acquisition	113
3.3.3.4	Convective heat transfer coefficient determination	113
3.3.3.5	Water content and starch properties assessment	113

3.3.4	Mathematical formulation	114
3.3.4.1	Basic principles	114
3.3.4.2	Model assumptions.....	116
3.3.4.3	Energy balance	116
3.3.4.4	Water transport	117
3.3.4.5	Starch gelatinization	117
3.3.4.6	Starch digestibility.....	118
3.3.4.7	Plantain characteristics and input parameters	118
3.3.4.8	Numerical solution	119
3.3.4.9	Parameter identification	119
3.3.5	Results and discussion.....	120
3.3.5.1	Thermal characterization and validation	120
3.3.5.2	Water uptake characteristics.....	122
3.3.5.3	Degree of starch gelatinization kinetics	126
3.3.5.4	Cooking simulation	127
3.3.6	Conclusion.....	129
CHAPITRE 4.	Résultats complémentaires et discussion générale.....	130
4.1	Construction du diagramme de phase d'amidon de plantain	131
4.1.1	Transitions thermiques de l'amidon	131
4.1.2	Dispositifs et méthodes de traitement thermique	133
4.1.3	Choix du modèle d'équilibre de phase et sa performance	134
4.1.4	Influence de la variété (Harton/Dominico Harton)	136
4.1.5	Pertinence de l'aliment modèle (farine + eau)	137
4.1.6	Conclusion partielle.....	139
4.2	La digestibilité de l'amidon <i>in vitro</i>	139
4.2.1	Mesure de la digestibilité	139
4.2.2	Impact du degré de gélatinisation sur la digestibilité.....	140
4.2.3	Pertinence de l'aliment modèle	142
4.2.4	Intérêt des modèles empiriques de prédiction	143
4.2.5	Conclusion partielle.....	144
4.3	Développement d'un simulateur de cuisson du plantain.....	144

4.3.1	Choix du modèle et pertinence des hypothèses.....	144
4.3.1.1	Géométrie du système étudié	145
4.3.1.2	Isotropie du milieu	145
4.3.1.3	Modélisation du transport de chaleur	146
4.3.1.4	Modélisation du transport d'eau.....	147
4.3.1.5	Prévoir la digestibilité par le degré de gélatinisation	148
4.3.2	Performance de prédiction du modèle.....	149
4.3.2.1	Transfert de chaleur.....	149
4.3.2.2	Transfert d'eau	149
4.3.2.3	Degré de gélatinisation.....	150
4.3.3	Dynamique de processus	150
4.3.4	Conclusion partielle.....	151
4.4	Construction d'un procédé de cuisson d'amidon de plantain.....	151
4.4.1	Définir un degré de gélatinisation acceptable	152
4.4.2	Le rôle du couple (t, T)	153
4.4.3	Choix de la matière première	154
4.4.4	Le rôle des prétraitements et post traitement	155
4.4.5	Conclusion partielle.....	156
	Conclusion Générale	157
	Références Bibliographiques.....	159

Table des illustrations

Liste des Figures

Figure 1. Représentation schématique des transferts d'énergie Q et de matières lors de la cuisson de la banane plantain.	2
Figure 2. Représentation de la morphologie du plantain <i>Musa</i> (AAB) (Kamura et Kamura, 1995).....	4
Figure 3. Chaîne de commercialisation du plantain en Colombie (Espinal <i>et al.</i> , 2006).....	6
Figure 4. Schéma de configuration de l'amylose et de l'amylopectine (Tester <i>et al.</i> , 2004)....	9
Figure 5. Schéma de représentation de l'organisation au sein du grain d'amidon (Wang et Copeland, 2013).	10
Figure 6. Photographies des granules d'amidon de banane et plantain vert : (A) Plantain ; (B) Hybride de banane à cuire ; (C) Banane dessert au stade vert en lumière normale ; (D) Banane dessert au stade vert en lumière polarisée (Eggleston <i>et al.</i> , 1992 ; Lii <i>et al.</i> , 1982).....	12
Figure 7. Schéma de représentation des changements subits par un granule d'amidon pendant un process thermohydrique, en utilisant un profil de gélatinisation du plantain (adapté de Lopez, 1994).....	15
Figure 8. Modèle de gonflement de l'amidon de banane de la variété Valery (Kayisu <i>et al.</i> , 1981).....	16
Figure 9. Trajectoires thermo – hydriques schématiques des opérations de cuisson du plantain.	18
Figure 10. Thermogramme en DSC d'amidon de blé en excès d'eau. Les températures de transitions thermiques sont spécifiées (Wang et Copeland, 2013).....	24
Figure 11. Évolution du degré de gélatinisation (%) en fonction de la température (°C) pour des suspensions d'amidon de blé de teneurs en eau 90 % (Δ), 40 % (\circ), 30 % (\diamond) et 20 % (\bullet) (m/m %) (Baks <i>et al.</i> , 2008).....	26
Figure 12. Endothermes d'amidon de pomme terre (A) à différentes fractions volumiques d'eau avec une vitesse de chauffe 10 °C/min (Donovan, 1979) ; (B) endotherme à teneur en eau limitante d'amidons de différents types (Donovan et Mapes, 1980).....	27
Figure 13. Enzymes secrétés par les principaux organes qui participent à la digestion des aliments chez l'homme. Le système digestif dans le corps humain (Perera <i>et al.</i> , 2010).....	31
Figure 14. L'index glycémique : illustration et principe de calcul (Wolever <i>et al.</i> , 1986).	33
Figure 15. Courbes d'hydrolyse pour différents aliments contenant de glucides (Goñi <i>et al.</i> , 1997).....	41

Figure 16. Corrélation entre les valeurs d'index glycémique de la littérature (Jenkins et al., 1981) et les valeurs de <i>RAG</i> divisé par l'amidon disponible (Englyst et al., 1996b).....	42
Figure 17. (A) Relation entre l'amidon hydrolysé (C_{∞}) et le degré de gélatinisation ; (B) <i>in vivo</i> glycémique réponse en fonction du degré de gélatinisation, (x) valeur maximale de glucose dans le sang et (o) valeur de l'aire sous la courbe après consommation de l'aliment (Parada et Aguilera, 2009)	43
Figure 18. Schéma de découpe des échantillons de plantain (cylindres standardisés).....	47
Figure 19. Schéma de prélèvement sur des échantillons de plantain après traitement thermohydrique	48
Figure 20. Cellule de traitement thermique. Schéma de la cellule : (a) vue générale, (b) couvercle, (c) coupelle avec des ailettes, (d) vue latérale de l'ensemble ; (e) position du thermocouple et (f) photographie de la cellule (Jiménez <i>et al.</i> , 2010).....	49
Figure 21. Schéma des trois emplacements des thermocouples dans le cylindre de plantain.	51
Figure 22. Schéma des profils de chauffage pour la mesure du degré gélatinisation.	57
Figure 23. Transitions thermiques de l'amidon du plantain à teneur en eau limitée.	57
Figure 24. Diagramme de phase construit avec l'utilisation du modèle Weibull pour les variétés (A) Dominico Harton ; (B) Harton.	135
Figure 25. (A) Évolution du degré de gélatinisation pour une teneur en eau de $1,6 \text{ kg kg}^{-1}$ bs pour <i>DH</i> et <i>H</i> , (B) Diagramme de phase pour <i>DH</i> et <i>H</i>	137
Figure 26. (A) Photographie laser en microscopie confocale du parenchyme de la pomme de terre cuite (Bordoloi <i>et al.</i> , 2012a) ; (B) Photo en microscopie prise sous lumière fluorescente d'un morceau de plantain cuit à $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et homogénéisé.	138
Figure 27. Comportement SDS pour <i>DH</i> (■) et <i>H</i> (□).	141
Figure 28. Comparaison du comportement du <i>RDS</i> pour le riz et le maïs par rapport au modèle exponentiel proposé dans cette étude avec la farine de plantain. La ligne bleue : riz (Chung <i>et al.</i> , 2006) ; ligne noire : maïs (Miao <i>et al.</i> , 2010) ; ligne rouge : modèle exponentiel pour la farine de plantain.	143
Figure 29. Coupe transversale de banane et schéma illustratif (http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/Marche/banane.html).....	145
Figure 30. Structure du plantain natif (A) et du plantain cuit à $96 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 5min (B) (Source : Patricia Millan Cruz, doctorante, http://www.univalle.edu.co/).....	146
Figure 31. Évolution adimensionnée de la teneur en eau (—■—), de la température (—■—), du degré de gélatinisation de l'amidon (—■—) et de l'amidon rapidement digestible (—■—) en fonction	

du temps de cuisson (min) au cœur du cylindre du plantain cuit à 100 °C. La teneur en eau moyenne a été incluse (■ ■ ■ ■)..... 150

Figure 32. Seuil d'acceptabilité d'un morceau de plantain cuit en fonction de son degré de gélatinisation (α), texture (N) et digestibilité (RDS^* et RS^*)..... 153

Figure 33. (A) évolution de la température réduite (T^*) et du degré de gélatinisation (α) au centre géométrique du cylindre de plantain en fonction du temps adimensionné ($Fo = D_{th}t / L^2$); (B) couple (t, T) du barème de cuisson pour atteindre à cœur du cylindre divers degrés de gélatinisation (α)..... 154

Figures Publication 1

Figure 1. Endotherms recorded for Dominico Harton plantain flour mixture with different water contents: 1.4 kg kg⁻¹ dry basis (....), 1.5 kg kg⁻¹ dry basis (---), 2.0 kg kg⁻¹ dry basis (—)..... 74

Figure 2. Native endotherms and endotherms after reheating registered for Dominico Harton plantain flour with a water content of 1.4 kg kg⁻¹ dry basis. 76

Figure 3. Modelling phase diagram of plantain flour-water mixtures (starch conversion α vs. treatment temperature and water content in db). From the change of starch gelatinization α , the physically modified states of heated plantain flour-water mixtures were classified into three states: native state (below line 1: $T < 59.6$ °C), partially gelatinized state (area between line 1 and line 2: $0 < \alpha < 1$) and fully gelatinized state (beyond line 2: $\alpha = 0.99$)..... 77

Figure 4. Comparison between a cooking device and DSC (starch gelatinization α vs. treatment temperature) for both water contents on dry basis : 1.4 kg kg⁻¹ (A) and 2.0 kg kg⁻¹ (B)..... 80

Figure 5. Dimensionless rapidly digestible starch fraction (RDS^*) and resistant starch fraction (RS^*) of plantain flour as a function of the degree of plantain starch gelatinization (α). Experimental data at different water contents 1.4 kg.kg⁻¹ db (Δ) and 2.0 kg.kg⁻¹ db (\bullet) and predicted curves: dashed (-.-) line represent the confidence interval and (--) the predicted interval ($P = 0.05$). 81

Figures Publication 2

Figure 1. (A) Degree of starch gelatinization (α) of banana plantain flour paste and pieces of plantain pulp as a function of heat treatment. Dashed and continuous lines represent the respective Weibull fitting models. (B) α for pieces of plantain pulp as a function of α for

pieces of plantain pulp (Δ). Error bars correspond to a 95 % confidence interval ($P = 0.05$). Degree of wheat starch gelatinization of whole grain and flour were superimposed (\bullet) (extracted from Turhan and Gunasekaran, 2002).....	93
Figure 2. Photograph of homogenized plantain flour paste under normal and fluorescent light (A, C) and homogenized pieces of plantain pulp cooked at 85 °C under normal and fluorescent light (B, D) at a 5x and 10x magnification.	95
Figure 3. (A) Dimensionless rapidly digestible starch RDS^* and (B) resistant starch RS^* of plantain flour paste (\circ) and pieces of pulp (\blacksquare) as a function of the surface mean diameter $D[3,2]$ after homogenization. Temperature treatments are specified for each sample. Error bars correspond to a 95 % confidence interval.	98
Figure 4. (A) Rapidly digestible starch fraction RDS (kg / kg of dry starch) as a function of the degree of starch gelatinization (α) for plantain flour paste (\circ) and pieces of plantain pulp (\blacksquare). Dashed and continuous lines represent the respective exponential model. (B) RDS for pieces of plantain pulp as a function of RDS for plantain flour paste with first bisector. Error bars correspond to a 95 % confidence interval.	102
Figure 5. (A) Resistant starch fraction RS (kg / kg of dry starch) as a function of the degree of starch gelatinization (α) for plantain flour paste (\circ) and pieces of pulp (\blacksquare). Dashed and continuous lines represent the respective exponential model. (B) RS for pieces of plantain pulp as a function of RS for plantain flour paste with first bisector. Error bars correspond to a 95 % confidence interval.....	103
Figure 6. (A) Dimensionless rapidly digestible starch fraction (RDS^*) and (B) resistant starch fraction (RS^*) of plantain flour paste (\circ) and pieces of pulp (\blacksquare) as a function of the degree of starch gelatinization (α). Continuous (—) line represents the plantain flour paste model of prediction and dashed line (--) represents the model of prediction for pieces of plantain pulp. Dimensionless computed RDS^* data for waxy rice (\blacktriangle) and waxy maize (\bullet) were superimposed (extracted from Miao <i>et al.</i> , 2010; Chung <i>et al.</i> , 2006).....	105

Figures Publication 3

Figure 1. Comparison of experimental (\bullet) and simulated (—) temperature kinetics inside plantain cylinder (nominal radius 12.5 mm; half-height 17.5 mm) during cooking in water at 100 °C. Temperature sensor located: (a) Pt1; (b) Pt2; (c) Pt3; Experimental temperatures are the mean of 2 repetitions. Upper and lower dashed lines simulated temperature kinetics with radial variation (± 10 % of the nominal radius).	121
--	-----

Figure 2. Comparison of experimental (symbol) and simulated (—) water content (dry basis) kinetics of plantain cylinder cooked in excess water at 25 °C (■), 50 °C (◆), 75 °C (●) and 100 °C (▲). 123

Figure 3. Histograms of the Monte Carlo simulations to estimate the confidence interval at the 95 % confidence level (IC 95 %) on the water diffusivity in plantain (D_w) at 25, 50, 75 and 100 °C (results of 2 000 simulations). 124

Figure 4. Water diffusivity in plantain (D_w) as a function of temperature (T_∞). Error bars represent confidence intervals at the 95 % confidence level and dashed line represents the self-diffusion coefficient of water ($m^2.s^{-1}$) from Holz et al. (2000). 126

Figure 5. Comparison of experimental (■) and simulated (dashed line) kinetics of degree of starch gelatinization (α) of plantain cylinder cooked at 100 °C. (a) Volume average values and (b) values obtained at the cylinder core. 127

Figure 6. Dimensionless simulated evolution of water content (■|■), temperature (■ ■), degree of starch gelatinization (—) and rapidly digestible starch (—) as a function of cooking time (min) at the cylindrical plantain center cooked at 100 °C. The evolution of average water content is included (— — —). 128

Liste des Tableaux

Tableau 1. Classification des bananes selon leur mode de consommation, matière sèche et amidon (Gibert <i>et al.</i> 2009).	7
Tableau 2. Composition générale du plantain (<i>Musa</i> AAB) et d'autres produits amylicés.	8
Tableau 3. Classification de digestibilité <i>in vitro</i> de l'amidon (Englyst <i>et al.</i> , 1992).	40

Tableau publication 1

Table 1. Pearson's correlation coefficients between the experimental dimensionless rapidly digestible starch fraction (RDS^*) or dimensionless resistant starch fraction (RS^*) and starch gelatinization (α) and hydrothermal condition: temperature (T) and water content (X_1). . 79

Table 2. Parameters a_Y for the fit of dimensionless $Y^* = (Y - Y_0) / (Y_1 - Y_0)$ response $Y^* = [1 - \exp(-a_Y \alpha)] / [1 - \exp(-a_Y)]$ as a function of starch gelatinization (α) at different water contents (X_1) with $Y^* = RDS^*$ the dimensionless rapidly digestible starch fraction and $Y^* = RS^*$ the dimensionless resistant starch fraction. 83

Tableau publication 2

Table 1. Parameters a_Y for the fit of dimensionless $Y_\alpha = (Y - Y_0) / (Y_1 - Y_0)$ response $Y^* = [1 - \exp(-a_Y \alpha)] / [1 - \exp(-a_Y)]$ as a function of starch gelatinization for plantain flour paste and pieces of pulp with $Y^* = RDS^*$ the dimensionless rapidly digestible starch fraction and $Y^* = RS^*$ the dimensionless resistant starch fraction. 104

Tableau publication 3

Table 1. Input parameters used in the simulations 115

Nomenclature

a_Y	Constante de décroissance exponentielle pour Y (équation 9)
a_{RDS^*}	Constante de décroissance exponentielle pour RDS^*
a_{RS^*}	Constante de décroissance exponentielle pour RS^*
D_w	Coefficient de diffusion de l'eau dans la matrice du matériau ($m^2 s^{-1}$)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
ΔH_e	Variation de l'enthalpie globale de gélatinisation ($kJ kg^{-1}$ bs amidon)
ΔH_r	Variation de l'enthalpie résiduelle de gélatinisation ($kJ kg^{-1}$ bs amidon)
ΔH_s	Variation de l'enthalpie de gélatinisation pour un temps t de cuisson ($kJ kg^{-1}$ bs amidon)
ΔH_n	Variation de l'enthalpie de gélatinisation pour un amidon natif ($kJ kg^{-1}$ bs amidon)
DH	Variété de plantain Dominico Harton
G	Premier pic de gélatinisation
G_{20}	Glucose hydrolysé à 20 minutes
G_{120}	Glucose hydrolysé à 120 minutes
GI	Indice glycémique
h	Coefficient de transfert de chaleur ($W m^{-2} K^{-1}$)
H	Variété de plantain Harton
HI	Indice d'hydrolyse de l'amidon
k	Conductivité thermique ($W m^{-1} K^{-1}$)
M1	Pic de fusion de l'amidon
M2	Pic du complexe amylose-lipides
RAG	Glucose rapidement disponible
RDS	Amidon rapidement digestible ($kg / 100 kg$ base sèche)
RDS^*	Amidon rapidement digestible adimensionné
RS	Amidon résistant ($kg / 100 kg$ base sèche)
RS^*	Amidon résistant adimensionné
TEG	Degré terminal de gélatinisation

T	Température (°C)
T_o	Température de l'Onset de gélatinisation (°C)
T_p	Température du pic de gélatinisation (°C)
T_c	Température de fin de gélatinisation (°C)
T_s	Température initiale de l'endotherme (°C)
T_e	Température finale de l'endotherme (°C)
T_g	Température de transition vitreuse (°C)
T_f	Température de fusion (°C)
T_∞	Température du milieu de cuisson (°C)
TS	Teneur en amidon (kg per 100 kg of dry starch)
X_1	Teneur en eau (kg kg ⁻¹ base sèche)
Y^*	Fraction adimensionnée de RDS^* ou RS^* (équation 9)

Symbols grecs

α	Degré de gélatinisation de l'amidon (adimensionnel)
β	Paramètre de forme de l'équation de Weibull (adimensionnel)
φ	Densité de flux de chaleur (W m ⁻²)
γ	Paramètre d'échelle de l'équation de Weibull (°C)
ρ	Masse volumique (kg m ⁻³)
θ	Paramètre de début de l'équation de Weibull (°C)
u	Vitesse d'infiltration de l'eau (m s ⁻¹)

Introduction Générale

Introduction générale

Les bananes à cuire et plantains constituent la base de la sécurité alimentaire de nombreuses populations en zone intertropicale humide d’Afrique, d’Asie et d’Amérique centrale et du sud (Aurore *et al.*, 2009 ; Lassois *et al.*, 2009). La production mondiale (en considérant également la production de bananes dessert) se situe au neuvième rang des produits amyliques loin derrière le riz, le blé et le maïs. Comme tous les produits riches en amidon, la banane plantain demande à être cuite pour être consommée. La cuisson du plantain s’accompagne également d’une augmentation de sa digestibilité. Le plantain possède des granules d’amidon de type cristallin B ou C (Faisant *et al.*, 1995 ; Jane *et al.*, 1999 ; Zhang *et al.*, 2012) et ces configurations sont connues pour présenter une résistance particulière à l’attaque enzymatique lors de la digestion (Gallant *et al.*, 1992 ; Bordoloi *et al.*, 2012). Des études expérimentales *in vivo* et *in vitro* de la digestibilité de l’amidon de la banane et du plantain ont mis en évidence la présence d’amidon résistant (Bello-Pérez *et al.*, 2004 ; Englyst *et al.*, 1986 ; Faisant *et al.*, 1995a, Jane *et al.*, 1997 ; Zhang *et al.*, 2012). Cet amidon résistant n’est pas digéré dans l’intestin grêle par les enzymes, mais fermente au niveau du colon avec la production d’acides gras volatils à chaînes courtes, principalement l’acétate, le propionate et le butyrate, qui protège contre certaines maladies tel que le cancer du colon (Englyst et Cummings, 1986 ; Faisant *et al.*, 1995a ; Topping et Clifton, 2001).

Diverses formes de cuisson existent. Les plantains entiers peuvent être cuits avec la peau sur de la braise ou immergés dans l’eau à divers stades de maturité. Les plantains épluchés sont cuits au four, en friture profonde ou couche mince, sur de la braise, par micro-ondes, immergés dans l’eau bouillante ou avec d’autres ingrédients dans de la soupe. Les morceaux cuits peuvent être consommés en l’état ou subir une seconde transformation et une mise en forme. Au cours de la cuisson, le plantain subit un ensemble de processus physicochimiques (transports et réactions) déterminant sa qualité finale (**Figure 1**) : un transfert d’énergie du média chaud (eau, vapeur) vers le morceau, une entrée d’eau, la gélatinisation de l’amidon lorsque les conditions thermohydriques sont favorables et des pertes de matières solubles et insolubles du plantain.

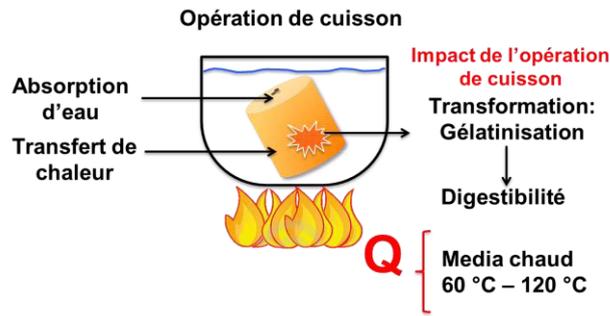


Figure 1. Représentation schématique des transferts d'énergie Q et de matières lors de la cuisson de la banane plantain.

Cependant, les travaux sur la cuisson d'amylacés (Briffaz *et al.*, 2013) n'expliquent guère les relations entre les processus de transferts (énergie, matière) et la gélatinisation sur la digestibilité de l'amidon. La compréhension des processus et de leurs interactions se heurte :

- à la difficulté de connaître le diagramme de phase de l'amidon (*in situ*) dans un morceau de plantain ;
- à l'absence d'information sur l'évolution de la digestibilité de l'amidon du plantain (*in situ*) en cours de cuisson ;
- à une méconnaissance des propriétés de transport d'eau et du potentiel d'échange en fonction de l'état de l'amidon (natif *versus* gélatinisé).

Dans ce contexte, l'objectif central de notre travail est de contribuer à une meilleure compréhension des processus physiques qui s'opèrent entre un morceau (plantain) et un média chaud (ici l'eau). Il s'agit tout d'abord de construire une base de données expérimentales permettant l'analyse et la mise en relation des phénomènes ayant lieu durant la cuisson (diagramme de phase de l'amidon de plantain) et leurs impacts sur la digestibilité de l'amidon. Il s'agit aussi de développer par modélisation une approche des transferts couplés d'énergie et d'eau en intégrant la gélatinisation de l'amidon et ses répercussions sur la digestibilité au cours de l'opération de cuisson. L'ensemble de ces travaux nous conduira à fournir des recommandations de conduite de l'opération de cuisson afin de contrôler la digestibilité d'un plantain cuit.

Chapitre 1. État de l'Art

CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

1.1 Banane plantain et cuisson

Comme préambule à l'état de l'art portant sur les principaux processus prenant place durant l'opération de cuisson du plantain, cette première partie présente ses caractéristiques, son importance économique et les principes de l'opération de cuisson des amylacées. Les caractéristiques du plantain sont détaillées et commentées au travers des propriétés physicochimiques de la banane ainsi que de son amidon constitutif.

1.1.1 Description du bananier

Le bananier trouve son origine en Asie du Sud-Est. Il est présent en Asie de l'Inde à la Polynésie (Simmonds, 1962) et son centre de diversification semble être la Malaisie ou l'Indonésie. Sur le continent américain, la culture de la banane a débuté en République Dominicaine en 1516 grâce à des plantes ramenées des îles Canaries ; c'est ainsi que s'est poursuivie la diffusion en Amérique Centrale et du Sud (Daniells *et al.*, 2001). Les bananiers sont des plantes herbacées climatériques qui appartiennent à la section *Eumusa*, la famille des Musaceae et au genre *Musa*. Le genre *Musa* est monocarpique. Le bananier est une herbe géante de 3 à 10 mètres de haut ; le tronc est constitué de l'engainement de la base des feuilles issues du bulbe. Les feuilles sont larges et longues (150 à 300 cm). La multiplication est assurée par les rejets (Laville, 1994). La production de banane n'est pas saisonnière, il est donc possible de la cultiver tout au long de l'année (Camus *et al.*, 2012). Le régime est l'organe d'intérêt alimentaire dans la culture de la banane (Aurore *et al.*, 2009). Le régime est organisé en clusters de banane nommés « bouquet » ou « main », qui portent un certain nombre de fruits appelés « doigts ». Chaque régime est composé de 5 à 20 mains, elles-mêmes composées de 2 à 20 doigts. Ainsi la masse d'un régime peut varier de 3 à 45 kg. (Gibert *et al.*, 2009 ; Laville, 1994). La forme, la taille, la couleur et le goût varient en fonction de chaque espèce (Gibert *et al.*, 2009 ; Quintero et Garcia, 2008). Les bananes sont classées en différents groupes en fonction de leur composition génotypique ainsi que de leur composition nutritionnelle et de leurs propriétés physicochimiques (Gibert *et al.*, 2009).

1.1.2 Description génétique

D'un point de vue botanique, le genre *Musa* est divisé en deux grands types : les variétés comestibles à fruits charnus et les espèces sauvages (Lassois *et al.*, 2009). A l'origine le bananier est issu des variétés sauvages et séminifères (*Musa acuminata* génome A et *Musa balbisiana* génome B). Par croisement naturel, la diversité génétique actuelle s'est constituée progressivement, avec l'apparition de variétés sans graines. Par multiplication végétative, l'homme a ensuite tiré profit de ces qualités alimentaires. Aujourd'hui à travers le monde, plus de 1200 variétés sans graines sont disponibles (Aurore *et al.*, 2009). Les bananiers cultivés sont souvent décrits par la nomenclature du génome, dans lequel le type *Musa* (ou clone) est suivi par un groupe de lettres indiquant le niveau de ploïdie et la contribution des deux espèces diploïdes sauvages ainsi que leur composition génétique. Les bananes sont des cultures hybrides polyploïdes naturelles (diploïdes, triploïdes et tétraploïdes génomes groupes). Beaucoup de bananes comestibles sont triploïdes et décrites par la génomique comme AAA. Les principaux groupes de génomes sont AA, AB, AAA, AAB et ABB (Bakry *et al.*, 1997 ; Aurore *et al.*, 2009). Les triploïdes ont beaucoup plus de succès que les diploïdes grâce à leur productivité élevée, leur vigueur et leur grande variabilité génétique (Steele, 1997). Néanmoins, il existe d'autres combinaisons génotypiques moins fréquentes comme AB, ou AAAA et ABBB chez les hybrides.

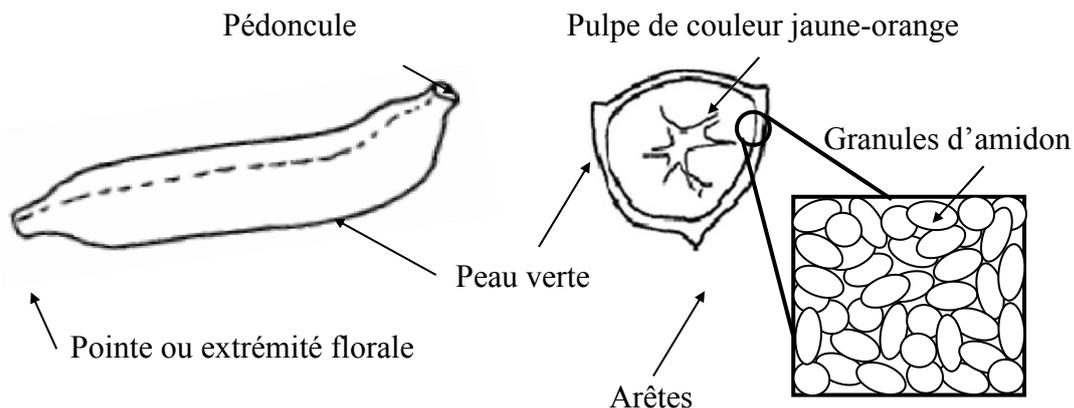


Figure 2. Représentation de la morphologie du plantain *Musa* (AAB) (Kamura et Kamura, 1995).

Les bananes type AAA offrent la douceur dans les cultures de banane dessert, alors que les types de bananes ABB et AAB sont pour la plupart des variétés à cuire (bananes à cuire et

plantains). Les plantains ressemblent en apparence aux bananes, mais les fruits possèdent une forme allongée variant de 22 à 30 cm, ils sont plus épais entre 5 et 7 cm, avec une peau plus épaisse et très riches en amidon. Les arêtes font apparaître des faces droites en demi-lune avec deux extrémités coniques (**Figure 2**).

1.1.3 Production et consommation

Les bananes et plantains sont des fruits qui représentent une des plus importantes cultures fruitières du monde. En termes de consommation, les bananes dessert (consommation directe) et les bananes à cuire dont les plantains, sont consommés uniquement après cuisson, même dans un état de maturité avancé (Anyasi *et al.*, 2013 ; Gibert *et al.*, 2009 ; Zhang *et al.*, 2005). Concernant la cuisson, Odenigbo *et al.* (2013) ont montré une préférence de 66,7 % au Nigeria pour les plantains cuits à l'eau. Le bananier est cultivé dans les régions tropicales et subtropicales, principalement dans les pays en développement. En matière de production, la banane est considérée comme le neuvième produit amylicés loin derrière le riz, le blé et le maïs (Lassois *et al.*, 2009) et la cinquième plus importante culture du commerce mondial d'exportation après le café, les céréales, le sucre et le cacao (Anyasi *et al.*, 2013). Les bananes et les bananes à cuire constituent la base de la sécurité alimentaire pour de nombreuses populations et sont aussi considérées parmi les sources les plus importantes d'énergie dans le régime alimentaire des populations des régions tropicales et humides (Arvanitoyannis et Mavromatis, 2009 ; Aurore *et al.*, 2009 ; Lassois *et al.*, 2009 ; Lescot *et al.*, 2013). Il existe 182 pays qui cultivent les bananes et les plantains. Ils fournissent une production annuelle de 139 MT, dont 37,2 MT correspondent à la production de plantain (FAOSTAT, 2013). Néanmoins, près de 85 % des bananes et plantains produits dans le monde sont consommés localement, ainsi seulement environ 15 % sont consacrés au marché d'exportation (PROMUSA, 2014; Lescot *et al.*, 2014). En Amérique du Sud, la production annuelle atteint un niveau de 23,6 MT qui correspond à 17 % de la production mondiale de bananes et plantains. La production de plantain en 2013 a été estimée à 15,3 % de la production mondiale totale de bananes, néanmoins 3,6 % de cette production part à l'exportation (Lescot *et al.*, 2014). La plupart des exportations de bananes et plantains sont réalisées depuis l'Amérique Centrale et l'Amérique du Sud. La consommation de bananes et plantains dans le monde peut atteindre 15,4 kg / personne / an, alors qu'en Amérique du Sud cette consommation avoisine les 34,4 kg / personne / an. La Colombie est le quatrième producteur de banane et le premier producteur de plantain en Amérique du Sud. Il est le troisième pays exportateur de plantain

dans le monde, mais 95 % de la production concerne le marché national, et seulement 4 % sont dédiés à l'exportation en frais et seulement 1 % est utilisé comme matière première dans l'agro-industrie. La **Figure 3** illustre la chaîne de commercialisation des plantains en Colombie (Espinal *et al.*, 2006). Les variétés de plantains les plus cultivées sont du type Dominico, Dominico Harton et Harton ; les deux dernières sont les plus commercialisées (Espinal *et al.*, 2006).

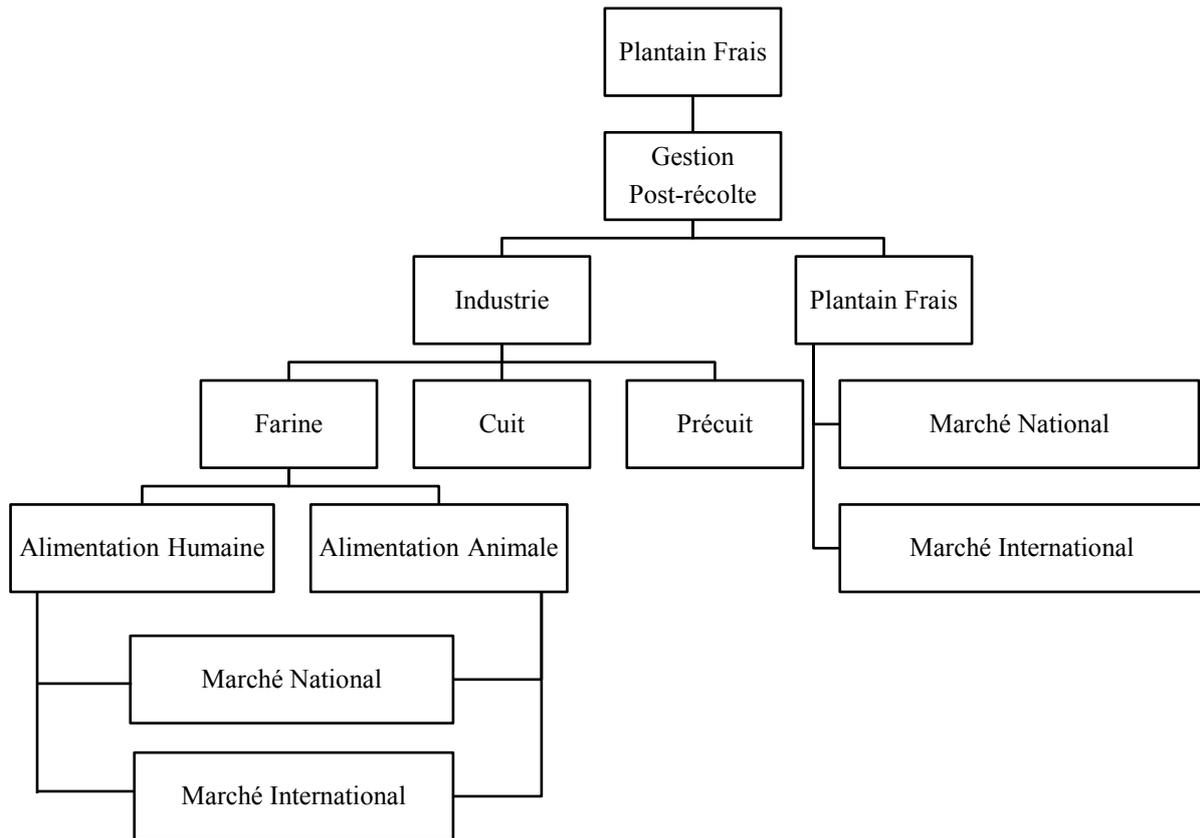


Figure 3. Chaîne de commercialisation du plantain en Colombie (Espinal *et al.*, 2006).

1.1.4 Classification et composition générale

Certaines études ont classifié les bananes et bananes à cuire en fonction de leur teneur en matière sèche et en amidon en cinq sous-groupes de consommation (**Tableau 1**) (Gibert *et al.*, 2009). Cette classification permet de différencier les bananes à cuire en trois sous-groupes dont le plantain. Des différences significatives sont observées entre les deux groupes, bananes dessert et bananes à cuire pour la teneur en matière sèche et en amidon. Une différence plus importante apparaît pour le sous-groupe plantain. Les différences observées confirment que le plantain est une ressource amyliacée très nutritive avec une teneur en amidon élevée,

néanmoins le plantain n'est pas aussi bien décrit dans la littérature que la banane dessert (Aurore *et al.*, 2009). L'analyse de 100 g de plantain à l'état vert et cru donne environ une teneur en eau de 60 à 66 % (Eggleston *et al.*, 1992 ; Gibert *et al.*, 2009 ; Ketiku, 1973 ; Rosales-Reynoso *et al.*, 2014). La pulpe de banane à l'état vert peut atteindre entre 70 et 80 % d'amidon par rapport à la matière sèche. Cette teneur est comparable avec l'endosperme du grain de maïs et la pulpe de pomme de terre (Zhang *et al.*, 2005). Des travaux plus récents conduits sur le plantain vert colombien (Dominico Harton, Harton entre autres) et mexicain (Macho) ont permis de mettre en évidence des teneurs en amidon dans un intervalle de 75 à 88 g pour 100 g de matière sèche (Gibert *et al.*, 2009 ; Rosales-Reynoso *et al.*, 2014).

Tableau 1. Classification des bananes selon leur mode de consommation, matière sèche et amidon (Gibert *et al.* 2009).

Modes de consommation	Sous-groupes	Matière sèche (%)*	Amidon (%)**
Bananes dessert	Bananes dessert	29,4 ^a	81,9 ^{ab}
	Hybrides dessert	24,6 ^b	79,7 ^b
Bananes à cuire	Hybrides à cuire	34,2 ^c	81,2 ^{ab}
	Bananes à cuire (hors plantain)	32,0 ^d	84,9 ^{ac}
	Plantain	41,1 ^e	86,5 ^c

*HSD test avec * et ** : $P \leq 0,01$ et $P \leq 0,05$, respectivement*

Le plantain contient très peu de lipides et de protéines, avec des teneurs nettement inférieures à celles de la farine de blé (Aurore *et al.*, 2009 ; Gibert *et al.*, 2009 ; Odenigbo *et al.*, 2013 ; Zhang et Hamaker, 2012). Quel que soit le degré de maturité, la quantité de fibre apportée par la banane plantain (environ 3 %) est plus élevée que pour la pomme ou l'orange (Aurore *et al.*, 2009). Elle est, de plus, une bonne source de magnésium, de phosphore et de vitamine C, A, B1, B2, B3, B6 (Aurore *et al.*, 2009) (**Tableau 2**). La teneur en amidon diminue au cours du mûrissage par hydrolyse et consécutivement la teneur en sucre augmente (Anyasi *et al.*, 2013 ; Cordenunsi et Lajolo, 1995 ; Zhang *et al.*, 2005).

Tableau 2. Composition générale du plantain (*Musa AAB*) et d'autres produits amylacés.

Composants	Teneur en g pour 100 g MF *		
Analyse élémentaire	Plantain vert	Pomme de terre	Igname
Eau	63,0 - 65,3	78,0 - 83,3	69,6 - 72,4
Glucides	24,3 - 31,9	12,4 - 18,5	27,8
Protéines	0,8 - 1,3	2,1 - 2,6	1,5 - 3,0
Lipides	0,3 - 0,4	0,1	0,2
Cendres	0,3	0,9	0,8
Minéraux	Teneur en mg pour 1 g MF *		
Phosphore	30 - 34	38 - 52	55
Potassium	440 - 500	410 - 413	816
Calcium	3 - 14	14 - 30	17
Magnésium	32 - 37	23 - 27	21
Fer	0,5 - 0,6	0,8 - 3,2	0,54
Zinc	0,0 - 0,1	0,35	0,24
Vitamines	Teneur en mg pour 1 g MF *		
Thiamine (B1)	0,05 - 0,08	0,01 - 0,02	0,112
Riboflavine (B2)	0,04 - 0,05	0,03 - 0,04	0,03
Pantothénique acide (B5)	0,4	0,3	NA
Pyridoxine (B6)	0,3	0,24 - 0,25	0,3
Ascorbique acide (C)	18 - 20	11,4 - 30	17,1

* Extrait de Aurore *et al.* (2009) (g / 100g de matière fraîche) ; Gibert *et al.* (2009) et USDA National Nutrient Database for Standard, Janvier 2015

1.1.5 L'amidon

1.1.5.1 Structure

L'amidon est un bio-polymère de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$, composé de n unités de glucose (α -D-glucose). Il se présente sous différentes formes granulaires (sphère, ellipsoïde, polygone, ovale et irrégulières) avec des tailles variables de quelques micromètres de diamètre (moins de 1 à plus de 100 μ m), semi-cristallins, et insolubles dans l'eau à température ambiante (Bertolini *et al.*, 2010 ; Jane *et al.*, 1994 ; Pérez et Bertoff, 2010 ; Wang et Copeland, 2013). L'amidon se trouve stocké chez la plante, dans les graines (blé, riz), les fruits (bananes, tomates) ou les tubercules (manioc, pomme de terre). Chaque granule d'amidon est de

composition différente, sa structure supramoléculaire et sa morphologie varient en fonction de l'origine botanique (Bertolini *et al.*, 2010). La plupart des amidons sont constitués principalement de deux types de polymères de D – glucose (**Figure 4**) : l'amylose principalement non – ramifiée (linéaire) et formée essentiellement de liaisons α – (1,4) ; et l'amylopectine hautement ramifiée, comprenant environ 95 % de liaisons α – (1,4) et 5 % de liaisons α – (1,6) branchées qui influent considérablement sur les propriétés biologiques et physiques de l'amidon (Pérez et Bertoff, 2010). L'amylose représente généralement 15 à 30 % du granule d'amidon, alors que l'amylopectine représente 70 à 85 %, respectivement (Jane *et al.*, 1994 ; Pérez et Bertoff, 2010 ; Tester *et al.*, 2004). Cependant il y a des exceptions à ces compositions : par exemple, il est possible trouver des variétés botaniques qui contiennent majoritairement de l'amylopectine et de très faibles quantités d'amylose, de 0 à 8 % (amidon dit waxy).

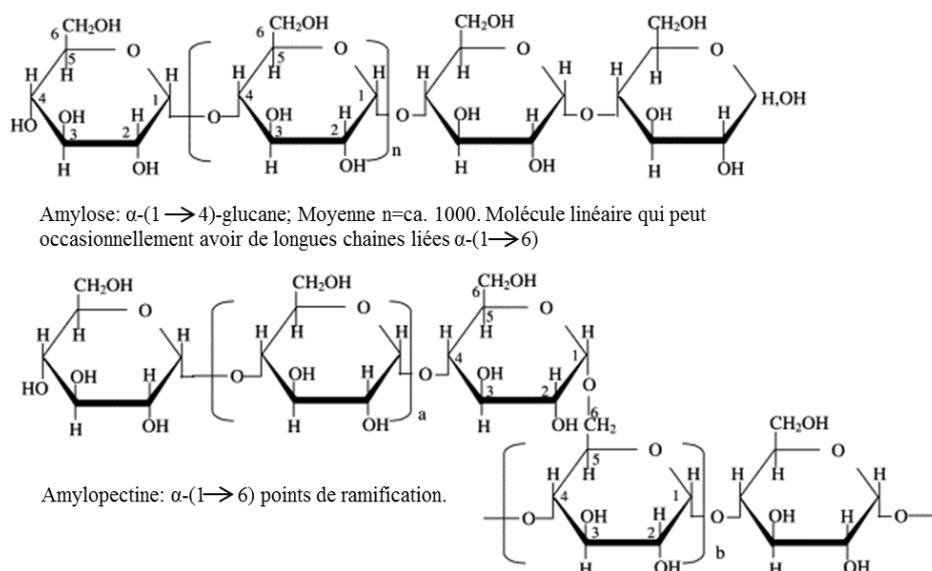


Figure 4. Schéma de configuration de l'amylose et de l'amylopectine (Tester *et al.*, 2004).

D'autres espèces ou variétés présentent une haute teneur en amylose, telles que amylomais – 5, amylomais – 7, qui en contiennent de 50 à 70 % (Jane *et al.*, 1994), d'autres présentent également la particularité de contenir du matériel dit « intermédiaire » (MI). Ce matériel présente des propriétés physicochimiques différentes de celle de l'amylose et de l'amylopectine avec une masse moléculaire intermédiaire. Ce type de MI a été généralement observé chez des génotypes mutants présentant de fortes teneurs en amylose. La majorité des propriétés fonctionnelles des granules d'amidon sont liées au rapport entre l'amylose et

l'amylopectine. Les différences dans les quantités de ces deux molécules et la façon dont elles s'organisent dans les granules, impliquent une variabilité considérable, entre les espèces ou au sein d'une même espèce, dans la taille, la forme et les propriétés des granules d'amidon.

Au niveau de l'organisation structurale, les grains d'amidon sont considérés comme ayant une structure lamellaire formée de couches concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines (Jenkins et Donald, 1995 ; Tester *et al.*, 2004). Les anneaux semi – cristallins sont composés de lamelles amorphes et cristallines. La lamelle d'amylopectine est structurée en « blocklets » sphériques de diamètre 50 à 500 nm. La taille et l'organisation des blocklets sont considérées comme jouant un rôle dans la résistance de l'amidon à la gélatinisation et la digestion (Gallant *et al.*, 1997 ; Pérez et Bertoff, 2010). Néanmoins des molécules d'amylose se trouvent au sein de la structure cristalline (Buléon *et al.*, 1998) (**Figure 5**).

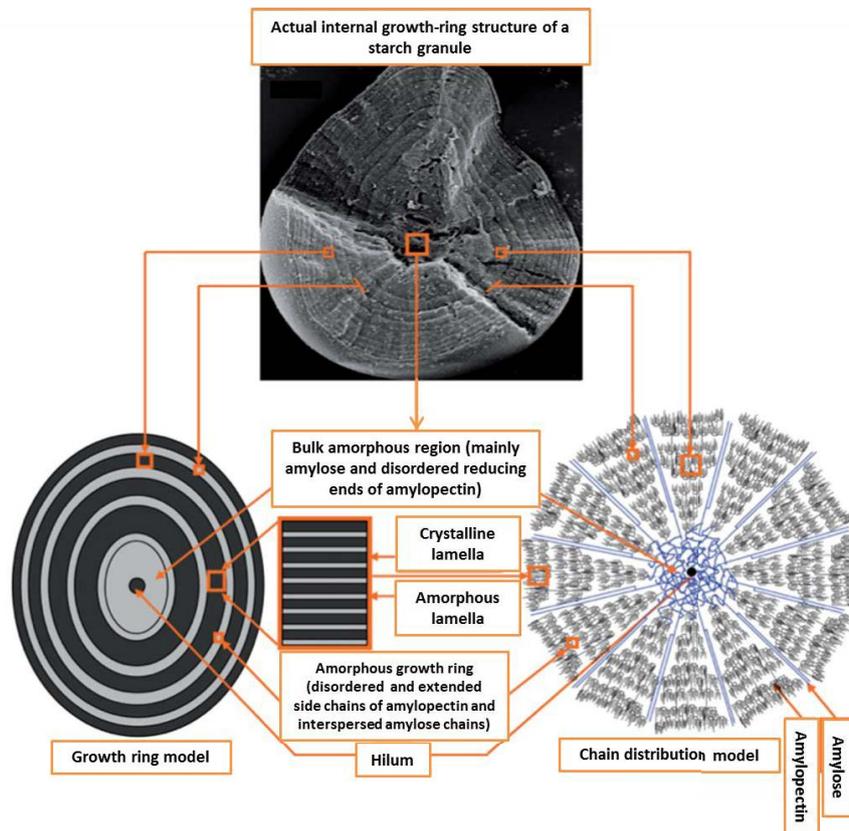


Figure 5. Schéma de représentation de l'organisation au sein du grain d'amidon (Wang et Copeland, 2013).

Cette architecture native confère au granule d'amidon la propriété de biréfringence en lumière polarisée. Le type et le degré de cristallinité d'un amidon (entre 15 – 45 %) peuvent être

mesurés en utilisant la technique de diffraction de rayon X (Buléon *et al.*, 1998). Excepté la forme atypique V, trois types de structure cristalline (A, B et C) sont distingués dans les granules d'amidon de différentes sources (Jane *et al.*, 1997). La plupart des amidons des produits céréaliers présentent une structure cristalline de type A, les tubercules, amylomaïs ont une structure cristalline de type B et les amidons de certaines racines et graines présentent une structure de type C (présence des structures de type A et B). Une faible température de gélatinisation est souvent associée aux granules de structure cristalline de type B (Parada et Aguilera, 2012).

L'amidon est le principal composant des plantains au stade vert, environ 86 % par rapport à la matière sèche (Gibert *et al.*, 2009). La plupart des amidons des bananes et plantains (**Figure 6**) ont un large domaine de tailles de granules entre 7,8 et 61,3 μm avec une moyenne de 25,8 μm (Eggleston *et al.*, 1992). Les granules des bananes et plantains observés au microscope apparaissent transparents avec en général une forme irrégulière, ovale allongée avec des rides (Eggleston *et al.*, 1992 ; Jane *et al.*, 1994 ; Zhang *et al.*, 2005). Les granules d'amidon observés en lumière polarisée présentent une croix de biréfringence (croix de Malte), caractéristique des polymères semi – cristallins, dont les branches se rejoignent au niveau du hile (lieu où s'est initié la croissance) (**Figure 6.D**).

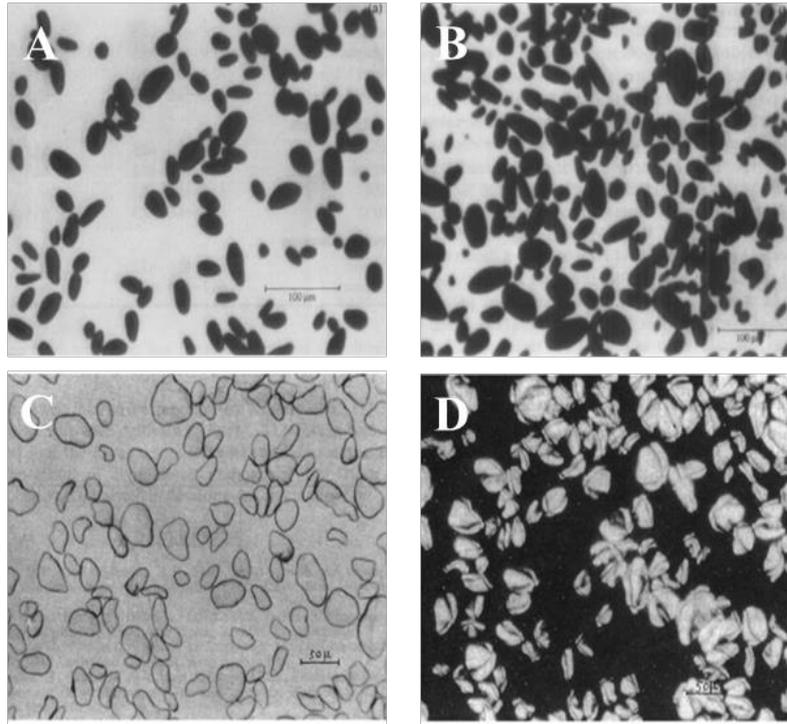


Figure 6. Photographies des granules d'amidon de banane et plantain vert : (A) Plantain ; (B) Hybride de banane à cuire ; (C) Banane dessert au stade vert en lumière normale ; (D) Banane dessert au stade vert en lumière polarisée (Eggleston *et al.*, 1992 ; Lii *et al.*, 1982).

L'amidon natif des bananes et plantains présente souvent une structure cristalline de type B (Faisant *et al.*, 1995a ; Jane *et al.*, 1997 ; Srichuwong et Jane, 2007 ; Zhang et Hamaker, 2012). Néanmoins, certains auteurs ont également observé une structure de type A (Bello-Pérez *et al.*, 2000). Le degré de cristallinité dans les amidons de plantain est d'environ 35 % (Zhang et Hamaker, 2012). Si la teneur moyenne en amylose dans le plantain a été estimée entre 10 et 11 % (Eggleston *et al.*, 1992), d'autres études plus récentes font état de teneurs de l'ordre de $23,5 \pm 1,4$ g d'amylose pour 100 g d'amidon sec (da Mota *et al.*, 2000 ; Gibert *et al.*, 2009 ; Soares *et al.*, 2011). Les propriétés thermiques, fonctionnelles dont la digestibilité des amidons du plantain, dépendent de la proportion d'amylose et d'amylopectine, de la forme et la taille de granules et aussi d'autres composants mineurs associés aux granules tels que les lipides et les protéines.

1.1.5.2 Propriétés thermiques

La plupart des amidons comestibles sont transformés par un apport de chaleur, d'eau et parfois de quantité de mouvements (cisaillement). L'amidon est utilisé dans l'industrie

alimentaire en tant qu'ingrédient pour son apport énergétique, mais aussi comme auxiliaire technologique pour ses propriétés gélifiantes ou épaississantes en particulier.

1.1.5.2.1 *Transitions de phase*

L'élévation de la température et la présence d'eau sont indispensables pour déclencher les changements d'états physiques et structuraux d'un polymère. Ces changements doivent être identifiés pour mieux comprendre les transformations suivies par les polymères comme l'amidon. Quand les amidons sont chauffés, les polymères semi-cristallins présentent deux transitions à des températures caractéristiques. La première transition est appelée transition vitreuse (T_g) qui caractérise le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. La deuxième transition est caractérisée par la fusion de la phase cristalline de l'amidon (T_f). La théorie de Couchman et Karasz (1978) permet de prédire l'effet de l'incorporation d'un solvant qui joue le rôle de plastifiant de la phase amorphe sur la transition vitreuse. Elle se produit dans les systèmes amidon – eau où l'eau joue le rôle de plastifiant de la phase amorphe (Lelièvre et Liu, 1994). La transition vitreuse d'un polymère alimentaire varie avec la teneur en eau (Kalentuç et Breslauer, 1996 ; Slade et Levine, 1988 ; Zeleznak et Hosoney, 1987). En dessous de la T_g , les déplacements macromoléculaires sont inexistantes. Au-dessus de la T_g , les déplacements sont induits par la mobilité de la chaîne principale du polymère. Le matériel présente alors un état caoutchouteux. Dans le domaine de température compris entre T_g et T_f le polymère est dans un état instable et peut se réorganiser ou cristalliser (Kalentuç et Breslauer, 1996). La transition vitreuse se caractérise par un changement de capacité thermique qui peut être détectée par analyse enthalpique différentielle (DSC) (Slade et Levine, 1988).

La température de fusion T_f correspond à la température où la structure cristalline de l'amidon disparaît de manière irréversible (Donovan, 1979 ; Slade et Levine, 1988). Le phénomène de fusion de polymères intervient à des teneurs en eau faibles. La température de fusion se déplace en fonction de la quantité d'eau disponible. Au cours du chauffage, il existe une période de forte augmentation de la mobilité moléculaire, qui affecte les zones amorphes du polymère semi – cristallin qui subissent de ce fait la transition vitreuse. Ce phénomène précède et contrôle le processus de fusion des cristallites de l'amylopectine (sans équilibre) (Slade et Levine, 1988). L'eau ayant un rôle très important sur la transition vitreuse, l'équation de Flory-Huggins a tenté de décrire à l'équilibre la contribution de l'eau lors de la gélatinisation (équation 1), telle que décrite par Flory (1953).

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_s} (v_1 - \chi v_1^2) \quad (1)$$

où v_1 est la fraction volumique du diluant, R est la constante des gaz parfaits, V_u/V_s le rapport des volumes molaires des monomères et du diluant, ΔH_u l'enthalpie de fusion d'un monomère, χ le paramètre d'interaction polymère-diluant et T_f^0 la température de référence. Cette équation est utilisée pour les fractions volumiques d'eau de 0,1 à 0,7, où l'inverse de la température de fusion a une relation linéaire positive avec la fraction volumique de l'eau (Colonna et Buléon, 2010 ; Farhat et Blanshard, 1997).

Le taux de cristallinité de l'amidon a aussi une influence sur la T_g . Cette dernière sera d'autant plus élevée que les domaines cristallins seront plus nombreux (Zeleznaek et Hosney, 1987). T_g et T_f dépendent aussi de la source et de l'origine botanique de l'amidon. Pour une fraction volumique de 0,6, la fusion des structures cristallines de type A intervient généralement à une température supérieure (110 °C) que pour celles de type B (85 °C) dans ces mêmes conditions selon Colonna et Buléon, (1994).

1.1.5.2.2 Transitions thermiques de l'amidon en excès d'eau

Lors des traitements thermiques, en excès d'eau (plus d'1 kg d'eau par kg de matière sèche), les granules d'amidon en cours du chauffage subissent un processus de transformation complexe en trois étapes (**Figure 7**) : l'hydratation qui s'accompagne d'un gonflement (adsorption), la gélatinisation (empesage) et la solubilisation (dispersion).

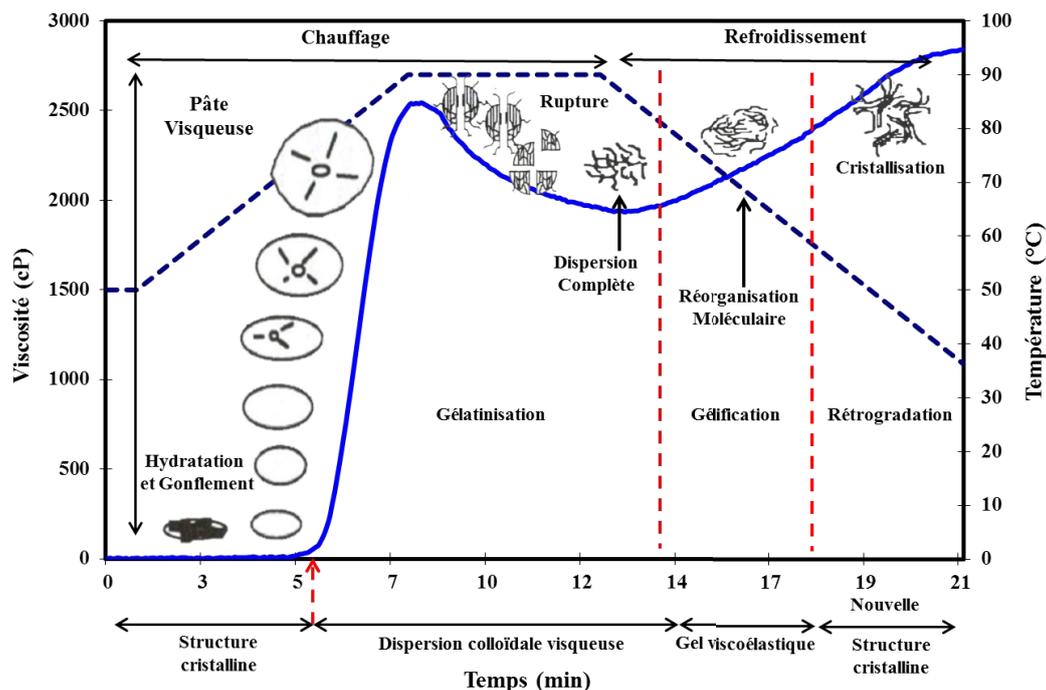


Figure 7. Schéma de représentation des changements subits par un granule d'amidon pendant un process thermohydrrique, en utilisant un profil de gélatinisation du plantain (adapté de Lopez, 1994).

a) Gonflement

Un phénomène de sorption, provoqué par un gonflement modéré et réversible du grain d'amidon (adsorption et possible désorption), se produit jusqu'à des températures de 50 – 60 °C lorsque l'amidon est placé en excès d'eau. Les molécules d'eau sont absorbées préférentiellement dans la partie amorphe de la structure des granules, par l'établissement d'un pontage par doubles liaisons hydrogène fortes entre les groupements hydroxyles de l'amidon. Les granules d'amidon ont une capacité de gonflement dans l'eau froide limitée qui peut atteindre 30 % (p/p) (Robyt, 2008). La capacité d'absorption d'eau de l'amidon de banane a été étudiée par Nuñez-Santiago *et al.* (2004) qui a constaté un gonflement des granules d'amidon de la banane 1,5 fois supérieur à celui du maïs. Les auteurs ont mis en évidence un gonflement différentiel des granules de banane entre 70 – 90 °C selon la concentration en amidon dans la dispersion (amidon – eau). Un modèle de gonflement bimodal a été évoqué par (Kayisu *et al.*, 1981), qui ont émis l'hypothèse de la formation d'un complexe amylose – lipide pour justifier ce comportement. Néanmoins cette hypothèse semble peu vraisemblable dans le cas de l'amidon de banane, en présence d'une quantité limitée de lipides. Ces mêmes auteurs ont également mis en évidence un pouvoir de

gonflement plus faible de la banane par rapport à des amidons comme la pomme de terre et le manioc (**Figure 8**). D'autres auteurs ont pu quantifier la capacité de gonflement de l'amidon de banane dans l'intervalle de 2,1 à 35,3 g d'eau pour 100 g d'amidon sec (Zhang *et al.*, 2005).

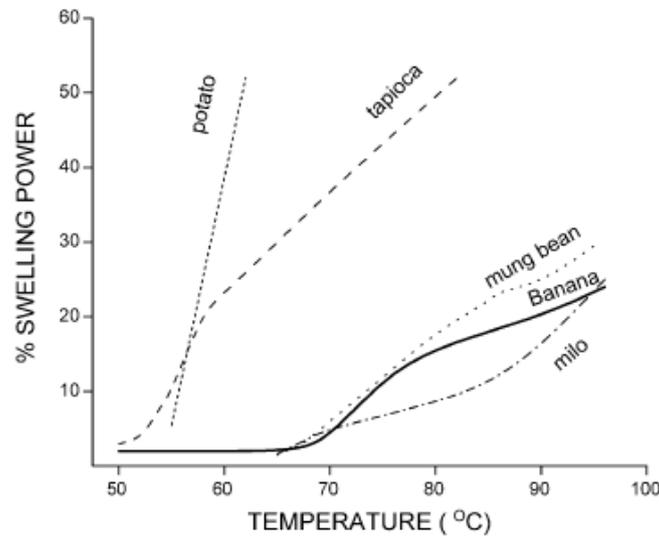


Figure 8. Modèle de gonflement de l'amidon de banane de la variété Valery (Kayisu *et al.*, 1981).

b) Gélatinisation

L'amidon à l'état natif est insoluble dans l'eau. Par le phénomène de gonflement irréversible des granules d'amidon lors de l'absorption d'eau au cours de la gélatinisation, l'amidon est alors partiellement solubilisé lorsque la température dépasse les 60 °C. Sous l'effet de la chaleur, les granules d'amidon absorbent de plus en plus d'eau et gonflent. La rupture des grains d'amidon occasionne le relargage d'amylose et la fusion des cristallites.

1.1.5.3 Hydrolyse de l'amidon

Les amidons sont utilisés dans l'industrie, rarement à l'état natif, généralement sous forme d'amidons dépolymérisés ou traités thermiquement. Cette dépolymérisation, qui intervient au moyen de traitements physiques, chimiques ou enzymatiques, a pour effet de diminuer la masse molaire des polymères constitutifs de l'amidon. Les amidons ainsi produits présentent une meilleure dispersibilité tout en conservant leurs propriétés gélifiantes ou épaississantes.

1.2 Principes de l'opération de cuisson des amyliacés

1.2.1 Rôle des opérations de cuisson

La cuisson des matières premières alimentaires consiste à les soumettre à l'action de la chaleur afin de les rendre plus comestibles. Pour les amyliacés, deux fonctions principales sont recherchées :

- D'une part, favoriser la digestibilité en provoquant la gélatinisation partielle ou totale de l'amidon ; le degré de gélatinisation de l'amidon augmentant au cours du temps de cuisson à température suffisante (Njintang et Mbofung, 2003).
- D'autre part, développer des propriétés organoleptiques spécifiques telles que la texture, le goût, la couleur, les arômes. La fermeté instrumentale d'un produit amyliacé tel que la banane ou la pomme de terre diminue au cours de la cuisson à l'eau, du fait des effets combinés de l'hydratation et de la gélatinisation (Gibert *et al.*, 2010 ; Solomon et Jindal, 2003) ainsi que de la solubilisation partielle des pectines et autres composés pariétaux cellulaires (Qi *et al.*, 2000).

1.2.2 Modes de cuisson du plantain

Les opérations de cuisson peuvent être classées en fonction du média chaud (air, eau liquide ou vapeur, huile) mis en œuvre. Ainsi, trois modes de cuisson se distinguent ; les cuissons dites « sèches » au four, sur de la braise ou par micro-ondes, les cuissons dites « humides » à la vapeur ou par immersion dans de l'eau, et enfin les cuissons par friture profonde (Bassama *et al.*, 2012) ou friture en couche mince. En fonction du mode de cuisson, les produits suivent une trajectoire thermohydrrique différente. La **Figure 9** propose les diverses trajectoires sur l'espace température en fonction de la teneur en eau (noté X_1 ($\text{kg}_{\text{eau}} / \text{kg}_{\text{ms}}$) base sèche).

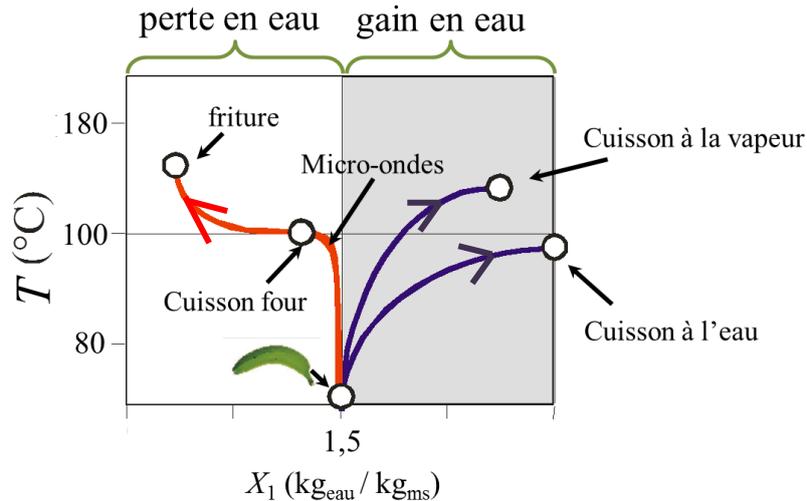


Figure 9. Trajectoires thermo – hydriques schématiques des opérations de cuisson du plantain.

Les allures de ces différentes trajectoires possibles de cuisson s'expliquent par deux principaux facteurs :

- par la présence ou non de phases de déshydratation (cuisson au four ou au micro-ondes) ou plutôt d'hydratation de la matrice (cuisson à l'eau liquide ou vapeur),
- par la manifestation d'un changement d'état de l'eau qui fait apparaître un plateau thermique (ex : vaporisation de l'eau du plantain au cours de la friture).

Dans le cas de la banane à cuire, le choix du mode de cuisson est gouverné par :

- la cible organoleptique et nutritionnelle visée. Par exemple, si le caractère croustillant est recherché, on réalisera préférentiellement une opération de friture.
- la variété de banane considérée, suivant sa composition physicochimique, sa structure ainsi que son degré de maturité. Par exemple, Belayneh *et al.* (2014) ont montré que les variétés de banane à cuire *Nijiru*, *Kitawira*, et *Matoke* étaient adaptées à la cuisson à l'eau bouillante alors que la variété *Cardaba* était, elle, plus appropriée pour une opération de friture. La digestibilité des bananes et plantains augmente avec leur degré de maturité (Odenigbo *et al.*, 2013).

Il existe différents modes de préparation du plantain à travers le monde (Tchango Tchango, 1999).

D'un point de vue domestique, en Amérique du Sud, les bananes plantain peuvent être cuites de différentes manières :

- cuisson de fruits entiers avec leur peau à la braise durant une dizaine de minutes. Suivant leur stade de maturité, elles peuvent s'accompagner d'une viande par exemple.
- cuisson au four (avec ou sans la peau) à 200 °C pendant 30 min environ.
- cuisson à l'eau bouillante pendant 20 – 30 minutes de la pulpe de plantain broyée au mixeur. Dans le cas de la cuisson de la farine, il se forme une pâte, utilisée pour faire des produits préformés (ex : « *empanadas* »). Le plantain peut également être cuit à l'eau avec de la pomme de terre et du manioc pour faire une soupe, appelée « *sancocho* » (Quintero et Garcia, 2008). À noter que les variétés de plantain Dominico Harton et Harton qui ont été choisies dans notre étude sont les principales variétés consommées cuites à l'eau en Colombie (Quintero et Garcia, 2008).
- friture classique (« *tostones* ») (Rojas-Gonzalez *et al.*, 2006).

1.2.3 Description des transferts d'énergie et de matière

Pour tous les modes de cuisson, le principal mode de transport de l'énergie au sein du solide est la diffusion thermique. En revanche, les transferts d'énergie entre la surface du solide et le media chaud peuvent être convectifs, par contact ou radiatifs. Les transferts d'énergie sont particulièrement couplés aux transferts de matière (eau) lors de processus de changement de phase d'eau liquide en vapeur ; tel est le cas lors l'opération de friture (Bassama *et al.*, 2012), de cuisson « sèche » accompagnée d'une déshydratation (ex : cuisson pain (Nicolas *et al.*, 2014) ou bien de cuisson par le biais d'un cuiseur à vapeur (Rocca-Polimeni *et al.*, 2011). Aussi, dans cette partie nous nous limiterons à notre objet d'étude : « la cuisson humide », c'est-à-dire lors de transferts convectifs entre le solide et le media chaud (eau ou vapeur).

1.2.3.1 Transport d'énergie au sein du solide

Le principal mode de transport de l'énergie au sein d'une phase continue est la diffusion thermique. Celle-ci intervient dès qu'existe au sein de la phase concernée un gradient de température. Elle tend à homogénéiser les gradients de température et permet donc le transport de l'énergie depuis les zones périphériques du produit (zones au sein desquelles le produit échange de l'énergie avec son environnement) vers le cœur du produit. Le transport

s'effectue macroscopiquement en sens inverse dans le cas d'un chauffage volumique de type micro-ondes. La densité de flux de chaleur φ (W m^{-2}) s'exprime par la loi de Fourier ($\varphi = -k\nabla T$) ; k correspondant à la conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) du matériau. La conductivité thermique des matrices amyliques et en particulier des bananes varie généralement entre 0,1 et 0,5 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ (Erdogdu *et al.*, 2014 ; Njie *et al.*, 1998) et est fonction de la teneur en eau, de la température ainsi que de la variété considérée.

D'autres paramètres liés à la structure du produit peuvent affecter l'aptitude du matériau à conduire l'énergie. C'est le cas pour des produits poreux dont la valeur de conductivité dépend de la fraction volumique d'air incluse en leur sein. Dans le cas de la cuisson à la vapeur, on considère l'eau au sein de la matrice dans deux états physiques différents : liquide et vapeur (Rocca-Polimeni *et al.*, 2011). La vapeur est présente et chemine par les pores de la matrice. C'est le cas par exemple de la cuisson vapeur de petits pains dont la porosité est proche de 67 % (Huang *et al.*, 2013). En revanche, les produits amyliques natifs sont peu poreux. La porosité de la banane Cavendish native est faible, de l'ordre 5% (Yan *et al.*, 2008). Par exemple, la porosité de la pomme de terre crue est inférieure à 10 % (Wang et Brennan, 1995). Celle de grains de céréales (mesures effectuées par pycnométrie) comme le maïs, le blé et le sorgho est respectivement de 12,5 %, 5,2 % et 9,8 % environ (Chang, 1988).

Certains auteurs proposent d'ajouter à la diffusion thermique, un transfert convectif dans l'équation générale de conservation de l'énergie avec le terme ($\rho c_p \mathbf{u} \cdot \nabla T$) au sein du matériau, où \mathbf{u} correspond à la vitesse d'infiltration de l'eau (m s^{-1}). Cette représentation a été utilisée par exemple pour modéliser la cuisson de la viande (Feyissa *et al.*, 2013 ; van der Sman, 2007). Cette représentation paraît séduisante, moyennant l'hypothèse de non équilibre thermodynamique local entre la phase liquide (eau s'infiltrant) et la phase solide. En revanche, cette hypothèse n'est jamais proposée et l'aliment est toujours supposé assimilable à une phase continue équivalente.

1.2.3.2 Transferts entre le solide et le média chaud

Ces phénomènes dits de transferts concernent les échanges d'énergie entre un produit alimentaire solide et son environnement lors de son traitement. Ce transfert d'énergie est généralement décrit à partir d'un coefficient de transfert de chaleur h (en $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$) supposé

uniforme sur la surface du produit. Ce coefficient dépend notamment de la vitesse relative média/produit et de la géométrie du produit. Les valeurs de h sont relativement élevées eu égard à la bonne conductivité thermique de l'eau ; ces valeurs sont d'autant plus élevées que le média chaud (eau) est en ébullition ($1\ 000 - 15\ 000\ \text{W m}^{-2}\ \text{K}^{-1}$) ou que ce dernier (vapeur) est en condensation ($2\ 000 - 6\ 000\ \text{W m}^{-2}\ \text{K}^{-1}$). Des travaux dans ce domaine ont été menés sur viandes, matrices amylacées et surimi de formes cylindriques et sphériques (Ahmad *et al.*, 2015 ; Kondjoyan *et al.*, 2013 ; Rocca-Polimeni *et al.*, 2011 ; Su *et al.*, 1999). Pour des conditions de convection par ébullition, les coefficients de transferts peuvent être estimés par la corrélation d'une surface plane en fonction de la densité de flux thermique (φ) (Verma, 2002).

1.2.4 Le transfert d'eau

L'absorption d'eau au cours du temps de cuisson à l'eau de la banane à différentes températures a été évaluée par différents auteurs. Dadzie (1995) et Ngalani et Tchango Tchango (1998) ont trouvé, en moyenne sur plusieurs variétés hybrides de plantains, une quantité d'eau absorbée au bout de 30 min de cuisson à $100\ ^\circ\text{C}$ qui représente $14 - 25\ %$ et $10 - 19\ %$ respectivement de la masse totale initiale du plantain. Qi *et al.* (2000) ont obtenu sur d'autres cultivars des valeurs dans la gamme $6 - 11\ %$ après 15 min de cuisson par ébullition. Plus récemment, Gibert *et al.* (2010) obtiennent sur la variété Dominico Harton une valeur de $10\ %$ environ pour une cuisson de 30 minutes à $100\ ^\circ\text{C}$.

La littérature propose beaucoup de modèles pour représenter les transferts d'eau dans des matrices amylacées. Pour l'essentiel, ce sont des matrices initialement pauvres en eau telles que le riz alors que le transport d'eau dans les matrices riches en eau telles que le plantain est peu décrit. Les modèles développés sont soit empiriques, soit mécanistiques. Il existe une diversité importante dans la formulation empirique des transports d'eau, avec cependant deux grandes classes. Certains modèles expriment explicitement l'évolution de la teneur en eau moyenne de la matrice en fonction du temps de cuisson, par le biais de lois empiriques de type exponentielles (Yadav et Jindal, 2007a), Weibull (Cunningham *et al.*, 2007) ou de fractions rationnelles (Ogawa *et al.*, 2011). D'autres modèles proposent un potentiel d'échange global relatif à l'écart entre la teneur moyenne en eau du système et la teneur en eau de saturation (Dutta *et al.*, 2008).

Contrairement aux approches empiriques, les approches mécanistiques sont basées sur des forces motrices aux transferts ayant une signification physique. Concernant les transferts d'eau sans couplage à la gélatinisation, la force motrice aux transferts peut être un gradient de concentration telle que la loi de Fick ($J = -\rho D \nabla X$) ; D correspondant au coefficient de diffusion de l'eau dans la matrice ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) du matériau. Plusieurs modèles utilisant une approche « Fickienne » ont été élaborés pour simuler la cuisson et/ou le trempage de grains de riz (Bakalis *et al.*, 2009 ; Takeuchi *et al.*, 1997), de blé (McGuinness *et al.*, 2000) et de spaghetti (Del Nobile *et al.*, 2003), avec un coefficient de diffusion apparent de l'eau dans la gamme [$3 \times 10^{-11} - 7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]. Pour l'eau, D peut dépendre de la teneur en eau (Davey *et al.*, 2002 ; Del Nobile *et al.*, 2003), de la température (Aguerre *et al.*, 2008 ; Bello *et al.*, 2010) ou des deux simultanément (Takeuchi *et al.*, 1997). D'autres auteurs (Davey *et al.*, 2002) supposent que c'est le gradient de pression qui est la force motrice avec la loi de Darcy ($J = -(K/\nu) \nabla p$) ; K correspondant à la perméabilité de la matrice à l'eau (m s^{-1}). Les transferts d'eau peuvent aussi parfois s'opérer par diffusion capillaire, suivant la porosité de la matrice ainsi que sa structure (Datta, 2006, 2007 ; Haider *et al.*, 2011).

L'ensemble des modèles cités précédemment ne prend pas en compte la gélatinisation alors que cette transformation a un impact majeur sur les transports d'eau au sein d'une matrice gélatinisable (Watanabe *et al.*, 2007). Ainsi, Xiaowen *et al.* (2011) ont montré que la vitesse de séchage de l'amidon de maïs était plus rapide pour un amidon natif que pour un amidon gélatinisé. Les propriétés de transport d'une matrice gélatinisable sont donc liées à son degré de gélatinisation. Afin de traduire cette propriété, plusieurs stratégies ont été développées dans la littérature. Des approches ont été proposées, considérant deux populations d'eau : eau libre qui est consommée (réaction d'ordre 1) pour former de l'eau liée à l'amidon gélatinisé si les conditions de teneur en eau et température sont favorables. Cette hypothèse se traduit par l'ajout d'un terme « puits » dans la loi de conservation de l'eau (Fasano *et al.*, 2011). Fukuoka *et al.* (2002) ont proposé une nouvelle force motrice pour les transports d'eau au sein d'une matrice gélatinisable : la Water Demand WD. Cette quantité locale traduit l'écart de la teneur en eau de saturation d'un amidon au regard de son degré de gélatinisation. Selon ce concept, l'eau migrerait en direction des potentiels croissants de WD, contrairement au transport d'eau généré par un gradient de concentration. Plus récemment Briffaz *et al.* (2014a) ont développé avec succès un modèle en supposant la coexistence de deux populations d'eau : l'une migrant dans la matrice native et la seconde dans la matrice en cours de gélatinisation.

L'impact de la gélatinisation de l'amidon sur les transports d'eau est aussi parfois intégré dans le coefficient de transport de l'eau. Del Nobile *et al.* (2003) ; Fasano *et al.* (2011) et Stapley *et al.* (1998) ont introduit une augmentation brutale de ce coefficient lorsque la teneur en eau locale est suffisante pour gélatiniser. Briffaz *et al.* (2014a) ; Fukuoka *et al.* (2002) et Watanabe *et al.* (2007) proposent une dépendance directe du coefficient de diffusion de l'eau au degré de gélatinisation.

1.2.5 Les pertes de matières

Lors de sa cuisson à l'eau, une matrice amylicée telle que la banane à cuire est susceptible de perdre une fraction de matière solide, par diffusion ou érosion, qui peut être de différentes natures. Lors de sa gélatinisation, l'amidon absorbe de l'eau et gonfle, ce qui provoque à partir d'un certain stade l'éclatement des granules d'amidon qui s'accompagne d'une lixiviation de l'amylose, que l'on peut retrouver dans l'eau de cuisson (Rodriguez-Damian *et al.*, 2013).

D'autres molécules, comme certains constituants des parois pecto-cellulosiques, des sucres et des protéines sont également solubilisés, comme cela a été observé lors de la cuisson à l'eau du taro (Njintang et Mbofung, 2003). Ainsi, Ogawa *et al.*, (2011) ont trouvé des pertes totales solides de 20 % après une cuisson durant 3 h à 90 °C de spaghettis et de 5 % pour un trempage à 20 °C. Des études portant sur la cuisson du riz font état de pertes solides totales mesurées par gravimétrie de 5 % et 12 % (bs) après 15 et 30 minutes de cuisson à 100 °C respectivement (Ong et Blanshard, 1995 ; Yadav et Jindal, 2007b).

1.3 La gélatinisation

L'amidon à l'état natif est insoluble dans l'eau. Lorsqu'ils sont chauffés en excès d'eau avec un apport suffisant de chaleur, les granules d'amidon natifs subissent une transition de phase irréversible, appelée gélatinisation (Wang et Copeland, 2013). La structure hautement ordonnée devient désordonnée. La gélatinisation de l'amidon a été largement définie comme une transition endothermique irréversible, « la rupture de l'ordre moléculaire » brisant les liaisons d'hydrogène dans le granule d'amidon. Des changements irréversibles sont observés : le gain en eau, le gonflement du granule, la fonte cristalline, la détente des doubles hélices, la perte de double réfringence, la solubilisation de l'amidon et l'augmentation de la viscosité

(Donovan, 1979). Lors du traitement thermique, l'eau pénètre en premier lieu dans les régions amorphes, qui gonflent et transmettent des forces perturbatrices dans les régions cristallines (BeMiller, 2011 ; Slade et Levine, 1988).

Différentes techniques et méthodes ont été utilisées pour appréhender le processus de gélatinisation : rhéologie, microscopie, diffraction rayons X (DRX), résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie, méthodes d'hydrolyse enzymatique et analyse enthalpique différentielle (DSC). La DSC permet de décrire la perte de cristallinité que l'on associe à la gélatinisation par une mesure endothermique de l'énergie consommée lors de cette transition irréversible (**Figure 10**) (Fukuoka *et al.*, 2002 ; Hwang *et al.*, 1999).

Des mesures des caractéristiques spécifiques sont effectuées, comme : la température onset (T_o), la température du pic de fusion lors de la gélatinisation (T_p), la température de fin de transition liée à la gélatinisation (T_c), la température (T_s) où le flux de chaleur endothermique s'éloigne de la ligne de base et finalement la température (T_e) où l'endotherme se rapproche de la ligne de base (Wang et Copeland, 2013).

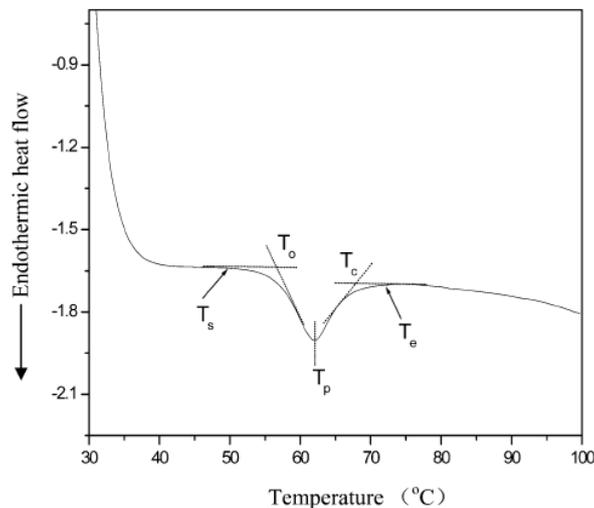


Figure 10. Thermogramme en DSC d'amidon de blé en excès d'eau. Les températures de transitions thermiques sont spécifiées (Wang et Copeland, 2013).

Les changements de flux de chaleur détectés sont associés aux deux transitions de phase ; l'une de premier ordre (fusion), puis l'autre de second ordre qui correspond à la transition vitreuse (Biliaderis *et al.*, 1980 ; Donovan, 1979 ; Slade et Levine, 1988). La variation

d'enthalpie (ΔH) est calculée par l'aire sous la courbe entre les bornes T_s et T_e . Les cinq températures spécifiques (T_o , T_p , T_c , T_s , T_e) dépendent de l'amidon considéré (Biliaderis *et al.*, 1980). Selon Zhang et Hamaker (2012), les bananes présentent un onset et une variation d'enthalpie supérieure ($T_o = 70,8 \pm 0,3$ °C ; $\Delta H = 17,5 \pm 0,3$ J/g amidon sec) à ceux de la pomme de terre ($T_o = 62,7 \pm 0,3$ °C ; $\Delta H = 16,4 \pm 0,3$ J/g amidon sec) et du maïs ($T_o = 65,8 \pm 0,3$ °C ; $\Delta H = 13,3 \pm 0,4$ J/g amidon sec). La température initiale de gélatinisation de l'amidon du groupe plantain (pour différentes variétés colombiennes) est en moyenne égale à $T_o = 67,1 \pm 1,4$ °C (Gibert *et al.*, 2009) et pour la variété banane Macho $T_o = 69,6 - 77,6$ °C (Bello-Pérez *et al.*, 2005 ; Bello-Pérez *et al.*, 2000), soit 10 °C d'écart. L'enthalpie de gélatinisation (ΔH_s) pour un temps de cuisson est rapportée à celle du même amidon natif (ΔH_n), elle est utilisée pour définir le degré de gélatinisation (noté α) par la relation (2) :

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta H_s}{\Delta H_n} \quad (2)$$

α varie de 0 (amidon natif) à 1 (amidon totalement gélatinisé). α peut ainsi être mesuré dans des mélanges farine – eau ou amidon – eau à différentes teneurs en eau et températures (Baks *et al.*, 2007 ; Habeych *et al.*, 2009 ; Holm *et al.*, 1988 ; Parada et Aguilera, 2012). Ceci sert de base à la construction des diagrammes de phases de ces mélanges avec $\alpha = f(X_1, T)$ (Baks *et al.*, 2007 ; Briffaz *et al.*, 2013 ; Fu *et al.*, 2012). La **Figure 11** illustre l'évolution du degré de gélatinisation par DSC de suspensions d'amidon de blé – eau en fonction de la température et pour différentes teneurs en eau.

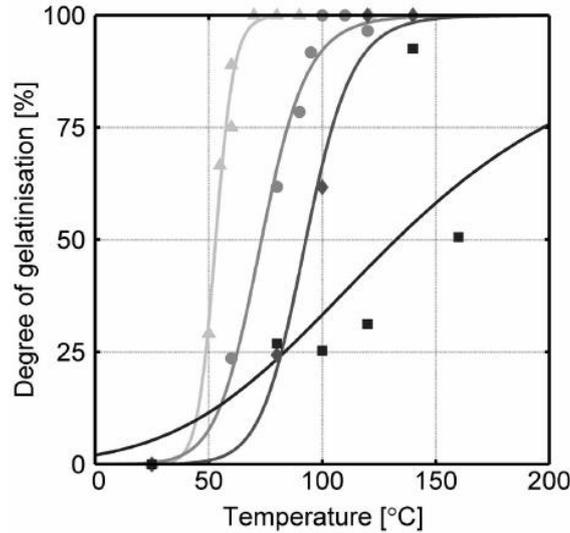


Figure 11. Évolution du degré de gélatinisation (%) en fonction de la température (°C) pour des suspensions d'amidon de blé de teneurs en eau 90 % (Δ), 40 % (\circ), 30 % (\diamond) et 20 % (\blacksquare) (m/m %) (Baks *et al.*, 2008).

De nombreuses études sur l'effet de la teneur en eau sur le degré de gélatinisation des amidons ont été réalisées en excès d'eau et en conditions d'eau limitantes (Donovan, 1979 ; Eliasson, 1980). Les conditions dites « d'excès d'eau » correspondent à une fraction volumique supérieure à 0,75 (Colonna et Mercier, 1985). Ainsi, lorsque la quantité d'eau est suffisante pour gélatiniser totalement l'amidon, un seul endotherme présentant une allure « symétrique » est observé (**Figure 12.A**) dans le domaine de température compris entre 60 et 80 °C. En revanche, en conditions d'eau limitantes, l'endotherme fait apparaître deux pics plus ou moins superposés : le pic G (endotherme à faible température) et le pic M1 (fusion des cristallites). Ces deux transitions observées se présentent de façon différente en fonction de la quantité d'eau. Lorsque la quantité d'eau se réduit dans le système, la taille du pic G diminue et progressivement une deuxième transition thermique apparaît à une température supérieure (Pic M1). Dans le cas de certains amidons comme le maïs, le blé ou le riz, on peut également observer une transition additionnelle (Pic M2) qui apparaît à une température encore plus élevée (95 – 115 °C), et que l'on attribue à la formation d'un complexe amylose - lipide (Biliaderis *et al.*, 1980 ; Briffaz *et al.*, 2013 ; Donovan et Mapes, 1980). La **Figure 12.A** illustre les endothermes observés pour différentes teneurs en eau sur l'amidon de pomme de terre, et selon les différentes transitions thermiques G et M1. La **Figure 12.B** illustre les différents endothermes formés à teneur en eau limitante en fonction du type d'amidon.

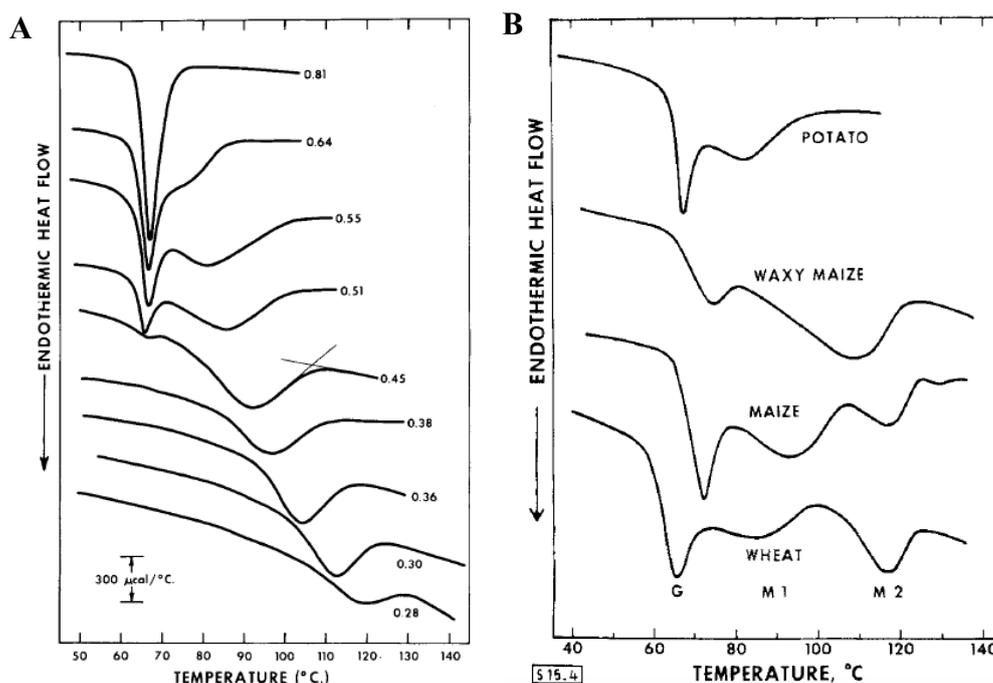


Figure 12. Endothermes d'amidon de pomme terre (A) à différentes fractions volumiques d'eau avec une vitesse de chauffe 10 °C/min (Donovan, 1979) ; (B) endotherme à teneur en eau limitante d'amidons de différents types (Donovan et Mapes, 1980).

1.3.1 Impact de la structure et de la composition de l'amidon

1.3.1.1 Taille des particules

Appréhender la taille des particules revient à se placer à deux niveaux différents. Le premier niveau est l'échelle granulaire. Pour un amidon donné, le comportement en gélatinisation est spécifique, avec une taille et une distribution granulaire qui lui est propre (Jane *et al.*, 1994). Comme rapporté précédemment, Colonna et Buléon (1994) ont mis en évidence que la température de fusion des cristallites serait inférieure pour les amidons de type B. Les travaux de Jenkins et Donald (1997) ont confirmé que les granules de pomme de terre avec une configuration semi-cristalline de type B gélatinisent à des températures plus faibles (70 – 80 °C) que ceux de type A (90 – 110 °C). Les travaux de Vermeulen *et al.*, (2005) ont pour leur part mis en évidence que les gros granules sont plutôt des cristaux de type B. Or, la taille des granules est connue pour avoir une forte influence sur la gélatinisation. Il a été ainsi démontré qu'au sein d'une distribution granulaire, les petits granules ont tendance à gélatiniser à des températures plus élevées que celles des gros granules, avec des enthalpies inférieures (Geddes *et al.*, 1965 ; Parada et Aguilera, 2009 ; Singh et Kaur, 2004 ; Valetudie

et al., 1995). Néanmoins d'autres auteurs n'ont pas observé d'effets de la taille des granules d'amidon sur leurs propriétés thermiques (Noda *et al.*, 2005). Par conséquent, il apparaît la plus part des auteurs ont indiqué que la taille des granules d'amidon influence de manière considérable la température gélatinisation.

Le second niveau est l'échelle particulière. Des études conduites sur des grains de riz à différents niveaux de mouture ont montré des différences de gélatinisation de l'amidon (Marshall, 1992). Karlsson et Eliasson (2003) ont mis en évidence que l'amidon isolé présentait une température de gélatinisation inférieure à celle de tissus intègres dans le cas de la pomme de terre (Karlsson et Eliasson, 2003). La présence de particules ou de composants tels que les parois cellulaires peuvent ainsi affecter la gélatinisation. La présence des parois cellulaires intactes au sein des particules des aliments, modifierait la mobilité de l'eau, le gonflement des granules et ainsi que tout le processus de gélatinisation (Karlsson et Eliasson, 2003 ; Marshall, 1992 ; Turhan et Gunasekaran, 2002). Ces parois cellulaires peuvent d'ailleurs demeurer intactes dans les tissus après cuisson tel que déjà observé sur pomme de terre par Bordoloi *et al.* (2012a).

1.3.1.2 Influence de la composition de l'amidon

Le comportement de l'amidon lors de la gélatinisation est affecté par de multiples facteurs comme sa morphologie, sa structure moléculaire et aussi par sa composition. La présence des deux polysaccharides majoritaires, l'amylose et l'amylopectine, conditionne les propriétés des granules d'amidon en fonction de leur proportion (Tester *et al.*, 2004). Le ratio amylose (15 – 30%) et amylopectine (70 – 85 %) dépend du type d'amidon (Hoover, 2010 ; Srichuwong et Jane, 2007). Une teneur élevée en amylose est souvent liée à une température onset (T_o) et à une température du pic (T_p) supérieures (Copeland *et al.*, 2009). Des études ont montré une correspondance entre une température onset (T_o) et une proportion élevée des chaînes courtes dans la configuration de la ramification de l'amylopectine (Jane *et al.*, 1999).

De plus, la présence d'autres constituants comme l'eau (10 – 15 %), les protéines, les lipides et certains minéraux (phosphore, calcium, potassium et sodium) peuvent aussi avoir une influence sur certaines propriétés de l'amidon (Hoover, 2010). La teneur en protéine estimée pour la plupart des amidons se trouve comprise entre 0,1 et 0,7 % et les lipides autour de 1,5 % (g/100 g d'amidon sec) principalement sous forme d'acides gras libres,

lysophospholipides et monoacylglycérides (Pérez et Bertoff, 2010). La teneur en minéraux est considérée comme très faible ($< 0,4\%$) (Tester *et al.*, 2004). La formation de complexes entre l'amylose et les lipides peut affecter les propriétés et les fonctionnalités de l'amidon de différentes façons ; par exemple en augmentant la température onset (T_0), mais aussi en réduisant la solubilité et le pouvoir d'hydratation des granules d'amidon (Copeland *et al.*, 2009). Il est aussi important de considérer la structure en composition de la surface des granules d'amidon. Elle constitue une première barrière pour toutes les réactions avec l'eau, les composants chimiques et les enzymes. Les céréales disposent ainsi de constituant à la surface des granules qui affectent les propriétés fonctionnelles de l'amidon comme le gonflement dans le processus de gélatinisation (Wang *et al.*, 2014).

1.3.2 Modèles de gélatinisation (diagramme de phase)

Le degré de gélatinisation est une fonction croissante de la teneur en eau (X_1) et de la température (T). Les modèles prédictifs de la gélatinisation en fonction de la température et de la teneur en eau (diagramme de phase) $\alpha = f(X_1, T)$ sont soit empiriques (Fukuoka *et al.*, 2002), soit thermodynamiques avec la relation de Clausius-Clapeyron (Baks *et al.*, 2008 ; Turhan et Gunasekaran, 2002) ou la loi de Flory – Huggins utilisée pour prédire la température de fusion des polymères semi-cristallins. Ces lois permettent de construire un diagramme de phase de l'amidon incluant la gélatinisation. Actuellement, quelques diagrammes de phase de mélange eau – amidon ont été développés à partir de l'équation de Flory – Huggins (van der Sman et Meinders, 2011). Cette représentation a l'avantage de décrire l'équilibre d'un polymère cristallin pour une dispersion donnée polymère – solvant à différentes fractions volumiques et en fonction de la température. Néanmoins, si l'équation Flory – Huggins s'ajuste très bien aux résultats expérimentaux liés à la température de fusion de mélanges eau – amidon, certains auteurs remettent également en cause son utilisation pour décrire la gélatinisation (Bertolini, 2010). D'après le même auteur, la gélatinisation ne présente pas un vrai équilibre entre les cristallites et le solvant. Les modèles précédemment mentionnés postulent un état d'équilibre pour l'établissement de diagrammes de phases. En revanche, d'autres auteurs considèrent la gélatinisation comme un phénomène dépendant explicitement du temps. Ainsi, Baks *et al.* (2007) ; Njintang et Mbofung, (2003) et Turhan et Gunasekaran, (2002) décrivent la gélatinisation comme une cinétique réactionnelle d'ordre 1, avec des mesures effectuées en dynamique et non en conditions isothermes. De plus, Turhan et Gunasekaran (2002) ont mesuré le degré de gélatinisation sur l'amidon de blé en excès

d'eau, et leur modèle ne permet pas de prédire le degré de gélatinisation pour des teneurs en eau faibles. Pour représenter les diagrammes de phases sur un large domaine de teneur en eau des relations empiriques sont souvent utilisées (Briffaz *et al.*, 2013). Ainsi la fonction empirique « *TEG* » proposée par Fukuoka *et al.*, (2002) ne décrit que partiellement la gélatinisation (fusion de l'amidon non considérée) sur un domaine restreint (0,54 – 1,5 kg kg⁻¹ bs). Briffaz *et al.* (2013) ont proposé un modèle empirique utilisant une double sigmoïde ajustée avec des données expérimentales par DSC en fonction de la teneur en eau et de la température. De plus un modèle d'absorption d'eau à l'équilibre a été proposé en fonction du degré de gélatinisation. D'autres études ont proposé la construction des diagrammes de phase basés sur la connaissances des propriétés des constituants de l'aliment et leur évolution en fonction du procédé et ce à partir d'un ensemble de mesures expérimentales qui décrivent la transition vitreuse et les courbes de fusion de l'amidon (Cuq *et al.*, 2003 ; Kaletunç et Breslauer 1996).

1.4 La digestibilité

1.4.1 Digestibilité dans l'organisme chez l'homme

L'amidon contribue massivement à l'apport énergétique dans l'alimentation humaine. Cet apport direct sous forme de glucose, constitue un substrat essentiel pour le cerveau et les globules rouges pour générer l'énergie métabolique (Copeland *et al.*, 2009). La digestion de l'amidon est un processus complexe qui comprend différentes phases : (i) la diffusion de l'enzyme vers le substrat, compte tenu de sa porosité ; (ii) l'absorption de l'enzyme dans l'aliment amylacé et (iii) son hydrolyse (Colonna *et al.*, 1992). La digestibilité de l'amidon peut être mesurée soit *in vitro*, soit *in vivo*. Pour comprendre la digestibilité *in vivo* et *in vitro* des amidons, il est important d'abord d'analyser comment se déroule le processus de digestion dans l'organisme chez l'homme et d'identifier les formes et caractéristiques spécifiques qui peuvent influencer son impact sur l'organisme. La **Figure 13** montre les organes et les enzymes principaux qui participent à la digestion des aliments chez les humains. Le processus de digestion a été classifié en trois étapes : phase orale, phase gastrique et phase intestinale.

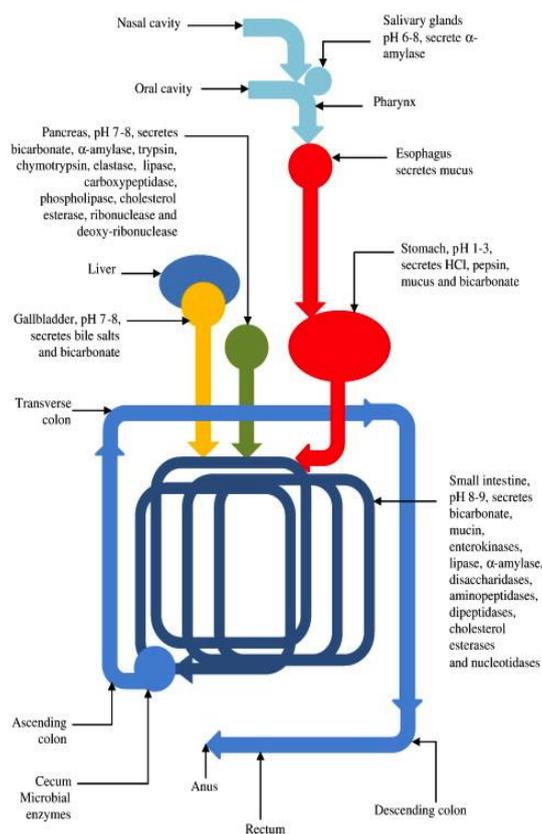


Figure 13. Enzymes secrétés par les principaux organes qui participent à la digestion des aliments chez l'homme. Le système digestif dans le corps humain (Perera *et al.*, 2010).

La mastication est la première étape de la phase orale de la digestion des aliments. Du point de vue physiologique, le rôle principal de la mastication est de réduire la taille des particules des aliments (Copeland *et al.*, 2009 ; Englyst *et al.*, 1992 ; Jackson et McLaughlin, 2009 ; Jalabert-Malbos *et al.*, 2007 ; Perera *et al.*, 2010). La mastication génère une surface d'attaque plus grande pour les enzymes digestives des sections suivantes du tractus gastro-intestinal (Colonna *et al.*, 1992 ; Jackson et McLaughlin, 2009) et réduit la viscosité des féculents (Hoebler *et al.*, 2002). Dans cette étape, les glandes salivaires libèrent les enzymes α -amylases, glycosides, glucose oxydase, lactate déshydrogénase, entre autres, qui contribuent à l'hydrolyse de l'amidon en maltose (deux glucoses), maltotriose (trois glucoses) et oligosaccharides (plus de trois glucoses) à pH neutre (entre 7 et 8) (Hoebler *et al.*, 2002; Perera *et al.*, 2010).

Après la mastication et l'hydrolyse partielle, les aliments passent dans l'estomac où ils sont mélangés avec les principaux éléments de la sécrétion gastrique, l'acide chlorhydrique (HCl qui active l'action de la pepsine), la pepsine, le mucus et l'eau. À jeun, le pH gastrique chez

des sujets sains est de l'ordre de 1,3 à 2,5, et il augmente jusqu'à 4,5 à 5,8 après avoir mangé (Dressman, 1986 ; Malagelada *et al.*, 1976). Dans l'estomac, les aliments ne sont pas significativement digérés ; néanmoins, la contraction des muscles favorise la fragmentation en particules encore plus petites (Correa, 1988). L'aliment qui passe vers l'intestin grêle depuis l'estomac est appelé « chyme », et son volume affecte la vidange gastrique ; les petites particules circulent plus rapidement que les grandes. Normalement, le chyme doit passer dans le duodénum ; il doit contenir des particules de taille inférieure à 2 mm de diamètre mais 90 % de ces particules ont une taille inférieure à 0,25 mm (Campbell, 2012).

La digestion s'effectue ensuite dans l'intestin grêle où le pancréas exocrine sécrète approximativement 1500 ml/jour de sucs pancréatiques alcalins à forte teneur en HCO_3^- . En collaboration avec la bile, il neutralise l'acide gastrique pour réguler le pH duodéal à 6 – 7. Dans le duodénum (première partie de l'intestin), le chyme est mélangé avec la bile sécrétée par la vésicule biliaire, pancréatique α – amylase, amylolytique et autres enzymes sécrétées par les parois cellulaires de l'intestin grêle telles que l'entérokinase, la sucrase, la maltase et la lactase. Ces enzymes sont responsables de l'hydrolyse des polysides vers les monosaccharides de type glucose (Perera *et al.*, 2010). De même, le suc pancréatique mélangé avec le chyme contient d'autres enzymes aussi puissantes décomposant les protéines (trypsine, chymotrypsine), mais aussi des lipases, et des enzymes qui digèrent les acides nucléiques et les phospholipides (Campbell, 2012). Finalement, le glucose est absorbé dans le sang et est utilisé comme source énergétique ou stocké sous forme de glycogène hépatique. Le chyme qui n'est pas hydrolysé sous forme de molécules absorbables par l'intestin grêle, par exemple la portion d'amidon qui s'échappe à la digestion (amidon résistant) passe dans le colon où il est fermenté par les bactéries en produisant des acides gras à chaîne courte principalement l'acétate, le propionate et le butyrate qui semblent être bénéfiques pour la santé (Englyst et Cummings, 1986 ; Faisant *et al.*, 1995a ; Topping et Clifton, 2001).

1.4.2 Mesure *in vivo*

La digestion et absorption *in vivo* de l'amidon consiste à suivre la réponse postprandiale par prélèvement sanguin capillaire, puis un dosage du glucose après l'ingestion d'un aliment contenant de glucides ; la réponse postprandiale du glucose et les niveaux d'insuline sont une conséquence de l'hydrolyse d'un polyside, dont l'amidon. De plus, une augmentation dans ces réponses constitue un facteur de risque pour développer certaines maladies métaboliques

tel quels diabète, obésité et maladies cardiovasculaire (Araya *et al.*, 2002). D'où l'intérêt de mesurer la digestion et l'absorption de glucides autant au point de vue quantitatif que qualitatif. Ainsi l'effet immédiat sur la concentration de glucose dans le sang d'un individu est d'intérêt nutritionnel dû à l'importance pour la santé (Jenkins *et al.*, 2002). Donc, Jenkins *et al.* pour la première fois en 1981 ont introduite l'utilisation du concept indice glycémique (*GI*), afin de classer 51 aliments contenant de glucides, basé sur la mesure *in vivo* de la capacité de ces aliments à élever la glycémie (taux de glucose dans le sang) au cours de temps après leur ingestion (Jenkins *et al.*, 1981). Le *GI* est exprimé comme le pourcentage du ratio entre la surface sous la courbe d'augmentation de glucose sanguin après l'ingestion d'un aliment apportant 50 g de glucides disponibles et la surface sous la courbe après l'ingestion de 50 g d'un aliment de référence (généralement pain blanc ou glucose, indice glycémique égale à 100). Cette surface sous la courbe (**Figure 14**) est en effet calculée au-dessus de la ligne de base qui correspond au taux de glucose dans le sang à jeun, et en fonction du temps durant les deux heures après l'ingestion de l'aliment par un même sujet (Dona *et al.*, 2010 ; Englyst *et al.*, 1996b ; Jenkins *et al.*, 1981 ; Wolever *et al.*, 1986).

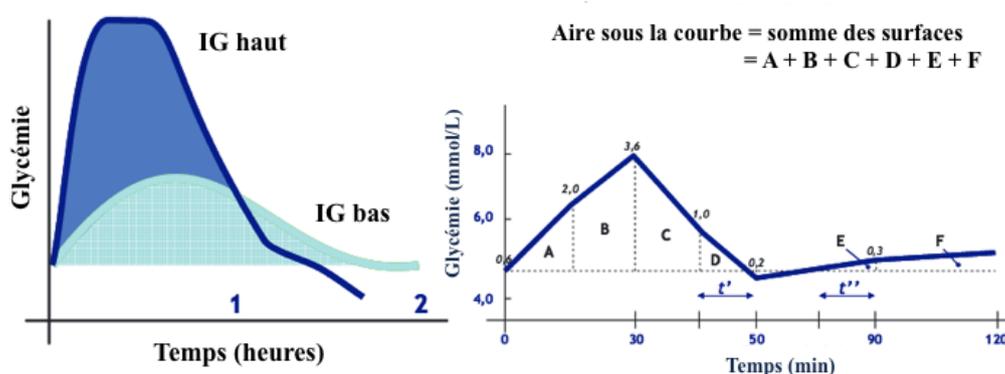


Figure 14. L'index glycémique : illustration et principe de calcul (Wolever *et al.*, 1986).

Certains auteurs ont mentionné que la teneur en amidon et en sucres libres est très variable dans les aliments contenant de glucides, ce qui influence la réponse glycémique pour des quantités fixes de ces aliments. Néanmoins, la valeur de *GI* ne varie pas, du que cela est toujours calculée dans un aliment qui apporte 50 g de glucides disponibles (Englyst *et al.*, 1996b). Lorsque l'hydrolyse de l'amidon se réduit, la réponse postprandiale et le niveau d'insuline sont réduites ou retardées, donc la composition, les propriétés physicochimiques et d'autres facteurs propres à l'aliment amylicé vont aussi affecter cette réponse (Englyst *et al.*, 1992).

Des études antérieures ont utilisé aussi l'analyse *in vivo* pour quantifier le glucides récupérés dans les excrètes après l'ingestion d'un aliment. Cette méthode de quantification *in vivo* peut être appliquée en utilisant des humaines ou des animaux tel quels les rats (Englyst et Cummings, 1986 ; 1987 ; Holm *et al.*, 1985 ; Holm *et al.*, 1988 ; Wolf *et al.*, 1977). Certaines auteurs ont utilisé cette méthode pour évaluer en particulier la digestibilité des amidons de banane chez des patients volontaires iléostomisés. Ces travaux ont mesurée la quantité de glucides récupérés dans les excrètes après l'ingestion d'un aliment, ainsi ils ont permis mettre en évidence la présence de glucides qui échappent à la digestion et l'absorption dans l'intestin grêle (69 – 84 %) parmi ceux-ci, l'amidon résistant (Englyst et Cummings, 1986 ; 1987 ; Faisant *et al.*, 1995a, 1995b ; Langkilde *et al.*, 2002), dont sa consommation peut favoriser la réduction de la réponse postprandiale et l'insuline par rapport à un amidon de facile absorption, ce qui pourrait avoir des effets bénéfiques sur le patients avec des problèmes d'obésité (Heijnen *et al.*, 1995). De plus, cette fraction d'amidon parvient au côlon où elle est partiellement ou totalement fermentée par la flore colique en acides gras à chaîne courte, néanmoins certaines difficultés ont été également observées dans l'interprétation des résultats de la méthode *in vivo* concernant l'amidon résistant fermenté au niveau du colon, dues à la quantification sous-estimée d'acides gras dans le cas des patients étudiés iléostomisés (Englyst et Cummings, 1986). En complément, plusieurs contraintes ont été mentionnées concernant ce type de méthode. Elles sont souvent liées à l'échantillon utilisé. Lorsque le sujet est un humain, il est important de bien choisir des individus sains, car les résultats dépendent fortement de leur état de santé, mais également, du sexe et des facteurs génétiques (Dona *et al.*, 2010). L'analyse de digestibilité *in vivo* sur des humains et animaux est fréquemment utilisée (Englyst et Cummings, 1986, 1987 ; Faisant *et al.*, 1995a ; Jenkins *et al.*, 1981). Cependant, cette méthode est connue pour être longue et très coûteuse (Dona *et al.*, 2010).

1.4.3 Mesure *in vitro*

De nombreuses études font régulièrement appel à des techniques *in vitro*. L'*in vitro* a pour objectif de mimer les conditions physiologiques de l'humain. On retrouve néanmoins des conditions de simulation tel quelles la préparation des échantillon, les solutions enzymatiques, le pH utilisées, les températures et les temps d'incubation qui peuvent varier considérablement selon les auteurs (Bello-Pérez *et al.*, 2004 ; Englyst *et al.*, 1992 ; Goñi *et al.*, 1997 ; Granfeldt *et al.*, 1992 ; Hellendoorn *et al.*, 1970 ; Zhang et Hamaker, 2012). La

méthode de Goñi *et al.* (1997) et la méthode d'Englyst *et al.* (1992) sont fréquemment utilisées pour mesurer la digestibilité de l'amidon simulant les conditions de l'estomac et de l'intestin grêle. Ces deux méthodes d'analyse *in vitro* utilisées se basent dans l'hydrolyse enzymatique de l'amidon en fonction du temps. Dans la méthode de Goñi l'amidon est hydrolyse avec α -amylase pendant 3 heures (pH 6,9 ; 37 °C), alors qu'Englyst une incubation à 37 °C pendant 2 heures (pH 5,2) avec une solution enzymatique de pancréatine, invertase et amyloglucosidase. De plus, Englyst *et al.* (1992) ont utilisée l'incubation de 120 minutes pour ensuite quantifier la fraction d'amidon résistant dans l'aliment, en revanche, cette fraction a été mesurée en 1997 par Goñi *et al.* après une incubation de 16 heures et un traitement postérieur avec hydroxyde de potassium (KOH).

Afin de se rapprocher au plus près du processus *in vivo*, certains auteurs intègrent une phase de mastication de l'échantillon avant la mesure de digestibilité. Dans l'étude d'Åkerberg *et al.*, réalisée en 1998, les principales formes d'amidon résistant dans les aliments ont été évaluées par des bénévoles qui ont procédé à une mastication à raison de 15 mastications pendant une période de 15 secondes, d'une quantité d'échantillon correspondant à 1 g d'amidon. Juarez-Garcia *et al.* (2006) et Muir et O'Dea, (1992) ont également intégré une phase de mastication des échantillons en utilisant des bénévoles. Le processus de mastication a souvent été simulé par différents traitements mécaniques : tamis à différentes jauges (Brighenti *et al.*, 1998 ; Weurding *et al.*, 2001), hachoirs (Araya *et al.*, 2002 ; Englyst *et al.*, 1992 ; 1999), broyeurs « Waring blender » et homogénéiseurs de type « ultra-turrax » (Goñi *et al.*, 1997). Une étude sur la taille des particules de riz cuit et mâché par 15 bénévoles a révélé qu'environ 73 % des particules ont une taille inférieure à 500 μm (Ranawana *et al.*, 2010). Brighenti *et al.* (1995) ont simulé le processus de mastication des aliments par extrusion d'échantillon à travers une cellule Kramer, suivie par une pré-incubation avec de l'amylase salivaire humaine à 37 °C à un pH = 6,9 pendant 5 min.

La digestion des protéines de l'aliment par la pepsine est le processus fondamental survenant dans l'estomac. Une étape de protéolyse par la pepsine a donc été intégrée dans la plupart des protocoles *in vitro* afin de simuler une bonne digestion de l'amidon en limitant les interactions amidon-protéines (Englyst *et al.*, 1996b). De nombreuses méthodes incluent également une étape de protéolyse pour la simulation aux conditions physiologiques (Brennan *et al.*, 1996 ; Goñi *et al.*, 1997 ; Granfeldt *et al.*, 1992 ; Lebet *et al.*, 1998 ; Weurding *et al.*, 2001). Cependant, d'autres auteurs n'effectuent pas de protéolyse (Brighenti *et al.*, 1998 ; Urooj et

Puttraj, 1999). Une méthode d'analyse des amidons des céréales décrite par Holm *et al.* (1985), inclut une incubation avec la pepsine à 37 °C et un pH = 1,5 pendant une heure, alors que Goñi *et al.* (1997) ont réalisé une incubation similaire à une température de 40 °C. La procédure *in vitro* de Granfeldt *et al.* (1992) et Sopade et Gidley (2009) inclut l'incubation des échantillons mâchés avec la pepsine à 37 °C et un pH = 1,5 pendant 30 min. Granfeldt *et al.* (1992) se sont ainsi inspirés des résultats de Holm *et al.* (1986) et Colonna *et al.* (1990), qui ont démontré que les interactions amidon-protéines limitent la sensibilité de l'amidon à l' α – amylase. Dans l'étude d'Englyst *et al.* (1999), une étape de protéolyse avec la pepsine a été effectuée à 37 °C et un pH = 2 pendant 30 minutes. Actuellement la méthode *in vitro* est très fréquemment utilisée pour évaluer la digestibilité de l'amidon, estimer la réponse glycémique, le comportement et l'absorption du glucose dans l'organisme d'un aliment (Chung *et al.*, 2006 ; de la Rosa-Millán *et al.*, 2014 ; Englyst *et al.*, 1992 ; Goñi *et al.*, 1997 ; Granfeldt *et al.*, 1992 ; Holm *et al.*, 1985 ; Parada et Aguilera, 2009 ; Rodriguez-Damian *et al.*, 2013 ; Zhang et Hamaker, 2012).

1.4.4 Impact de la structure et de la composition

1.4.4.1 Influence de la taille des particules

La mesure de digestibilité peut être influencée par différents facteurs, soit intrinsèques comme le type d'amidon et sa structure, soit extrinsèques comme la taille de particule due à la mastication (Englyst *et al.*, 1992). D'une part, parmi les facteurs intrinsèque une influence de la taille de granules d'amidon sur leur hydrolyse par α – amylases a été mentionnée par Noda *et al.* (2005). Les petits granules d'amidon ont tendance à être hydrolysés plus facilement que les plus grands. Ceci serait probablement dû à la surface disponible pour l'attaque enzymatique (Dhital *et al.*, 2010 ; Gallant *et al.*, 1997 ; Wang et Copeland, 2013). Tester *et al.* (2004) ont également montré que le taux d'hydrolyse de granules d'amidon cireux d'orge était inversement proportionnel à leur diamètre.

D'autre part, la mastication est la première étape de la digestion des aliments. La mastication a pour rôle de réduire la taille des particules des aliments en même temps qu'elle favorise la formation d'un mélange intime entre l'aliment et les enzymes buccales. Ainsi, des études précédentes ont montré qu'avaler les aliments sans une bonne mastication met en évidence une réduction de la réponse glycémique avec un effet similaire à celui d'un glucide lentement digestible (Read *et al.*, 1986). Ainsi, la forme physique d'un aliment, comme la taille des

particules est connue comme un facteur extrinsèque de forte influence sur la digestibilité (Englyst *et al.*, 1992). Les méthodes d'analyse de la digestibilité *in vitro* ont utilisé différentes techniques de broyage pour mimer la mastication (hachoirs, broyeurs « blender » et « ultra-turrax »). Des travaux pour comparer l'effet de la taille des particules en fonction du type de broyage utilisé et de l'état structural de l'aliment ont confirmé son influence sur la digestibilité (Al-Rabadi *et al.*, 2009 ; Han *et al.*, 2008). Englyst *et al.* (1992) ont comparé la quantité d'amidon résistant présente après l'hydrolyse *in vitro* d'un aliment après la mastication et en utilisant un hachoir (taille de particule d'environ 0,9 cm). Les auteurs n'ont pas trouvé de différences significatives *in vitro* entre les résultats des deux méthodes de réduction de la taille de particule. D'autres auteurs ont mis en évidence les effets de la taille des particules broyées en utilisant différentes techniques, les résultats ont montré une augmentation de la digestibilité de l'amidon pour les tailles de particules plus petites (Al-Rabadi *et al.*, 2009 ; Sopade et Gidley, 2009 ; Tinus *et al.*, 2012). La digestibilité des échantillons de sorgho broyés en utilisant un broyeur à marteau et cryo-broyés ont été comparés par Mahasukhonthachat *et al.* (2010). Des digestibilités différentes ont été obtenues en fonction du type de broyage. Une possible augmentation de la température et une perte de la structure cristalline des granules pendant le broyage à marteaux semble avoir eu un effet sur la digestibilité. Donc le broyage a pour objectif réduire la taille des particules, mais peut aussi avoir un impact sur la structure des granules d'amidon. Les granules d'amidon se trouvent souvent protégés complètement ou partiellement par d'autres structures (parois cellulaires rigides), qui jouent aussi un rôle important sur la digestibilité des produits amylicés (Englyst et Hudson, 1996 ; Englyst *et al.*, 1996a). La présence de granules d'amidon ou de parois cellulaires endommagés au sein d'un aliment peut également favoriser la surestimation de la mesure de digestibilité *in vitro* (Faisant *et al.*, 1995 ; Thorne *et al.*, 1983 ; Würsch *et al.*, 1986).

1.4.4.2 Influence de la composition de l'amidon

La digestibilité est également affectée par la composition de l'aliment, dont celle des granules d'amidon, dont la configuration et le ratio amylose/amylopectine (Sajilata *et al.*, 2006) jouent un rôle important (Dhital *et al.*, 2010 ; Gallant *et al.*, 1973 ; Parada et Aguilera, 2012). Certaines études mentionnent qu'une teneur en amylose élevée est souvent liée à une résistance à l'attaque enzymatique de l'amidon (Niba, 2003 ; Topping et Clifton, 2001), comme le cas d'amylomais (Wolf *et al.*, 1977). Néanmoins, des travaux menés sur le

plantain ont lié une résistance à l'attaque enzymatique à la configuration et le degré de ramification (longue chaînes) de l'amylopectine (Zhang et Hamaker, 2012).

La structure cristalline des granules d'amidon joue également un rôle dans la résistance à l'attaque enzymatique. Par exemple, l'amidon de pomme de terre et de la banane sont connus grâce à la structure de type B de leurs granules. De plus, certains auteurs ont mentionné que le modèle d'attaque des enzymes α - amylases dans la digestion de l'amidon des bananes peut être comparé à celui de la pomme de terre (Faisant *et al.*, 1995b ; Gallant *et al.*, 1973). Des études précédentes ont mentionné que l'hydrolyse de l'amidon de pomme de terre semble être très différent de l'amidon du maïs normal (Dhital *et al.*, 2010). D'autres études ont mis en évidence que l'hydrolyse de l'amidon natif de pomme de terre est lente, superficielle et générale à tous les granules d'amidon après une hydrolyse de 24 h. Les granules d'amidon de pomme de terre sont hydrolysés par un mécanisme d'exo – corrosion accompagné parfois d'une lente et très faible endo – corrosion au contraire des granules d'amidon de type A (céréales) qui présentent un hydrolyse par endocorrosion due à la présence des pores et des canaux (Dhital *et al.*, 2010 ; Gallant *et al.*, 1973). Les granules d'amidon des petits pois et haricots sont connus pour avoir une structure de type C, qui présente néanmoins une résistance à l'attaque enzymatique et qui est aussi attribué à l'encapsulation des granules dans des parois cellulaires épaisses. Ainsi les proportions d'amidon lentement digestible (*SDS*) et d'amidon résistant (*RS*) peuvent être augmentées dans les légumes (Englyst *et al.*, 1996).

La présence de certains composants comme des protéines, des lipides, des minéraux et des polysaccharides non amylacés (hémicellulose, pectine, lignine) peuvent aussi influencer la digestibilité des aliments (Annor *et al.*, 2013 ; Escarpa *et al.*, 1997 ; Singh *et al.*, 2010). Les protéines et les lipides peuvent être présents dans les granules d'amidon, mais aussi dans la matrice des aliments (Singh *et al.*, 2010). Certains auteurs (Annor *et al.*, 2013) ont constaté que la présence de protéines peut réduire la digestibilité de l'amidon dû à la formation d'une barrière protéique autour des granules qui les préservent des attaques enzymatiques. Cette contribution protéique a pu aussi être confirmée sur des produits élaborés à base de blé par Jenkins *et al.*, (1987). La présence de lipides favorise la formation de complexes d'amylose – lipides qui limitent l'attaque enzymatique et l'hydrolyse de l'amidon (Annor *et al.*, 2013). Certaines études ont proposé des traitements alcalins pour enlever les protéines et les lipides qui se trouvent autour des granules d'amidon afin d'augmenter leur digestibilité (Wang *et al.*, 2014).

1.4.5 Classification de l'amidon pour l'analyse *in vitro*

Englyst *et al.* (1992) ont également proposé dans la méthode d'analyse enzymatique *in vitro* de la digestibilité de l'amidon également proposé une classification des amidons en trois fractions (**Tableau 3**) : l'amidon rapidement digestible (*RDS*), qui correspond à une fraction d'amidon qui est fortement corrélée avec le *GI* ($r = 0,728$, $P < 0.01$) (Englyst *et al.*, 1996b ; Englyst *et al.*, 1999) ainsi qu'à l'insuline et à la réponse glycémique (Lehmann et Robin, 2007 ; Periago *et al.*, 1996). L'amidon lentement digestible (*SDS*), correspond à la fraction associée avec une faible libération de glucose, puis une réduction de la réponse glycémique et d'insuline (Copeland *et al.*, 2009) ; et en dernier la fraction d'amidon résistant (*RS*) qui s'échappe à la digestion et parvient au côlon où elle est fermentée en acides gras à chaîne courte bénéfiques pour la santé (Cummings *et al.*, 1996 ; Englyst *et al.*, 1996a).

Sur la base de la méthode, la mesure de la libération de glucose à différents temps d'hydrolyse permet de définir les différentes fractions d'amidon :

- Amidon rapidement digestible (*RDS*) : quantité de glucose libéré après 20 min de digestion *in vitro*.
- Amidon lentement digestible (*SDS*) : quantité de glucose libéré entre 20 et 120 min de digestion *in vitro*.
- Amidon résistant (*RS*) : quantité d'amidon non hydrolysé après 120 min de digestion *in vitro*, il est calculé par l'équation suivante : $RS = TS - (RDS + SDS)$, où *TS* est la teneur en amidon.

La fraction d'amidon résistant à l'attaque enzymatique (*RS*) peut-être aussi classifiée en quatre différents types connus notés $RS_{i=1}$ à 4 (**Tableau 3**). Le RS_1 correspond à la fraction d'amidon physiquement inaccessible et composée de granules d'amidon ou de macromolécules « verrouillées » par les parois de la cellule à l'intérieur des cellules végétales, par exemple les graines de légumineuses. Le RS_2 correspond à l'amidon cru sous forme de granules natifs dans la pomme de terre et les bananes (Cummings *et al.*, 1996 ; Sajilata *et al.*, 2006). Le RS_3 est connu comme l'amidon rétrogradé après un traitement thermique (gélatinisé) et une période de stockage. Finalement, le RS_4 correspond à l'amidon chimiquement modifié afin d'augmenter la résistance à l'hydrolyse des enzymes α - amylases (Perera *et al.*, 2010).

Tableau 3. Classification de digestibilité *in vitro* de l'amidon (Englyst *et al.*, 1992).

Type d'amidon	Exemples	Digestion dans l'intestine grêle
Rapidement digestible (<i>RDS</i>)	Aliment amylicé (frais et cuit)	Rapide
Lentement digestible (<i>SDS</i>)	La plupart des céréales crues	Lente mais complète
Résistant (<i>RS</i>) :		
<i>RS</i> ₁ Amidon physiquement inaccessible	Graines partiellement broyées	Résistant
<i>RS</i> ₂ Granules d'amidon résistants	Bananes et pommes de terre crues	Résistant
<i>RS</i> ₃ Amidon rétrogradé	Pomme de terre cuites et refroidies, pain et flakes	Résistant
<i>RS</i> ₄ Amidon chimiquement modifié	Pains et gâteaux avec l'amidon modifié	Résistant

Certains auteurs ont aussi proposé l'utilisation de la mesure de glucose rapidement disponible (*RAG*) mesurée en utilisant la méthode *in vitro* proposée par Englyst *et al.* (1992). Cette mesure de *RAG*, inclue la valeur de *RDS*, plus la glucose libre, y compris la glucose libérée à partir de saccharose (Englyst *et al.*, 1996b). Actuellement d'autres auteurs ont mentionné une classification des polysides plus simple en digestibles ou non digestibles, et glycémiques ou non glycémiques, du fait de l'intérêt de réduire la consommation des aliments avec un indice glycémique élevé afin d'augmenter celle des glucides de difficile digestion (Agama-Acevedo *et al.*, 2012).

1.4.6 Modèles utilisés pour la digestibilité *in vitro*

Les cinétiques de digestibilité (hydrolyse par α – amylases) des différents amidons et produits amylicés ont été modélisées en fonction du temps (**Figure 15**). D'une part une équation exponentielle d'ordre 1, $C = C_{\infty}(1 - e^{-kt})$, où C correspond à la fraction d'amidon hydrolysé dans un instant t , et C_{∞} correspond à la fraction hydrolysé à l'équilibre, k est la constant de la cinétique et t correspond au temps d'incubation. Cette équation qui décrit l'évolution de l'hydrolyse de l'amidon en fonction du temps (**Figure 15**) est souvent utilisée pour des aliment crus et cuits (Goñi *et al.*, 1997). Al-Rabadi *et al.* (2009) ont bien décrit la digestion par α – amylases de l'amidon natif des grains d'orge et de sorgho en utilisant l'équation de premier ordre proposée par Goñi *et al.* (1997).

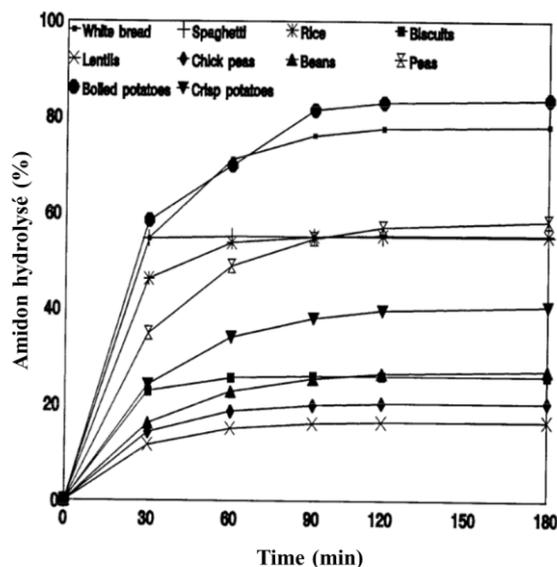


Figure 15. Courbes d'hydrolyse pour différents aliments contenant de glucides

(Goñi *et al.*, 1997)

Le modèle de Michaelis – Menten est souvent utilisé pour décrire les cinétiques de réaction d'enzyme – substrat. Certains auteurs ont utilisé ce modèle pour décrire les cinétiques de réactions de l'amidon et les enzymes de la digestion (α – amylases) pour les différentes fractions digestibles (*RDS* et *SDS*) (Dona *et al.*, 2009). Mahasukhonthachat *et al.* (2010) ont mentionné que le modèle n'est pas véritablement applicable pour les analyses *in vitro* de façon directe du fait des mélanges enzymatiques, des produits inhibiteurs et aussi des possibles modifications structurales et moléculaires des échantillons. Des modifications du modèle de Michaelis – Menten pour le temps de digestion de l'amidon ont été proposées pour exprimer sous forme d'une équation la fraction hydrolysée d'amidon (g / 100g d'amidon sec) (Duggleby, 2001). Cette équation modifiée a été ensuite utilisée par Mahasukhonthachat *et al.* (2010) afin de prédire les cinétiques d'hydrolyse du sorgho, néanmoins, une faible corrélation a été observée entre l'amidon hydrolysé (g / 100g d'amidon sec) et le temps d'hydrolyse (0 – 240 min).

1.4.7 Corrélation entre l'*in vivo* et l'*in vitro*

Une corrélation entre les méthodes *in vitro* et *in vivo* d'analyse de digestibilité de l'amidon a été mise en évidence par différents auteurs (Englyst *et al.*, 1996 ; Goñi *et al.*, 1997 ; Holm *et al.*, 1988 ; Singh *et al.*, 2013). Holm *et al.* (1985) ont utilisé les deux méthodes, *in vivo* et *in vitro* pour mesurer la digestibilité de l'amidon de blé cuit, en utilisant différents processus de

transformation (cuisson à la vapeur, soufflé sous forme de pop-corn et sous forme de flakes). Les résultats ont montré une corrélation meilleure entre les taux de glucose sanguin *in vivo* et la méthode *in vitro* lorsqu'une incubation avec de la pepsine et de l' α – amylase était incluse. Quelques différences ont été aussi observées entre les deux méthodes qui peuvent être expliquées par la quantité d'enzymes présentes dans l'organisme (fluctuante entre individus) par rapport à celle de la méthode *in vitro*. De même Holm *et al.* (1988) ont mis en évidence une corrélation entre le glucose sanguin (l'aire du glucose produit par unité de temps dans l'intervalle de 0 – 60 min) et la digestibilité (méthode *in vitro*, hydrolyse enzymatique pendant 60 minutes) de l'amidon de blé ($r = 0,98$). Englyst *et al.*, (1996b) ont constaté par régression linéaire (**Figure 15**) une corrélation entre les valeurs de *RAG* mesurées avec une méthode *in vitro* et les valeurs de *GI* de la littérature mesurées par différents auteurs (Jenkins *et al.*, 1981)

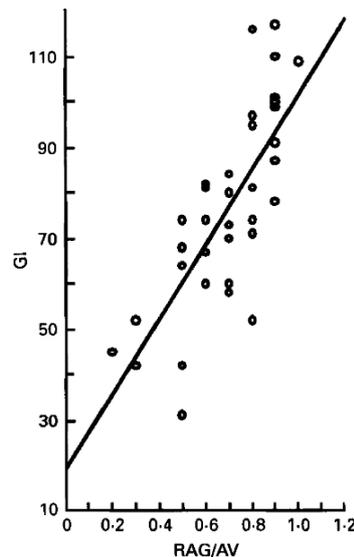


Figure 16. Corrélation entre les valeurs d'index glycémique de la littérature (Jenkins *et al.*, 1981) et les valeurs de *RAG* divisé par l'amidon disponible (Englyst *et al.*, 1996b)

D'autres auteurs ont étudié une approche entre la mesure *in vitro* et *in vivo* de la digestibilité de l'amidon dans les spaghettis, le riz, les biscuits entre autres (Goñi *et al.*, 1997). Ils ont proposé une méthode qui permet d'estimer l'index glycémique d'un aliment contenant de glucides en calculant son index d'hydrolyse (*HI*) pour un temps d'hydrolyse de 90 min, HI_{90} , ($r = 0,90$). Le *HI* est calculé comme l'aire sous la courbe d'hydrolyse de l'aliment comparée avec l'aire sous la courbe de l'aliment de référence (pain blanc). Les mêmes auteurs ont proposé une corrélation linéaire entre les valeurs de *HI* et le *GI* ($r = 0,89$, $P < 0.05$). Une

équation pour la prédiction du GI à partir de données *in vitro* a été proposée $GI = 39,71 + 0,549HI$ et utilisée par d'autres auteurs (Bravo *et al.*, 1998). D'autres études sur l'amidon de pomme de terre ont mentionné une forte corrélation entre le degré de gélatinisation et la réponse glycémique *in vivo* (Parada et Aguilera, 2012).

1.5 Relation entre gélatinisation et digestibilité

Certains auteurs ont montré une relation entre la digestibilité d'un produit amylacé et son degré de cuisson. Les amidons étant *a priori* cuits pour en augmenter la digestibilité (Copeland *et al.*, 2009; Zhang et Hamaker, 2012). Après la cuisson, la digestibilité des fractions digestibles (RDS , SDS) et indigestibles (RS) de l'amidon conditionne les propriétés nutritionnelles des aliments (Englyst et Hudson, 1996; Englyst *et al.*, 1992). Une relation entre la digestibilité et le degré de gélatinisation de l'amidon a été mentionnée par Holm *et al.* (1988). Les auteurs ont montré une forte corrélation entre le degré de gélatinisation et le taux de digestibilité ($r = 0,96$) de l'amidon de blé. De même, Parada et Aguilera (2009) ont proposé une équation empirique ($R^2 = 0,95$) pour mettre en relation l'amidon hydrolysé en fonction du degré de gélatinisation (**Figure 17.A**). Les auteurs ont également mis en évidence une forte corrélation (0,99 et 0,93) entre le degré de gélatinisation et la concentration maximale de glucose sanguin et entre le même degré de gélatinisation et l'aire sous la courbe de glucose sanguin par unité du temps sur l'amidon de pomme de terre (**Figure 17.B**).

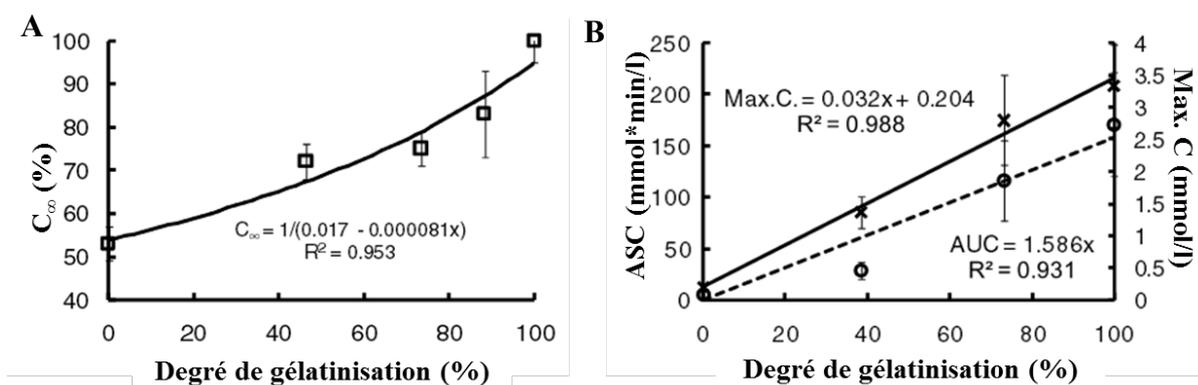


Figure 17. (A) Relation entre l'amidon hydrolysé (C_{∞}) et le degré de gélatinisation ; (B) *in vivo* glycémique réponse en fonction du degré de gélatinisation, (x) valeur maximale de glucose dans le sang et (o) valeur de l'aire sous la courbe après consommation de l'aliment (Parada et Aguilera, 2009)

Par ailleurs, d'autres auteurs ont montré aussi l'influence des différents procédés de préparation des aliments sur le degré de gélatinisation d'amidon, puis son influence sur la digestibilité (Holm *et al.*, 1985). Enfin, d'autres études ont évalué l'effet de la température sur le degré de gélatinisation de l'amidon en excès d'eau, puis sur les différentes fractions digestibles de l'amidon (*RDS*, *SDS*, *RS*). Miao *et al.* (2010) ont ainsi constaté un effet du traitement thermique sur le degré de gélatinisation et ensuite une augmentation a été observé pour les valeurs de digestibilité *in vitro* dans une étude réalisée sur l'amidon cireux de maïs. Ainsi la littérature fournit des éléments concordants entre la digestibilité et les conditions de traitement thermique des échantillons. En revanche, peu de travaux expriment les résultats de digestibilité en fonction du degré de gélatinisation.

1.6 Conclusions et objectifs de l'étude

L'analyse bibliographique montre que l'opération de cuisson du plantain met en œuvre un grand nombre de couplages. La température couplée à la teneur en eau induit la gélatinisation de l'amidon, ce qui favorise l'hydratation du plantain. L'ensemble de ces processus a un impact majeur sur la digestibilité de l'amidon. D'autre part, cette revue bibliographique fait état de modèles de cuisson partiellement satisfaisants, du fait qu'ils n'intègrent pas la digestibilité de l'amidon. Ces lacunes montrent le besoin de développer un modèle de cuisson intégrant d'une manière conservative et couplée l'ensemble des phénomènes de transferts et transformations se déroulant durant la cuisson.

Les objectifs de la thèse se focalisent sur :

1. La détermination expérimentale des mécanismes à l'origine des phénomènes observés en cuisson, par l'établissement d'une base de données des transitions thermiques de l'amidon et l'étude cinétique des teneurs en eau, au sein de morceaux de plantain et à différentes températures.
2. Développer des outils et des méthodes de modélisation du couplage transport d'énergie et d'eau durant la cuisson sur la dynamique des transformations responsables de la gélatinisation et de la digestibilité de l'amidon du plantain.
3. Proposer des conseils de conduite de l'opération de cuisson afin d'orienter la digestibilité de l'amidon de plantain.

Chapitre 2. Matériels et Méthodes

CHAPITRE 2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'étude de l'impact de l'opération de cuisson sur le degré de gélatinisation et la digestibilité de l'amidon du plantain a été réalisée sur deux matrices de complexité croissante : dans un premier temps il s'agissait d'un aliment modèle constitué de plantain séché et broyé (farine de plantain) puis réhydraté ; dans un second temps de morceaux réels de plantain frais. Deux variétés de banane à cuire (groupe plantain) ont été testées. Les expérimentations ont été réalisées en utilisant différentes conditions de traitement thermohydrique (température et teneur en eau). Pour l'aliment modèle, les traitements se sont déroulés au sein d'une cellule de traitement thermique spécialement mise au point (système fermé). Les morceaux de plantain ont été cuits par immersion forcée dans de l'eau. Les couplages entre les transferts (énergie et matière) et digestibilité de l'amidon du plantain ont été étudiés sur des morceaux de plantain. Les variétés de plantain étudiées sont typiquement consommées dans les pays d'Amérique du Sud.

Le présent chapitre vise à présenter l'approche méthodologique qui a été adoptée afin de mesurer l'impact de la cuisson sur l'amidon du plantain. Une récapitulation des protocoles de préparation des différents échantillons (aliment modèle et réel), présente le détail des méthodes d'analyses physico-chimiques (degré de gélatinisation et digestibilité *in vitro* de l'amidon du plantain) ayant fait l'objet d'une attention particulière, ainsi que l'exploitation des résultats afin de réaliser la caractérisation et la modélisation de l'opération de cuisson (transferts et transformations).

2.1 Matériels

2.1.1 Le plantain

Les travaux ont été réalisés sur deux variétés de banane à cuire (groupe plantain) ; il s'agit de Dominico Harton (AAB *Musa* sp.) et Harton (AAB *Musa* sp.) à l'état vert. La variété Dominico Harton (AAB *Musa* sp.) a été cultivée dans un système d'exploitation non extensive, et a été récolté au stade optimal de maturité verte dans une exploitation à Puerto Tejada (Département du Cauca, Colombie). Pour la variété Harton (AAB *Musa* sp.), le plantain au stade vert provenant d'Équateur a été acheté chez un distributeur Montpelliérain (groupe Pomona). Les plantains frais ont été placés dans une enceinte climatique régulée à

14 °C et 85 % d'humidité relative pour retarder leur mûrissement. Ces plantains ont été utilisés sous forme de morceaux de farine ou en extrayant l'amidon. Ils ont été utilisés en moins de trois jours.

2.1.2 Protocole de préparation des échantillons

2.1.2.1 La farine de plantain

Une partie des plantains (Dominico Harton ou Harton) a été pelée et la pulpe a été coupée en fines tranches, elles-mêmes séchées dans une étuve à 40 °C pendant une nuit, puis broyées en une poudre fine en utilisant un broyeur de laboratoire (Cemotec 10190 sample mill TECATOR N°1) avec une grille écran de 100 µm d'ouverture. La farine ainsi obtenue a été stockée à 4 °C dans un sac plastique étanche à l'air pour une analyse ultérieure. Pour la préparation de l'amidon, des échantillons aléatoires ont été fraîchement coupés et suspendus dans 4 L d'eau distillée avant d'être écrasés dans un mélangeur Waring (New Hartford, CT). La suspension a été filtrée à travers un tamis de 147 µm d'ouverture de maille (équivalente à 100 mesh). Le résidu sur le tamis a été lavé trois fois puis décanté. Après l'élimination de la couche supérieure sombre, l'amidon a été centrifugé trois fois (17 700 g par 10 min). L'amidon isolé a été séché à l'étuve à 40 °C pendant 48 h, écrasé soigneusement dans un mortier, et stocké à 4 °C dans des sacs en plastique étanches à l'air pour une analyse ultérieure.

2.1.2.2 Système modèle simplifié (eau + farine de plantain)

Une démarche expérimentale a été faite sur un système modèle simplifié (eau + farine de banane plantain). La pâte de farine de plantain a été préparée en mélangeant la farine de plantain avec une certaine quantité d'eau désionisée pour atteindre des teneurs en eau comprises entre 1,4 et 2,0 kg kg⁻¹ bs. Les bornes de ce domaine ont été choisies en fonction de la teneur en eau initiale réelle du plantain frais et cuit à l'eau étudié par Gibert *et al.* (2009). La pâte de farine de plantain a été maintenue à l'équilibre (24 h) dans des conditions de vide partiel, avec des sels de thymol afin d'éviter tout développement microbien.

2.1.2.3 Les morceaux de plantain

Chaque plantain (uniquement de la variété Harton) est pelé et coupé transversalement afin d'obtenir des morceaux de 35 mm de longueur à l'aide d'un couteau en acier inoxydable

(**Figure 18**). Trois segments sur chaque plantain ont été obtenus afin d'avoir trois mesures pour chaque expérience. Les segments ont ensuite été cylindrés en utilisant un emporte - pièce en acier inoxydable d'un diamètre de 25 mm. Les cylindres de plantain standardisés ainsi obtenus ont été immédiatement enveloppés dans de la cellophane afin d'éviter la déshydratation superficielle des échantillons. Les morceaux ont été ensuite utilisés pour réaliser différents traitements thermiques.

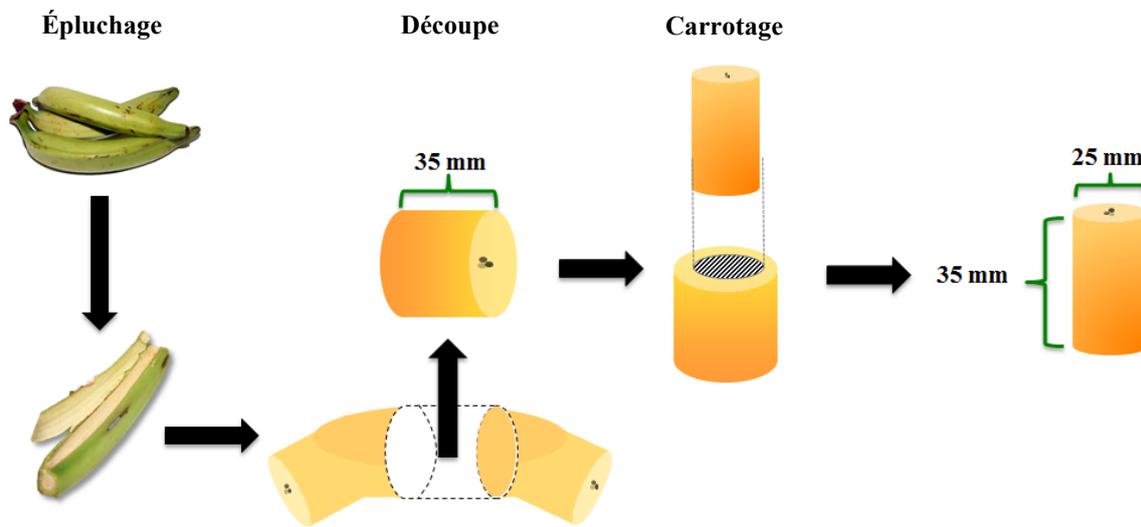


Figure 18. Schéma de découpe des échantillons de plantain (cylindres standardisés).

À la suite de certains traitements thermohydriques, des prélèvements sur les morceaux de plantain ont été réalisés. Le protocole de ces prélèvements est illustré sur la **Figure 19**. Des mesures de degré de gélatinisation et de digestibilité ont ainsi été réalisées sur ces prélèvements.

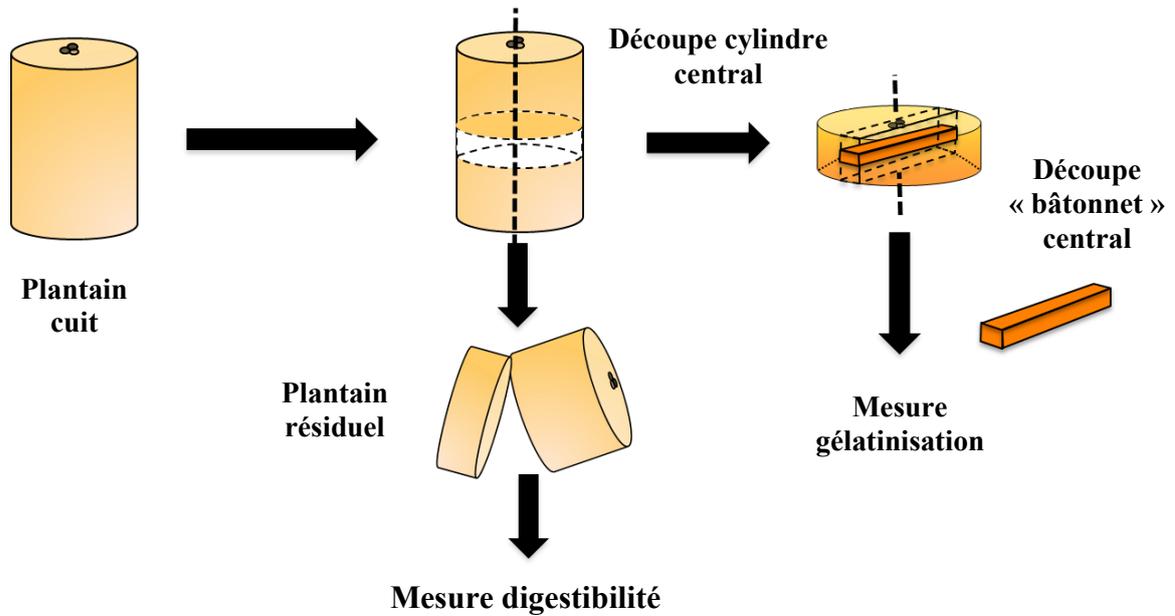


Figure 19. Schéma de prélèvement sur des échantillons de plantain après traitement thermohydrique

2.2 Équipements et protocoles de traitement

2.2.1 Traitement thermique de l'aliment modèle

2.2.1.1 Le réacteur fermé

Un réacteur a été utilisé afin de réaliser les traitements thermiques pour le système modèle. Il consiste en une cellule hermétique en acier inoxydable (type 316) ayant un diamètre interne de 50 mm et une hauteur interne de 7 mm, ce qui lui confère une capacité de 10 ml. Afin d'améliorer l'homogénéité du chauffage, la cellule est subdivisée en huit compartiments par des ailettes fines et radiales de 1 mm d'épaisseur comme décrit dans la **Figure 20** (Jiménez *et al.*, 2010).

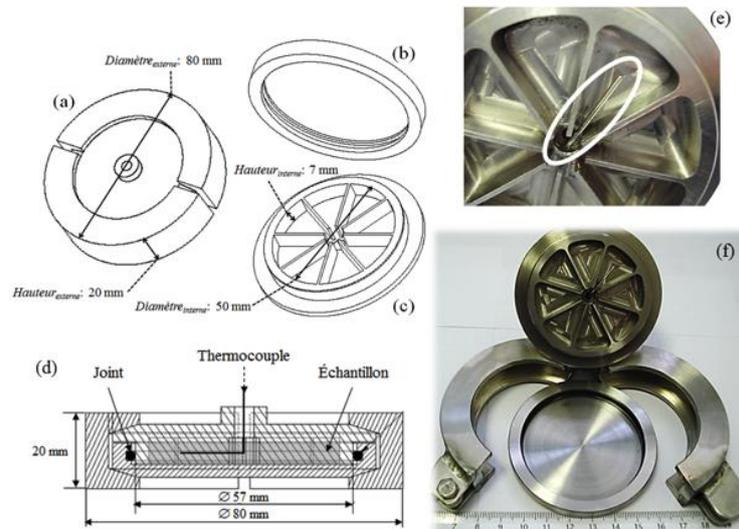


Figure 20. Cellule de traitement thermique. Schéma de la cellule : (a) vue générale, (b) couvercle, (c) coupelle avec des ailettes, (d) vue latérale de l'ensemble ; (e) position du thermocouple et (f) photographie de la cellule (Jiménez *et al.*, 2010).

Un thermocouple localisé au point froid d'un compartiment a été connecté à une centrale d'acquisition de données (ALMEMO[®] 2290 – 8 V5, Ahlborn, Holzkirchen, Allemagne). Le thermocouple de la cellule d'essais a été calibré dans un bain d'huile grâce à une sonde de température Pt 100 (Heidolph[®] Instruments, Schwabach, Allemagne) et toutes les températures mesurées ont été corrigées. L'étanchéité de la cellule a été assurée par un joint torique, prévenant ainsi tout transfert d'eau qui pourrait interférer avec les transformations ayant lieu dans la cellule. La cellule est prévue pour résister à 10 bars.

2.2.1.2 Protocole du traitement thermique

Le mélange farine-eau a été introduit dans la cellule de traitement thermique à température ambiante. La cellule a ensuite été chauffée dans un bain d'huile de 5 litres (Model CC2, Huber, Offenburg, Allemagne) pour atteindre les températures souhaitées dans l'intervalle 55 – 120 °C. Après chaque traitement thermique (les analyses ont été réalisées à 3 reprises), la cellule de traitement thermique a été immédiatement refroidie dans un bain d'eau glacée. La pâte de farine obtenue a ensuite été retirée de la cellule et puis une partie a été pesée dans des capsules en acier inoxydable pour réaliser des mesures de gélatinisation. La quantité de pâte restante dans la cellule de traitement thermique a été immédiatement utilisée pour mesurer la digestibilité *in vitro* de l'amidon. Un contrôle de la teneur en eau finale de la pâte a été pratiqué.

2.2.2 Traitements thermiques des cylindres de plantain

Les cylindres de plantain générés ont été emballés dans des sachets sous vide avant la cuisson, afin d'éviter la perte et l'absorption d'eau pendant la cuisson. Les cylindres ont été placés dans un bain d'eau pendant 90 min à la température de 67 °C, 71,5 °C, 74 °C, 76 °C et 85 °C (les analyses ont été réalisées à 3 reprises). La température du bain (T_{∞}) a été contrôlée en utilisant un thermocouple Pt 100 (Heidolph Instruments, Schwabach, Allemagne). Le temps de cuisson a été choisi afin d'assurer que la température à cœur du morceau atteigne T_{∞} . Le morceau cuit obtenu a ensuite été retiré du sachet et puis une partie a été pesée dans des capsules en acier inoxydable pour réaliser des mesures de gélatinisation. La quantité restante a été immédiatement utilisée pour mesurer la digestibilité *in vitro* de l'amidon. La teneur en eau a été contrôlée.

2.2.3 Mesures de transfert d'eau et de température pour un aliment réel

2.2.3.1 Suivis thermiques des morceaux de plantain

Une cinétique d'évolution de la température au sein du plantain plongé dans de l'eau bouillante (environ 100 °C) a été enregistrée. Le suivi thermique au sein des échantillons est relevé par trois micro-thermocouples de type K calibrés à 0,5 mm d'épaisseur (Model 12MK 0,25, TC, Dardilly, France). L'incertitude associée était de $\pm 0,5$ °C. Ils ont été insérés dans le cylindre (**Figure 21**) aux points : pt1 ($r = 0,0 \pm 0,5$ mm, $z = 0,0 \pm 0,5$ mm), pt2 ($r = 3,9 \pm 0,5$ mm, $z = 9,7 \pm 0,5$ mm) et pt3 ($r = 6,7 \pm 0,5$ mm, $z = 11,7 \pm 0,5$ mm). L'acquisition des données a été réalisée avec une centrale d'acquisition dédiée (ALMEMO® 2290 – 8, Ahlborn, Holzkirchen, Allemagne) à une fréquence de 1 Hz. Des pré-trous sont effectués avec un cathéter (Terumo Surflo I.V. Catheter) de dimension 2,15 × 64 mm. Une fois les thermocouples insérés, l'orifice est bouché avec de la graisse pour garantir l'étanchéité du système. Les cylindres sont maintenus en immersion forcée grâce à une grille. La cuisson a été prolongée 30 min afin d'atteindre la température de 100 °C en tous points du cylindre.

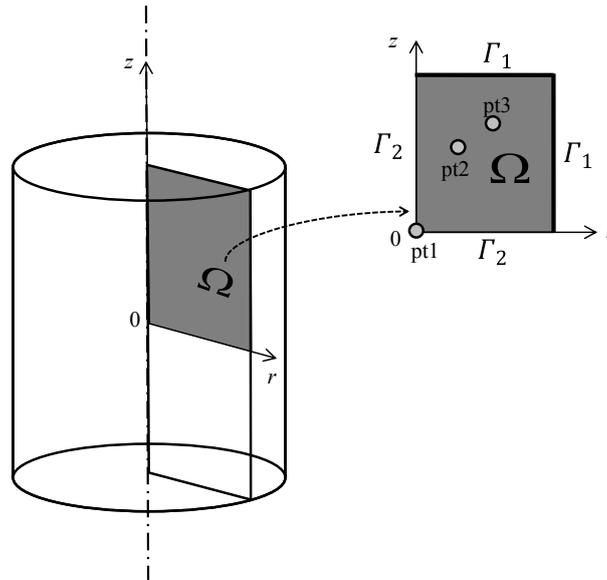


Figure 21. Schéma des trois emplacements des thermocouples dans le cylindre de plantain.

2.2.3.2 Cinétiques d'absorption d'eau des morceaux de plantain

Des cinétiques d'absorption d'eau du plantain ont été réalisées. Les températures choisies sont $T_{\infty} = 25, 50, 75$ et 100 °C. Ce suivi a été effectué sur des cylindres immergés dans un bécher (150 mm de diamètre et 75,5 mm de hauteur) rempli avec 750 ml d'eau distillée placé sur une plaque de chauffage thermo-réglée (WB22, Memmert, Hannover, Allemagne). Les essais sont réalisés en double. Après chaque échantillonnage deux cylindres d'approximativement 16 – 17 g ont été pris au hasard, pesés avec une précision à 10^{-4} g près avant d'être plongés dans l'eau (à $T_{\infty} \pm 1$ °C) dans le bécher. Les cylindres sont maintenus en immersion forcée par une grille. Un cylindre provenant de la même banane a été utilisé pour estimer la teneur en eau initiale du plantain. À la fin du temps de traitement, les cylindres sont sortis de l'eau à T_{∞} , puis immergés dans de la glace fondante durant 1 minute. Après ce refroidissement, l'excès d'eau est absorbé en faisant rouler les cylindres sur du papier absorbant sur une longueur de 36 cm. Pour chaque temps d'immersion la masse finale de chaque cylindre a été mesurée (nommé $m^{(h)}$); chaque cylindre a été broyé, puis séché à 105 °C jusqu'à obtenir un poids constant (nommé $m^{(s)}$).

2.3 Analyses physico-chimiques

2.3.1 Mesure de la teneur en eau

La mesure de la teneur en eau a été réalisée selon la méthode officielle (AOAC, 1990). Des coupelles en aluminium de 5,5 cm de diamètre ont été pré-pesées avec une balance analytique d'une précision de 10^{-4} g, après séchage à 103 °C pendant 1 h puis refroidies. Une prise d'essai de 10 g a été répartie en monocouche dans trois coupelles puis séchée dans l'étuve à 103 °C pendant 48 h au minimum jusqu'à poids constant. La teneur en eau exprimée en base sèche est notée X_1 . Le coefficient de variation de la mesure a été estimé à 0,08 %.

2.3.2 Mesure de la teneur en amidon total

La méthode a été adaptée à partir de celle développée par Holm *et al.*, (1986). Environ 300 mg (matière sèche) d'amidon ont été mélangés avec 20 ml d'eau désionisée en utilisant un agitateur magnétique dans un bécher de 200 ml. Après addition de 100 µl de Termamyl 120 L (enzyme α – amylase thermo – stable, Type L AYN04010, Novo Nordisk, Danemark), la solution a été laissée à incuber dans un bain d'eau pendant 20 min à 98 °C, en agitant toutes les 5 min. Puis l'échantillon a été laissé à refroidir pendant 20 min à température ambiante. Il a ensuite été transféré quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml, tout en assurant un rinçage optimal du bécher et de l'agitateur magnétique avant une agitation vigoureuse et remplissage de la fiole avec de l'eau désionisée. Une fraction de 500 µl a été recueillie en double exemplaire et transférée dans des tubes à essai. Un tube à essai a été également préparé en utilisant 500 µl d'eau désionisée (étalon). 1 ml de solution amylo – glucosidase (à partir d'*Aspergillus Niger* lyophilisé, SIGMA Ref. 10115, 70U/mg) a été soigneusement transféré dans chaque tube à essai et laissé à incuber à 60 °C pendant 30 min. Les tubes à essai ont été retirés du bain d'eau et laissés au refroidissement à température ambiante pendant 3 min, puis 8,5 ml d'eau désionisée ont été ajoutés. Une aliquote de 75 µl (50 µl selon la méthode originale Holm) a ensuite été transférée quantitativement dans un autre tube à essai avant l'addition de 1,5 ml (1 ml selon la méthode Holm) de solution enzymatique GOD – POD. Après une agitation douce et une incubation à 37 °C pendant 10 min, l'absorbance de chaque tube à essai et la courbe standard ont été mesurées et comparées à l'étalon utilisé pour l'étalonnage à 510 nm. La solution GOD – POD a été réalisée avec 20 mg de 4-amino-antipyrine, 100 mg de GOD (Glucose Oxidase Ref. G6125-50KU, Sigma), 3 mg de POD

(Peroxydase Ref P8112-25KU, Sigma), 20 ml d'eau désionisée, et 20 ml de solution Tris, et agitée soigneusement avec un agitateur aimante. Le volume final est ajusté à 100 ml dans une fiole de 100 ml. La solution est préparée quotidiennement. Le coefficient de variation de la mesure de la teneur en amidon total a été estimé à 0,5 %.

2.3.3 Mesure de la teneur en glucose libre

La méthode a été adaptée selon la méthode AFNOR de la norme NF V03-606. Le glucose libre a été estimé séparément comme suit. Environ 100 mg (matière sèche) d'amidon ou de farine et 1 ml d'acide sulfurique (5 mM) ont été mélangés dans un tube à hémolyse fermé en utilisant un vortex. Cette solution a été agitée pendant 1 h à température ambiante sur un agitateur rotatif (20 rpm). À la suite d'une centrifugation à 10 000 g pendant 3 min, 500 µl de surnageant ont été filtrés à 0,45 µm. Une fraction de 100 µl de la fraction filtrée a été introduite dans un tube à hémolyse de 5 ml contenant 200 µl de solution d'amyloglucosidase. Après 30 min à température ambiante, 2,5 ml de la solution GOD – POD ont été ajoutés et laissés pendant 20 min pour l'hydrolyse. L'absorbance est mesurée à 510 nm contre un étalon à partir de la courbe d'étalonnage. Le coefficient de variation de la mesure de la teneur en glucose libre a été estimé à 1,0 %.

2.3.4 Mesure de la teneur en amylose

La teneur en amylose de l'amidon du plantain a été mesurée deux fois par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en utilisant un dispositif Perkin ElmerDSC7 (Perkin-Elmer, Norwalk, VA, USA). Les échantillons ont été pesés (10 – 11 mg d'amidon sec and 50 µl de lysophospholipide 2 % p/v dans l'eau) dans des capsules en acier inoxydable scellées. Une capsule de référence et les échantillons ont été chauffés de 25 à 160 °C à une vitesse de 10 °C min⁻¹, suivis d'un maintien à 160 °C pendant 2 min, puis d'un refroidissement de 160 à 20 °C. La teneur en amylose est mesurée à partir du thermogramme d'énergie formé dû à la présence du complexe amylose – lysophospholipide. Les résultats sont exprimés en pourcentages (kg d'amylose par 100 kg bs amidon) comme décrit par Mestres *et al.* (1996). Le coefficient de variation de la mesure de la teneur en amylose libre a été estimé à 3,8 %.

2.3.5 Mesure de la distribution de la taille des granules d'amidon

La distribution de la taille des granules d'amidon de plantain a été mesurée en utilisant un granulomètre laser (MalvernMastersizer3000, Worcestershire, Russie) et selon l'approximation Fraunhofer qui prend en compte les particules opaques par diffraction laser. La distribution de la taille des granules a été mesurée sur la pâte de farine et les morceaux de plantain natif et cuit (les analyses ont été réalisées à 3 reprises). Chaque échantillon après l'addition de 50 mg de gomme guar et 10 ml de solution de pepsine (Sigma P7000 – 25 g, St. Louis, MO, États-Unis) (5 g L^{-1} dans $0,01 \text{ mol HCl L}^{-1}$ pH 2), a été homogénéisé pendant 1 minute en utilisant un « ultra-turrax » (Modèle T18 basic, IKA Werke, Staufen, Allemagne). La distribution de la taille des granules a été estimée par diffraction laser sur un obscurcissement de 6 % avec une unité humide de 120 ml hydro MV pour la dispersion de l'échantillon. Les deux approximations de Fraunhofer et la théorie de diffusion de Mie ont été utilisées. Cette dernière se base sur l'indice de réfraction du milieu d'amidon (1,53), celui de l'eau (1,33), et l'absorption de granules (0,10) comme décrit dans leurs travaux sur l'amidon par Loisel *et al*, (2006). Pour chaque distribution on a calculé le volume diamètre moyen $D[0,5]$. Le $D[3,2]$ qui a été utilisé pour décrire le diamètre de la surface moyenne des particules est calculé en utilisant l'équation (3), avec le logiciel 3.0 v Mastersizer (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, Russie).

$$D[3,2] = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (3)$$

Où, n_i correspond au nombre des particules du diamètre d_i .

2.3.6 Identification du type et mesure de la cristallinité de l'amidon

Le type d'amidon et sa cristallinité ont été identifiés et mesurés par diffraction des rayons X (XRD). La mesure a été réalisée à trois reprises sur de la farine de plantain natif après un ajustement de la teneur en eau à 20 % par équilibrant dans un environnement d'humidité relative de 90 % pendant 21 jours sous vide partiel. L'humidité relative a été imposée par la présence d'une solution saturée de chlorure de baryum. Les échantillons (20 mg) ont été scellés afin d'éviter une modification significative de la teneur en eau pendant XRD mesure. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés en utilisant un spectromètre BRUKER (Karlsruhe, Germany) D8 Discover diffractomètre. Le rayonnement Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=0,15405 \text{ nm}$), produit dans un tube scellé à 40 kV et 40 mA a été sélectionné à l'aide d'un système optique

Göbel de miroirs parallèles et colmatés pour produire un faisceau de 500 μm de diamètre. Le faisceau diffracté a été recueilli avec un détecteur à deux dimensions (GADDS), la durée d'enregistrement a été de 600 secondes. La distance de l'échantillon au détecteur a été de 100 mm. La cristallinité relative a été déterminée après la normalisation de tous les diagrammes enregistrés à la même diffusion intégrée entre 3 et 30° (2 θ). Les amyloses recristallisées de type A et B ont été utilisées comme étalons cristallins, après soustraction échelonnée d'une courbe expérimentale amorphe afin d'obtenir une intensité nulle dans les régions sans pics de diffraction. L'amidon sec de pomme de terre a été utilisé comme étalon amorphe. Le degré de cristallinité des échantillons a été déterminé comme indiqué par Pérez *et al.* (2011).

2.3.7 Mesure de la texture de morceaux de plantain

La texture a été mesurée sur des morceaux de plantain crus et cuits (cf. section 2.1.2.3) dans des sacs de polypropylène afin d'éviter le transfert d'eau, et ce à différentes températures (60, 67, 71, 76, 85 °C). La mesure de texture a été effectuée après la cuisson. Immédiatement après le retrait des échantillons du bain de cuisson, les cylindres sont disposés dans une enceinte climatique à 40 °C pendant 10 minutes afin d'homogénéiser leur température et d'éviter des phénomènes de rétrogradation liés au refroidissement de l'amidon, avant transfert sur la plateforme d'analyse de texture TAxT2 (Stable Micro Systems, Ltd., Surrey, UK, cellule de force de 25 kg). Une sonde conique en plastique de 40° d'angle a été utilisée comme module de mesure. Les échantillons sont disposés de façon centrale et similaire avec des plans de coupes transversales face à la plateforme et à la sonde. Les deux coupes transversales ont été soumises à un test pénétrométrique de 15 mm au point central des cylindres avec une vitesse pré-opératoire de 2 mm s⁻¹, une vitesse de pénétration de 0,5 mm s⁻¹, et une vitesse post - opératoire de 10 mm s⁻¹, à raison de 500 points s⁻¹ et un seuil de déclenchement de 0,049 N. Les analyses ont été réalisées en double. Le logiciel Texture Exponent a été utilisé pour enregistrer l'évolution de la force (fermeté en N) au cours du déplacement de la sonde, comme décrit par Gibert *et al.* (2010). Un coefficient de variation global de la fermeté est calculé pour les différents déplacements de la sonde à différentes températures. On sélectionnera la fermeté correspondant à un coefficient de variation le plus faible possible afin de minimiser l'erreur expérimentale.

2.3.8 Observation de la forme des granules d'amidon par microscopie

La forme des granules a été observée par microscopie optique en utilisant un microscope LEICA DM6000 (Wetzlar, 3557, Allemagne). 1 à 2 gouttes de suspension de farine ou de morceaux de plantain homogénéisés ont été déposées sur une lame de verre et recouvertes d'une lamelle, avant l'observation réalisée en utilisant une caméra Q-imaging Retiga-2000R (Surrey, BC, Canada) avec lumière visible, filtre DIC et auto-fluorescence. Les échantillons ont été observés avec un grossissement 5x et 10x.

2.4 Analyses des propriétés thermiques

2.4.1 Mesure de la température vitreuse

Les transitions thermiques associées à la gélatinisation de l'amidon ont été déterminées par la variation d'enthalpie (en kJ kg^{-1} bs amidon) par DSC, Perkin Elmer DSC 7 device (Perkin-Elmer, Norwalk, VA, USA). Les mesures ont été effectuées à une teneur en eau (X_1) ajustée à 1,4 et 2,0 kg kg^{-1} bs avec un balayage de chauffage de 25 à 140 °C à une vitesse de 10 °C min^{-1} en utilisant des capsules en acier inoxydable scellées, selon le protocole de Gibert *et al.* (2010). $X_1 = 1,4 \text{ kg kg}^{-1}$ bs ce qui correspond à la teneur en eau du plantain frais et natif (Gibert *et al.*, 2010) et $X_1 = 2,0 \text{ kg kg}^{-1}$ bs pour une teneur en eau maximale après cuisson. La température effective de transition vitreuse (T_g) a été déterminée selon Slade et Levine (1988) en utilisant le même appareil de DSC. Les échantillons ont été soumis à des analyses partielles à des températures intermédiaires (55, 60, 65, 70 ou 75 °C) à une vitesse de chauffe de 10 °C min^{-1} . Immédiatement après avoir atteint les températures cibles, les échantillons ont été refroidis à 25 °C et aussitôt resoumis à un traitement de 25 à 140 °C à une vitesse de 10 °C min^{-1} . La température T_g a été identifiée en comparant les thermogrammes obtenus à la suite de l'analyse intermédiaire et de l'analyse complète.

2.4.2 Mesure du degré de gélatinisation

Un appareil Differential Scanning Calorimetry (DSC), Perkin Elmer DSC 7 (Perkin-Elmer, Norwalk, VA, USA), étalonné avec un échantillon d'indium a été utilisé pour la mesure du degré de gélatinisation ; une capsule vide est utilisée comme référence. Des mélanges de farine plantain – eau (système modèle simplifié) ont été placés dans des capsules d'acier

inoxydable scellées et chauffées pendant 10 minutes à différentes températures T (55, 60, 65, 70, 75, 80, 90, 100, et 120 °C) et différentes teneurs en eau (X_1). La durée de chauffe est suffisante pour atteindre l'équilibre (Lund et Lorenz, 1984). Après avoir été refroidis à 25 °C et laissés pendant 1 minute, les échantillons ont été chauffés à nouveau de 25 à 140 °C à une vitesse de 10 °C min⁻¹ afin de mesurer la variation d'enthalpie résiduelle spécifique (ΔH_r) (**Figure 22.B**). Un premier profil de chauffage (**Figure 22.A**) a été utilisé pour déterminer le changement total d'enthalpie pour l'amidon plantain à une teneur en eau cible $\Delta H_e(X_1)$.

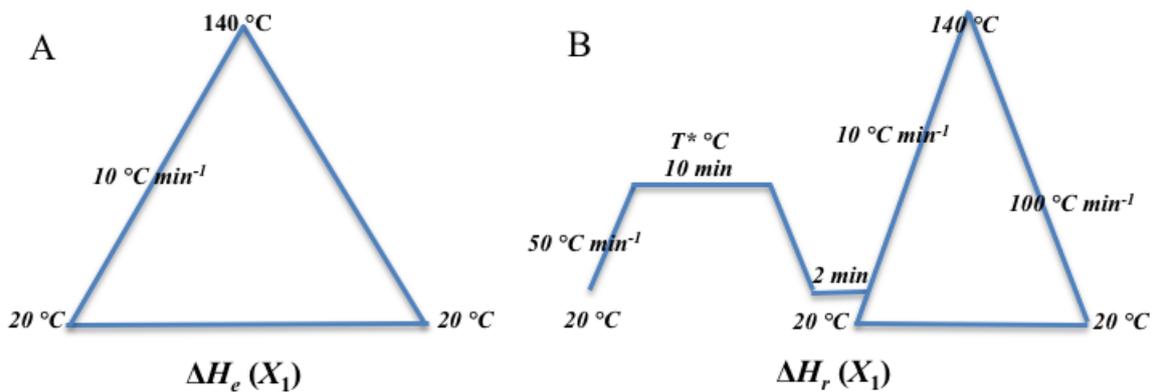


Figure 22. Schéma des profils de chauffage pour la mesure du degré de gelatinisation.

Pour calculer les transitions thermiques, nous avons considéré la gélatinisation de l'amidon comme la somme des transitions thermiques (G, M1) comme indiqué sur la **Figure 23**.

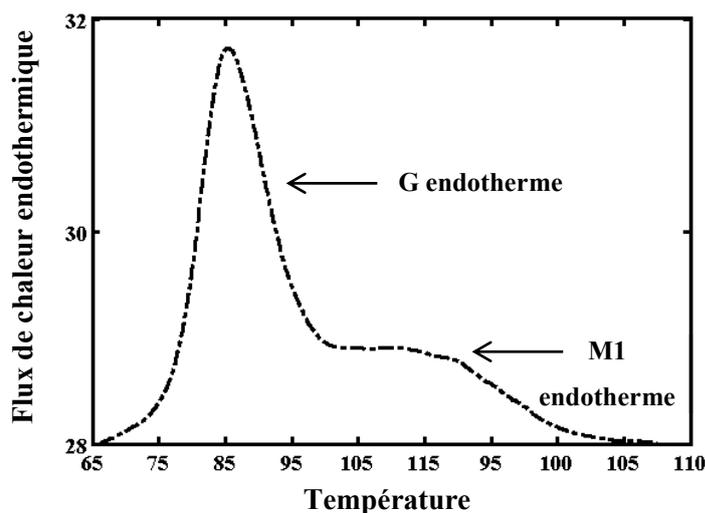


Figure 23. Transitions thermiques de l'amidon du plantain à teneur en eau limitée.

Le degré de gélatinisation de l'amidon plantain, noté α , quelle que soit la combinaison teneur en eau – température (X_1, T) est défini par l'équation (4) :

$$\alpha = \frac{\Delta H_e - \Delta H_r}{\Delta H_e} \quad (4)$$

Où ΔH_e est le changement total d'enthalpie pour l'amidon plantain et ΔH_r correspond aux variations d'enthalpie résiduelles spécifiques.

Les morceaux et la farine du plantain non cuits et cuits (préalablement écrasés manuellement) ont été placés dans des capsules d'acier inoxydable scellées et pesées. Pour la farine de plantain natif, la teneur en eau a été ajustée à celle de la pâte cuite en utilisant de l'eau désionisée ajoutée à chaque capsule pour atteindre la teneur en eau cible, à l'aide d'une micropipette. La masse globale de l'échantillon à l'intérieur de la capsule était autour de 30 – 40 mg. Les échantillons ont été chauffés à nouveau de 25 à 140 °C à une vitesse de 10 °C min⁻¹ afin de mesurer la variation d'enthalpie résiduelle spécifique (ΔH_r) (**Figure 22.B**).

2.4.3 Mesure *in vitro* de la digestibilité

Les fractions d'amidon rapidement digestible (*RDS*) et d'amidon lentement digestible (*SDS*) ont été mesurées (trois répétitions) en utilisant la procédure standardisée par Englyst *et al.* (1996b) avec de légères modifications pour le broyage des échantillons. L'amidon résistant (*RS*) a été calculé en prenant en compte la teneur en amidon total (*TS*) de la farine de plantain, avec $RS = TS - (RDS + SDS)$. Après traitement thermique, la pâte de farine ou morceaux de plantain (500 mg d'amidon en bs) a été prélevée de l'appareil de cuisson et introduite dans un tube centrifuge en polypropylène de 50 ml fermé par un bouchon à vis. Après adition de 50 mg de gomme guar et 10 ml de solution de pepsine (Sigma P7000 – 25 g, St. Louis, MO, Etats-Unis) à 5 g L⁻¹ dans 0,01 mol HCl L⁻¹ pH 2, la dispersion a été homogénéisée pendant 1 minute en utilisant un « ultra-turrax » (Modèle T18 basic, IKA Werke, Staufen, Allemagne). Un mélange enzymatique a été préparé quotidiennement en mélangeant 20 ml d'eau désionisée avec 3 g de pancréatine pendant 10 minutes en utilisant un agitateur horizontal (100 agitations min⁻¹) avant centrifugation à 3,415 rpm pendant 10 min à 20 °C. Un volume de 15 ml de surnageant a été prélevé et mélangé à 0,9 ml de solution invertase (10 mg ml⁻¹) et 0,6 ml de solution amyloglucosidase (AMG 400L type LP, Novo Nordisk Copenhagen). Après addition de 5 ml de tampon d'acétate de sodium (0,5 M pH 6 à 37 °C) pour atteindre un

pH de 5,2, 5 ml de mélange enzymatique ont été ajoutés au mélange ainsi que 5 billes de verre de 5 mm de diamètre. Le tube centrifuge a été immédiatement fermé et délicatement mélangé horizontalement dans un bain d'eau à 37 °C. Une agitation continue (160 agitations min⁻¹) a été appliquée au bain d'eau pendant 20 minutes pour s'assurer que les billes de verre ont effectivement agit. Après avoir enlevé le tube centrifuge, un volume de 100 µL de mélange a été prélevé et versé dans 1,5 ml d'éthanol à 75 % (v/v) afin de stopper l'hydrolyse. La dispersion ainsi obtenue a été prélevée et immédiatement agitée avec un vortex afin d'obtenir la fraction *RDS* (*G*₂₀). Après échantillonnage, le tube centrifuge a été ramené dans le bain d'eau et agité 100 min de plus. Ainsi, après 120 min d'incubation, 100 µL de mélange complémentaire ont été prélevés et versés dans la solution d'éthanol. La dispersion ainsi obtenue a été agitée avec un vortex pour obtenir la fraction *G*₁₂₀ (*SDS*). La teneur en glucose total a été estimée par spectrophotométrie à 510 nm en utilisant les fractions *G*₂₀ et *G*₁₂₀ après la réaction avec le glucose oxydase et la peroxydase (*GOD – POD*). Les données sont calculées en g / 100 g d'amidon bs en excluant le glucose libre. Les coefficients de variation de *RDS* et *RS* ont été estimés respectivement à 7,0 % et 6,5 %.

2.5 Expressions et analyses des résultats

2.5.1 Analyses et description de la gélatinisation

La gélatinisation de l'amidon du plantain a été décrite selon le modèle cumulatif de Weibull. Lors de la réalisation du tracé en fonction de la teneur en eau X_1 , la gélatinisation de l'amidon a été exprimée en fonction de la température T et de 3 paramètres (5a, 5b), comme suit :

$$\alpha = 1 - \exp \left[- \left(\frac{T - \theta}{\gamma(X_1)} \right)^\beta \right] \quad \text{pour } T > \theta \quad (5a)$$

$$\alpha = 0 \quad \text{pour } T \leq \theta \quad (5b)$$

$\gamma(X_1) > 0$, $\beta > 0$ et θ étant les trois paramètres de la distribution ; β est le paramètre de forme, considéré comme indépendant de la teneur en eau (van Boekel, 2002), θ est le paramètre de localisation de la distribution indépendant de X_1 . $\gamma(X_1)$ est le paramètre d'échelle et il sera ici supposé inversement proportionnel à la valeur X_1 , comme suit :

$$\gamma = \frac{a_\alpha}{X_1} \quad (6)$$

avec a_α constant. Selon le modèle de Weibull, la cinétique de premier ordre traditionnelle est un cas particulier d'Eq. (5a), où $\beta = 1$.

2.5.2 Analyse adimensionnée de la digestibilité et ses fractions RDS et RS

Les fractions de digestibilité ont été adimensionnées. Tout d'abord, RDS^* correspond à la fraction d'amidon rapidement digestible adimensionnée, et définie par :

$$RDS^* = \frac{RDS - RDS_0}{RDS_1 - RDS_0} \quad (7)$$

Ensuite, RS^* est la fraction d'amidon résistant adimensionnée définie par :

$$RS^* = \frac{RS - RS_0}{RS_1 - RS_0} \quad (8)$$

Pour les équations (7) ou (8), les conditions initiales ($\alpha = 0$), $RDS = RDS_0$ ou $RS = RS_0$ sont une autre manière d'exprimer les équations adimensionnelles $RDS^* = 0$ ou $RS^* = 0$. Pour, $\alpha = 1$ les fractions de digestibilité de l'amidon atteignent $RDS = RDS_1$ et $RS = RS_1$ et les équations adimensionnelles correspondantes sont $RDS^* = 1$ et $RS^* = 1$. La normalisation des données des fractions de digestibilités adimensionnelles peut être particulièrement utile car elle rend possible la comparaison de multiples transformations (ici RDS , RS) avec différentes valeurs absolues de (RDS_0 , RS_0 , RDS_1 , RS_1) sur le même graphique. Les données adimensionnelles (Y^*) ont également été ajustées en fonction du degré de gélatinisation de l'amidon α comme suit :

$$Y^* = \frac{1 - \exp(-a_Y \alpha)}{1 - \exp(-a_Y)} \quad (9)$$

où $Y^* = RDS^*$ ou RS^* et a_Y est une constante pour la réponse Y . L'équation (9) est cohérente avec la définition de la fraction adimensionnelle: $Y^* = 0$ quand $\alpha = 0$ et $Y^* = 1$ quand $\alpha = 1$.

2.5.3 Calculs d'absorption d'eau

La teneur en eau moyenne X_I (base sèche) du morceau de plantain est calculée en utilisant l'équation suivante (10) :

$$X_I = \frac{m^{(h)} - m^{(s)}}{m^{(s)}} \quad (10)$$

où, $m^{(h)}$ est la masse humide du morceau de plantain à l'instant t et $m^{(s)}$ est la masse sèche du morceau de plantain à l'instant t .

2.5.4 Analyses statistiques

Les valeurs des paramètres de Weibull β , γ , θ (équation 5) ainsi que celles du paramètre a_γ (équation 9) ont été obtenues en utilisant une régression non-linéaire (TableCurve2D® V5.01, Systat software Inc. Chicago, États-Unis). L'analyse de la variance (ANOVA) et la comparaison de moyenne (test Tukey post-hoc) ont été réalisées pour comparer les valeurs ajustées des trois paramètres de Weibull (β , θ et γ) ainsi que le paramètre entre la pâte de plantain et les morceaux de plantain en utilisant le logiciel Statistica v.10 (StatSoft Inc., Tulsa, Oklahoma) avec un intervalle de confiance de 95 %.

Chapitre 3. Résultats Expérimentaux

CHAPITRE 3. RÉSULTATS

Les résultats de ce travail s'organisent autour de trois articles scientifiques (1 publié, 1 soumis et en révision et 1 en préparation) qui correspondent chacun aux étapes suivies pour atteindre l'objectif général de l'étude. Ce chapitre propose dans un premier temps une analyse et compréhension des transitions thermiques subies par l'amidon de plantain (variété Dominico Harton) en présence d'eau ($X_1 = 1,4 - 2,0 \text{ kg kg}^{-1} \text{ bs}$) et en fonction de la température ($T = 55 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$). L'impact du degré de gélatinisation (α) sur la digestibilité *in vitro* (fraction *RDS* et *RS*) a été étudié à partir d'un aliment modèle correspondant à un mélange de farine + eau (**Publication #1**). Une comparaison (α , *RDS* et *RS*) entre le comportement d'un aliment modèle et un morceau de plantain a ensuite été réalisée avec la variété de plantain Harton (**Publication #2**). Finalement l'ensemble des informations et données obtenues sur le comportement de l'amidon du plantain a été agrégé dans un modèle global de cuisson (**Publication #3**). Ce modèle analyse et évalue l'impact des transferts d'énergie et d'eau sur la digestibilité *in vitro* de l'amidon. La dynamique des processus sera discutée et les degrés de liberté évalués pour raisonner des règles de conduites du procédé.

3.1 Publication 1: Digestibility prediction of cooked plantain flour as a function of water content and temperature.

A. Giraldo Toro^{a,b}, O. Gibert^a, J. Ricci^a, D. Dufour^{a,c,d}, C. Mestres^a, P. Bohuon^{b*}

Carbohydrate Polymers

^aCentre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD), UMR QualiSud, Food Process Engineering research Unit, 34398 Montpellier, France.

^bMontpellier SupAgro, UMR QualiSud, Food Process Engineering Research Unit, 1101 avenue Agropolis, CS 24501, 34093 Montpellier cedex 5, France.

^cInternational Center for Tropical Agriculture (CIAT), Km17 Recta Cali-Palmira, A. A. 6713, Cali, Colombia.

^dCentre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD), UMR QUALISUD, Food Process Engineering Research Unit – AA6713, Cali, Colombia.

* Corresponding author: Philippe BOHUON, Montpellier SupAgro, UMR QualiSud, 1101 av. Agropolis, BP.5098, 34093 Montpellier cedex 5, France. Tel: +334678740 81; Fax: +33 4 67 61 44 44. E-mail address: philippe.bohuon@supagro.inra.fr

3.1.1 Abstract

The effect of temperature ($T = 55$ to 120 °C) and water content ($X_1 = 1.4$ to 2.0 kg kg⁻¹ dry basis) on the gelatinization and digestibility of plantain flour (Dominico Harton genotype) were investigated. The degree of plantain starch gelatinization (α) was measured by DSC and modelled as a function of T and X_1 , using the Weibull model. Rapidly digestible starch (*RDS*) and resistant starch (*RS*) fractions were evaluated for different α values. An appropriate dimensionless variable was introduced to the analysed and modelled *RDS* and *RS* as a function of α . Starch gelatinization begins at a temperature above 59.6 ± 0.5 °C and α is strongly dependent on T in non-limiting water conditions. The combined effects of T and X_1 on the *RDS* and *RS* can be explained by α . We demonstrate that various heat treatments and water contents lead to the same α , with the same *RDS* and *RS* values.

Keywords

Starch, phase transitions, gelatinization, nutritional quality, modelling.

Highlights

- ▶ State diagram of plantain flour starch and water mixtures was constructed.
- ▶ Weibull cumulative model was used to model state diagram.
- ▶ *In vitro* digestibility for plantain flour/water mixtures was determined.
- ▶ Digestibility of starch fractions can be predicted using gelatinization rate.

Abbreviations

a_α	Constant parameter for scale parameter of the Weibull distribution (Eq. 3)
a_Y	Constant parameter for Y response (Eq. 6)
DSC	Differential scanning calorimetry
ΔH_e	Whole variation of enthalpy (kJ kg^{-1} db starch)
ΔH_r	Specific residual variations of enthalpy (kJ kg^{-1} db starch)
G	First endotherm of gelatinization
G_{20}	Glucose hydrolysis at 20 min
G_{120}	Glucose hydrolysis at 120 min
GI	Glycaemic index
M1	Starch fusion peak
RDS	Rapidly digestible starch (kg per 100 kg of dry starch)
RDS*	Dimensionless rapidly digestible starch
RDS_α	Rapidly digestible starch for α value (kg per 100 kg of dry starch)
RS	Resistant starch (kg per 100 kg of dry starch)
RS*	Dimensionless resistant starch
RS_α	Resistant starch for α value (kg per 100 kg of dry starch)
T	Temperature ($^\circ\text{C}$)
T_g	Effective glass transition temperature ($^\circ\text{C}$)
TEG	Terminal extent of starch gelatinization
TS	Total starch content (kg per 100 kg of dry starch)
u_δ	Uncertainty of identified parameter δ (at a 95 % confidence interval)
v_1	Water volume fraction ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$)
X_1	Water content (kg kg^{-1} dry basis db flour)
Y^*	Dimensionless fraction of RDS* or RS* (Eq. 6)
Greek symbols	
α	Degree of plantain starch gelatinization
β	Shape parameter of the Weibull distribution
γ	Scale parameter of the Weibull distribution ($^\circ\text{C}$)
θ	Location parameter of the Weibull distribution ($^\circ\text{C}$)

3.1.2 Introduction

Banana (*Musa sp.*) is a staple food for millions of people worldwide, particularly in sub-tropical countries, with global production estimated at 139.1 MT in 2012 (FaoStat, 2013). The Cavendish dessert banana is by far the most widely produced cultivar (49 %). It is predominantly grown in Asia. Cooking bananas (22 % of world production) are largely grown in Asia and Africa, while other dessert banana cultivars (14.6 %) are cultivated in Asia and Latin America. The plantain group (14.4 %), is most common in Africa and Latin America (Lescot, 2013). Most cooking banana varieties require cooking (boiling, roasting or frying) before they can be eaten.

Banana is a major source of macro-elements and contains resistant starch, dietary fibre, rapidly digestible starch, and slowly digestible starch. Native banana starch is also known for its high level of resistant starch, which remains unhydrolyzed after 120 min by α -amylase with a procedure similar to the *in vivo* digestion (Englyst, Kingman, & Cummings, 1992; Bello-Pérez, Agama-Acevedo, Gibert, & Dufour, 2012; Zhang & Hamaker, 2012). Englyst & Cummings (1986) reported that a fraction of starch resists α -amylase in green banana and plantain: 53.6 % and 66.7 %, respectively. (Menezes et al., 2010) thus highlighted the potential of unripe banana flours and starches as functional ingredients that present high *in-vitro* fermentability. This is due to the high content of unavailable carbohydrates (resistant starch and/or dietary fibre), which, in turn, do not produce a high increase in the postprandial glycaemic response in healthy volunteers (Miao et al., 2010). Faisant et al. (1995) observed intact starch granules in ileal samples of healthy individuals after ingestion of unripe bananas. The resistant starch fraction of banana flour seems to be higher at the green ripe stage of maturity (Tribess et al., 2009).

Starch susceptibility to enzyme digestion varies depending on the original plant source of the starch. In addition, it is affected by processing, especially starch thermo-hydric history and storage conditions in comparison with raw, unprocessed flour. The physical state of the starch ingested has a major impact on its digestibility, which is closely linked to the processing techniques (thermal processing, such as extrusion cooking, autoclaving, puffing, roasting, baking, frying) (Singh, Dartois, & Kaur, 2010).

(Bahado-Singh, Wheatley, Ahmad, Morrison, & Asemota, 2006) studied the Glycaemic Index (GI) values for fourteen common Caribbean foods that were carbohydrate-rich and processed using ten healthy subjects. Green banana and green plantain were found to have the lowest GI, reducing the incidence of postprandial spikes in blood glucose levels. Foods processed by boiling and frying were found to have the lowest GI. The greatest increase in the digestibility of plantain flour was observed with autoclaving at 121 °C for 60 min (Niba, 2003).

During cooking with water, the starch undergoes glass transition followed by gelatinization and/or melting transition, depending on the water content (Donovan, 1979; Slade & Levine, 1988; Lelièvre & Liu, 1994). These transitions in turn induce the swelling of granules, leaching of molecular components from the granules, and eventually disruption of the granules. A consequence of crystalline structure loss is an increase in starch digestion (Miao et al., 2010). The starch gelatinization can be estimated by various techniques, such as microscopy, X-ray diffractometry, Differential Scanning Calorimetry (DSC), and many chemical techniques. DSC in particular makes it possible to detect heat flow changes associated to both first-order (gelatinization and melting) and second-order (effective glass transition) transitions (Donovan, 1979; Biliaderis, Maurice, & Vose, 1980; Slade & Levine, 1988). A state diagram model of starch – water mixtures can be established to predict the extent of starch gelatinization/melting. For instance, few starch state diagrams have been established using either the Flory-Huggins equation (van der Sman & Meinders, 2011), or the empirical equation (Kaletunç & Breslauer, 1996; Briffaz, Mestres, Matencio, Pons, & Dornier, 2013). This model could be used as a monitoring tool to control and optimize the cooking process (Briffaz, Bohuon, Méot, Dornier, & Mestres, 2014a) with different targets in terms of texture (Briffaz et al., 2014b) and digestibility. Due to a limited water content (Briffaz et al., 2013) or an insufficient heating temperature (Parada & Aguilera, 2009), a fraction of starch can remain ungelatinized, which leads to significant changes in the starch's functional quality, *e.g.* nutritional (Holm et al., 1988). An incomplete swelling of starch granule will induce a partial increase in starch susceptibility to enzyme breakdown. Thus, the extent of disruption caused by heat and moisture will directly impact the ease and extent of enzymatic hydrolysis of cooked starch as earlier reviewed (Wang & Copeland, 2013). For raw cooking banana with a water content that ranges between 1.1 and 2.0 kg kg⁻¹db (dry basis) (Gibert et al., 2009), water content is not limiting (Gibert et al., 2010).

Given the potential health benefits of cooked banana products, linked to cooking conditions, this study set out to generate a quantitative relationship between the degree of starch gelatinization (α) measured by DSC and digestibility using an *in vitro* technique. A state diagram of plantain flour could be a powerful tool for developing food processing methods that modify starch resistance to digestion in order to optimize its nutritional quality and enhance its physiological benefits.

3.1.3 Materials & Methods

3.1.3.1 Material

One bunch of Dominico Harton plantain cooking bananas (AAB *Musa* sp.), grown in a non-extensive farming system, was harvested at optimal green stage of maturity on a farm in Puerto Tejada (state of Cauca, Colombia). The second hand of the bunch was always selected to minimize variability. The cooking bananas from the second hand of the bunch were peeled and the pulp was cut into thin slices, oven dried at 40 °C overnight, ground into a fine powder using a laboratory grinder with a 100 μ m opening screen grid, prior to flour storage at 4 °C in an airtight plastic bag for further analysis. For starch preparation, freshly cut pieces of pulp, randomly sampled from the second hand of the bunch, were suspended in distilled water and crushed in a 4 L capacity Waring blender (New Hartford, CT). The slurry was filtered through a 100 mesh sieve, washed three times and decanted. After removal of the dark top layer, the starch was centrifuged three times (17700 g per 10 min). The isolated starch was oven-dried at 40 °C for 48 h, carefully ground in a mortar, and stored at 4 °C in airtight plastic bags for further analysis.

3.1.3.2 Methods

3.1.3.2.1 Total starch content and free glucose

Total starch content (*TS*) was estimated after hydrolysis by incubation with Termamyl 120 L heat-thermostable α -amylase enzyme (Novo Nordisk, Copenhagen, Denmark) and then with amyloglucosidase (Sigma, St. Louis, MO, USA). The total released glucose was measured by enzymatic colorimetry at 510 nm after reaction with glucose oxidase (GOD, Sigma, St. Louis, MO, USA) and peroxidase (POD, Sigma, St. Louis, MO, USA) enzymes (Holm et al., 1986). Free glucose was estimated separately after the extraction of plantain flour using sulphuric acid (5 mM) and the GOD-POD enzymatic system.

3.1.3.2.2 *Amylose content*

The amylose content of plantain starch as a percentage (kg of amylose per 100 kg db starch) was determined in duplicate by Differential Scanning Calorimetry (DSC) using a Perkin Elmer DSC 7 device (Perkin-Elmer, Norwalk, VA, USA) as described by Mestres, Matencio, Pons, Yajid, & Fliedel (1996).

3.1.3.2.3 *Granulometry*

The plantain starch granule size distribution was estimated in triplicate using the Fraunhofer approximation considering opaque particles by laser diffraction using a Malvern mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK).

3.1.3.2.4 *Density*

The density of dried flour was estimated using the pycnometric method as per Colonna & Mercier (1985) and the water volume fraction (v_1) was calculated according to Donovan (1979).

3.1.3.2.5 *Thermal properties and effective glass transition temperature*

The thermal transitions associated with starch gelatinization were determined by the variation of enthalpy (ΔH_e in kJ kg^{-1} db starch) by DSC. The measurements were carried out at a water content (noted X_1) adjusted to 1.4 and 2.0 kg kg^{-1} db and with a heating scan from 25 to 140 °C at a 10 °C min^{-1} rate using sealed stainless steel pans as described by Gibert *et al.* (2010). $X_1 = 1.4 \text{ kg kg}^{-1}$ db corresponds to the raw Dominico Harton plantain water content (Gibert *et al.*, 2009) and $X_1 = 2.0 \text{ kg kg}^{-1}$ db flour corresponds to the maximum water content after cooking Dominico Harton plantain. The temperature of the effective glass transition temperature (T_g) was determined according to Slade & Levine (1988) using the same DSC device. The samples were subjected to partial scans at intermediate temperatures (55, 60, 65, 70 or 75 °C) at 10 °C min^{-1} . Immediately after reaching targeted temperatures, samples were quench-cooled to 25 °C and immediately rescanned to 140 °C at a 10 °C min^{-1} rate. The temperature of the effective T_g was located comparing thermograms obtained after both intermediate heating and complete heating scans.

3.1.3.2.6 X-ray diffraction

Diffraction X-ray (triplicate) was performed on native plantain flour after adjusting the water content to 90 % relative humidity for 20 days under partial vacuum in the presence of a saturated barium chloride solution. The samples (20 mg) were then sealed between two tape foils to prevent any significant change in water content during the measurement. The diffraction diagrams were recorded using a Bruker (Karlsruhe, Germany) D8 Discover spectrometer in accordance with Pérez et al. (2011).

3.1.3.2.7 Degree of starch gelatinization

Plantain-water mixtures were introduced in sealed stainless steel pans and heated for 10 min at various temperatures T (55, 60, 65, 70, 75, 80, 90, 100, and 120 °C) and various X_1 using the same DSC device. After being cooled down to 25 °C and held for 1 minute, samples were reheated from 25 to 140 °C at a rate of 10 °C min⁻¹ to measure the specific residual variations of enthalpy (ΔH_r). To calculate thermal transitions, let us consider “starch gelatinization” as the sum of the thermal transitions (G, M1). The plantain starch gelatinization, noted α , for any water content-temperature combination (X_1, T) is defined by Eq. (1) :

$$\alpha = \frac{\Delta H_e - \Delta H_r}{\Delta H_e} \quad (1)$$

Where ΔH_e is the whole enthalpy change of plantain starch and ΔH_r corresponds to the specific residual variations of enthalpy. The starch gelatinization was described in terms of the Weibull cumulative model. When plotted against water content X_1 , the starch gelatinization was expressed as a function of temperature T providing 3 parameters, as follows:

$$\alpha = 1 - \exp \left[- \left(\frac{T - \theta}{\gamma(X_1)} \right)^\beta \right] \quad \text{for } T > \theta \quad (2a)$$

$$\alpha = 0 \quad \text{for } T \leq \theta \quad (2b)$$

with $\gamma(X_1) > 0$, $\beta > 0$ and θ as the three parameters of the distribution; β is the shape parameter assumed to be independent of the water content (van Boekel, 2002), θ is the location parameter of the distribution independent of X_1 and $\gamma(X_1)$ is the scale parameter assuming that it is inversely proportional to the X_1 value, as follows:

$$\gamma = \frac{a_\alpha}{X_1} \quad (3)$$

where a_α is a constant parameter. According to the Weibullian model, the traditional first-order kinetics is a special case of Eq. (2a), where $\beta = 1$.

3.1.3.2.8 Degree of starch gelatinization in a test cell

Plantain flour/water samples were prepared by mixing plantain flour with deionized water to reach targeted water contents X_1 , in the 1.4 – 2.0 kg kg⁻¹db range and kept for equilibrium under partial vacuum conditions in the presence of thymol salts to avoid any bacterial or fungal development. Flour/water mixture samples were introduced into a test cell at room temperature. Flour/water mixture samples were heated in a hermetically sealed test cell (10 mL of samples) that was custom-designed in stainless steel as described previously by Jiménez et al. (2010). To achieve the desired temperatures in the 55 – 120 °C range, a 5 litre oil bath (Model CC2, Huber, Offenburg, Germany) was used. The cooking conditions applied in the test cell were defined in order to obtain an equivalent extent of starch gelatinization as per DSC. After each thermal treatment (analyses were conducted in triplicate), the test cell was immediately cooled in an ice-water bath. The flour paste was then removed from the test cell and weighed into stainless steel capsules prior to the DSC measurement. The DSC heating process was performed from 25 °C to 140 °C at a rate of 10 °C min⁻¹. The remaining amount of flour paste in the test cell was the used to measure the starch *in vitro* digestibility.

3.1.3.2.9 Starch digestibility

The rapidly digestible (*RDS*) and slowly digestible (*SDS*) fractions were measured in triplicate using a standardized procedure as per Englyst, Veenstra, & Hudson (1996) with slight modifications. The resistant starch (*RS*) was calculated taking into account the *TS* plantain flour value, with $RS = TS - (RDS + SDS)$. After thermal treatment, an amount of flour paste (500 mg of starch on db) was removed from the cooking device and introduced in a 50 mL polypropylene centrifuge tube with a screw cap. After the addition of 50 mg of guar gum and 10 mL of pepsin solution (Sigma P7000-25 g, St. Louis, MO, USA) at 5 g L⁻¹ in 0.01 mol HCl L⁻¹ pH 2, the dispersion was homogenized for 1 minute using an ultraturrax (Model T18 basic, IKA-Werke, Staufen, Germany). A mixture of enzymes was prepared on a daily basis by mixing 20 ml of deionized water with 3 g of pancreatin for 10 min using a horizontal shaker (100 strokes min⁻¹) prior to centrifugation at 3,415 rpm for 10 min at 20 °C.

A 15 mL volume of the supernatant was collected and mixed with 0.9 ml of an invertase solution (10 mg mL^{-1}) and 0.6 mL of an amyloglucosidase solution (AMG 400L type LP, Novo Nordisk Copenhagen). After the addition of 5 mL of a sodium acetate buffer (0.5 M pH 6 at 37°C) to reach a pH of 5.2, 5 mL of the mixture of enzymes was then added. The centrifuge tube was immediately capped and mixed gently horizontally in a water bath at 37°C . A continuous shaking motion ($160 \text{ strokes min}^{-1}$) was applied in the water bath for 20 min to ensure that the glass balls were crushed effectively. After removing the centrifuge tube, a volume of $100 \mu\text{L}$ of the dispersion was collected and immediately vortexed with 1.5 mL of ethanol 75 % (v/v) in order to stop the hydrolysis and obtain the *RDS* fraction (G_{20}). After sampling, the centrifuge tube was returned to the shaking water bath for a further 100 min. Thus, after 120 min of incubation, another $100 \mu\text{L}$ of dispersion was collected and vortexed with ethanol to obtain the G_{120} fraction (*SDS*). The total glucose content was estimated by spectrophotometry at 510 nm using both G_{20} and G_{120} fractions after the reaction with glucose oxidase and peroxidase. The data are computed in g/ 100 g starch db excluding free glucose. We non-dimensionalize each of the digestibility fractions in turn. First, we denote the dimensionless quality of the rapidly digestible starch fraction by RDS^* , and define it as follows:

$$RDS^* = \frac{RDS - RDS_0}{RDS_1 - RDS_0} \quad (4)$$

Next, we denote the dimensionless quality of the resistant starch fraction as RS^* , and define it as follows:

$$RS^* = \frac{RS - RS_0}{RS_1 - RS_0} \quad (5)$$

For equations (4) or (5), the initial condition ($\alpha = 0$), $RDS = RDS_0$ or $RS = RS_0$ is another way of expressing the dimensionless equations $RDS^* = 0$ or $RS^* = 0$. For $\alpha = 1$, the starch digestibility fractions reach $RDS = RDS_1$ and $RS = RS_1$, and the corresponding dimensionless equations are $RDS^* = 1$ and $RS^* = 1$. Normalizing data to dimensionless digestibility fractions may be particularly helpful as it makes it possible to run multiple transformations (here *RDS*, *RS*) with different absolute amounts (RDS_0 , RS_0 , RDS_1 , RS_1) that can be compared on the same plot. Dimensionless data (Y^*) were also adjusted as Y^* vs the degree of starch gelatinization, α , as follows:

$$Y^* = \frac{1 - \exp(-a_Y \alpha)}{1 - \exp(-a_Y)} \quad (6)$$

Where $Y^* = RDS^*$ or RS^* and a_Y is a constant parameter for the Y response. The equation (6) is consistent with the definition of the dimensionless fraction: $Y^* = 0$ when $\alpha = 0$ and $Y^* = 1$ when $\alpha = 1$.

3.1.3.2.10 Estimating the model parameters

The shape parameter β , scale parameter γ and location parameter θ were estimated using non-linear regression (TableCurve2D[®] V2.03, SPSS Inc, Chicago, USA) at each water content from the relationship Eq. (2), between α and (T, X_1) . For Eq. (6), the values of a_Y , were derived by regression (TableCurve2D[®] V2.03, SPSS Inc, Chicago, USA) between 60 °C and 120 °C. Therefore, uncertainties in identified parameter values (β , θ and a_α), noted as u_β , u_θ and u_{a_α} , respectively, were estimated to have a 95 % confidence interval.

3.1.3.2.11 Statistical methods

Data obtained on the shape and location parameters were subjected to a preliminary analysis of variance (Statistica[®] V7.0, Statsoft Inc. Tulsa, USA). The treatments were compared using the t -test. The joint effect of the uncertainty (at a 95 % confidence interval) of three parameters (β , θ and a_α), provided an uncertainty u_α (at a 95 % confidence interval) in terms of the degree of plantain starch gelatinization as a function of temperature and water content, α (Eq. (2a) with Eq. (3)) by:

$$\frac{u_\alpha}{\alpha} = \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \beta^2 \ln(\alpha - 1) \left\{ \left(\frac{u_{a_\alpha}}{a_\alpha}\right)^2 + \left(\frac{u_\theta}{T - \theta}\right)^2 + \left[\frac{\ln(\ln(\alpha - 1))}{\beta}\right]^2 \left(\frac{u_\beta}{\beta}\right)^2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

In the uncertainty expression, the variables β , θ and a_α were assumed to be independent (in which case the covariance was zero).

The analysis of variance (ANOVA) and mean comparison (Tukey post-hoc test) were performed to compare estimated RDS^* and RS^* fractions at a confidence level of 95 % and 99 % using Statistica v.10 software package (StatSoft Inc., Tulsa, Oklahoma). The relationships between the starch gelatinization variable (α) and hydrothermal conditions

(T , X_1) in each dimensionless response type (RDS^* and RS^*) were evaluated using a statistical Pearson product-moment correlation coefficient.

3.1.4 Results and discussion

3.1.4.1 Material characterization

Total starch content and amylose content of the Dominico Harton landrace were estimated to be about 88.3 ± 1.1 % (*i.e.* kg starch per 100 kg flour on dry basis) and 21.9 ± 1.5 % (*i.e.* kg amylose per 100 kg starch on dry basis), respectively. These results are consistent with some other studies (Gibert et al., 2009; Dufour et al., 2009). The latter reported a higher amylose content in true plantain, such as Dominico Harton, than in dessert banana genotypes with about 23.4 ± 1.1 % and 17.4 ± 1.9 %, respectively. Dominico Harton starch exhibited an average granule diameter of $27.8 \mu\text{m}$ with a broad monomodal distribution ($14.6 - 56.2 \mu\text{m}$), consistent to previous observations (Eggleston, Swennen, & Akoni, 1992; Hernández-Jaimes, Bello-Pérez, Vernon-Carter, & Alvarez-Ramirez, 2013). Starch extracted from Dominico Harton exhibited a crystalline order of 35 % and a mix population of starch granules with 60 % of B pattern and 40 % of A pattern, which was consistent with other research findings on banana starches (Zhang & Hamaker, 2012). The rate and extent of starch hydrolysis are two of the factors that may also be influenced by structural features, such as crystallinity and crystalline type (Englyst et al., 1992; Faisant et al., 1995; Jane et al., 1999).

With a flour specific gravity estimated to be about $1580.0 \pm 0.1 \text{ kg m}^{-3}$, the water volume fraction (v_1) in the plantain flour was estimated to range from $0.67 - 0.75 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ for 1.4 and $2.0 \text{ kg kg}^{-1}\text{db}$, respectively.

3.1.4.2 Thermal transitions by DSC

Figure 1 shows normalized and baseline subtracted DSC thermograms for Dominico Harton flour-water mixtures with different water contents (X_1). The onset, peak and end temperatures for the gelatinization transition were 69.7 ± 0.3 °C, 73.7 ± 0.4 °C and 79.7 ± 0.8 °C, respectively. We checked that these three temperatures were independent of water content according to Cruz-Orea, Pitsi, Jamée, & Thoen (2002). The whole enthalpy change (ΔH_e) was slightly water content dependent. For example, ΔH_e were

$19.0 \pm 1.1 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ db}$ and $20.5 \pm 0.9 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ db}$, for water content 1.4 and 2.0 $\text{kg kg}^{-1} \text{ db}$, respectively. The biphasic endothermic transition described by Donovan (1979) in the presence of limited amounts of water was observed, and corresponds to the limited water content condition ($v_1 < 0.75$) later reported by (Colonna & Mercier, 1985). The first endotherm labelled as “G endotherm” was then followed by a small shoulder corresponding to the starch fusion peak labelled as “M1” by Donovan & Mapes (1980).

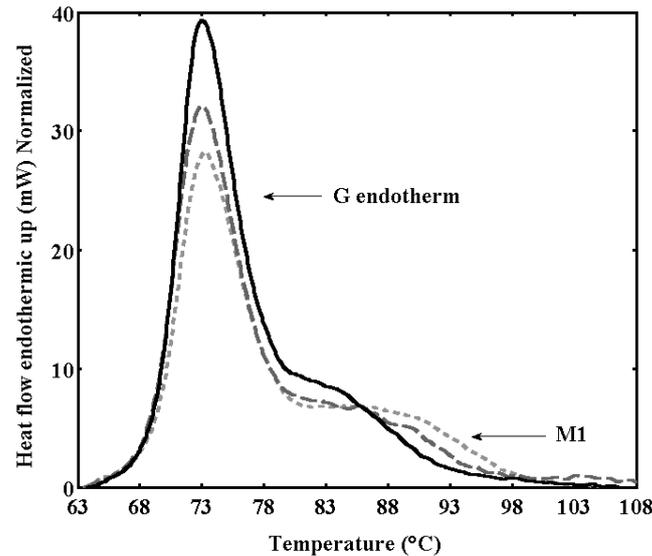


Figure 1. Endotherms recorded for Dominico Harton plantain flour mixture with different water contents: 1.4 kg kg^{-1} dry basis (.....), 1.5 kg kg^{-1} dry basis (---), 2.0 kg kg^{-1} dry basis (—).

With increasing water content, the intensity of the G endotherm increased whereas its temperature was stable. In the meantime, the M1 endotherm intensity and transition temperature gradually decreased with an increase in X_1 . This progressive shift was described as the variation of the melting point of starch crystallites (Donovan, 1979), identified as the melting temperature by Biliaderis et al., (1980) and later reported by Colonna & Mercier (1985) as the cooperative processes that occur during crystallite melting and starch swelling at high water content. DSC thermograms are shown in Figure 2 for a Dominico Harton flour-water mixture at 1.4 kg of water per kg of dried plantain flour. A partial heat treatment causes an increase in the onset temperature, the peak temperature and the end temperature and decreases the intensity of the G and M1 endotherms. A partial heat treatment at 75 °C leads to the disappearance of the G endotherm; beyond 90 °C, both endotherms had disappeared.

These observations are in accordance with those previously observed for lower water content ranges (Donovan, 1979, Biliaderis et al., 1980, Briffaz et al., 2013).

A small shift of the baseline was observed at the beginning of the thermal transition. It could correspond to the glass transition (T_g) and induced an overestimation of ΔH_e . The location of the temperature of the effective T_g was used for computing corresponding ΔH_e . T_g was identified below the onset of gelatinization and ranges between 56 °C and 60 °C. No significant modification of T_g was observed in the 1.4 and 2.0 kg kg⁻¹ db flour range (data not shown). In such high water content systems, increasing water content of the starch mixture should decrease T_g (Slade & Levine, 1991). The lack of variation of T_g in our case is probably due to the narrow water content range used in our study.

ΔH_e was thus calculated considering the thermal event dedicated to the plantain starch non-equilibrium melting transition. The computation of the degree of starch gelatinization α at various water contents and temperatures led us to consider variations of enthalpies for gelatinization according to Eq. (1) while taking into account the sum of all thermal transitions G and M1. The cumulative Weibull model fits the experimental α values well on the whole X_1 domain for 1.4 to 2.0 kg kg⁻¹ db (Figure 3A). The experimental values obtained with the DSC were adjusted to a 3-parameter Weibull cumulative model using Eq. (2). In a preliminary analysis (data not shown), the 3-parameters β , θ and γ were identified for four different water contents.

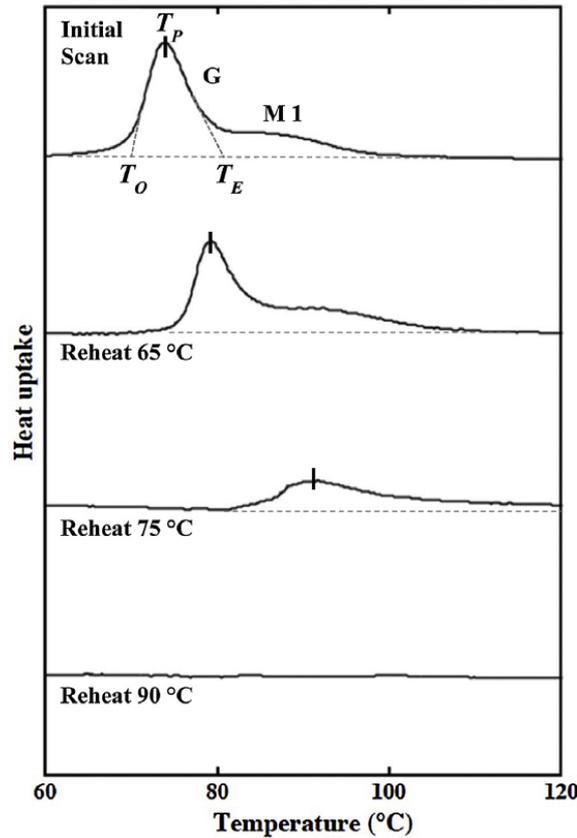


Figure 2. Native endotherms and endotherms after reheating registered for Dominico Harton plantain flour with a water content of 1.4 kg kg^{-1} dry basis.

The statistical analysis shows that the β and θ values do not significantly differ from one another between 1.4 and 2.0 kg kg^{-1} db. θ is the location parameter of the distribution and corresponds to the “start transition temperature”. It is independent of X_1 according to previous research (Donovan, 1979; Garcia et al., 1996; Baks, Ngene, van Soest, Janssen, & Boom, 2007). However, the γ -parameter is strongly dependent on the water content. Thus, the water dependence on γ is assumed to be inversely proportional to water content X_1 (Eq. 3). This empirical equation was chosen for its simplicity (just 1 parameter and 4 different water contents) and its good data fitting ($R^2 = 0.80$). The parameter values identified by non-linear regression are $\beta = 1.3 \pm 0.1$, $\theta = 59.6 \pm 0.5 \text{ °C}$ and $a_\alpha = 19.1 \pm 1.0$. In the $55 - 120 \text{ °C}$ range and 1.4 and 2.0 kg kg^{-1} db range, the determination coefficient values ($R^2 = 0.99$) show that the Weibull model provides quite an accurate reflection of the state diagram for plantain flour (Figure 3A). Moreover, with the degree of starch gelatinization α determined for the 3 parameters (β , θ , and a_α) a close fit between the experimental and simulated degree of

starch gelatinization was obtained with a root-mean-square error of starch gelatinization equal to 3 %. θ value is located close to the upper limit of the T_g range ($56\text{ °C} \leq T_g \leq 60\text{ °C}$).

Within a limited water system, Fukuoka et al. (2002) calculated the terminal extent of starch gelatinization (TEG), equivalent to α , from an empirical equation on temperature and water content. However, this model has a limited validity range between 0.54 and 1.50 kg kg^{-1} db and it does not take into account the endothermic melting of starch crystallites that is predominant at low water content.

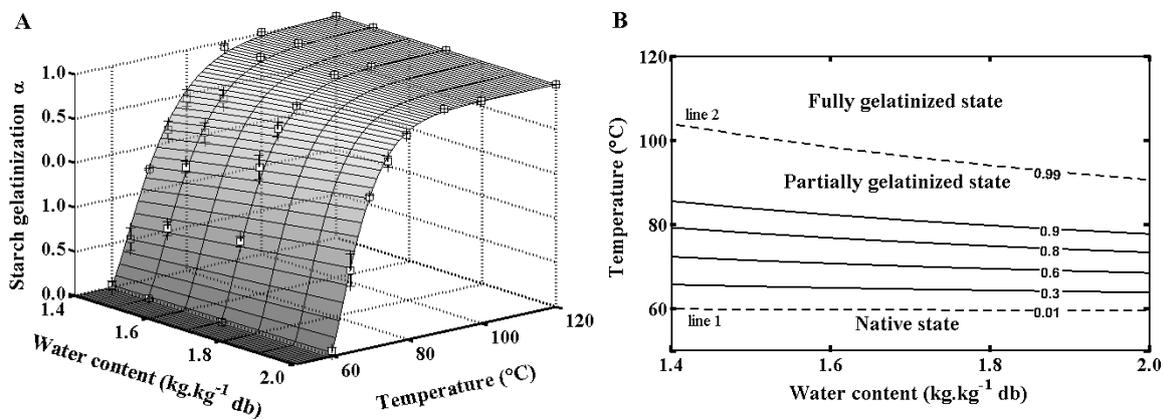


Figure 3. Modelling phase diagram of plantain flour-water mixtures (starch conversion α vs. treatment temperature and water content in db). From the change of starch gelatinization α , the physically modified states of heated plantain flour-water mixtures were classified into three states: native state (below line 1: $T < 59.6\text{ °C}$), partially gelatinized state (area between line 1 and line 2: $0 < \alpha < 1$) and fully gelatinized state (beyond line 2: $\alpha = 0.99$).

Some other authors later considered the Flory – Huggins free volume theory for predicting the temperature of starch gelatinization (onset of gelatinization) and end of melting (Baks et al., 2007; van der Sman & Meinders, 2011). However, the authors successfully identified different parameters, such as the heat of fusion per repeating unit, the melting point of the pure polymer and Flory – Huggins polymer – diluent interaction parameter. However, they failed to build a model taking into account the end of melting at a water activity above 0.8. In the model for starch thermal transitions developed by Briffaz et al. (2013) for a rice flour/water system, data for a double sigmoid fitting α was expressed over temperature for each water content. This double sigmoid fitting requires 5 parameters for each water content and an additional 10 parameters to take water content into account. This prohibitive number

of parameters (15) was justified by the breadth of water content (dry rice to cooking rice). Moreover, the second sigmoid makes it possible to integrate the melting of the amylose-lipid complex. In our specific case, no second sigmoid was necessary. Although the lipid content in unripe green banana flour is in the 0.33 – 0.82 % db range (Da Mota, Lajolo, Cordenunsi, & Ciacco, 2000), no melting of the amylose-lipid complex was observed in our study. Therefore, the degree of starch gelatinization α was expressed as a function of T , and X_1 with just 3 parameters. In addition to the experimental data and Weibull fitting model in Figure 3A, the phase diagram was constructed to evaluate the extent of plantain starch gelatinization over temperature and water content (Figure 3B). For a given temperature and especially for the lowest temperatures of the model (below 70°C approximately), we observe an almost horizontal iso-response in terms of the extent of gelatinization of the plantain starch over water content. As expected, below the θ -temperature, whatever the water content, no gelatinization occurred. As soon as the temperature rises, the iso-responses for the extent of starch gelatinization become more vertical, and there is a potential reduction in the contribution of water to the phenomenon. It suggests that the extent of starch gelatinization is very dependent on temperature in non-limiting water conditions, as was the case in our study. The result was confirmed by a strong correlation between the extent of starch gelatinization and temperature on experimental data (Table 1).

Table 1. Pearson's correlation coefficients between the experimental dimensionless rapidly digestible starch fraction (RDS^*) or dimensionless resistant starch fraction (RS^*) and starch gelatinization (α) and hydrothermal condition: temperature (T) and water content (X_1).

Variables	RDS^*	RS^*	α	T (°C)	X_1 (kg kg ⁻¹ db)
RDS^*	1.00		–	–	–
α	0.95 ^{***}		1.00	–	–
T (°C)	0.69 ^{***}		0.82 ^{***}	–	–
X_1 (kg kg ⁻¹ db)	0.02		–0.01		1.00
RS^*		1.00	–	–	–
α		0.86 ^{***}	1.00	–	–
T (°C)		0.59 ^{***}	0.83 ^{***}	1.00	–
X_1 (kg kg ⁻¹ db)		0.10	0.08	0.01	1.00

Statistical probability of correlation coefficients: no superscript, $P > 0.05$.

***, **, * Coefficient significant at $P < 0.001$, $P < 0.01$, $P < 0.05$, respectively.

The phase diagram could then be used to predict the degree of starch gelatinization according to the processing conditions, *i.e.* water content (1.4–2.0 kg kg⁻¹db) and temperature (55–120 °C). Three states can be distinguished: native state (below iso-response line 1 for $T < 59.6 \pm 0.5$ °C), partially gelatinized state (area between iso-responses $0 \leq \alpha \leq 1$) and fully gelatinized state (above line 2, $\alpha = 0.99$). For the same water content range, the overall shape of the plantain flour state diagram is similar to the rice flour state diagram (Briffaz et al., 2013) and the wheat flour state diagram (Kaletunç & Breslauer, 1996). To start starch gelatinization, the plantain flour/water system requires a higher temperature (+ 3.6 °C) than rice flour (Briffaz et al., 2013) and a lower temperature (– 4.4 °C) than for wheat flour (Kaletunç & Breslauer, 1996). For the same water content (1.4 kg kg⁻¹db), the complete gelatinization ($\alpha = 1$) for wheat-flour/water, rice-flour/water and plantain flour/water systems, requires an increase in temperature from the start of starch gelatinization of approximately + 6°C, + 37 °C and + 44 °C, respectively (Kaletunç & Breslauer, 1996; Briffaz et al., 2013).

3.1.4.2.1 Degree of starch gelatinization in the test cell

The extent of thermal gelatinization in both the DSC and the cooking device were evaluated and plotted (Figure 4) for both 1.4 and 2.0 kg kg⁻¹db conditions. Some discrepancies in the extent of starch gelatinization were observed between both cooking apparatuses in the 55 – 70 °C range. Some slight differences in the heat temperature inside the devices were indeed observed using a calibrated temperature control sensor (data not shown). We observed a slightly lower heating rate within the test cell. This was probably due to its higher volume capacity (10 mL versus 60 µL). In addition, for the DSC, the temperature inside the can is corrected by the calibration procedure, which takes into account the inertia of the system. Nevertheless, no significant difference was observed between $\alpha(T)$ for either the test cell or the DSC device above a starch gelatinization of about 0.6. Thus, we were able to validate the use of the test cell to simulate the DSC cooking process.

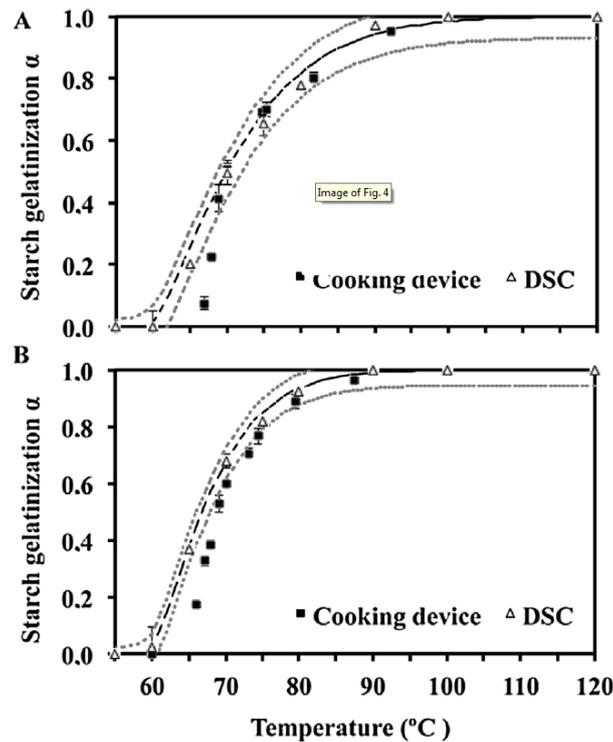


Figure 4. Comparison between a cooking device and DSC (starch gelatinization α vs. treatment temperature) for both water contents on dry basis:

1.4 kg kg⁻¹ (A) and 2.0 kg kg⁻¹ (B).

3.1.4.2.2 Relation between the degree of starch gelatinization and digestibility *in vitro*

As expected (Chung et al., 2006), the *RDS* increased and the *RS* decreased when the extent of thermal gelatinization increased. *RDS* values for native flour (Table 2) were consistent with

those ($11.0 \pm 0.7\%$) reported for raw banana flour by Zhang & Hamaker (2012). A plantain flour-water mixture cooked at 100°C or above also exhibited slightly higher RDS values ($90.5 \pm 3.7\%$ at $2.0\text{ kg kg}^{-1}\text{ db}$) than those reported by previous authors ($72.8 \pm 4.2\%$). The difference observed between our investigation and those carried out by Zhang & Hamaker (2012) could be partially attributed to the use of different varieties (unspecified banana vs plantain cultivar). As far as the resistant starch fraction is concerned, the investigation carried out by Zhang & Hamaker (2012) reported 83.4% db in raw banana flour. However, in our study no significant difference was observed for native starch, irrespective of the water content (with $84.3 \pm 3.8\%$ and $81.2 \pm 1.0\%$ db), although for full-gelatinized samples, a slight remaining RS fraction was observed at $1.4\text{ kg kg}^{-1}\text{ db}$ whereas no remaining RS fraction was observed at $2.0\text{ kg kg}^{-1}\text{ db}$ ($0.0 \pm 0.1\%$ db). The normalized RDS^* and RS^* over the extent of starch gelatinization are plotted in Figure 5. The model obtained for both RDS^* and RS^* fitted experimental data well for both water conditions. In addition, Table 2 reported the identified a_γ parameters for both dimensionless fittings of RDS^* and RS^* , with a reliable RMSE and an indicative R^2 , around 6% and above 0.96 , respectively. No significant differences between experimental RDS over water were observed at either $\alpha = 0$ or $\alpha = 1$, with approximately 11% db and 87% to 90% db, respectively.

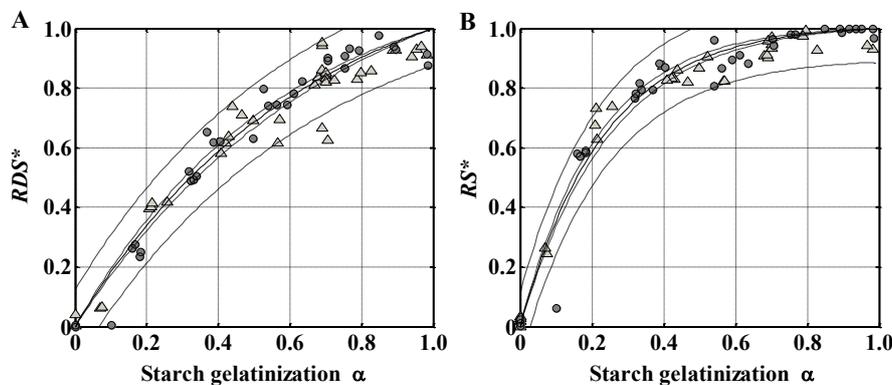


Figure 5. Dimensionless rapidly digestible starch fraction (RDS^*) and resistant starch fraction (RS^*) of plantain flour as a function of the degree of plantain starch gelatinization (α). Experimental data at different water contents $1.4\text{ kg kg}^{-1}\text{ db}$ (Δ) and $2.0\text{ kg kg}^{-1}\text{ db}$ (\bullet) and predicted curves: dashed (-.-) line represent the confidence interval and (--) the predicted interval ($P = 0.05$).

Figure 5 clearly illustrates the impact of the extent of gelatinization on the dimensionless digestibility of the starch fractions (RDS^* and RS^*). A continuous increase of the normalized

RDS^* fraction was observed along the starch gelatinization rate (Figure 5A). RDS^* was positively correlated to α and to a lesser extent to temperature as shown in Table 1. While starch gelatinization can explain 95 % of the variation of RDS^* , temperature accounted for 69 % of the variation of RDS^* . The same results were observed for RS^* , however RS content decreases with extent of starch gelatinization, but as far as RS^* concerned, an increase of RS^* is observed on Figure 5B with starch gelatinization. The RS^* values are very dependent on starch gelatinization in the 0.0 – 0.4 α range (Figure 5B). Holm et al. (1988) reported earlier that RS varies proportionally with the degree of gelatinization for wheat starch. The 0.0 – 0.4 α range corresponded to the highest rate of production of SDS (data not shown). Therefore, it is sometimes useful to combine SDS and RS fractions as earlier suggested by Zhang & Hamaker (2012). Thus, cooked plantain starch seems a promising starch additive with relatively balanced energy release, and a good proportion of SDS , and RS fractions. A slight variation of the RS^* was observed for a more advanced rate of starch gelatinization. Accordingly, the latest stage for starch gelatinization corresponded to the minimal production of SDS and RS . Starch gelatinization and temperature accounted for 86 % and 59 % of the variation of the RS fraction (Table 2), respectively. The dependence of starch gelatinization on temperature illustrated by the phase diagram (Figure 3) was confirmed by the strong correlation observed between α and T for RDS^* and RS^* as shown in Table 1.

Table 2. Parameters a_Y for the fit of dimensionless $Y^* = (Y - Y_0)/(Y_1 - Y_0)$ response $Y^* = [1 - \exp(-a_Y \alpha)] / [1 - \exp(-a_Y)]$ as a function of starch gelatinization (α) at different water contents (X_1) with $Y^* = RDS^*$ the dimensionless rapidly digestible starch fraction and $Y^* = RS^*$ the dimensionless resistant starch fraction.

Y^*	X_1 (kg.kg ⁻¹ db)	Y_α value (kg/100 kg dry starch)		a_Y	R^2	RMSE
		$\alpha = 0$	$\alpha = 1$			
		RDS^*	1.4			
	2.0	11.2 ± 0.4 ^a	90.5 ± 3.7 ^b			
RS^*	1.4	84.3 ± 3.8 ^c	4.3 ± 2.8 ^d	4.30 ± 0.3	0.97	0.06
	2.0	81.2 ± 1.0 ^c	0.0 ± 0.1 ^e			

Value ± confidence interval ($P = 0.05$).

RMSE: Root mean square error of Y^* between experimental and simulated data.

In the column Y_0 and Y_1 values with same letters are not significantly different ($P < 0.05$).

Based on other resources, Chung et al., (2006) and Miao et al., (2010) have already reported that thermal treatment has a considerable impact on the extent of rice or maize gelatinization and digestibility. Parada & Aguilera (2009) noted that 100 % gelatinized potato starch corresponds to 100 % digestible starch. For plantain flour, it was observed that 100 % of starch gelatinization did not correspond to a 100 % level of digestibility. The lower digestibility of gelatinized plantain starch can be partially explained by the amylose content. Amylose is normally associated with the less digestible properties of cooked starches. In addition, amylopectin structures in banana plantain starch have shown differences to support the theory that it has less good *in vitro* digestion properties. The hypothesis was recently put forward suggesting that the high proportion of the long chains of banana amylopectin reduce susceptibility to enzyme attack on cooling after cooking (Zhang & Hamaker, 2012). Indeed, Zhang and Hamaker, (2012) suggested that the complexes formed during starch retrogradation that were previously considered to be a retrograde resistant starch type III could potentially make a contribution (Englyst et al., 1992).

3.1.5 Conclusion

Here we have modelled starch thermal transitions. A 3-parameter Weibull model was fitted with DSC data for any water content (X_1). For each water content, the degree of starch gelatinization α was expressed as a function of the temperature T . The combined effects of temperature and water content on the *in vitro* digestibility properties can be summarized by starch conversion (α) irrespective of the heat-treatment history. So, two empirical models were proposed to predict *RDS* and *RS* as a function of starch gelatinization. In the water content range of banana plantain (raw to cooked), the temperature is the main factor that influences starch conversion and digestibility. These models (state diagram, *RDS* and *RS* response) will now be integrated in a heat and mass transfer model with the aim of optimizing the plantain cooking process.

3.1.6 Acknowledgements

Dr. Agnès Rolland-Sabaté and Dr. Bruno Pontoire INRA for the DRX measurements. COLFUTURO (Colombian Institution) and Bourse EIFFEL (French - Ministry of International Relations) institutions for funding this work.

3.2 Publication 2: Interest of starch gelatinization and *in vitro* digestibility data in plantain flour paste after heat treatment to predict the behaviour of whole pieces of pulp.

A. Giraldo Toro^a, O. Gibert^a, A. Briffaz^a, J. Ricci^a, D. Dufour^{a,c}, T. Tran^a, P. Bohuon^{b*}

Carbohydrate Polymers

^a Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD), UMR QualiSud, TA B-95/15, 34398 Montpellier cedex 5, France.

^b Montpellier SupAgro, UMR QualiSud, Food Process Engineering Research Unit, 1101 avenue Agropolis, CS 24501, 34093 Montpellier cedex 5, France.

^c International Center for Tropical Agriculture (CIAT), Km17 Recta Cali-Palmira, A. A. 6713, Cali, Colombia.

* Corresponding author: Philippe Bohuon, Montpellier SupAgro, UMR QualiSud Food, 1101 av. Agropolis, B.P. 5098, F-34093 Montpellier cedex 5, France. Tel. +33 467 87 40 81; Fax: +33 467 61 44 44. E-mail address: philippe.bohuon@supagro.fr

3.2.1 Abstract

Over the 65 – 100 °C range and at a water content of 1.6 kg kg⁻¹ db, a comparison was conducted between plantain flour and pieces of pulp soon after cooking to evaluate the degree of starch gelatinization (α) and *in vitro* digestibility. Below 76 °C and at 100 °C, the behaviour of starch in flour paste and pieces of pulp was similar, whereas at 85 °C a significant mean relative difference was observed (25 %). For a given ($0 < \alpha < 1$), pieces of plantain exhibited a lower rapidly digestible starch fraction ($RDS < 14$ g/100 g db) and a higher resistant fraction ($RS < 20$ %) than the flour, suggesting some structural effects. Both Weibull and exponential models showed a good fit for α over temperature range and starch digestibility fractions over α . Although no explicit relationship was established between the structured and unstructured state of plantain, this type of approach, which is based on an evaluation of flour, could be used to predict the gelatinization and digestibility behaviour of plantain starch in whole pieces of pulp.

Highlights (maximum 85 characters)

- ▶ Starch degree of gelatinization is lower for whole pieces than for flour at 85 °C.
- ▶ RDS is slightly lower for whole pieces than for flour.
- ▶ RS is higher for whole pieces than for flour paste for α below 30 %.
- ▶ Plantain pulp behaviour could be predicted using plantain flour.

Keywords

cooking ; plantain; starch; gelatinization; *in vitro* digestibility

Abbreviations

a_Y	Exponential decay constant for Y response (Eq. 3)
a_{RDS^*}	Exponential decay constant for RDS^*
a_{RS^*}	Exponential decay constant for RS^*
ΔH_e	Whole enthalpy of starch gelatinization (kJ kg^{-1} db starch)
ΔH_r	Residual enthalpy of starch gelatinization (kJ kg^{-1} db starch)
RDS	Rapidly digestible starch (kg per 100 kg of dry starch)
RDS^*	Dimensionless rapidly digestible starch
RS	Resistant starch (kg per 100 kg of dry starch)
RS^*	Dimensionless resistant starch
T	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
T_{∞}	Water cooking temperature ($^{\circ}\text{C}$)
T_0	Gelatinization onset temperature ($^{\circ}\text{C}$)
T_p	Peak temperature ($^{\circ}\text{C}$)
TS	Total starch content (kg per 100 kg of dry starch)
X_1	Water content (kg kg^{-1} db)
Y^*	Dimensionless fraction of RDS^* or RS^* (Eq. 2)
Greek symbols	
α	Degree of plantain starch gelatinization
B	Shape parameter of the Weibull distribution
γ	Scale parameter of the Weibull distribution ($^{\circ}\text{C}$)
θ	Location parameter of the Weibull distribution ($^{\circ}\text{C}$)

3.2.2 Introduction

Starch is the most important carbohydrate in human nutrition and represents a substantial amount of calories for human metabolism (Miao et al., 2010). Englyst, Kingman and Cummings (1992) proposed using a standard *in vitro* assay to classify the nutritional quality of starch into three fractions: the rate of digestion with the rapidly digestible fraction (*RDS*), slowly digestible fraction (*SDS*), and the resistant starch fraction (*RS*). For the resistant starch fraction, the authors distinguished between the physically inaccessible resistant fraction (*RS*₁) in partially grinded seeds and grains), the native resistant starch granules (*RS*₂), and the retrograded fraction after cooking and cooling processes (*RS*₃).

The granular structure of starch is also affected by thermal processing. The cooking process leads to starch granule gelatinization with crystalline structure loss, thus increasing starch digestibility (Chung, Lim, & Lim, 2006; Holm, Lundquist, Björck, Eliasson, & Asp, 1988; Miao et al., 2010; Parada & Aguilera, 2009, 2012; Tester & Sommerville, 2001; Wang & Copeland, 2013). Water content and temperature have a considerable impact on the degree of starch gelatinization (granule swelling and water absorption) (Fukuoka, Ohta, & Watanabe, 2002; Tester & Sommerville, 2001) and, therefore, on digestibility. Hence, from a processing point of view, the digestibility of starch can be modulated by controlling the moist heat thermal conditions applied (Escarpa, González, Morales, & Saura-Calixto, 1997; Giraldo Toro et al., 2015; Holm et al., 1988; Miao et al., 2010). A significant decrease in the *SDS* fraction, a slight variation of the *RS* (*RS*₁ and *RS*₂) fraction and a huge rise in the *RDS* have been reported during thermal treatment (Chung et al., 2006; Miao et al., 2010). The raw starch digestion, postprandial glucose and insulin responses are slower than that for gelatinized starch or partially gelatinized starches (Holm et al., 1988; Thorne, Thompson, & Jenkins, 1983). Therefore, a previous study investigated the effect of temperature and water content on the gelatinization and digestibility of plantain flour (Giraldo Toro et al., 2015). In non-limiting water conditions, the authors demonstrated that the gelatinization process was very dependent on temperature. They were able to predict the digestibility of banana flour *in vitro* using thermo-hydric history.

The physical form of starchy food, matrices and, particularly, particle size, are also known to have a major impact on digestibility because they interfere with the pancreatic amylase (Englyst et al., 1992). A matrix without extensive milling is required for measuring the rate

and extent of *in vitro* starch digestion to simulate a real food at the point of consumption. In order to measure the process of digestibility *in vitro*, it is important to avoid particulate structures (Englyst et al., 1992). The grinding process is known to generate a higher rate of starch digestion because it modifies cell walls and causes damage to starch granules (Holm et al., 1988; Singh, Singh, Isono, & Noda, 2010; Thorne et al., 1983). This occurs because with a lower particle size distribution, the surface area available for the enzymatic action of α -amylase is greater (Al-Rabadi, Gilbert, & Gidley, 2009).

A recent comparative study on the degree of gelatinization of pure wheat starch and whole wheat grain supported the hypothesis that granular starch is readily accessible to water in the absence of a physical barrier between the starch granules and water. It also suggested that starch granules in whole grain are trapped in the grain matrix, which enhances kernel resistance to water (Turhan & Gunasekaran, 2002). In addition, the isolation of potato starch significantly lowered the gelatinization onset temperature and raised the transition enthalpy when compared to *in situ* potato starch (Karlsson & Eliasson, 2003). Some models that describe the degree of starch gelatinization and/or starch digestibility as a function of hydrothermal treatment have been developed for wheat (Fukuoka et al., 2002), rice (Briffaz, Mestres, Matencio, Pons, & Dornier, 2013) and plantain flours (Giraldo Toro et al., 2015). However, none of them have yet been validated on a whole piece of food material. In addition, there is a dearth of information on the differences between the *in vitro* starch digestibility of a whole piece of food and a milled sample.

Thus, the objective of the present study was to establish a relationship between the degree of starch gelatinization measured by DSC and *in vitro* digestibility (*RDS* and *RS*) for both a piece of plantain pulp ("real food") and a plantain water-flour dispersion at different degrees of starch gelatinization under controlled thermal conditions. The study aimed to highlight differences that could be explained by structural and/or physicochemical factors that have an impact on starch properties. This approach could be used to investigate plantain flour behaviour in order to make direct predictions of starch behaviour in whole plantain.

3.2.3 Material and Methods

3.2.3.1 Raw plantain and plantain flour

Harton plantains (AAB *Musa* sp.) from Ecuador, at full green stage of maturity, were purchased from a retail shop (Pomona group, Montpellier, France) and stored in a ventilated cabinet at 14 °C and 85 % HR to delay ripening prior to use within a maximum period of 3 days. The composition of the raw material was characterized in triplicate for each heat treatment. Some plantain bananas were oven dried at 40 °C overnight, ground into a fine powder using a laboratory grinder (Cemotec 10190 sample mill TECATOR N°1) with a 100 µm opening screen grid, prior to flour storage at 4 °C in an airtight plastic bag for further analysis.

3.2.3.2 Preparing plantain cylinders

Before heat treatment, the raw plantains were peeled and cut into cylindrical pieces that were trimmed to a length of 35.0 ± 0.2 mm (using a knife) and to a diameter of 25.0 ± 0.2 mm (with a cork borer along their longitudinal axis). Three cylinders were sampled from each plantain fruit and for each thermal treatment. Henceforth, the sample was referred to as “plantain pulp pieces”. Then, the cylinders were hermetically sealed and vacuum-packed in plastic bags at 100 mbar for 2 s using a Multivac vacuum-sealing apparatus (Geprüfte Sicherheit, Germany) as mentioned earlier (Gibert et al., 2010).

3.2.3.3 Preparing plantain flour dispersion and paste

Plantain flour dispersion was prepared by mixing plantain flour with a precise amount of deionized water to obtain the targeted water content (noted X_1) of $1.6 \text{ kg kg}^{-1} \text{ db}$, which corresponds to the water content of raw plantain pulp. The plantain flour dispersion was left under partial vacuum conditions (24 h) and then put into a hermetically custom-designed sealed test cell (10 mL of sample) as previously described by Jiménez et al. (2010).

3.2.3.4 Dry matter and total starch content

The plantain dry matter was measured in triplicate using a convective oven at 104 °C until a constant weight was obtained. Total starch content (*TS*), free glucose, as well as total released glucose were determined in plantain flour using the same enzymatic and colorimetric methods

as described earlier (Giraldo Toro et al., 2015). The total starch content of the Harton plantain was estimated to be about 85.8 ± 1.1 % (kg starch per 100 kg flour on dry basis).

3.2.3.5 Heat treatment and sampling conditions

Heat treatment was performed in a 5 litre water bath (Model CC2, Huber, Offenburg, Germany) on vacuum-packed plantain cylinders. The same apparatus was used for the heat treatment carried out on plantain flour dispersion in the test cell. The flour was referred to as “flour paste” after the thermal process. The cooking temperature (T_{∞}) was controlled with a Pt 100 temperature sensor (Heidolph Instruments, Schwabach, Germany). Seven cooking temperatures were investigated: $T_{\infty} = 65.0, 67.0, 71.5, 74.0, 76.0, 85.0$ and 100.0 °C. The vacuum-packed cylinders and flour dispersions were heated for 90 min and 10 min, respectively, to ensure thermal and gelatinization equilibrium, which was checked experimentally. The samples were then immediately cooled in an ice-water bath to prevent further starch gelatinization. Three radial sub-samples were then collected from each pulp piece to ensure that a representative sample of the plantain pulp was collected in terms of heterogeneity and the extent of starch gelatinization. After removal from the test cell and mixing, a small amount of the flour paste was collected with a spatula. The different samples were weighed and introduced into stainless steel capsules prior to DSC measurements. The remaining sub-cylinders of the pieces of pulp and the flour pastes were immediately used to measure *in vitro* digestibility (*RDS* and *RS*) in order to avoid starch retrogradation with the formation of type 3 resistant starch (*RS*₃).

3.2.3.6 Degree of starch gelatinization

The thermal transitions associated with starch gelatinization were determined (using DSC 8500, Perkin Elmer, Norwalk VA, USA) and corrected according to the effective moisture content of the raw/cooked samples. The latter were subjected to a DSC heating process from 25 °C to 140 °C at a heating rate of 10 °C min^{-1} . The onset, peak temperature and end temperatures for gelatinization transitions were recorded. The enthalpy variation of plantain starch gelatinization (whole ΔH_e and ΔH_r , and residual in kJ kg^{-1} db starch) was calculated according to Giraldo Toro et al. (2015). Then, α was described in terms of the Weibull cumulative model with three parameters:

$$\alpha = 1 - \exp \left[- \left(\frac{T - \theta}{\gamma} \right)^\beta \right] \quad \text{for } T > \theta \quad (1a)$$

$$\alpha = 0 \quad \text{for } T \leq \theta \quad (1b)$$

With $\gamma > 0$, $\beta > 0$ and θ being the three parameter of the model; γ is the scale parameter (°C), β is the shape parameter and θ is the location parameter of the distribution (°C).

3.2.3.7 Starch digestibility

The rapidly digestible (*RDS*) and slowly digestible (*SDS*) fractions were measured in triplicate using the standard procedure described by Englyst, Veenstra, & Hudson (1996) with slight modifications (Giraldo Toro et al., 2015). The procedure included a 1 min homogenization stage of the sample dispersion using an ultraturrax (Model T18 basin, IKA-Werke, Staufen, Germany). The total starch content (*TS*) was estimated after hydrolysis by incubation with Termamyl 120 L heat-thermostable α -amylase enzyme (Novo Nordisk, Copenhagen, Denmark) and then with amyloglucosidase (Sigma, St. Louis, MO, USA) as described by Giraldo Toro et al. (2015). The resistant starch was calculated as $RS = TS - (RDS + SDS)$. Here, using a global approach (Englyst et al., 1996), the *RS* fraction was estimated as the sum of the RS_1 and RS_2 fractions, given that no significant starch retrogradation was expected. The data was expressed in g/100 g starch (db) excluding free glucose as suggested earlier (Giraldo Toro et al., 2015). The latter also proposed non-dimensionalizing each digestibility fractions, as follows:

$$Y^* = \frac{Y - Y_0}{Y_1 - Y_0} \quad (2)$$

Where $Y = RDS$ or RS . For equation (2) the initial condition ($\alpha = 0$) corresponds to $Y^* = 0$. For $\alpha = 1$ (fully gelatinized starch), $Y^* = 1$. Dimensionless data (Y^*) were also adjusted as Y^* vs the degree of starch gelatinization, α , as follows:

$$Y^* = \frac{1 - \exp(-a_Y \alpha)}{1 - \exp(-a_Y)} \quad (3)$$

Where a_Y is the exponential decay constant for the Y response.

3.2.3.8 Particle size distribution

Particle size distributions of both ground pieces of plantain pulp and flour paste were estimated in triplicate after homogenization with the pepsin enzymatic solution for 1 minute using the same ultraturrax conditions as described above for digestibility measurements. Opaque particles were examined to estimate particle size distribution using laser diffraction at a 6 % obscuration of the laser using a Malvern Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK) with a 120 ml hydro-MV wet unit for sample dispersion. Both the Fraunhofer approximation and the Mie scattering theory were used. The latter required the refractive index of starch medium (1.529), water (1.330) and granule absorption (0.100) already reported for starch by Loisel et al. (2006). In addition to the volume median diameter $D[0.5]$, the surface mean diameter $D[3,2]$ or Sauter mean diameter is given by equation (4) and was computed using the Mastersizer v 3.0 software (Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK).

$$D[3,2] = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (4)$$

With n_i the number of particles of diameter d_i .

3.2.3.9 Microscopy

The structure of both cooked plantain pieces and flour paste was observed by microscopy using a LEICA DM6000 microscope (Wetzlar, 3557, Germany) after homogenization using the ultraturrax with pepsin enzymatic solution for 1 minute as described above. A few drops of homogenized sample were deposited onto a glass slide and covered with a cover slip glass prior to observation using a visible light and auto-fluorescence with a Q-imaging Retiga-2000R camera (Surrey, BC. Canada). Pictures were taken at 5 x and 10 x magnification.

3.2.3.10 Estimating the model parameters and statistical analyses

The Weibull parameter values β , γ , θ (Eq. 1), as well as a_Y parameter (Eq. 3) were obtained using non-linear regression (TableCurve2D[®] V5.01, Systat software Inc. Chicago, USA) between 67.0 °C and 100.0 °C. An analysis of variance (ANOVA) and a mean comparison (Tukey post-hoc test) were performed at a 95 % confidence level to compare the adjusted values of the three Weibull parameters (β , θ and γ), as well as a_Y difference between pieces of plantain and paste using Statistica v.10 software package (StatSoft Inc., Tulsa, Oklahoma).

3.2.4 Results and discussion

3.2.4.1 Degree of starch gelatinization and microscopy

The degree of starch gelatinization increased with the rise in temperature for both plantain flour paste and plantain pieces, as illustrated in Fig. 1A. This result highlighted a high temperature dependency for starch gelatinization and was consistent with some earlier results (Bakshi & Singh, 1980; Lund & Lorenz, 1984). Two regimes existed, at low (65 and 67 °C) and high (100 °C) temperatures for which α were equal to 0 and 1 respectively. The gelatinization behaviour was not significantly different, with an average relative difference of 6 % between plantain flour paste and plantain pieces. However, in the 76 – 85°C range, where the samples constitute a mix of raw and gelatinized starch (partially gelatinized starch), some significant differences in the α values were observed as a function of the plantain’s physical form.

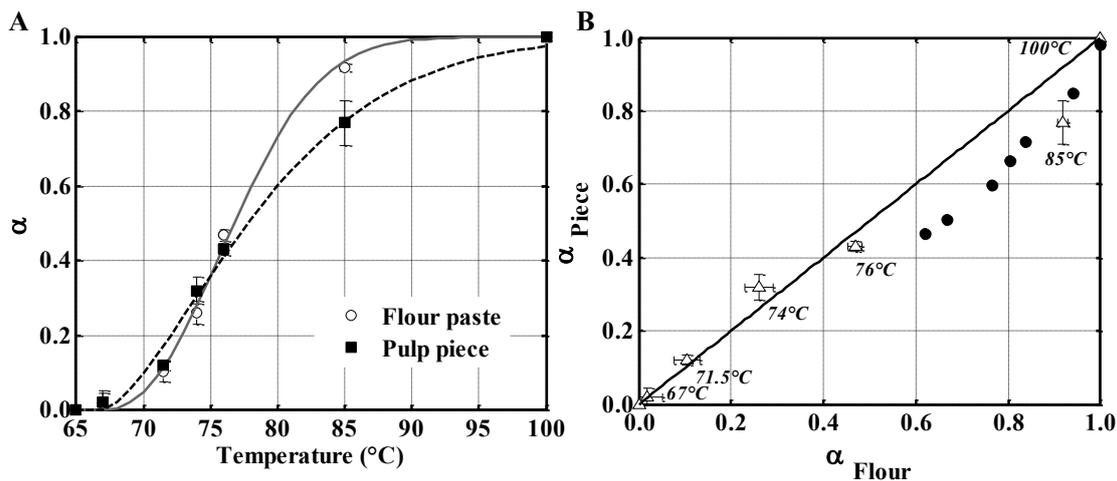


Figure 1. (A) Degree of starch gelatinization (α) of banana plantain flour paste and pieces of plantain pulp as a function of heat treatment. Dashed and continuous lines represent the respective Weibull fitting models. (B) α for pieces of plantain pulp as a function of α for pieces of plantain pulp (Δ). Error bars correspond to a 95 % confidence interval ($P = 0.05$).

Degree of wheat starch gelatinization of whole grain and flour were superimposed (\bullet)

(extracted from Turhan and Gunasekaran, 2002).

The evolution of α for pieces plotted against the evolution of α for flour highlighted a significant gap between the two, corresponding to the distance between the degree of gelatinization and the first bisector in Fig. 1B. The largest gap was observed at 85 °C, where the degree of gelatinization of the pulp remained 25 % lower than for the plantain flour paste.

A complementary comparison conducted using data collected from wheat flour and whole pieces of wheat grain, as described by Turhan & Gunasekaran (2002), was computed with the same experimental method and superimposed on the previous plantain results. The results revealed similar starch gelatinization behaviour for various physical forms among the starchy matrices. In particular, similar trends were obtained for both wheat and plantain matrices below 76 °C ($\alpha \leq 0.5$) and at 100 °C ($\alpha = 1$). Irrespective of the type of starchy resource, α values for pieces were almost equivalent to those for flour with data points aligned along the first bisector. At a low degree of gelatinization ($\alpha \leq 0.5$), the swelling phenomenon of the starch granule during gelatinization is expected to be unrestricted. Therefore, the granule is probably free to swell, irrespective of its structural environment, including the presence of cell walls in the pulp pieces. At intermediate temperatures above 76 °C and below 85 °C ($0.5 \leq \alpha < 1$), the extent of starch gelatinization in pieces of plantain was lower than for flour paste. It is probable that starch granules swelled to such an extent that the swelling was mechanically constrained by the existing cell walls, which constitute a physical barrier (Hasjim, Li, & Dhital, 2013; Karlsson & Eliasson, 2003). The mechanical effect on swelling is expected to be more pronounced in pieces of pulp than in flour because of the former's structural integrity and, particularly, because pieces of pulp are not subject to the milling process prior to heat treatment. This hypothesis is consistent with the earlier observations described by Qi, Moore and Orchard (2000). They reported the expansion of intercellular space and the dissolution of the middle lamella and cell wall separation at the early stage of plantain cooking. At an advanced stage of cooking, the authors later suggested that the thermal softening of the pulp caused the starch swelling pressure that probably occurred in the pieces of pulp. One hypothesis is that less starch granule swelling due to "swelling pressure" may have restricted the degree of starch gelatinization. Therefore, the results also confirmed that the physical form of food makes a substantial contribution to the rate and extent of starch gelatinization, as previously reported (Turhan & Gunasekaran, 2002). Thus, the present investigation suggested that the degree of starch gelatinization of pieces of plantain pulp could be estimated on the basis of plantain flour paste behaviour, despite the maximum bias of about 14 % that was measured between the matrices for flour and pieces of pulp, as well as the structural characteristics that affect pulp behaviour.

The discrepancy observed between the degree of starch gelatinization in wheat grain and flour was attributed to a kernel effect (Turhan & Gunasekaran, 2002). Here, we also observed a discrepancy in starch gelatinization between pieces of plantain and flour paste. This was

probably due to some of the effects caused by plantain's structural characteristics as illustrated in Fig. 2. Pieces of plantain pulp cooked at 85 °C and homogenized using the ultraturrax exhibited some cell wall separation (Fig. 2B). The observation under visible light was later confirmed in the auto-fluorescence mode in Fig. 2D. Hence, after cooking at 85 °C, these cell walls represented a physical barrier that may have inhibited starch gelatinization by limiting the degree of swelling of the starch granules with water absorption (Holm et al., 1988; Marshall, 1992). In spite of the advanced degree of gelatinization and probable swelling pressure, the pieces of plantain pulp cooked at 85 °C maintained their apparent cellular integrity (Figures 2B & 2D). This suggests that the temperature was probably insufficient for full cell wall separation, thus contributing to a loss in pulp firmness. Unlike the pieces of plantain pulp, the plantain flour paste that was cooked at 85 °C was totally unstructured, as illustrated in Fig. 2A. Given the absence of any remaining cell wall integrity (Fig. 2C), the granule was probably “still free” to swell and gelatinize. At 85 °C, the differences observed in the gelatinization properties of pieces of plantain and flour paste were also revealed by gelatinization onset T_o and peak temperatures T_p with 92.3 ± 0.4 °C (T_o) and 95.9 ± 0.4 °C, and 92.7 ± 0.6 °C (T_o) and 96.7 ± 0.3 °C (T_p), respectively.

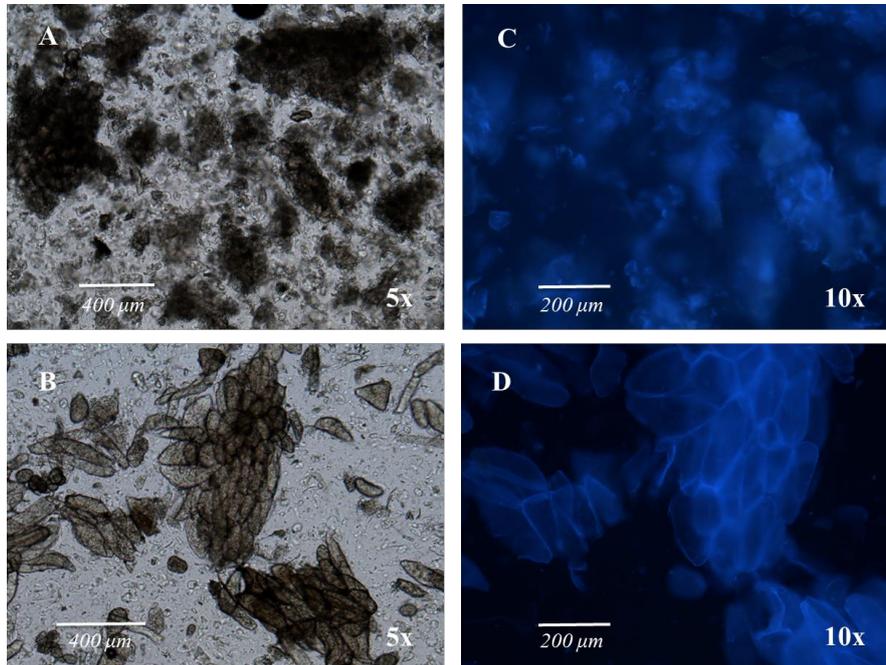


Figure 2. Photograph of homogenized plantain flour paste under normal and fluorescent light (A, C) and homogenized pieces of plantain pulp cooked at 85 °C under normal and fluorescent light (B, D) at a 5x and 10x magnification.

Significant differences in gelatinization behaviour between potato tissue and isolated potato starch have been reported previously, suggesting that there is some microstructural impact on gelatinization (Karlsson & Eliasson, 2003). In addition, Turhan & Gunasekaran (2002) reported that wheat starch granules are more accessible to water molecules in flour than in kernel form. As illustrated in Fig. 1, the Weibull model provided a good fit for the experimental data for both plantain flour paste and pieces with an RMSE of 0.03 and 0.04, respectively. The three adjusted parameters identified were $\beta = 2.2 \pm 0.6$, $\theta = 66.9 \pm 2.6^\circ\text{C}$, and $\gamma = 11.5 \pm 2.8^\circ\text{C}$ for the plantain flour paste, $\beta = 1.5 \pm 0.5$, $\theta = 66.9 \pm 3.3^\circ\text{C}$ and $\gamma = 13.7 \pm 3.7^\circ\text{C}$ for the pieces of plantain pulp.

The θ parameter represents the temperature at which the first crystallites gelatinize or melt (Baks et al., 2007). Thus, as for the gelatinization onset temperature, which is usually measured by DSC, θ could also be considered as a varietal parameter that was identified at 66.9°C for the Harton plantain variety in both matrices. The identified θ parameter also remained significantly lower than the effective gelatinization onset temperature for the native pieces of pulp ($76.3 \pm 0.7^\circ\text{C}$), and to a lesser extent for the native flour dispersion ($74.3 \pm 0.2^\circ\text{C}$). This result is consistent with some earlier investigations, where the rise in the onset temperature observed in barley starch was interpreted as the consequence of the delay in gelatinization that occurred as a result of the inhibition of starch swelling (Vasanthan & Bhatta, 1996), due to the swelling pressure (Qi et al. 2000), which was impeded by trapped starch granules. An analogy can be made here to some earlier hypotheses of granule encapsulation by protein bodies (Mahasukhonthachat et al., 2010).

Contrary to θ , the γ parameter value identified was significantly higher for the pieces than for the flour paste ($P = 0.05$). This result suggested that the temperature range needed for gelatinization of all the native starch granules is greater for pieces of plantain than for plantain flour. It is interesting to note that the Weibull model showed a similar trend to that of the DSC measurements. Nevertheless, the temperature range required to gelatinize the native flour dispersion was similar to that for the pieces of pulp, 14.4°C ($74.3 - 88.7^\circ\text{C}$) and 13.8°C ($76.3 - 90.1^\circ\text{C}$), respectively. Moreover, the gelatinization transition enthalpy of the native flour dispersion did not seem to be significantly higher than for the pieces of pulp (17.5 ± 0.6 starch vs 16.7 ± 0.6 kJ kg^{-1} db starch). According to some previous results, a higher gelatinization enthalpy and a lower gelatinization peak temperature may be expected if pure

banana starch could be isolated and if it followed the same behavioural pattern as that of native pure potato starch compared to *in situ* potato starch (Karlsson & Eliasson, 2003).

As far as the identified shape parameter (β) is concerned, the value for the pieces of pulp observed for Harton plantain was not significantly different to that reported earlier ($\beta = 1.3 \pm 0.1$) under equivalent water content conditions for Dominico Harton plantain (Giraldo Toro et al., 2015). It was significantly lower than for the flour paste ($P = 0.05$). This may be due to the grinding process, which involves the application of frictional heat and mechanical energy to the flour (Mahasukhonthachat et al., 2010). Grinding could have generated a fraction of damaged starch that is probably more sensitive to thermal treatment temperature during the gelatinization process (Dhital, Shrestha, Flanagan, Hasjim, & Gidley, 2011).

3.2.4.2 Mean surface diameter of particles

Despite the potential errors associated with the analysis of homogenized flour paste and pieces of pulp, only data of $D[3,2]$ using the Mie scattering theory were shown to minimize the computational error for partially gelatinized granules estimated using the Fraunhofer approximation. The estimated surface mean diameters for native flour paste and pieces for heat treatment at 85 °C rose from 24.8 ± 0.7 to 92.3 ± 4.1 μm and 63.1 ± 3.5 to 93.9 ± 4.4 μm , respectively. Fig. 3A and Fig. 3B illustrate the non-dimensionalized rapidly digestible starch and resistant starch for both plantain flour paste and pieces as a function of the evolution in the surface mean diameter $D[3,2]$. A temperature label for native and thermally treated pieces and flour pastes was superimposed on both Fig. 3A and Fig. 3B. Three stages were observed in the evolution of the mean surface diameter during the gelatinization process. In the first stage, where $\alpha = 0$, the surface mean diameter was higher for the plantain pieces than for the flour paste. At a second stage, a slight decrease or increase of $D[3,2]$ was estimated, prior to a significant increase in $D[3,2]$ for a heat treatment at 85 °C.

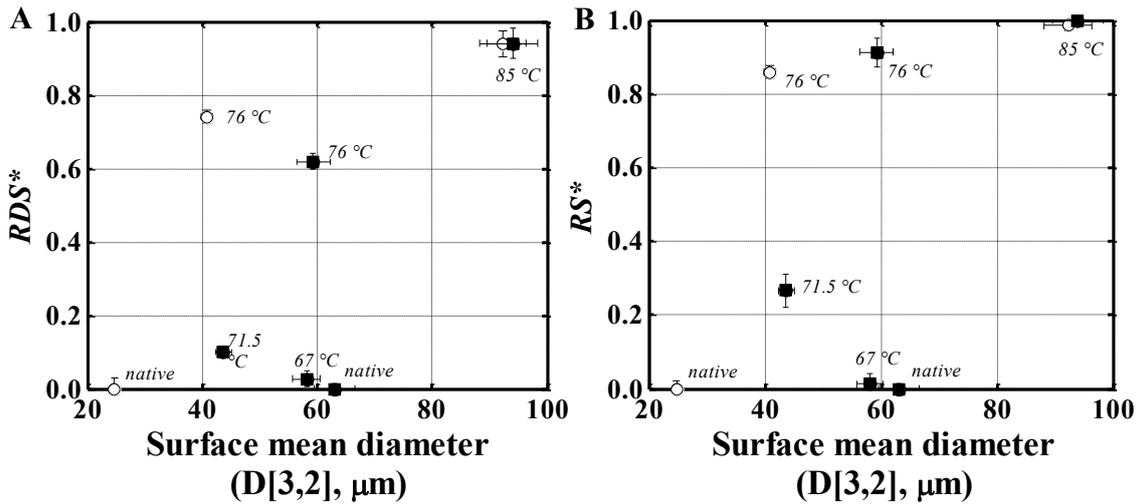


Figure 3. (A) Dimensionless rapidly digestible starch RDS^* and (B) resistant starch RS^* of plantain flour paste (○) and pieces of pulp (■) as a function of the surface mean diameter $D[3,2]$ after homogenization. Temperature treatments are specified for each sample. Error bars correspond to a 95 % confidence interval.

Despite the homogenization process, the $D[3,2]$ was significantly lower for native plantain flour dispersion than for pieces of native plantain pulp. This was confirmed by the $D[0.5]$ of approximately 54 μm and 297 μm , respectively. The result is consistent with the review by Noda et al. (2005), where it was reported that for various starchy resources, granule size has little or no influence on the onset temperature. A previous hypothesis was put forward in relation to the difference in the onset temperature between flour dispersion and pieces of pulp (74.3 °C vs 76.3 °C). It was suggested that the difference in temperature was related to the presence of cell walls, which probably depressed the swelling and thus delayed gelatinization (Vasanthan & Bhatta, 1996). In this case, the swelling pressure (Qi et al., 2000) has a greater effect than the potential effect of particle size. However, other authors have suggested that an increase in the particle size fraction further restricts starch swelling in milled sorghum (Al-Rabadi, Torley, Williams, Bryden, & Gidley, 2012).

$D[3,2]$ usually helps to establish a relationship between the area of the dispersed phase and its volume, and hence to mass transfers and chemical interactions with the surrounding environment. Hence, some significant differences in the evolution in the degree of gelatinization at the early stage of heat treatment may have been expected between the pieces of pulp and flour paste during water migration and swelling. This is analogous to the

differences observed in wheat flour and wheat kernel accessibility to water molecules (Turhan & Gunasekaran, 2002). However, flour paste and pieces of pulp did not exhibit different gelatinization behaviour at a temperature as low as 67 °C (see Fig 1A and Fig. 1B).

The estimated surface mean diameter of the pulp pieces at 71.5 °C was significantly lower than that of the pulp pieces heat treated at 67 °C. Moreover, the volume median diameter of the pieces of pulp was estimated to be significantly lower at 71.5 °C than at 67 °C with 105 µm and 174 µm, respectively. Since larger starch granules are often believed to gelatinize earlier than smaller ones (Geddes, Greenwood & Mackenzie, 1965; Singh & Kaur, 2004), a higher fraction of intact small granules in the distribution may have lowered the estimated $D[0.5]$ and $D[3,2]$ at the early stage of the gelatinization ($\alpha \sim 0.1$). Given the absence of measurements at 67 °C and 71.5 °C, the reduction in the surface mean diameter was not observed for the flour paste, although a hypothesis was put forward.

At the intermediate heat treatment temperature (76 °C), the surface mean diameter for pieces of plantain significantly increased for both matrices. This was partially attributed to the swelling process that occurred during gelatinization. A significantly higher $D[3,2]$ was observed for the pieces of pulp than for the flour paste. Since 76 °C corresponded to an equivalent degree of starch gelatinization ($\alpha > 0.4$) between matrices, as illustrated in Fig. 1A, the presence of cell walls and probable remaining agglomerates after homogenization may have contributed to the structural differences observed. The $D[3,2]$ for pieces of pulp was close to the estimates at 67 °C and at the native stage. This probably reflects the sensibility of the method in the presence of large particles. In addition, homogenization could make a greater contribution with regard to the pieces of pulp heat treated at 76 °C, corresponding to $\alpha > 0.4$ compared to those treated at a lower temperature. Therefore, the surface mean diameters of both pieces of pulp and flour paste at 85 °C, and to a lesser extent at 76 °C, were probably underestimated with the homogenization.

Although some differences in terms of cellular integrity between pieces of plantain pulp and flour paste cooked at 85 °C have been described above, $D[3,2]$ were not significantly different between pieces of pulp and flour paste in Fig 3A & Fig. 3B. This could be due to the homogenization process carried out for starch granules that already have a high degree of gelatinization ($0.75 < \alpha < 0.9$). Our result is consistent with some earlier results for

gelatinized potato starch, where no relationship was established between the volume median diameter of starch granules and digestibility (Noda et al., 2008). However, the corresponding $D[0.5]$ confirmed some of the differences observed above between flour paste and pieces of pulp at 85 °C with about $232 \pm 31 \mu\text{m}$ and $404 \pm 89 \mu\text{m}$, respectively. Heat treated plantain pulp exhibited coarse particles, with the likely the presence of some agglomerates of gelatinized starch. In addition, the presence of other components in the pieces of plantain cannot be ruled out, for example intact cell walls and pectin, which affect the response in digestibility (Karlsson & Eliasson, 2003). Therefore, in order to avoid starch entrapment some authors have recommended a complete disruption of all particulate structures by using a finely milled sample for starch enzymatic hydrolysis (Englyst et al., 1992; Holm, Björck, Drews, & Asp, 1986).

The homogenization process was carried out in the same conditions for surface mean diameter and *in vitro* measurements for the flour paste and pulp. Therefore, the difference in the evolution of non-dimensionalized RDS^* and RS^* was deliberately illustrated at the different surface mean diameters in Fig. 3A & Fig. 3B. For both pulp and flour paste, a significant increase was observed ($\alpha < 0.45$) in RDS^* and RS^* , together with a rise in the degree of starch gelatinization between the native stage and a heat treatment carried out at 76 °C. However, only a slight evolution in the mean surface diameter occurred. It seems that for partially gelatinized starch, the evolution of RDS^* and RS^* cannot be wholly attributed to surface mean diameter. In addition, according to Fig. 3A, the evolution of RDS^* seemed less affected by temperature than RS^* in Fig 3B. For a heat treatment at 76 °C, the shift in RS^* was significantly higher than in RDS^* . The strong effect of particle size distribution and particle size heterogeneity on starch digestibility has already been fully reported (Al-Rabadi et al., 2009; Al-Rabadi et al., 2012; de la Hera, Gomez, & Rosell, 2013; Mahasukhonthachat et al., 2010). The evolution in RDS^* and RS^* , which demonstrates a rise in the mean surface diameters for both flour paste and pieces of pulp, seems to reinforce the hypothesis that the structure makes a significant contribution and explains some of the differences in plantain starch enzymatic susceptibility during heat treatment.

3.2.4.3 In vitro digestibility and dimensionless digestibility of starch fractions

Fig. 4A illustrates the increase in the rapidly digestible starch fraction, which coincides with the increase in the degree of starch gelatinization. The gelatinization phenomenon is known to affect starch hydrolysis during hydrothermal treatment, while inducing an increase in the *RDS* response with the release of glucose units (Chung et al., 2006; Miao et al., 2010). The *RDS* values obtained at native stage ($\alpha = 0$) for plantain flour paste and pieces were not significantly different as illustrated in Table 1 with $12.8 \pm 3.0\%$ and $12.2 \pm 1.2\%$, respectively. Indeed, the enzymes are known to attack the available starch in the first 20 min, even if the surface mean diameter was different for native flour dispersion and the pieces of pulp, as illustrated in Fig. 3A and Fig. 3B. Enzymes are also known to affect the resistant starch fraction of native flour dispersion and pieces of pulp (Fig. 5). Thus, a significant difference between flour dispersion and pieces of pulp was obtained for the slowly digestible fraction after 120 min hydrolysis (data not shown), with $19.5 \pm 0.5\%$ and $6.7 \pm 0.6\%$, respectively. The *RDS* values reported here correspond to those obtained by other authors (Giraldo Toro et al., 2015; Utrilla-Coello et al., 2014) with $11.2 \pm 0.4\%$ at $2.0 \text{ kg kg}^{-1} \text{ db}$ and $9.4 \pm 1.0\%$ db at $2.1 \text{ kg kg}^{-1} \text{ db}$ for Dominico Harton and Macho varieties of flour, respectively. The latter was also confirmed to be classified as a true plantain genotype (Rosales-Reynoso et al., 2014). The Harton plantain flour paste cooked at 100°C ($\alpha = 1$) exhibited slightly higher *RDS* values ($80.1 \pm 4.5\%$) than those reported earlier in cooked banana flours with $72.8 \pm 4.2\%$ in excess of water and $72.0 \pm 1.2\%$ at $2.1 \text{ kg kg}^{-1} \text{ db}$ (Zhang & Hamaker, 2012; Utrilla-Coello et al., 2014). However, the *RDS* values estimated here remained slightly lower than those for the fully cooked Dominico Harton plantain flour with $90.5 \pm 3.7\%$ at $2.0 \text{ kg kg}^{-1} \text{ db}$ (Giraldo Toro et al., 2015). This discrepancy could partly be attributed to starch origin, biosynthesis, particle size distribution and the amylose/amylopectin ratio.

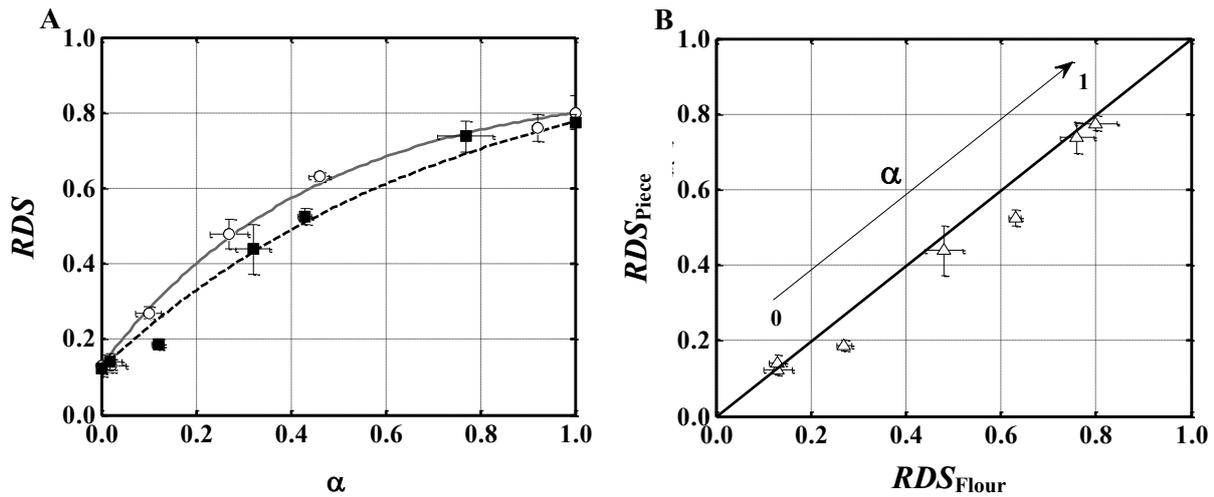


Figure 4. (A) Rapidly digestible starch fraction RDS (kg / kg of dry starch) as a function of the degree of starch gelatinization (α) for plantain flour paste (\circ) and pieces of plantain pulp (\blacksquare). Dashed and continuous lines represent the respective exponential model. (B) RDS for pieces of plantain pulp as a function of RDS for plantain flour paste with first bisector. Error bars correspond to a 95 % confidence interval.

As illustrated in Table 1, it is interesting to note that the RDS values were not significantly different between plantain flour paste and pulp cooked at 100 °C ($\alpha = 1$) with 80.1 ± 4.5 % and 77.5 ± 2.0 %, respectively. Complementary Fig. 4B illustrates the absence of significant differences between flour paste and pieces of pulp at the native stage ($\alpha = 0$) and at the full gelatinized stage ($\alpha = 1$). However, at an intermediate degree of gelatinization, the RDS for pieces of plantain remained slightly lower than that for plantain flour paste (less than 10 % difference). The enzyme accessibility of starch for digestion seemed greater in the flour paste than in the unstructured pieces of pulp. As expected, the flour milling unit operation reduced the particle size and subsequently increased the surface area and susceptibility to enzymatic attack as previously mentioned (Al-Rabadi et al., 2009; Han, Jang, & Lim, 2008). However, some of the differences observed in the RDS may be due to : a higher surface mean diameter of particles in pieces of pulp compared to flour paste (Fig. 3A), higher volume median diameters, and the presence of some remaining unstructured fractions in the pulp. An analogy could be made with the work of Al-Rabadi et al. (2012) on sorghum and barley, which indicates that the digestion rate for grain particles is slower than for isolated starch granules because of specific structures that limit the rate of diffusion of enzymes.

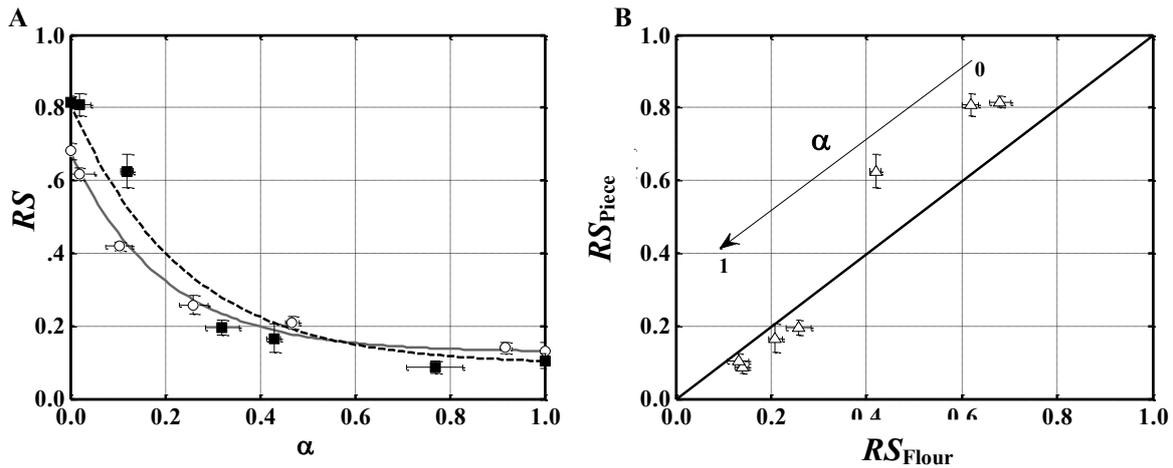


Figure 5. (A) Resistant starch fraction RS (kg / kg of dry starch) as a function of the degree of starch gelatinization (α) for plantain flour paste (\circ) and pieces of pulp (\blacksquare). Dashed and continuous lines represent the respective exponential model. (B) RS for pieces of plantain pulp as a function of RS for plantain flour paste with first bisector. Error bars correspond to a 95 % confidence interval.

For both pieces of plantain pulp and flour paste, Fig. 5A illustrates the rapid decrease in the RS fraction with a rise in the degree of starch gelatinization. The comparison of Fig. 4A and Fig. 5A confirmed that RS was more affected by temperature than RDS . As expected, the extent of starch hydrolysis increased with the degree of starch gelatinization. At native stage, the RS value obtained of 68.0 ± 2.3 % for plantain flour paste was significantly lower than the values reported in the literature for native banana flour (83.4 %) with 84.3 ± 3.8 % for native Dominico Harton at 1.4 kg kg^{-1} db, and 81.2 ± 1.0 % at 2.0 kg kg^{-1} db for native plantain flour db according to Zhang & Hamaker (2012), Giraldo Toro et al. (2015). For α in the 0.0 – 0.4 range, RS values for pieces of plantain remained significantly higher than for plantain flour paste. The difference may be attributed to the level of matrix structuration, which was higher for pieces of plantain and, hence, hindered the enzymatic digestion of starch (Faisant et al., 1995; Han et al., 2008). Although protein and lipid bodies surrounding starch granules may also play a role in inhibiting starch hydrolysis (Wang et al., 2014), the protein content in plantain flour is probably too low for inducing enzymatic resistance. The resistance of starch to digestion may also be due to its intrinsic properties and the extent to which food has been chewed (Topping & Clifton, 2001). For a higher degree of starch gelatinization ($\alpha > 0.5$), pieces of plantain and flour paste demonstrated similar RS behaviour (Table 1). At a full degree of starch gelatinization ($\alpha = 1$), RS values for plantain pieces and flour paste

were estimated to be $10.4 \pm 1.9 \%$ and $13.2 \pm 2.2 \%$, respectively. These results correspond to data provided by other authors (Utrilla-Coello et al., 2014; Zhang & Hamaker, 2012) for cooked plantain and banana flour with 13.4 % and 12.4 %, respectively. It is also interesting to note that the remaining RS fraction seemed highly dependent on the plantain variety, since the previous investigation conducted by Giraldo Toro et al. (2015) gave a null RS remaining fraction for Dominico Harton at 2.0 kg kg⁻¹ db (Table 1) and for a flour with a similar $D[0.5]$ of about 50 μm . As expected, the gap in RS values between the two plantain matrices in Fig. 5B illustrated a higher estimated RS fraction in the pieces of pulp than in the flour paste, particularly for $\alpha < 0.3$ (ie RS_{flour} about 0.25 and RS_{piece} about 0.20). Hence, since the RS content is calculated as the difference between the total starch content and the sum of the rapidly and slowly digestible fractions, the RS fraction was then expected to be higher in the plantain pieces than in the plantain flour paste.

Table 1. Parameters a_Y for the fit of dimensionless $Y_\alpha = (Y - Y_0)/(Y_1 - Y_0)$ response $Y^* = [1 - \exp(-a_Y \alpha)] / [1 - \exp(-a_Y)]$ as a function of starch gelatinization for plantain flour paste and pieces of pulp with $Y^* = RDS^*$ the dimensionless rapidly digestible starch fraction and $Y^* = RS^*$ the dimensionless resistant starch fraction.

Material	Y_α (kg/100 kg dry starch)		Y^* parameters		
	$\alpha=0$	$\alpha=1$	a_Y	R ²	RMSE
Harton Paste	12.8 ± 3.0 ^a	80.1 ± 4.5 ^a	2.2 ± 0.4 ^a	0.97	0.06
<i>RDS</i> Harton Pieces	12.2 ± 1.2 ^a	77.5 ± 2.0 ^a	1.3 ± 0.3 ^b	0.96	0.08
DH Paste ⁺	11.2 ± 0.4 ^a	90.5 ± 3.7 ^b	1.5 ± 0.2 ^b	0.96	0.06
Harton Paste	68.0 ± 2.3 ^a	13.2 ± 2.2 ^a	5.2 ± 0.7 ^a	0.96	0.08
<i>RS</i> Harton Pieces	81.6 ± 1.5 ^b	10.4 ± 1.9 ^a	4.2 ± 0.7 ^b	0.95	0.09
DH Paste ⁺	81.2 ± 1.0 ^{bc}	0.0 ± 0.1 ^b	4.3 ± 0.3 ^b	0.97	0.06

Value ± confidence interval ($P = 0.05$).

RMSE: Root mean square error of Y^* between experimental and simulated data.

In the column Y_0 and Y_1 values with same letters are not significantly different ($P < 0.05$).

⁺Values reported by Giraldo Toro et al. (2015) for Dominico Harton flour at 2.0 kg kg⁻¹ db. Letters in italics indicate the significant differences for *RS*.

Figures 6A and 6B show the evolution of dimensionless RDS^* and RS^* with α . This makes it possible to compare the behaviour of pieces of plantain with flour paste, even at different initial RDS and RS values. The dimensionless Fig. 6A also helps provide standard data for modelling. It illustrates the behaviour of the RDS^* of plantain flour paste and pieces of pulp with different types of matrices that have a different structure and composition, such as waxy rice starch and waxy maize starch, computed from earlier results (Chung et al., 2006; Miao et al., 2010). The corresponding models obtained for both RDS^* and RS^* (Eq. 3) for plantain flour paste and pieces of plantain provide a good fit for experimental data, with a maximum RMSE of 0.09. In particular, the exponential model was demonstrated to be a suitable fit for the experimental data in terms of the evolution in the degree of gelatinization for both rice and maize starches and their respective RDS^* (Fig. 5A). The latter show similar trends to pieces of plantain pulp and flour paste.

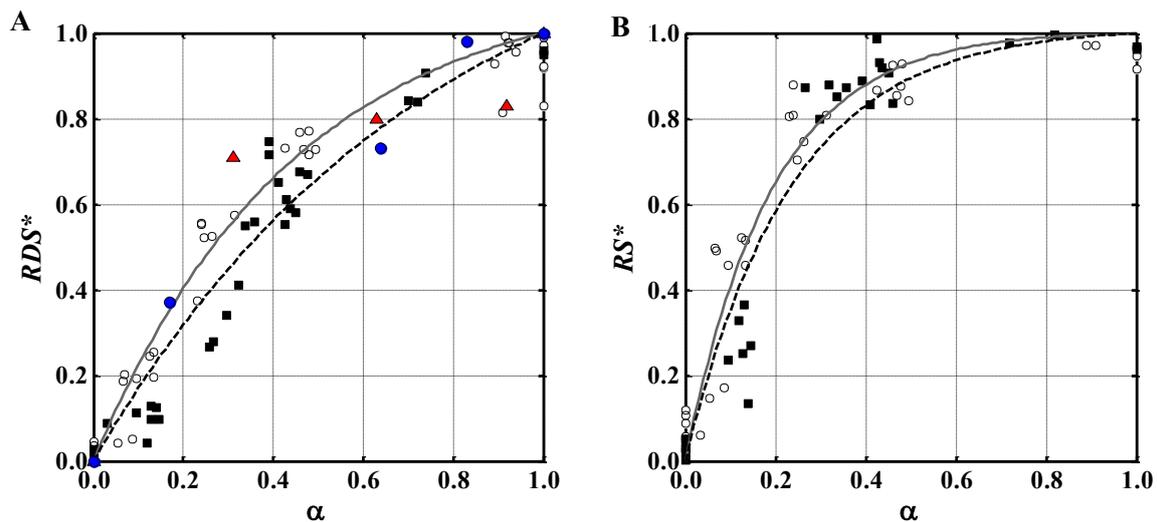


Figure 6. (A) Dimensionless rapidly digestible starch fraction (RDS^*) and (B) resistant starch fraction (RS^*) of plantain flour paste (\circ) and pieces of pulp (\blacksquare) as a function of the degree of starch gelatinization (α). Continuous (—) line represents the plantain flour paste model of prediction and dashed line (---) represents the model of prediction for pieces of plantain pulp. Dimensionless computed RDS^* data for waxy rice (\blacktriangle) and waxy maize (\bullet) were superimposed (extracted from Miao *et al.*, 2010; Chung *et al.*, 2006).

Significant differences between pieces of plantain (1.3 ± 0.3) and flour paste (2.2 ± 0.4) were found for a_{RDS^*} parameter (Table 1). a_{γ} is the exponential decay constant of starch

digestion to starch gelatinization. The lower a_{RDS^*} for pieces of plantain compared to flour paste was probably due to structural effects, which are more pronounced in the pieces of pulp. Giraldo Toro et al. (2015) identified an a_{RDS^*} parameter for Dominico Harton plantain flour as 1.5 ± 0.2 , which was significantly lower than the data identified for Harton flour (2.2 ± 0.4). Thus, given the hypothesis of the structural contribution discussed above, the varietal contribution should also be considered. It is likely that the suitable models described will be integrated into a global heat and mass transfer model to optimize the plantain cooking process.

RS^* also increased with the degree of starch gelatinization, as illustrated in Fig. 4B. The model fitted satisfactorily with experimental data, with a maximum mean RMSE of 0.09. The parameter value a_{RS^*} was identified for plantain flour paste (5.2 ± 0.7) and was found to be significantly different to a_{RS^*} parameter for plantain pieces (4.2 ± 0.7) (Table 1), confirming a potential structural effect, with the “pulp piece state” being less sensitive to starch gelatinization than the “flour paste state”, in terms of starch digestibility. It also suggested that additional structural factors, which are present in pieces of plantain (and not in flour), restricted the impact of starch gelatinization on starch digestibility. For the sake of comparison, the parameter a_{RS^*} was identified in Dominico Harton flour paste at about 4.3 ± 0.3 (Giraldo Toro et al., 2015), whereas in the present study it was determined at about 5.2 ± 0.7 . This again suggests that there is a slight varietal contribution. Given the initial and final RS fractions for both heat-treated plantain varieties (Harton and Dominico Harton), the present study also highlighted the importance of selecting a suitable variety in order to optimize the nutritional quality when the heat treatment is applied.

3.2.5 Conclusion

The plantain starch gelatinization (α) of pieces of plantain pulp and plantain flour paste was compared and modelled as a function of temperature and *in vitro* digestibility was estimated (RDS & RS fractions). For low α (ranging from 0 to 0.4) and very high (close to 1), the α value for pieces of plantain and flour paste was not significantly different. At an intermediate degree of gelatinization, the starch swelling pressure may have lowered the degree of starch gelatinization as a result of the physical form in the homogenized pieces of plantain pulp,

while some cellular integrity and larger estimated volume median diameter were observed. Irrespective of the heat-treatment history, both *in vitro* digestibility properties were modelled along starch conversion. Contrary to the rapidly digestible starch fraction that remained lower in the pieces of pulp throughout the gelatinization process, the resistant starch fraction was slightly higher for the pieces of plantain pulp. For a given degree of plantain starch gelatinization, when considering the quality of the estimated nutritional data (*RS* and *RDS*) with their respective confidence intervals ($P = 0.05$), the present investigation suggested that the behaviour of pieces of plantain pulp (whole food) could be predicted on the basis of the behaviour of plantain flour paste.

3.2.6 Acknowledgements

We would like to express our thanks to Wenhao Yu, an engineering student from the University of Montpellier, as well as to the Montpellier Polytech for their valuable collaboration, COLFUTURO (Colombian Institution) and CIRAD (DESI support to PhD students) for funding this work.

3.3 Publication 3: Modelling of heat and water transport in plantain during water cooking to predict gelatinization and *in vitro* starch digestibility

A. Giraldo Toro ^a, A. Briffaz ^a, O. Gibert ^a, P. Bohuon ^{b*}

Journal of Food Engineering

^a CIRAD, UMR Qualisud Food Process Engineering research unit, TA B-95/16, 73 rue J-F. Breton, F- 34398 Montpellier cedex 5, France

^b Montpellier SupAgro, UMR QualiSud Food Process Engineering research unit, 1101 av. Agropolis, B.P. 5098, F-34093 Montpellier cedex 5, France

* Corresponding author: Philippe Bohuon, Montpellier SupAgro, UMR QualiSud, 1101 av. Agropolis, BP.5098, 34093 Montpellier cedex 5, France. Tel: +334678740 81; Fax: +33 4 67 61 44 44. E-mail address: philippe.bohuon@supagro.fr

3.3.1 Abstract

A 2D-axial-symmetric model was developed to predict temperature, water content, starch gelatinization rate and *in vitro* starch digestibility of *Harton* plantain cylinder during water cooking at 25, 50, 75 and 100 °C. Experimental temperature distribution was well predicted, with a thermal diffusivity close to $1.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The model was also validated against starch gelatinization rate kinetics at 100 °C. Two modes of water transport were found, depending on starch state. At 25 °C and high gelatinization rate ($\alpha \geq 0.38$), molecular diffusion was observed, with an apparent water diffusivity of $2.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ which may be due to viscosity and cellular structural effects. At 50 °C, capillary diffusion was observed due to gases desorption, with an apparent water diffusivity of $10 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nevertheless, starch digestibility was governed by heat transport. The model could be used to control both starch gelatinization rate and digestibility of plantain under water cooking conditions.

Highlights (maximum 85 characters)

- ▶ A plantain cooking model associating heat and water transport was developed.
- ▶ Starch gelatinization/digestibility evolutions during cooking were also simulated.
- ▶ Two modes of water transport were identified according to cooking temperature.
- ▶ Through model calibration, capillary diffusion was found to be predominant at 50 °C.
- ▶ Model was validated through temperature and starch gelatinization kinetics.

Keywords

Cooking, banana, water transport, heat transfer, gelatinization, digestibility

Nomenclature

a_α	constant parameter (Eq. (12))
c_w	water volume concentration (kg.m^{-3})
c_p	specific heat ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
D_w	apparent water diffusivity coefficient ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
db	dry basis
h	heat transfer coefficient ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)
k	thermal conductivity ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
\mathbf{n}	normal vector
Pe	Peclet dimensionless number
r	radial coordinate (m)
RDS	rapidly digestible starch
RS	resistant starch
S	cylinder surface (m^2)
St	Stanton dimensionless number
t	time (s)
T	temperature ($^\circ\text{C}$)
u	water velocity (m.s^{-1})
V	cylinder volume (m^3)
X_w	water content (dry basis)
z	height coordinate (m)

Greek symbols

α	degree (or rate) of plantain starch gelatinization
β	shape parameter of the Weibull distribution
γ	scale parameter of the Weibull distribution ($^\circ\text{C}$)
θ	Location parameter of the Weibull distribution ($^\circ\text{C}$)
Ω	plantain domain
ρ	density (kg.m^{-3})

Subscripts

s	anhydrous starch
w	water
0	initial or native state
1	final or fully gelatinized state
∞	ambient

Superscripts

$self$	self-diffusion coefficient
0	intrinsic property
*	dimensionless variable

3.3.2 Introduction

Bananas are produced and consumed in large quantities in tropical and subtropical areas. World production of *Musa sp.* in 2013 was estimated at 128 million MT of which about 63.6 % was classified as bananas and 36.4 % as cooking bananas and plantains (Lescot, 2014). Green banana pulp contains up to 70 – 88% starch on a dry weight basis (Gibert et al., 2009; Zhang et al., 2005) which represents the major source of nutritional energy. Depending on the area, the local culture and the considered cultivar, plantain could be cooked using different methods: boiling, deep-fat frying (Belayneh et al., 2014).

During cooking, several phenomena occur within banana that have a dramatic impact on its nutritional and organoleptic properties. Starch, the principal component of banana, when heated in the presence of excess water, undergoes an order-to-disorder phase transition known as gelatinization over a temperature range characteristic of the starch source. This phase transition occurring during cooking is associated with diffusion of water into the granule and loss of crystalline order and induces a loss of product firmness. This loss is facilitated both by water cooking time and temperature (Gibert et al., 2010; Qi et al., 2000; Solomon and Jindal, 2003).

Nutritionally, starch can be classified as rapidly digestible starch (*RDS*), slowly digestible starch (*SDS*) and resistant starch (*RS*) (Englyst et al., 1992). These notions reflect the rate at which glucose becomes available by enzymatic hydrolysis (α -amylase and glucoamylase) for absorption in the human small intestine (Englyst et al., 1992). *RDS* is the fraction that is hydrolysed to glucose within 20 min; *SDS* is converted into glucose between 20 and 120 min; whereas *RS* remains undigested after 120 min (Englyst et al., 1992). Unripe bananas are an alternative source of indigestible carbohydrates, mainly resistant starch. These different starch fractions (*RDS*, *SDS* and *RS*) have important implications on human health and are often associated, among others, with diabetes and satiety management. For instance, *RDS* fraction assessed *in vitro* is a good indicator of *in vivo* glycaemic index for a food matrix (Goñi et al., 1997). Water cooking process strongly impacts the *in vitro* digestibility status of plantain. Indeed, during cooking time, as starch gelatinization proceeds, the amount of *RDS* is increasing while *RS* fraction is decreasing for plantain flour being cooked at 100 °C in excess water (Giraldo Toro et al., 2015b; Rodriguez-Damian et al., 2013).

In the light of the above, it appears to be of first importance to control cooking process in terms of operating variables (time, temperature) in order to be able to modulate plantain organoleptic and nutritional properties including its starch degree of cooking and digestibility. This way, food industry will be more capable of developing functional products according to a given accurate specific target.

In the literature, several models are available to describe heat and/or water transport during the water cooking (liquid or steam) of a starchy matrix such as rice grain (Briffaz et al., 2014), wheat flour dough (Fukuoka et al., 2000) or buns (Huang et al., 2013). Depending on the cooking mode, water can be considered in different states and heat transfer differs. In the case of steam cooking, latent heat released due to water-vapor condensation on product surface significantly contributes to product heating (Huang et al., 2013; Rocca-Polimeni et al., 2011). During boiling, heat transfer coefficient (h) between boiling water and product surface is high ($\geq 1500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) compared to natural convection below boiling temperature ($\leq 50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) (Ahmad et al., 2015). To our knowledge, in the case of plantain, no water cooking model has been developed so far but only models describing deep-fat frying (Bassama et al., 2012) and drying of banana by forced convection of air (Karim and Hawlader, 2005).

Concerning starch phase transitions, several modelling approaches exist that provide the degree of starch gelatinization (i.e. degree of cooking which varies between 0 and 1) in relation to operating cooking variables. For instance, phase diagram of *Chil-Bo* rice starch and *Dominico Harton* plantain flour were respectively established by Briffaz et al. (2014) and Giraldo Toro et al. (2015b) as a function of water content and temperature using double sigmoid or Weibull models adjusted to experimental data collected by Differential Scanning Calorimetry. Giraldo Toro et al. (2015a) compared the degree of starch gelatinization of *Harton* plantain cooked at different temperatures ([65 – 100°C]) and considering two physical forms: flour paste and whole pieces of pulp. Fukuoka et al. (2000) developed an empirical mathematical function called the “Terminal Extent of Gelatinization” (*TEG*) to describe gelatinization occurring in wheat starch/water mixtures. Other authors like Njintang and Mbofung (2003) considered kinetics of starch gelatinization of taro during cooking as a first-order reaction.

In terms of starch digestibility, Giraldo Toro et al. (2015a) found that the degree of starch gelatinization of *Harton* plantain piece during isothermal water cooking was an excellent predictor of both its *RDS* and *RS* fractions and proposed an exponential correlation. As far as we know, no model exists that describes simultaneously heat and water transports as well as starch gelatinization and digestibility during isothermal cooking of food. The objective of this study is to develop such a model in the case of *Harton* plantain isothermal water cooking and considering a piece of cylindrical shape. Predicted temperature evolution, water content as well as starch gelatinization and digestibility within plantain over cooking time will be compared with experimental data.

3.3.3 Material et Methodes

3.3.3.1 Plantain cylinders

Harton plantain banana (AAB *Musa* sp.) at green stage from Ecuador were purchased from a retail shop (Paristore, Montpellier, France) and then stored at 14 °C/85 % relative humidity for a maximum of 3 days. Before heat treatment, each raw plantain was peeled and cut into 3 cylinders (radius $r_0 = 12.5 \pm 0.2$ mm; half-height $z_0 = 17.5 \pm 0.2$ mm) using a stainless steel cork borer and a knife.

3.3.3.2 Isothermal cooking procedure

The cooking system was a thermo-regulated water bath (WB22, Memmert, Hannover, Germany) filled with 750 ml distilled and whose temperature was set to a fixed value T_∞ ranging from 25 °C to 100 °C \pm 1 °C. Raw plantain cylinders were weighed (approximately 16–17 g, with an accuracy of 0.0001 g) and then put in hot water. Full immersion was maintained using a wire basket. Cooking time ranged from 3 min to 30 min. After heat treatment done in triplicate, the plantain cylinders were immediately transferred to an ice-water bath for cooling during 1 min and then drained off and gently blotted with tissue paper.

A second cooking mode was also used according to the method suggested by Gibert et al. (2010) and modified by Giraldo Toro et al. (2015a). This method was used to prevent plantain cylinder pulp from absorbing water during cooking and hence to keep it at initial water content. Plantain cylinders were vacuum-packed (100 mbar for 2 s) within a hermetically sealed plastic bag using a Multivac group (Geprüfte Sicherheit, Germany).

3.3.3.3 Temperature acquisition

Three calibrated 0.5 mm-thick K-type micro-thermocouples (Model 12MK 0.25, TC, Dardilly, France) were used, with an accuracy of ± 0.3 °C. In order to facilitate thermocouple insertion in banana, some holes were pre-drilled at 3 specific positions thanks to catheter having an inner diameter of 1.75 mm (Groupe Gaillard, Surflo® TERUMO, France). The thermocouples were then inserted into the holes at three different geometrical positions within the cylinder, namely Pt1 (core) ($r = 0.0 \pm 0.5$ mm, $z = 0.0 \pm 2$ mm), Pt2 ($r = 3.9 \pm 2$ mm, $z = 9.7 \pm 2$ mm) and Pt3 ($r = 6.7 \pm 2$ mm, $z = 11.7 \pm 2$ mm) as illustrated in figure 1a. In order to have good insulation, a small amount of silicon grease was spread over the upper side of each hole after thermocouple insertion. The data acquisition was performed during cooking time at 100 °C using a data logger (ALMEMO® 2290-8, Ahlborn, Holzkirchen, Germany) at 1 Hz frequency. Each measurement was done in triplicate.

3.3.3.4 Convective heat transfer coefficient determination

To estimate the heat transfer coefficient h ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) between plantain and hot water, a copper-made cylinder with the same dimensions as a plantain cylinder was manufactured. Copper was chosen as a test material due to its high thermal diffusivity, which guarantees almost instantaneous temperature uniformity. A 0.5 mm-thick K type micro-thermocouple (TC, Dardilly, France) was inserted into the core of copper cylinder to record its time-temperature history during immersion in boiling water and using the same heating device system as for plantain cooking (see section 2.2). The heat transfer coefficient was calculated from the non-linear regression using a solver (Excel®, Microsoft Office). The following thermophysical properties for copper were used: $\rho = 8920$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $c_p = 383$ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and $k = 401$ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Heat transfer coefficient value was estimated at 2530 ± 59 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ for boiling water surrounding the cylinder at atmospheric pressure. This value was in the same order of magnitude as which found on boiled meat cylinder: 1743 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ (Ahmad et al., 2015).

3.3.3.5 Water content and starch properties assessment

At regular time intervals ranging from 0 to 30 min, cooked plantain cylinders were taken out from water cooking medium and then put in ice-water bath to avoid further gelatinization. Elapsed time between the end of cooking and experimental measurements was short enough

(less than 30 min) to prevent significant starch retrogradation of starch. For each cooked plantain cylinder and each cooking temperature, measurements were made in triplicate using the experimental protocol proposed by Giraldo Toro et al. (2015a):

- water content was determined by sampling in all the cylinder volume and then using a gravimetric method after oven-drying the sample overnight at 103 °C. Water content (noted X_w) was expressed on dry basis. In terms of initial water content, and as the degree of maturity may fluctuate (Raffo et al., 2005), the raw plantain investigated was in the 1.65 – 1.81 kg.kg⁻¹ db water content range.

- degree of starch gelatinization both in average and at the cooked plantain cylinder core was evaluated by sampling either in all cylinder volume or at the center thanks to a stainless steel cork borer (inner diameter of 5 mm) respectively and then through DSC measurements (DSC 8500, Perkin Elmer, Waltham, US).

- *in vitro* starch digestibility was assessed by sampling in all the cylinder volume and using an adaptation (Giraldo Toro et al., 2015a) of the enzymatic digestion method of Englyst et al. (1992). Resulting rapidly digestible starch (*RDS*) fraction was expressed in kg/100 kg dry starch excluding free glucose.

3.3.4 Mathematical formulation

3.3.4.1 Basic principles

A model combining heat transfer, water transport, starch gelatinization as well as starch digestibility was developed to predict plantain degree of cooking and starch digestibility under isothermal water cooking conditions. Plantain was represented as a cylinder (radius r_0 and half-height z_0), so the problem was reduced to two dimensions (r, z) using 2D axial-symmetric mode. Heat conduction and water transport were assumed to take place inside plantain, while the external flux of heat by convection as well as of water were assumed to enter through all cylinder boundaries. Water transport was characterized in the model by adjusting water apparent diffusivity (noted D_w). Considering symmetrical properties, z axis was insulated with a null flux both of water and heat.

Table 1. Input parameters used in the simulations

Input parameter	Value	Unit	Reference
r_0	12.5 ± 0.2	mm	
z_0	17.5 ± 0.2	mm	
ρ_w^0	1000	kg.m^{-3}	
ρ_s^0	1528	kg.m^{-3}	Bassama et al., (2012)
k_s	0.252	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Njie et al. (1998)
$c_{p,w}$	4182	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Bimbenet, (2002)
$c_{p,s}$	1250	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Bimbenet, (2002)
T_0	20	$^{\circ}\text{C}$	
T_{∞}	25–100	$^{\circ}\text{C}$	
h	2530 ± 59	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$	
$X_{w,0}$	1.65–1.81	kg.kg^{-1} db	
$X_{w,\infty} (25^{\circ}\text{C})$	2.05 ± 0.12	kg.kg^{-1} db	adjusted
$X_{w,\infty} (50^{\circ}\text{C})$	1.90 ± 0.07	kg.kg^{-1} db	adjusted
$X_{w,\infty} (75^{\circ}\text{C})$	2.20 ± 0.08	kg.kg^{-1} db	adjusted
$X_{w,\infty} (100^{\circ}\text{C})$	2.60 ± 0.11	kg.kg^{-1} db	adjusted
$D_w^{opt} (25^{\circ}\text{C})$	6.0×10^{-10}	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	adjusted
$D_w^{opt} (50^{\circ}\text{C})$	9.0×10^{-9}	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	adjusted
$D_w^{opt} (75^{\circ}\text{C})$	2.0×10^{-9}	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	adjusted
$D_w^{opt} (100^{\circ}\text{C})$	2.8×10^{-9}	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	adjusted
a_a	19.3 ± 1.6	kg.kg^{-1} db	Giraldo Toro et al., (2015a)
β	1.9 ± 0.1	dimensionless	Giraldo Toro et al., (2015a)
θ	64.0 ± 0.5	$^{\circ}\text{C}$	Giraldo Toro et al., (2015a)
a_{RDS}	1.3 ± 0.3	dimensionless	Giraldo Toro et al., (2015a)
RDS_0	12.2 ± 1.2	kg/100 kg	Giraldo Toro et al., (2015a)
RDS_1	77.5 ± 2.0	kg/100 kg	Giraldo Toro et al., (2015a)

3.3.4.2 Model assumptions

Structure of the studied system and main assumptions were the following:

A1/ The plantain cylinders were homogenous, isotropic and only composed of a binary mixture of solid matrix (anhydrous starch matter) and water.

A2/ All phases were at the same temperature (Local thermodynamic equilibrium).

A3/ Initial water content and temperature distributions in plantain cylinders were uniform.

A4/ Apparent water diffusivities were considered and adjusted as constants for a given cooking temperature.

A5/ Plantain surface reached water content equilibrium instantaneously.

A6/ Energy transport by water convection was neglected ($\rho_w c_{p,w} \mathbf{u}_w \nabla T$).

A7/ Deformation was not considered here.

A8/ Gelatinization is an instantaneous equilibrium and irreversible process which is only depending on water content and temperature.

In such conditions, the macroscopic equations governing heat and mass transport were :

3.3.4.3 Energy balance

The temperature distribution $T(r, z, t)$ in the computational domain (Ω) can be obtained from the energy conservation equation. In this study only heat conduction is under consideration and Fourier's law is applied:

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + \nabla(-k \nabla T) = 0 \quad (1)$$

with the following boundary and initial conditions:

$$-k \nabla T \cdot \mathbf{n} - h(T - T_\infty) = 0 \quad (\text{for cylinder external boundaries}) \quad (2)$$

$$\nabla T \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (\text{for } z \text{ axial-symmetric axis}) \quad (3)$$

$$T = T_0 \quad (\text{initial state}) \quad (4)$$

where ρ , c_p and k are the density (kg.m^{-3}), specific heat ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) and thermal conductivity ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) of plantain, respectively. T_0 is the initial temperature ($^\circ\text{C}$), h ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$) is the heat transfer coefficient and T_∞ is the water temperature around the product ($^\circ\text{C}$).

3.3.4.4 Water transport

Water transport within plantain can be expressed using Fick's law of diffusion:

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} - \nabla(D_w \nabla C_w) = 0 \quad (5)$$

with the following boundary and initial conditions:

$$C_w = C_{w,\infty} \quad (\text{for cylinder external boundaries}) \quad (6)$$

$$\nabla C_w \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (\text{for } z \text{ axial-symmetric axis}) \quad (7)$$

$$C_w = C_{w,0} \quad (\text{initial state}) \quad (8)$$

where C_w is the water concentration (kg.m^{-3}), D_w is the apparent water diffusivity ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) and $C_{w,0}$ is the initial water concentration (kg.m^{-3}). At the plantain/water cooking medium interface, and for a given cooking temperature, the water content is assumed to be a constant value ($C_{w,\infty}$) corresponding to equilibrium (assumption A5). For sake of convenience, water content will be expressed in dry basis (kg.kg^{-1} db) using the variable X_w defined as:

$$X_w = \frac{\rho_w^0}{\rho_s^0} \left(\frac{C_w}{\rho_w^0 - C_w} \right) \quad (9)$$

where ρ_w^0 and ρ_s^0 are the intrinsic densities of water and anhydrous starch respectively (kg.m^{-3}).

3.3.4.5 Starch gelatinization

The starch gelatinization of *Harton* plantain banana, denoted α , can be described with a 3-Weibullian parameter model as per Giraldo Toro et al. (2015b).

$$\alpha = 1 - \exp \left[- \left(\frac{T - \theta}{\gamma(X_w)} \right)^\beta \right] \quad \text{for } T > \theta \quad (10)$$

$$\alpha = 0 \quad \text{for } T \leq \theta \quad (11)$$

Where, $\gamma(X_w)$ is the scale parameter inversely proportional to X_w as

$$\gamma = \frac{a_\alpha}{X_w} \quad (12)$$

The location parameter (θ), the shape parameter (β) as well as a_α parameter values are reported in table 1 and were identified over the temperature range 55 – 120 °C and for a raw

plantain water content of 1.6 kg.kg⁻¹ db (Giraldo Toro et al., 2015a). It is noteworthy to mention that as raw plantain is already a high water content product (water in excess), water content factor has been found not to have a significant effect on starch gelatinization unlike temperature treatment (Giraldo Toro et al., 2015b).

3.3.4.6 Starch digestibility

To directly have the extent of the appearance of rapidly digestible starch (*RDS*) fraction, we used a dimensionless expression of the latter, denoted RDS^* , as proposed by Giraldo Toro et al. (2015b):

$$RDS^* = \frac{RDS - RDS_0}{RDS_1 - RDS_0} \quad (13)$$

where RDS_0 corresponds to the initial amount of *RDS* of raw plantain ($\alpha = 0$) and RDS_1 is the amount of *RDS* of fully cooked plantain ($\alpha = 1$). The values are reported in table 1. The explicit expression of RDS^* as a function of the degree of starch gelatinization (α) is given by (Giraldo Toro et al., 2015b):

$$RDS^* = \frac{1 - \exp(-a_{RDS} \alpha)}{1 - \exp(-a_{RDS})} \quad (14)$$

The constant parameter a_{RDS} value is reported in table 1.

3.3.4.7 Plantain characteristics and input parameters

The density, specific heat and thermal conductivity of plantain are expressed as function of composition.

$$\rho = \frac{1 + X_w}{(1/\rho_w + X_w/\rho_s)} \quad (15)$$

$$c_p = \frac{1}{1 + X_w} (X_w c_{p,w} + c_{p,s}) \quad (16)$$

$$k = \frac{\rho}{1 + X_w} \left(\frac{X_w}{\rho_w} k_w + \frac{1}{\rho_s} k_s \right) \quad (17)$$

The density (ρ_j), specific heat ($c_{p,j}$) and thermal conductivity (k_j) of each component j ($j = w$ for water and $j = s$ for anhydrous starch) are given in the Table 1, with also all the input parameters used for the simulations. k_w (W.m⁻¹.K⁻¹) is a function of temperature

(Bimbenet, 2002) as

$$k_w = 0.001055T + 0.5835 \quad (18)$$

with temperature T in °C. Thermal conductivity k_s of plantain dry matter was given by Njie et al. (1998).

3.3.4.8 Numerical solution

The variables T and X_w depend on two PDEs represented by Eq. (1) and Eqs. (5-9). The system was solved using the FEM-based commercial Comsol Multiphysics™ (version 4.2, Comsol Inc., Stockholm, Sweden) with the initial conditions given by Eqs. (4) and (8), and boundary conditions given by Eqs. (2) and (6). A 100-element mesh was created in Comsol. Lagrange polynomials (second order functions) were the interpolation functions. The linearized problem was solved by the MUMPS time-dependent solver (Multifrontal Massively Parallel Solver). The maximum time step was 0.05 s and the Jacobian was updated at each iteration. The typical simulation time was five minutes using a 3.25 Gb free memory (RAM) and 3-GHz intel core Duo CPU computer (32 bits).

3.3.4.9 Parameter identification

The determinations of the two model parameters D_w and $X_{w,\infty}$ were joined to a statistical evaluation of their standard deviation via the Monte Carlo method (Hessler, 1997); therefore, errors on these identified values were taken as their standard deviation multiplied by a factor 1.96 to obtain confidence intervals at 95 % confidence levels. The parameters values (D_w , $X_{w,\infty}$) were iteratively adjusted to the goodness-of-fit merit function. The merit function was the root-mean-square-error (RMSE) between the experimental water content (Y_{exp}) and predicted water content (Y_{pred}).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{(n-p)} \sum_{i=1}^n (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{pred}})^2} \quad (19)$$

where n is the number of data and p is the number of parameters (here $p = 2$). Here, Y was X_w .

For each cooking temperature, an algorithm developed by coupling Comsol Multiphysics™ and MATLAB (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA) software allowed to iteratively identify the optimal couple ($X_{w,\infty}^{opt}$, D_w^{opt}) which provided the lowest RMSE of water content.

The two-dimensional space in D_w and $X_{w,\infty}$ was systematically scanned. The domain was

discretized into 65×65 points and the RMSE was calculated 4 225 times. The increment of $X_{w,\infty}$ was $0.02 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$ over the range from 1.6 to $2.9 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$. The increments of D_w were respectively 10^{-10} and $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ for the temperatures of 25 °C and 50/75/100 °C, over the range from 1×10^{-10} to $3.7 \times 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Finally, the optimal couple $(X_{w,\infty}^{opt}, D_w^{opt})$ which provided the lowest RMSE was identified. Errors on experimental data, i.e. on X_w , were taken into account to generate random equilibrium water content $\tilde{X}_{w,\infty}$ (Eq. (20)) from which the apparent water diffusivity was identified.

$$\tilde{X}_{w,\infty} = X_{w,\infty}^{opt} + U_x \delta \quad (20)$$

with U_x being the uncertainty on $X_{w,\infty}^{opt}$ and δ is a random number whose elements are normally distributed with mean 0 and variance 1. In this way, for each temperature, 2 000 D_w values were produced with not in all the cases a normal distribution. As a consequence, the confidence interval at 95 % level was obtained by applying its general definition, i.e., by eliminating 5 % of the 2 000 D_w values (the 2.5 % lowest and the 2.5 % highest) to keep only 95 % of the values. Apparent water diffusivities outliers which may occur in such a stochastic procedure were discarded.

3.3.5 Results and discussion

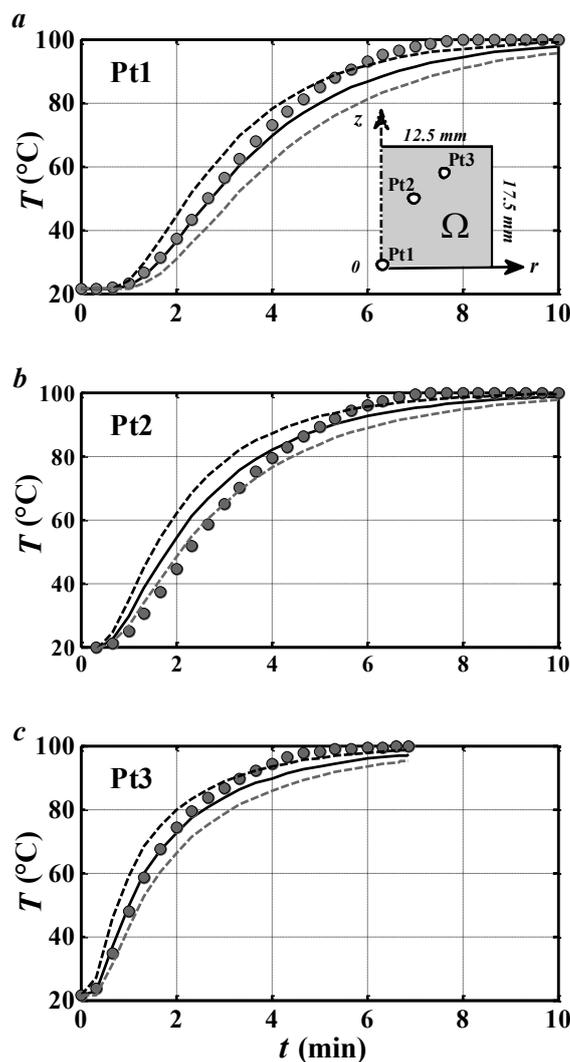
3.3.5.1 Thermal characterization and validation

3.3.5.1.1 Temperature validation

Figure 1 displays the experimental and simulated evolution of plantain temperature during cooking in boiling water for the three geometrical points Pt1, Pt2 and Pt3. The root-mean-square error between experimental and predicted values was reasonable, with respective values of 4.1 °C, 5.4 °C and 3.2 °C. This discrepancy was mainly due to the fact that the positioning of the thermocouples inside plantain was not perfectly accurate and that the thermal insulation between water cooking medium and thermocouple extremities was not full. Such an investigation has also been carried out by Ahmad et al. (2015) to characterize and predict the temperature evolution inside a meat cylinder being boiled, with a root-mean-square error in the same order of magnitude as the present study (3 – 7 °C). In terms of thermal diffusivity, the value of $1.51 \times 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ obtained from bibliography through ρ, k

and c_p and used in the model was in the same order as which measured experimentally on Cavendish bananas of $1.4 - 1.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Erdogdu et al., 2014).

The upper and lower dashed lines in figure 1 are simulated data generated by varying plantain cylinder radius by $\pm 10\%$ which corresponds to the maximum experimental uncertainty around radius measurement with a sliding calliper. For each geometrical point (Pt1, Pt2 and Pt3), it can be seen that the dashed envelopes globally comprise experimental data, which reflects the good accuracy of the model.



Figure°1. Comparison of experimental (●) and simulated (—) temperature kinetics inside plantain cylinder (nominal radius 12.5 mm; half-height 17.5 mm) during cooking in water at 100 °C. Temperature sensor located: (a) Pt1; (b) Pt2; (c) Pt3; Experimental temperatures are the mean of 2 repetitions. Upper and lower dashed lines simulated temperature kinetics with radial variation ($\pm 10\%$ of the nominal radius).

3.3.5.1.2 Dimensionless analysis

In order to have an idea about heat transfer modalities in the case of plantain water cooking, several dimensionless quantities were calculated. First, Biot was close to 28.2, which means that temperature gradient remains in plantain during heating and conductive heat transfer is the main process compared to convection. Stanton number (noted St) gives information about the importance of heat transfer by convection due to the inward water flux inside plantain cylinder.

$$St = \frac{h}{u_w \rho C_p} \quad (21)$$

where u_w is water velocity (m.s^{-1}) which was evaluated using COMSOL Multiphysics™ software knowing the adjusted water diffusivity and water transport boundary conditions. In our study, St value was 7600 in average for the first 1200 s of simulation. So, the heat transport by water inside plantain could be negligible which confirms assumption A6.

3.3.5.2 Water uptake characteristics

3.3.5.2.1 Water uptake kinetics

Water uptake kinetics of cylindrical plantain experimentally obtained for several cooking temperatures are shown in figure 2. Increasing cooking temperature leads to an increase of both water absorption rate and maximal water content reached in the first 30 minutes. Indeed, for instance, by shifting from 25 °C to 100 °C, these quantities jumped from around 2×10^{-3} to $10^{-2} \text{ kg.kg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ and from 1.74 ± 0.03 to $2.16 \pm 0.05 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$ respectively, thus indicating a strong temperature effect.

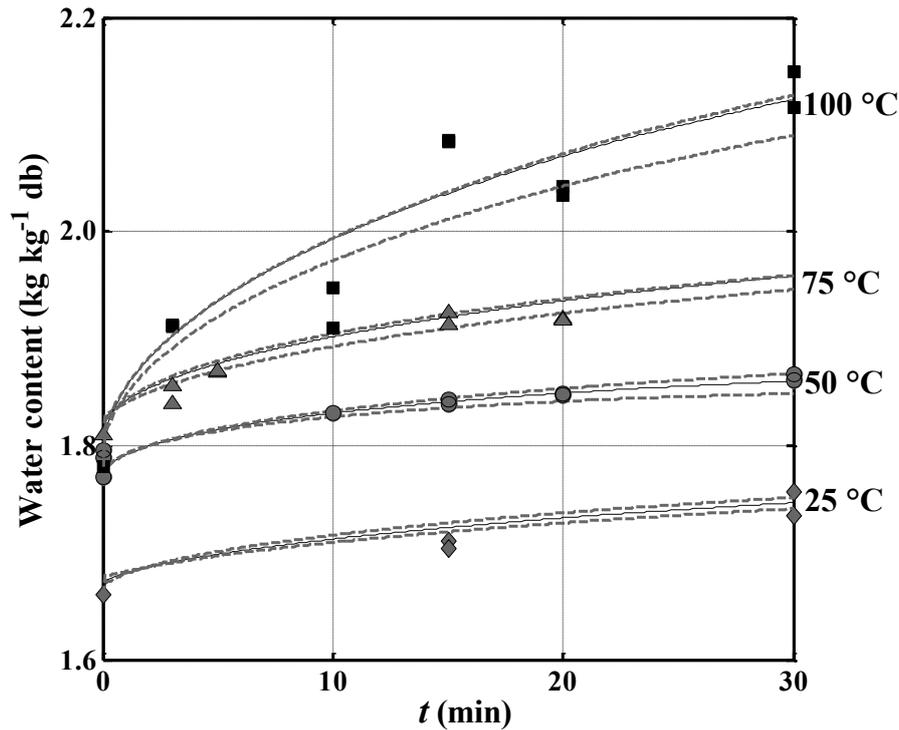


Figure 2. Comparison of experimental (symbol) and simulated (—) water content (dry basis) kinetics of plantain cylinder cooked in excess water at 25 °C (◆), 50 °C (●), 75 °C (▲) and 100 °C (■).

Predicted values are represented by solid lines in figure 1 and were generated using the optimal parameter combination ($X_{w,\infty}^{opt}, D_w^{opt}$) (c.f. table 1) obtained for each temperature. The quality of adjustment for any temperature was quite good, with a mean RMSE of $0.02 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$. It can be noticed that estimated equilibrium water content $X_{w,\infty}$ for $T=100 \text{ °C}$ (starch in fully gelatinized state) was 27 % higher than that for $T=25 \text{ °C}$, suggesting both temperature and starch gelatinization effects. Dashed lines in figure 2 are resulting simulations using as input model parameters the lower and upper limits of both $X_{w,\infty}$ and D_w 95 % confidence intervals (table 1).

3.3.5.2.2 Apparent water diffusivity uncertainty evaluation

In order to evaluate the 95 % confidence intervals of the apparent water diffusivities D_w adjusted for each cooking temperature, a Monte Carlo procedure was applied. For each cooking temperature ranging from 25 to 100 °C, the 2000 values of D_w resulting of the

Monte Carlo simulations are represented as histograms displayed in figure 3. The 95 % confidence intervals obtained for the identified apparent water diffusivities D_w were quite large and asymmetrical, with no normal distributions, probably due to the nonlinearity of the model. For the respective cooking temperatures of 25 °C, 50 °C, 75 °C and 100 °C, these resulting 95 % confidence intervals for D_w were $4.0 \times 10^{-10} - 2.9 \times 10^{-9}$, $6.0 \times 10^{-9} - 1.6 \times 10^{-8}$, $2.0 \times 10^{-9} - 9.0 \times 10^{-9}$ and $2.0 \times 10^{-9} - 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectively (table 1). The values of D_w obtained at 25 °C were comparable with those of Raffo et al. (2005) of $1.21 \times 10^{-9} \pm 0.04 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ experimentally obtained on banana by the pulsed field gradient spin echo (PFG SE) method at the same temperature.

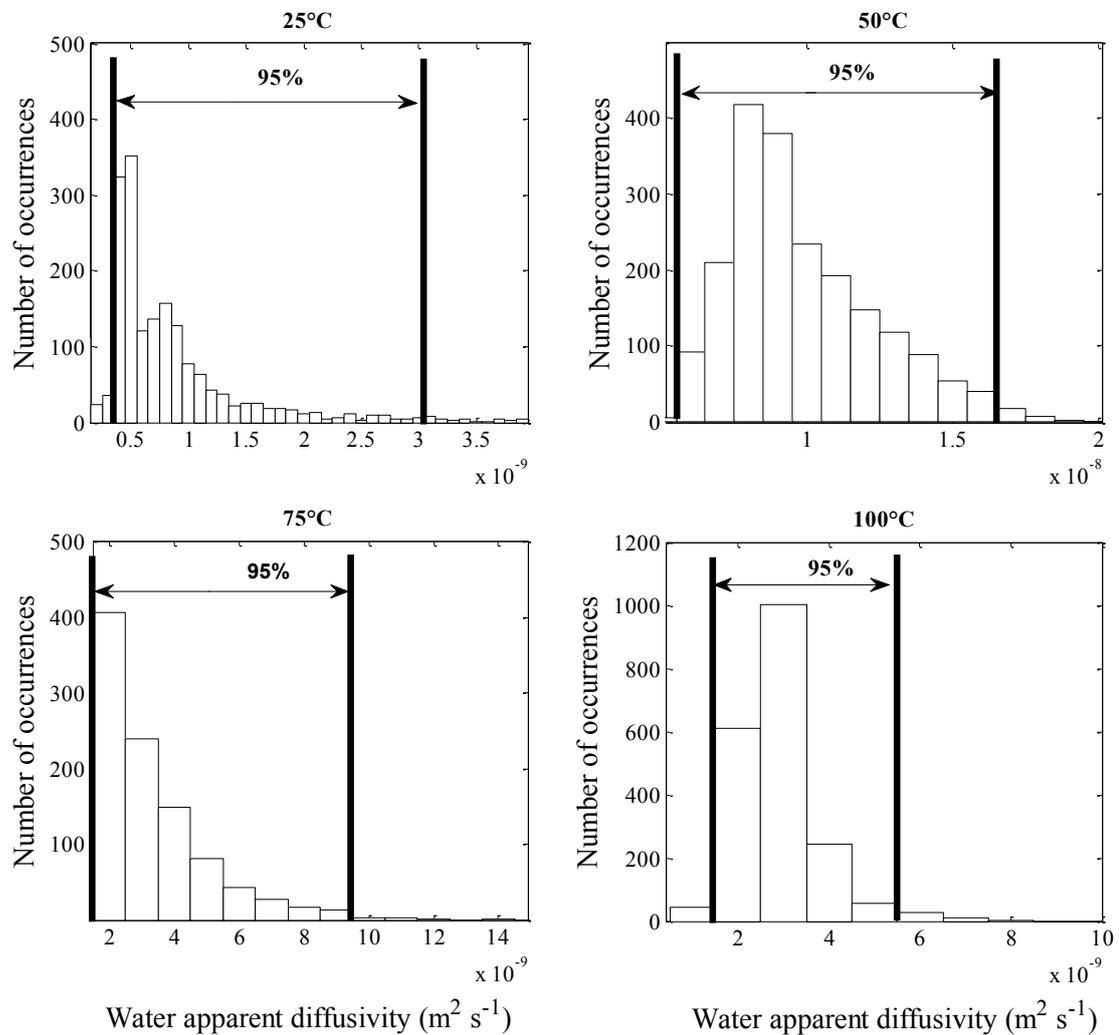


Figure 3. Histograms of the Monte Carlo simulations to estimate the confidence interval at the 95 % confidence level (IC 95 %) on the water diffusivity in plantain (D_w) at 25, 50, 75 and 100 °C (results of 2 000 simulations).

3.3.5.2.3 Water transport modes in plantain

Figure 4 shows the evolution of apparent water diffusivity D_w as a function of cooking temperature T_∞ (°C). These values were compared to self-diffusion coefficients of water (D_w^{self}) as obtained by (Holz et al., 2000) in the same temperature range. For a given temperature T_∞ , the value of D_w compared to D_w^{self} determines the water transport mode. Indeed, if D_w is below D_w^{self} , water is transported inside food mainly by molecular diffusion; otherwise ($D_w > D_w^{self}$), capillary diffusion through open pores is the predominant water transport mode, with D_w in the order of magnitude of $10^{-5} - 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Datta, 2006, 2007). From the light of the above, at 25 °C, molecular diffusion was observed, with a low D_w coefficient which was always below $2.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. In the case of cellular tissues such as banana, Haider et al. (2011) observed that at low temperature, intracellular slow diffusional water transport principally occurred on potatoes. Yan et al., (2008) determined the porosity of raw *Cavendish* banana which was 0.05 ± 0.03 . This low banana porosity is consistent with water diffusional transport. For $T_\infty = 50$ °C, apparent water diffusivity was much higher than for 25 °C, with D_w being around $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, which was always higher than D_w^{self} . These results suggested that in this case, capillary diffusion of water clearly predominated. The reason may be that internal gases significantly present inside plantain such as dioxygen, carbon dioxide as well as ethylene (Banks, 1983) become less soluble in water at 50 °C (Chaix et al., 2014) which induces the enlargement and/or creation of pores that enables water capillary diffusion to occur. In order to have more information about the evolution of porosity inside banana that impacts water transport, some structural microscopic investigations as well as capillary pressure measurements should be carried out.

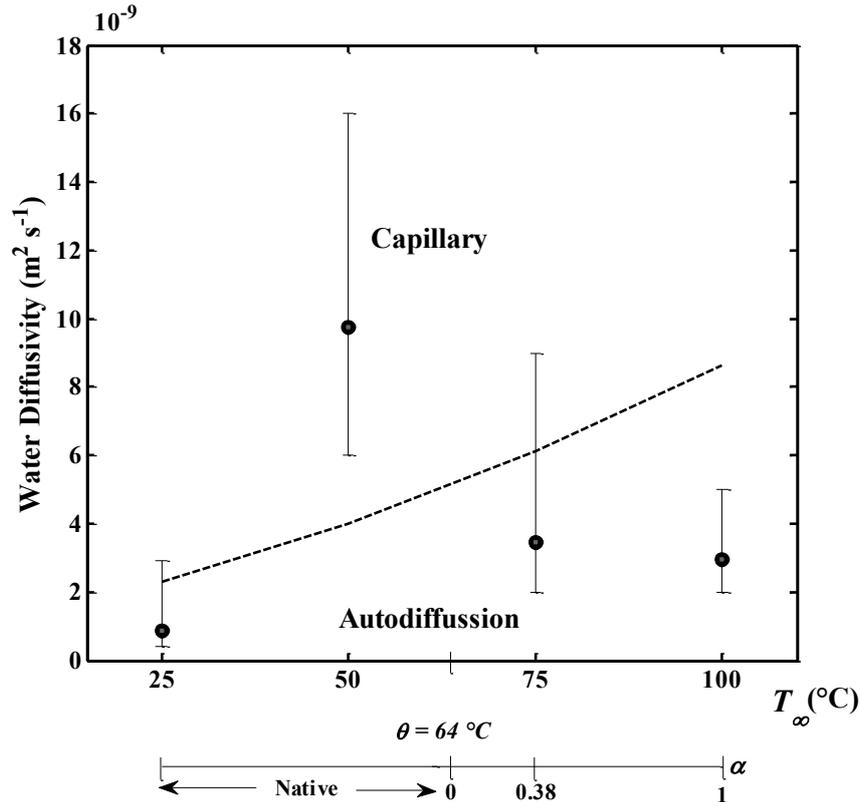


Figure 4. Water diffusivity in plantain (D_w) as a function of temperature (T_∞). Error bars represent confidence intervals at the 95 % confidence level and dashed line represents the self-diffusion coefficient of water ($m^2.s^{-1}$) from Holz et al. (2000).

For higher cooking temperatures (i.e. 75 °C and 100 °C), apparent water diffusivities were again mostly in the diffusional domain. These results can be interpreted by the fact that these temperature allow starch to gelatinize. The consequence is that the water being bound to starch due to gelatinization has a lower mobility compared to water in contact with native starch (Xiaowen et al., 2011). Hence a low apparent water diffusivity D_w in this case. Briffaz et al. (2014) also observed through their rice cooking model adjustments that apparent water diffusivity was lower in gelatinized state, probably due to binding and viscosity effects.

3.3.5.3 Degree of starch gelatinization kinetics

The evolution of the degree of starch gelatinization α both in average and at the centre of the plantain cylinder against cooking time at 100 °C is given in figure 5. Dots represent experimental data with their respective 95 % confidence intervals and dashed lines are simulated data using the Weibull model as described in section 3.5. Both at the core and in

average, good agreement was found between measured and predicted values, with a RMSE of 0.05 and 0.07 respectively. Plantain cylinder has fully gelatinized ($\alpha = 1$) after a cooking time of 5 min (figure 5a) whereas at the core, starch only starts to gelatinize ($\alpha = 0^+$) just before 4 min of cooking (figure 5b). As water is not the limiting factor for starch gelatinization process in the case of plantain (Giraldo Toro et al., 2015a; Giraldo Toro et al., 2015b), the lag time before the beginning of starch gelatinization ($\alpha = 0^+$) at the core is due to heat transport. Indeed, plantain cylinder centre needs a certain time to reach minimum value of temperature ($\theta = 64.0 \pm 0.5$ °C) to allow starch gelatinization. Such a model could be used to optimize the gelatinization rate of plantain in the case of water cooking.

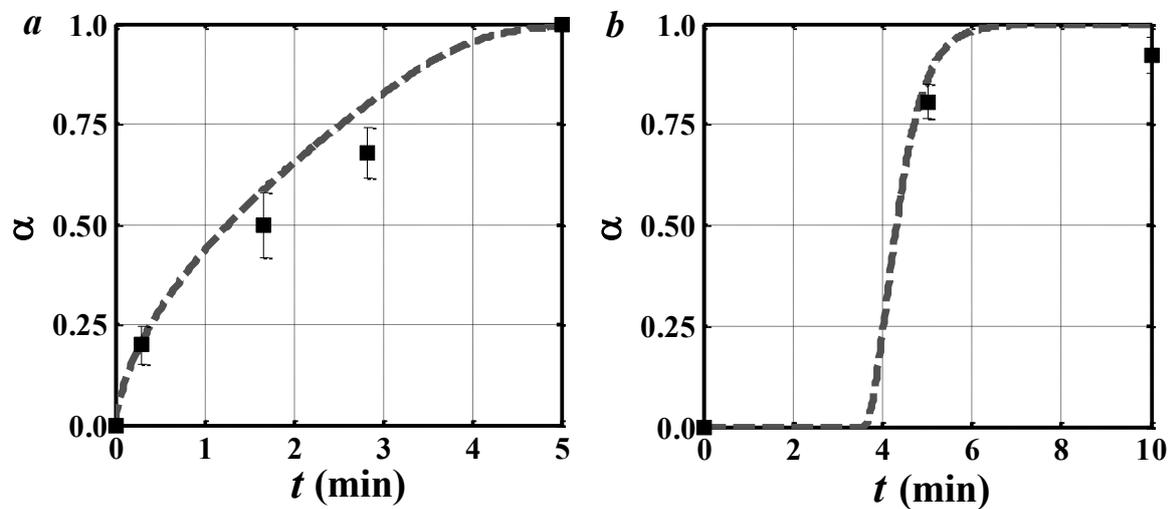


Figure 5. Comparison of experimental (■) and simulated (dashed line) kinetics of degree of starch gelatinization (α) of plantain cylinder cooked at 100 °C. (a) Volume average values and (b) values obtained at the cylinder core.

3.3.5.4 Cooking simulation

In order to have a comparative overview of all the processes of interest taking place in plantain during cooking, figure 6 shows the simultaneous dimensionless evolution of water content X_w^* , dimensionless temperature T^* , degree of starch gelatinization as well as dimensionless rapid digestible starch (RDS^*) fraction, at the cylindrical plantain centre, as a function of cooking time at 100 °C. Time scale goes up to 30 min which is the characteristic time of plantain water cooking. For all the considered quantities, the values 0 and 1 correspond respectively to initial and final states. Two groups of variables could be distinguished: water absorption was very slow, with X_w^* being always around 0 at least for the

first 30 minutes, whereas the other represented dimensionless variables followed a very fast variation. Indeed, after only 5 min of cooking, both α and RDS^* at the core attained their respective maximum values ($\alpha = 1$ and $RDS = RDS_1$). Dimensionless temperature evolution was also fast, with a temperature equilibrium $T_\infty = 100$ °C reached at the centre after only 9 min of cooking. These results show that in the case of plantain water cooking, heat transfer is the limiting factor that controls starch behaviour in terms of gelatinization and digestibility. Cooking plantain for only 10 min in the given geometrical configuration is sufficient to have a digestible and palatable product. So far, none *in situ* cooking model considered at the same time digestibility and degree of cooking of starch. Nonetheless, starch digestibility of plantain strongly depends on particle size distribution generated during mastication (Ranawana et al., 2010), which was not taken into account in the model. Moreover, the *in vitro* digestibility results of the present study should be confronted to *in vivo* ones in the same conditions for more reliability.

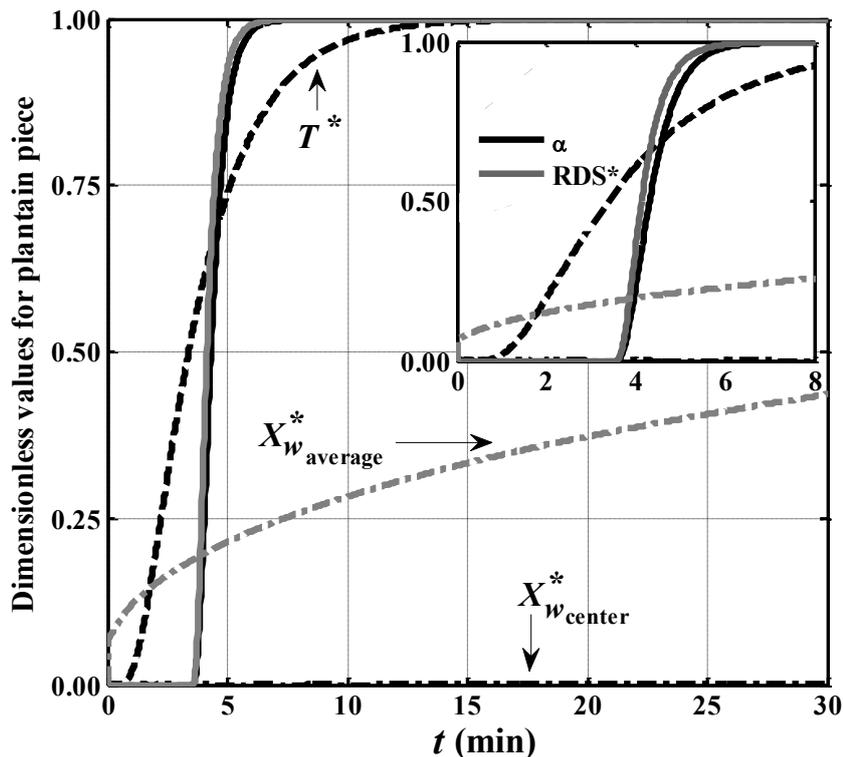


Figure 6. Dimensionless simulated evolution of water content (■ ■), temperature (■ ■), degree of starch gelatinization (—) and rapidly digestible starch (---) as a function of cooking time (min) at the cylindrical plantain center cooked at 100 °C. The evolution of average water content is included (· · · ·).

3.3.6 Conclusion

In the present study, a 2D-axisymmetric finite element model has been developed to describe heat and water transport together with starch transformations (gelatinization and appearance of rapidly digestible starch) taking place during the cooking of a plantain cylinder in water medium. Good agreement was found between both temperature and degree of starch gelatinization evolutions inside plantain for a cooking temperature of 100 °C. Concerning water transport, adjusted apparent water diffusivities with their respective 95 % confidence intervals (Monte Carlo analysis) showed that water followed different schemes depending on the cooking temperature. To our knowledge, it is the first time such a study has been done so far. Indeed, at low (25 °C) and high temperature (100 °C), molecular diffusion was observed due respectively to structural cellular effects and gelatinization. On the other hand, at 50 °C, because of the decrease of internal gases solubility, capillary diffusion occurred. This model could be used to choose the most appropriate water cooking scenario for a given starch nutritional and degree of cooking target. Nevertheless, starch digestibility strongly depends upon particle size induced by mastication and hence needs to be considered. To this end, an improvement of model has to be done.

Chapitre 4. Résultats complémentaires

Discussion générale

CHAPITRE 4. RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES ET DISCUSSION GÉNÉRALE

L'état de l'art et les résultats obtenus mettent en évidence la complexité des processus impliqués pour comprendre et prévoir l'impact des traitements thermohydriques sur la digestibilité de l'amidon du plantain. Le plantain vert est uniquement consommé après une cuisson et son principal composant est l'amidon (85 g/100 g bs). L'étude de la cuisson et des transitions subies par les granules d'amidon du plantain lors d'un traitement thermique sont d'un intérêt scientifique certain. L'amidon natif de plantain est connu dans la littérature pour être résistant à l'hydrolyse enzymatique des α – amylases. L'amidon de plantain possède ainsi un intérêt nutritionnel (De la Rosa-Millán *et al.*, 2015 ; Faisant *et al.*, 1995a, 1995b ; Zhang et Hamaker, 2012).

Ce chapitre vise à discuter des effets de la cuisson du plantain sur la gélatinisation en fonction de la température, de la teneur en eau et de ses implications sur la digestibilité de l'amidon. Cette discussion s'appuiera, dans un premier temps, sur la construction du diagramme de phase de l'amidon du plantain qui montre l'évolution du degré de gélatinisation en fonction de la température et de la teneur en eau. Les effets sur la réponse nutritionnelle de l'amidon du plantain (*RDS*, *RS*) ont été aussi étudiés en fonction du degré de gélatinisation. Son exploitation sous la forme de modèles d'équilibre (diagramme de phase) sera développée. De plus, un outil pour prédire la digestibilité de la farine de plantain en fonction du degré de gélatinisation a été développé. Dans une seconde partie, la pertinence de l'utilisation d'un aliment modèle (farine + eau) dans la phase expérimentale pour prédire le comportement d'un aliment réel a été aussi évaluée. Dans une troisième partie, les couplages entre le transfert d'énergie, d'eau en fonction du degré de gélatinisation et de la digestibilité de l'amidon seront envisagés lors de l'opération de cuisson du plantain. Enfin, une dernière partie proposera des règles de conduite du procédé de cuisson afin de prédire la digestibilité de l'amidon en fonction du traitement thermique utilisé.

4.1 Construction du diagramme de phase d'amidon de plantain

4.1.1 Transitions thermiques de l'amidon

La méthode de mesure du degré de gélatinisation de l'amidon est l'étape clé pour la construction d'un diagramme de phase décrivant ce phénomène en fonction de la température et la teneur en eau. Deux diagrammes de phase ont été construits en utilisant un aliment modèle (farine + eau) provenant de deux variétés de plantain, Dominico Harton (*DH*) et Harton (*H*) (groupe génétique AAB) dans une plage de teneur en eau comprise entre 1,4 à 2,0 kg kg⁻¹ bs. Cette plage correspond à la teneur en eau du plantain natif et après cuisson respectivement, en accord avec les travaux de Gibert *et al.* (2010). La technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC) a été utilisée pour évaluer le degré de gélatinisation en mesurant le changement d'enthalpie de l'amidon de plantain (ΔH) correspondant à l'énergie nécessaire pour modifier la structure ordonnée des granules d'amidon de l'état natif (semi-cristallin) avec la fusion des cristallites d'amidon que l'on associe à la gélatinisation en une structure désordonnée. Les thermogrammes observés par calorimétrie ont montré deux pics caractéristiques des systèmes amidon + eau en quantité limitante d'eau (fraction volumique < 0,75) (Colonna et Mercier, 1985). Un premier pic, considéré par certains auteurs (Colonna et Mercier, 1985) comme la transition normale de gélatinisation (pic G) et un épaulement (pic M1) correspondant au point réel de fusion des cristallites d'amidon ont été identifiés (Baks *et al.*, 2007 ; Biliaderis *et al.*, 1980 ; Donovan, 1979 ; Fukuoka *et al.*, 2002). Avec une très faible teneur en lipides (da Mota *et al.*, 2000), aucun pic caractéristique de la formation du complexe amylose-lipide (pic M2) n'a été identifié pour l'amidon du plantain, *a contrario* de l'amidon de riz par exemple (Briffaz *et al.*, 2013). Une augmentation de la taille de l'endotherme G a été observée lorsque la teneur en eau augmente dans la farine de plantain, ce qui est mis en évidence antérieurement pour d'autres produits amylicés (Colonna et Mercier, 1985 ; Donovan, 1979). En effet, plus il y a d'eau disponible dans un système amidon + eau, plus les granules d'amidon gélatinisent, et plus le pic G croît. Contrairement au pic G, la variation d'enthalpie du pic M1 est inversement proportionnelle à la quantité d'eau dans le système (Biliaderis *et al.*, 1986 ; Fukuoka *et al.*, 2002). Les mesures de DSC ont été aussi faites sur un aliment réel (morceaux de plantain à teneur en eau fixe de 1,6 kg kg⁻¹ bs). Les résultats obtenus ont également montré le même comportement via des profils de

thermogrammes équivalents sur morceau et sur farine + eau, avec la formation des pics G et M1.

Le processus de gélatinisation a été considéré ici comme un processus global (G et M1), conformément à la théorie proposée par Donovan (1979). La justesse de ce choix est confirmée par un bon ajustement du modèle aux données expérimentales d'enthalpies. De plus, l'identification de chacune des contributions G et M1 à la gélatinisation est difficile à évaluer à faible teneur en eau et leur signification physique prête encore à discussion ; par exemple, Fukuoka *et al.* (2002) dans leurs travaux, ont considéré la valeur d'enthalpie mesurée au pic G comme la responsable du processus de gélatinisation *a contrario* de la théorie proposée antérieurement par Donovan en 1979. D'autres événements thermiques liés à la fusion des cristaux de granules d'amidon, qui contribuent à la gélatinisation, ont été observés dans de nombreux thermogrammes (Slade et Levine, 1988). En conséquence, pour l'intégration des thermogrammes, la température de transition vitreuse (T_g) a été prise en compte. Pour cette étude la T_g a été localisée dans une plage comprise entre 65 et 70 °C en utilisant la méthode proposée par Slade et Levine, (1988).

La grandeur $(1 - \Delta H_r / \Delta H_e)$ (cf. équation 2) a servi à calculer le degré de gélatinisation (α) et à construire le diagramme de phase. Cette équation met en relation la quantité d'énergie totale nécessaire pour passer de l'état natif (granules semi cristallins) à l'état gélatinisé (ΔH_e). Cette équation décrit également la quantité d'énergie nécessaire pour gélatiniser la portion d'amidon natif restante après un traitement thermique à une température cible (ΔH_r). Dans la littérature, des approches décrivant les transitions thermiques d'amidon de différentes sources (pomme de terre, maïs, blé, riz) ont été développées, mais sont souvent incomplètes. Ainsi, la fonction empirique « TEG », Fukuoka *et al.*, (2002) ne décrit que partiellement la gélatinisation (fusion de l'amidon non considérée) sur un domaine de 0,54 – 1,5 kg kg⁻¹ bs contre 1.4 – 2.0 kg kg⁻¹ bs dans notre étude. Turhan et Gunasekaran (2002) ont également proposé une expression du degré de gélatinisation de l'amidon de blé en fonction de la température en utilisant la relation de Clausius-Clapeyron. Cependant, l'ensemble des mesures en DSC ont été réalisées en excès d'eau, et leur modèle ne permet pas de prédire le degré de gélatinisation pour des teneurs en eau faibles. Il est important de noter que les mesures en DSC ont été effectuées en dynamique et non en isotherme. Cela peut se justifier par le fait que la gélatinisation est un processus rapide. Cette hypothèse est confirmée par

Baks *et al.*, (2007) qui ont constaté que l'état d'équilibre de gélatinisation est atteint en moins de 5 min. De plus, l'équilibre thermique au sein de la capsule est quasi instantané (transferts thermiques par conduction non limitants).

La construction du diagramme de phase d'amidon du plantain, sur notre domaine de teneurs en eau d'intérêts a permis de mettre en évidence la faible influence de cette teneur en eau sur le degré de gélatinisation. En fait, nous sommes bien en excès d'eau (pour un plantain natif) et c'est la température qui pilote l'avancement du degré de gélatinisation. Les résultats observés permettent de confirmer le rôle majeur qu'auront les transferts d'énergie au sein du morceau de plantain.

4.1.2 Dispositifs et méthodes de traitement thermique

L'utilisation d'un dispositif de cuisson ou réacteur fermé (cf. **Figure 16**) pour les traitements thermiques à différentes températures de l'aliment modèle (farine + eau) et des morceaux de plantain a été une étape prépondérante pour l'élaboration de la base de données, tant pour le degré de gélatinisation que pour les différentes fractions digestibles de l'amidon. Le réacteur fermé a été une alternative pour avoir une quantité d'échantillon suffisante pour réaliser les analyses de digestibilité des échantillons partiellement ou complètement gélatinisés. L'objectif principal de l'utilisation d'un réacteur fermé était de pouvoir étudier la digestibilité de l'amidon du plantain à différents degrés de gélatinisation et ceci indépendamment du temps de cuisson. Par ailleurs, ce réacteur fermé autorise l'accès à des températures élevées (ici 120 °C).

Les degrés de gélatinisation (α) des échantillons prétraités thermiquement dans le réacteur fermé puis mesurés par DSC ont été comparés avec ceux obtenus avec des échantillons prétraités thermiquement dans la DSC (procédure classique). Les valeurs d' α sont sous-évaluées dans l'échantillon traité dans le réacteur fermé par rapport à la DSC. Ces différences ($\leq 0,20$) apparaissent pour des traitements à basses températures (≤ 68 °C), c'est-à-dire pour $\alpha \leq 0,40$. Les différences trouvées entre les deux dispositifs de traitement peuvent s'expliquer par différents phénomènes qui affectent la gélatinisation. Un facteur est la quantité d'échantillon. Elle est de 10 ml dans le réacteur fermé et seulement de 40 μ l dans une capsule de DSC. Autant dans une capsule, l'hypothèse d'homogénéité du champ de température semble licite, autant cette hypothèse reste discutable au sein du réacteur fermé,

dans lequel par conception on essaye néanmoins d'homogénéiser au maximum les champs de température. Par modélisation du comportement thermique du réacteur fermé Jimenez-Elizondo (2011) estime les écarts de températures entre le point « froid » et « chaud » des compartiments du réacteur. Ces écarts sont d'autant plus importants que le produit est plus pâteux (*versus* liquide) et sa teneur en eau est plus faible. Il est vraisemblable que l'existence de gradients de températures au sein du réacteur fermé puisse provoquer aussi des « mouvements » d'eau et un gradient de degré de gélatinisation dans le produit enfermé dans la cellule, avant d'atteindre son équilibre thermique. Il est bien connu que l'amidon n'est pas soluble dans l'eau à l'état natif ; cependant, l'amidon en présence de suffisamment d'eau et de chaleur devient soluble. L'hétérogénéité du champ de température dans le réacteur fermé peut empêcher une gélatinisation uniforme de tout l'échantillon à l'intérieur du réacteur ; les granules d'amidon qui se trouvent placés en périphérie du réacteur absorbent plus facilement l'eau disponible et gélatinisent plus que ceux qui se trouvent au cœur du compartiment du réacteur. En dépit de ces biais, en terme de degré de gélatinisation pour des traitements thermiques modérés, ce réacteur s'est également avéré indispensable pour générer des échantillons plus ou moins gélatinisés et en quantité suffisante pour les mesures de digestibilité.

4.1.3 Choix du modèle d'équilibre de phase et sa performance

La théorie de Flory – Huggins est souvent mobilisée pour représenter les diagrammes de phase de l'amidon (van der Sman et Meinders, 2011). Cette modélisation de nature thermodynamique est très efficace pour des milieux hydratés entre 0,1 – 0,7 de fraction volumique d'eau (Colonna *et al.*, 1992). En revanche, la gélatinisation est généralement considérée comme une transition non à l'équilibre (Slade et Levine, 1988) ; ce qui fait que certains auteurs mentionnent une difficulté pour appliquer la théorie de Flory – Huggins dans la description du phénomène de gélatinisation (Bertolini, 2010) puisque « l'équilibre » entre les cristaux et le solvant (eau) n'est pas présent pendant la gélatinisation (Lelievre et Liu, 1994). De plus, la théorie de Flory-Huggins pose comme postulat une homogénéité des tailles moléculaires de la phase solvant et de la phase du polymère idéal. Hors, l'amidon dispose d'une distribution moléculaire hétérogène. Briffaz *et al.* (2013) ont proposé une expression pour décrire les transitions thermiques (gélatinisation) de l'amidon du riz en fonction de la température et de la teneur en eau en utilisant un équation empirique de type double sigmoïde qui comporte 5 paramètres. Ce modèle empirique prend en compte aussi la formation du pic

M2 correspondant au complexe amylose – lipides (non observé dans notre étude). Aussi, le degré de gélatinisation a été modélisé de manière empirique en utilisant l'équation de Weibull $\left[\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{(T - \theta)^\beta}{\gamma^\beta}\right) \right]$ pour un système modèle (farine + eau) dans une plage de fraction volumique d'eau comprise entre 0,67 et 0,75 $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$. Cette équation est une sigmoïde asymétrique qui correspond bien à la trajectoire suivie par le phénomène de gélatinisation lors d'un traitement thermique à teneur en eau variable. L'asymétrie de l'équation Weibull permet de prendre en compte l'épaule formé dans le système amidon + eau aux teneurs en eau les plus faibles (pic M2). Cette équation à trois paramètres (θ , β , et γ) décrit bien α en fonction de la température et de la teneur en eau. Le paramètre θ représente la température de début du phénomène de gélatinisation d'un amidon. La valeur de θ se situe avant la température de gélatinisation (T_0) généralement reportée par différents auteurs. β correspond au paramètre de forme de la sigmoïde et ajuste la concavité de la sigmoïde. Les paramètres θ et β sont apparus comme indépendants de la teneur en eau. Au contraire, le paramètre d'échelle γ qui est un indicateur de la plage de température nécessaire pour accomplir toute la transformation, est inversement proportionnel à la teneur en eau. Le modèle de Weibull a été mobilisé pour la construction du diagramme de phase des deux variétés Dominico Harton et Harton étudiées, avec succès (**Figure 24**). L'écart quadratique moyen (RMSE) entre le degré de gélatinisation mesuré et prédit par le modèle Weibull est inférieur à 3 %.

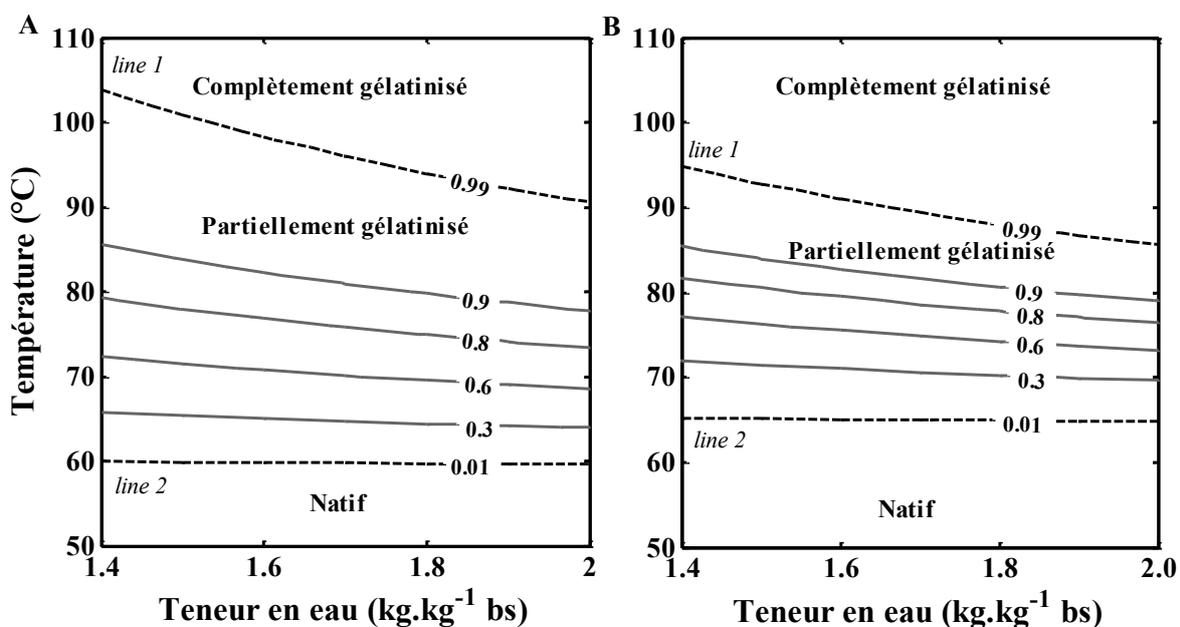


Figure 24. Diagramme de phase construit avec l'utilisation du modèle Weibull pour les variétés (A) Dominico Harton ; (B) Harton.

4.1.4 Influence de la variété (Harton/Dominico Harton)

Les variétés Dominico Harton et Harton (AAB) font partie du sous-groupe plantain au sein de la famille des bananes à cuire. Gibert *et al.* (2009) ont mentionné une température de gélatinisation (T_0) très proche pour les deux variétés étudiées. D'après nos résultats, nous avons constaté des différences entre ces deux variétés. La **Figure 25.A** superpose l'évolution du degré de gélatinisation en fonction de la température pour les deux variétés. La comparaison des paramètres de Weibull permet de constater des différences de comportement de ces deux variétés. Les paramètres identifiés pour la construction du diagramme de phase de Dominico Harton sont $1,3 \pm 0,1$, $59,6 \pm 0,5$ °C, et $11,9 \pm 0,6$ °C pour β , θ , and γ respectivement pour une teneur en eau de $1,6 \text{ kg kg}^{-1}$ bs ; et pour Harton les valeurs des paramètres sont : $1,9 \pm 0,2$, $64,0 \pm 0,9$ °C et $12,0 \pm 2,0$ °C pour β , θ , et γ respectivement à la même teneur en eau. Les paramètres θ ($\theta_{\text{Harton}} > \theta_{\text{Dominico Harton}}$) et β ($\beta_{\text{Harton}} > \beta_{\text{Dominico Harton}}$) ont montré des différences significatives ($P = 0,05$) entre les deux variétés, alors que le paramètre d'échelle (γ) pour Harton et Dominico Harton ne sont pas statistiquement différents. L'amidon de la variété Dominico Harton débute le processus de gélatinisation à une température plus basse que la variété Harton ($\theta_{\text{Dominico Harton}} < \theta_{\text{Harton}}$). En revanche, dès que le processus de gélatinisation est initié, l'évolution du degré de gélatinisation de la variété Harton est plus rapide que celle de la variété Dominico Harton. Les différences peuvent être observées entre les diagrammes de phase pour les deux variétés superposées en **Figure 25.B**. Ces différences peuvent être aussi expliquées par l'effet des facteurs édaphoclimatiques de la culture de chacune des variétés analysées. Cette étude sur deux variétés différentes a permis de connaître précisément l'influence de la température sur la gélatinisation, et confirme que la gélatinisation de l'amidon de plantain est pilotée par la température plus que par la teneur en eau.

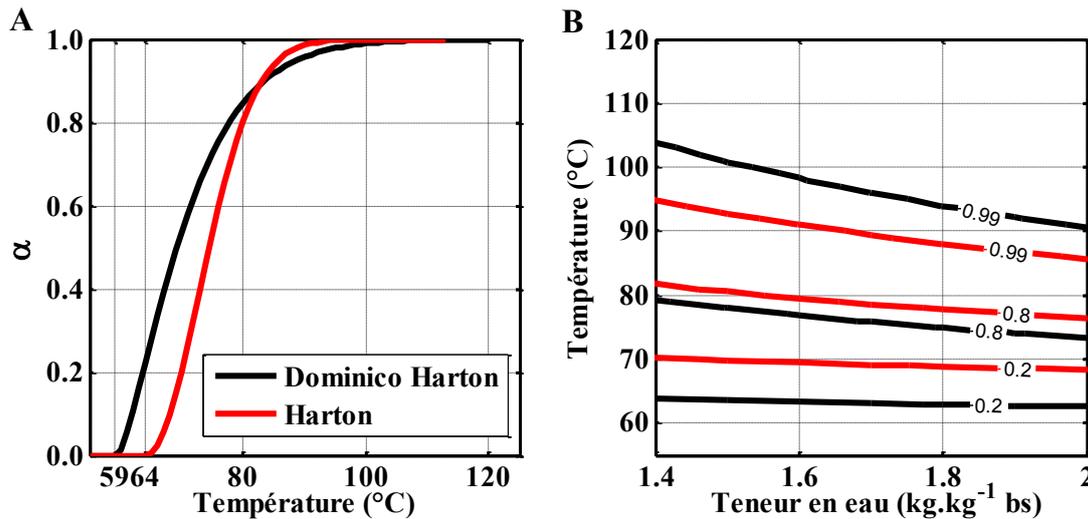


Figure 25. (A) Évolution du degré de gélatinisation pour une teneur en eau de $1,6 \text{ kg kg}^{-1} \text{ bs}$ pour *DH* et *H*, (B) Diagramme de phase pour *DH* et *H*.

4.1.5 Pertinence de l'aliment modèle (farine + eau)

Construire un diagramme de phase avec une matrice intègre telle qu'un morceau de plantain est possible. Le morceau de plantain est soit natif ($X_1 \approx 1,4 \text{ kg kg}^{-1} \text{ bs}$) soit préalablement déshydraté. Il est ensuite analysé en DSC. En revanche, augmenter la teneur en eau du morceau de plantain est difficile. En effet, la quantité d'eau qu'un morceau de plantain peut absorber dépend de la température, c'est-à-dire aussi de son état de gélatinisation. Pour construire un diagramme de phase sur une large gamme maîtrisée de teneurs en eau, les mesures sont toujours réalisées non pas sur un morceau intègre, mais sur un aliment modèle déstructuré : mélange d'amidon pur et d'eau (Habeych *et al.*, 2009 ; van der Sman et Meinders, 2011) ou mélange de farine et d'eau (Briffaz *et al.*, 2013 ; Cuq *et al.*, 2003 ; Kaletunç et Breslauer, 1996). L'hypothèse sous-tendue est que l'amidon issu du solide amylicé se comporte de la même manière sous forme intègre (dans le solide natif) ou dans l'aliment modèle déstructuré (amidon + eau ou farine + eau). Cette hypothèse est rarement vérifiée (Briffaz *et al.*, 2013 ; Kaletunç et Breslauer, 1996). Pourtant des différences de comportement ont été mesurées auparavant sur certains produits amylicés (Karlsson et Eliasson, 2003 ; Turhan et Gunasekaran, 2002). Dans notre travail, nous avons cherché à valider ou infirmer la pertinence d'utiliser un diagramme de phase d'un mélange farine + eau pour prévoir l'état de gélatinisation d'un amidon dans un morceau de plantain. Aucune différence significative pour les valeurs d' α n'a été observée pour les traitements thermiques inférieurs à 76 °C ($\alpha \leq 0,5$) et à 100 °C ($\alpha = 1$) pour le morceau de plantain et le mélange

farine + eau. Néanmoins le degré de gélatinisation d'un morceau de plantain est inférieur (14 %) par rapport au mélange farine + eau pour le traitement thermique à 85 °C. Ces différences peuvent être expliquées par une contribution de la forme physique de l'aliment sur la gélatinisation. Une comparaison entre le tissu et l'amidon isolé de pomme de terre a montré que la température de gélatinisation du tissu intègre est plus élevée que pour l'amidon isolé, ce qui confirme un effet de la structure sur les propriétés thermiques de la pomme de terre (Karlsson et Eliasson, 2003). De plus, la présence de parois cellulaires intègres remplies d'amidon gélatinisé au sein de parenchyme de pomme de terre cuite à l'eau bouillante (99,9 °C) (**Figure 26.A**) ont été observés par microscopie (Bordoloi *et al.*, 2012a). Des observations similaires ont été constatées dans notre étude après la cuisson d'un morceau du plantain à 85 °C (**Figure 26.B**).

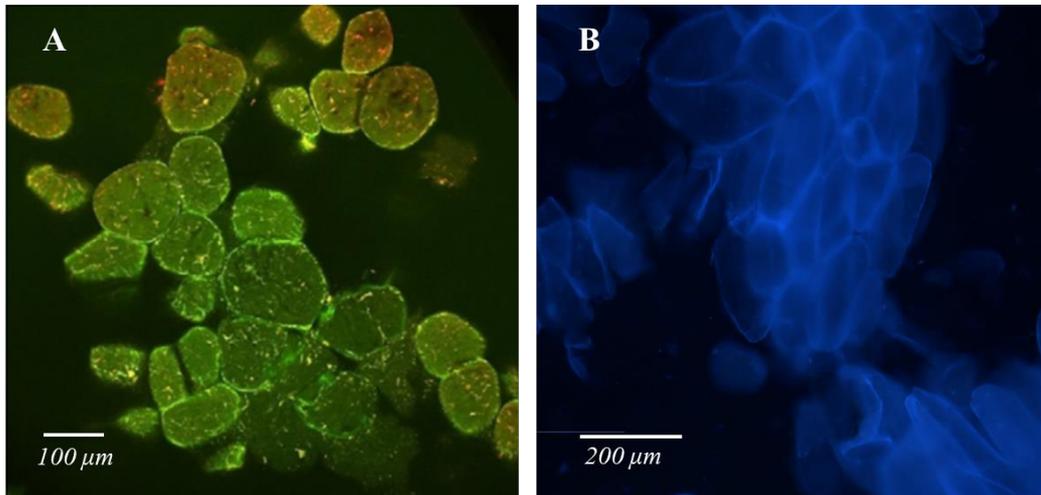


Figure 26. (A) Photographie laser en microscopie confocale du parenchyme de la pomme de terre cuite (Bordoloi *et al.*, 2012a) ; (B) Photo en microscopie prise sous lumière fluorescente d'un morceau de plantain cuit à 85 °C et homogénéisé.

L'aliment modèle (farine + eau) est une structure homogène, ce qui permet d'être répétable au niveau analytique ; des avantages qui seraient plus difficiles à atteindre avec un aliment réel, du aux différents contraintes comme la teneur en eau et la variabilité. Une attention particulière sur les techniques de broyage et de séchage a été apportée pour obtenir la farine de plantain et limiter autant que possible d'endommager les granules d'amidon et affecter les propriétés thermiques de l'amidon. Malgré les différences observées pour ($\alpha < 0,14$) l'utilisation des informations recueillies sur aliment modèle reste pertinente pour prévoir le comportement de l'amidon d'un aliment réel (ici les morceaux de plantain).

4.1.6 Conclusion partielle

Deux diagrammes de phases pour les variétés de plantain Dominico Harton et Harton ont été construits avec un aliment modèle (farine + eau). Le degré de gélatinisation de l'amidon est ainsi estimé en fonction de la température et de la teneur en eau avec l'équation de Weibull. Nous avons montré qu'il était pertinent d'utiliser les informations recueillies sur l'aliment modèle, pour prévoir le comportement à la gélatinisation de l'amidon au sein de morceaux de plantain. Ces deux diagrammes de phases originaux pourront être facilement exploitables dans des travaux qui s'intéressent à la transformation du plantain et à sa cuisson en particulier.

4.2 La digestibilité de l'amidon *in vitro*

4.2.1 Mesure de la digestibilité

Une base de données de mesure de digestibilité *in vitro* a été construite pour deux variétés de plantain en fonction du degré de gélatinisation. Les données ont été acquises à partir de l'aliment modèle (farine + eau) et de l'aliment réel (morceaux de plantain). La mesure de digestibilité a été réalisée en utilisant la méthode de référence développée par Englyst *et al.* (1992) avec quelques évolutions (Englyst *et al.*, 1996 ; Englyst *et al.*, 1999) et une modification (broyage) à notre propre initiative. Cette méthode analytique d'hydrolyse enzymatique de référence a permis d'évaluer la digestibilité *in vitro* de nombreuses sources d'amidon (Chung *et al.*, 2009 ; Juansang *et al.*, 2012 ; Miao *et al.*, 2010 ; Parada et Aguilera, 2009 ; Zhang et Hamaker, 2012). La méthode distingue trois fractions d'amidon : l'amidon rapidement digestible (*RDS*), l'amidon lentement digestible (*SDS*) et l'amidon résistant (*RS*). Cette méthode *in vitro*, pratiquée par la communauté des scientifiques en génie des procédés alimentaires (Juansang *et al.*, 2012 ; Miao *et al.*, 2010 ; Parada et Aguilera, 2009 ; Zhang et Hamaker, 2012) a été préférée pour sa « simplicité » aux méthodes *in vivo* appliquées essentiellement par la communauté des médecins nutritionnistes (Englyst et Cummings, 1987 ; Faisant *et al.*, 1995). Les deux méthodes ont été comparées dans la littérature. Une corrélation a été établie entre les mesures de digestibilité *in vitro* et la glycémie (concentration plasmatique de glucose) ($r = 0,98$) et l'insuline réponse ($r = 0,76$) (Holm *et al.*, 1988) ou encore l'indice glycémique (Englyst *et al.*, 1999). Aussi, notre étude postule de la véracité des mesures de digestibilité *in vitro* par rapport aux réponses *in vivo* complexes.

La modification apportée à la méthode de référence d'Englyst *et al.* (1992) concerne le broyage dont le rôle est de mimer la mastication. Englyst *et al.* (1992) mobilisent un hachoir à viande pour les échantillons ayant une structure nécessitant une mastication (par exemple : pâte, riz et maïs), produisant des particules d'une épaisseur d'environ 9 mm. Une homogénéisation à l'« ultra-turrax » a été réalisée sur notre aliment modèle farine + eau, comme sur les morceaux de plantain. Lors de la mise au point de la méthode, une pré-étude (non rapportée ici) a permis de mettre en évidence l'absence d'impact du temps de broyage à l'ultra-turrax sur l'aliment déstructuré. Ceci provient vraisemblablement du fait que notre matrice (farine + eau) était déjà déstructurée (farine de plantain). L'utilisation d'un broyeur à viande aurait certainement abouti à la même conclusion sur cet aliment modèle.

Enfin en termes de précision, les différentes fractions de digestibilité de l'amidon ont été mesurées avec des intervalles de confiance ($P = 0,95$) à $\pm 1,1$ % pour le *TS*, $\pm 2,8$ % pour le *RDS*, $\pm 1,9$ % pour le *SDS*, $\pm 5,8$ % pour le *RS*. Ces intervalles de confiance suffisamment faibles témoignent de la maîtrise du protocole de mesure et cautionnent les résultats des traitements statistiques réalisés.

4.2.2 Impact du degré de gélatinisation sur la digestibilité

Les produits amyliacés sont cuits pour augmenter leur digestibilité ; pendant la cuisson des changements microstructuraux et texturaux sont observés, et ces changements sont liés à la gélatinisation de l'amidon. Avec notre étude une forte corrélation entre le degré de gélatinisation de l'amidon et la digestibilité a été identifiée. Le degré de gélatinisation (α) explique les variations de *RDS* et *RS* à 95 % et 86 %, respectivement. Cette corrélation est en accord avec Holm *et al.* (1988) qui ont trouvé une corrélation positive ($r = 0,96$) entre le degré de gélatinisation et la digestibilité *in vitro* après une hydrolyse avec l' α – amylases pendant 60 min.

Deux relations non-linéaires (exponentielles) entre α et les grandeurs *RDS* et le *RS* adimensionnées ont été proposées avec des $R^2 > 0,96$. Chaque relation présente un paramètre unique (a_y). Aussi, les effets combinés de la température et de la teneur en eau sur les réponses *RDS* et *RS* peuvent être expliqués quasi uniquement par le degré de gélatinisation. Ainsi, quelles que soit les trajectoires thermohydriques qui parviendraient au même degré de

gélatinisation, les *RDS* et *RS* obtenus seraient identiques. D'un aspect technologique, pour une même cible de degré de gélatinisation, cuire à haute température (ici ≤ 120 °C) pendant un temps court, ou cuire à basse température (ici ≥ 75 °C) pendant un temps long, aboutirait à une même digestibilité équivalente. Ce résultat est original et ouvre la voie pour revisiter l'opération de cuisson.

Un impact du degré de gélatinisation a été aussi observé pour la fraction d'amidon lentement digestible (*SDS*). Juansang *et al.* (2012) ont observé une évolution du comportement du *SDS* en fonction du traitement thermique plus complexe que celui du *RDS* et de *RS* pour des échantillons d'amidon de canna. Dans notre étude les comportements du *SDS* observé présentent un maximum pour les traitements à températures intermédiaires, c'est à dire pour les échantillons partiellement gélatinisés ($0,15 < \alpha < 0,30$). Ensuite, une réduction du *SDS* est observée en fonction de l'augmentation du degré de gélatinisation. Pour $\alpha = 1$, des valeurs maximales de 10 % de *SDS* sont mesurées (**Figure 27**). Pour des degrés de gélatinisation intermédiaires compris entre $0,40 < \alpha < 0,75$ la valeur de *SDS* est autour de 0,20. Obtenir une portion de *SDS* et de *RS* dans un aliment partiellement cuit peut être d'intérêt pour l'industrie alimentaire dans la formulation des produits avec un faible impact glycémique (Zhang et Hamaker, 2012).

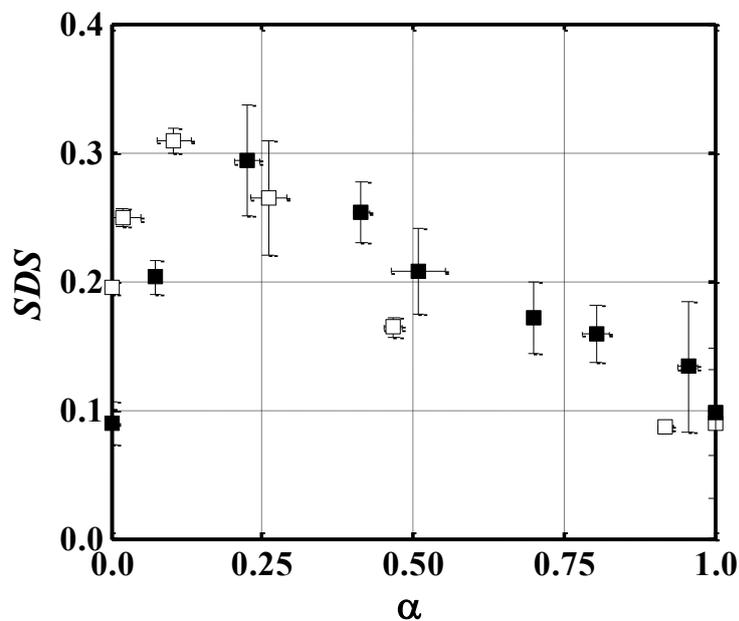


Figure 27. Comportement SDS pour DH (■) et H (□).

4.2.3 Pertinence de l'aliment modèle

La digestibilité d'une ressource amyliacée est conditionnée par différents facteurs comme l'origine de l'amidon, ses caractéristiques physicochimiques, la présence d'autres composants, de parois cellulaires, le mode de préparation de l'aliment, les modes de traitements thermiques et de stockage. La taille des granules et des particules sont également des paramètres essentiels à la digestion. D'ailleurs, cela a été mentionné par plusieurs auteurs pour des amidons purs, des systèmes modèles et des produits réels (Dhital *et al.*, 2015; Noda *et al.*, 2008; Singh *et al.*, 2010). Englyst *et al.* (1992) ont mentionné que le degré de mastication est un facteur extrinsèque important ayant un impact sur l'accessibilité des enzymes (α -amylases) de la digestion. La surface des particules disponibles pour les enzymes influence le degré d'hydrolyse de l'amidon. Afin d'avoir une taille de particule uniforme, l'utilisation de l'ultra-turrax a été incluse dans la méthode pour l'analyse de tous les échantillons, sachant que l'échantillon était déjà déstructuré. L'extrapolation des informations recueillies sur aliment modèle pour prévoir la digestibilité sur une matrice intègre (morceau de plantain) a été notre intention.

La farine du plantain ($D[0.5] = 53,9 \pm 3,0 \mu\text{m}$) présente un volume moyen de taille de particules différent de celui d'un morceau de plantain à l'état natif ($D[0.5] = 297,0 \pm 116,0 \mu\text{m}$). Afin de vérifier que les données obtenues avec une farine sont proches des résultats dans l'aliment réel, des analyses ont été réalisées sur des morceaux de plantain. Les résultats obtenus ont montré de faibles différences de *RDS* ($\leq 10\%$) entre les deux matrices. Néanmoins, ces différences sont plus importantes ($\geq 10\%$) pour la fraction de *RS* pour les valeurs de α entre 0,0 et 0,4. Ces différences peuvent vraisemblablement s'expliquer par la présence de parois cellulaires ou d'autres composants dans les morceaux, qui limiteraient l'attaque enzymatique (Holm *et al.*, 1988; Singh *et al.*, 2013). La présence des parois cellulaires intactes a ainsi été observée par microscopie de fluorescence dans les tissus d'un morceau de plantain cuit à 85 °C (cf. **Figure 26**). Bordoloi *et al.* (2012b) ont aussi observé par microscopie la présence de parois cellulaires intactes avec l'amidon gélatinisé à l'intérieur des cellules dans les tissus de pomme de terre cuites à l'eau bouillante (99,9 °C). De plus, ces derniers ont mentionné que de très faibles différences entre les valeurs d'hydrolyse *in vitro* de l'amidon cuit ont été observées entre le tissu de pomme de terre et

l'amidon isolé cuit (gélatinisé). Ceci peut confirmer les faibles différences observées pour les valeurs de RDS et RS entre le morceau et la farine de plantain cuits.

4.2.4 Intérêt des modèles empiriques de prédiction

Un modèle empirique exponentiel a été proposé pour décrire l'évolution de la digestibilité en fonction du degré de gélatinisation. Les fractions RDS et RS ont été adimensionnées. Pour chaque fraction, un seul paramètre (a_γ) traduit leur évolution en fonction d' α . L'évolution du RDS adimensionné (RDS^*) en fonction d' α est présentée sur la **Figure 28** et comparée à des données obtenues sur du riz (Chung *et al.*, 2006) et du maïs (Miao *et al.*, 2010).

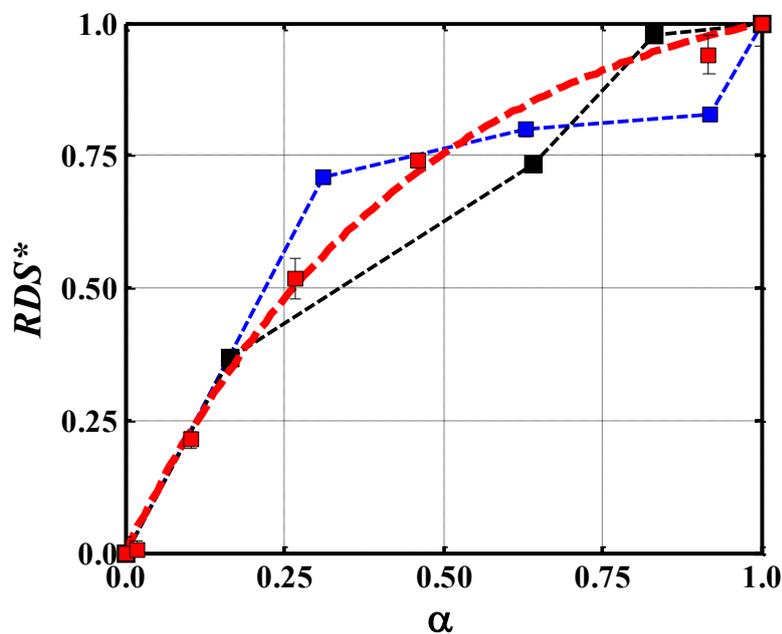


Figure 28. Comparaison du comportement du RDS pour le riz et le maïs par rapport au modèle exponentiel proposé dans cette étude avec la farine de plantain. La ligne bleue : riz (Chung *et al.*, 2006) ; ligne noire : maïs (Miao *et al.*, 2010) ; ligne rouge : modèle exponentiel pour la farine de plantain.

L'adimensionnement a pour rôle de s'affranchir des caractéristiques initiales de la matière première, lorsque $\alpha=0$ (RDS_0) et finales, lorsque $\alpha=1$ (RDS_1). Globalement, les évolutions de RDS^* en fonction d' α sont comparables, que ce soit l'amidon de riz, de maïs ou de plantain. Cette comparaison permet de conclure que notre modèle empirique avec des grandeurs adimensionnées semble bien adapté et pourrait être généralisé à d'autres matrices amylicées.

4.2.5 Conclusion partielle

La démarche utilisée pour l'analyse de la digestibilité de l'amidon du plantain avec les fractions *RDS*, *SDS* et *RS* a permis d'avoir une meilleure compréhension du comportement de l'amidon de plantain identifié ici ayant une cristallinité de type B, et connu pour sa forte résistance à l'hydrolyse enzymatique à l'état natif. La fabrication d'une farine de plantain pour analyser la digestibilité de l'amidon a permis d'obtenir des produits à teneurs en eau variables. La cuisson de l'amidon de plantain a permis de constater, lors de l'augmentation du degré de gélatinisation, une rapide augmentation de la fraction *RDS* et une rapide diminution de la fraction *RS*. La taille des particules est un facteur qui affecte la mesure de la digestibilité. Dans notre cas, les fractions *RDS* et *RS* obtenues sur notre aliment modèle sont extrapolables sur des morceaux de plantain. L'utilisation d'un modèle exponentiel pour la description du comportement du *RDS* et *RS* est bien adaptée pour les deux variétés de plantain analysées à la fois en termes d'aliment modèle et de morceaux. Notre démarche est vraisemblablement généralisable à d'autres matrices amylacées. L'analyse des effets des trajectoires thermohydriques de l'amidon de plantain sur la digestibilité permet d'envisager le pilotage d'une cuisson pour atteindre des fractions digestibles (*RDS*, *RS*) cibles en fonction de la température du traitement.

4.3 Développement d'un simulateur de cuisson du plantain

Afin de décrire et prédire l'ensemble des phénomènes d'intérêts organoleptique et nutritionnel se produisant au sein du plantain au cours de sa cuisson à l'eau, un simulateur couplant transferts de chaleur, d'eau et évolutions de la gélatinisation de l'amidon ainsi que la digestibilité *in vitro* a été développé.

4.3.1 Choix du modèle et pertinence des hypothèses

Le modèle de cuisson du plantain a été résolu numériquement (sous COMSOL MultiphysicsTM) en utilisant la Méthode des Éléments Finis (MEF) qui permet d'approximer les solutions d'équations aux dérivées partielles (EDP), en l'occurrence ici, des lois de conservations de la chaleur et de matière. Le domaine d'étude est un cylindre de banane plantain à l'emporte-pièce.

4.3.1.1 Géométrie du système étudié

Tout au long de notre étude, le morceau de plantain a été supposé être un cylindre parfait, de rayon $r_0 = 12,5$ mm et de demi-longueur $z_0 = 17,5$ mm. Or, de par la forme naturelle du plantain, l'évolution du rayon suivant sa longueur n'est pas constante mais rétrécit en progressant vers ses extrémités. Afin de limiter le biais, les cylindres ont été prélevés à proximité du centre et de manière symétrique.

4.3.1.2 Isotropie du milieu

La banane plantain crue possède une structure cellulaire complexe, dérivant d'un ovaire infère (**Figure 29**). La pulpe de banane plantain correspond à la paroi des carpelles, au sein de laquelle sont présents des loges carpellaires, le placenta ainsi que des graines avortées.

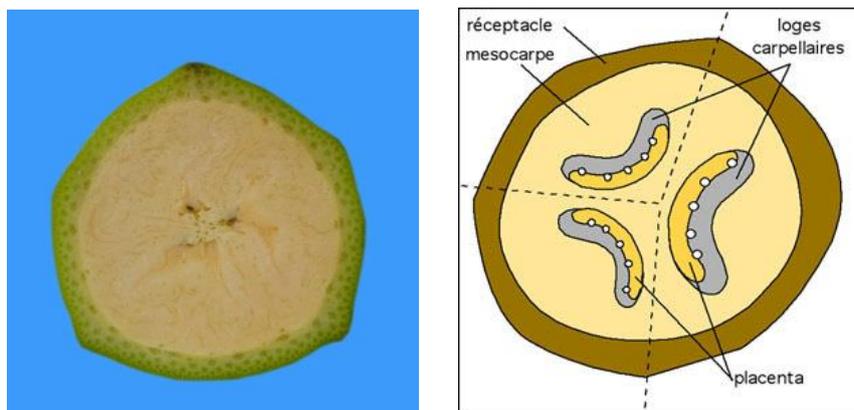


Figure 29. Coupe transversale de banane et schéma illustratif.

(<http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/Marche/banane.html>)

Cette particularité structurale fait du plantain un milieu anisotrope, au sein duquel les modalités de transport (matière et chaleur) sont loin d'être identiques en tout point de son espace. Du fait de la difficulté d'intégrer ces propriétés au sein du modèle, l'hypothèse d'un milieu homogène a été supposée. Ceci a eu pour conséquence que les propriétés de transport d'eau sont apparentes et globales, sans rendre explicite par exemple la dépendance de la diffusivité à la structure spatialisée du plantain (e.g. chemin préférentiel le long de l'axe du plantain). Il en est de même aussi concernant la banane plantain cuite, pour laquelle le phénomène de gélatinisation engendre des agrégats de matière gélatinisée, séparés par des méats distribués d'une manière non uniforme dans la banane (**Figure 30**).

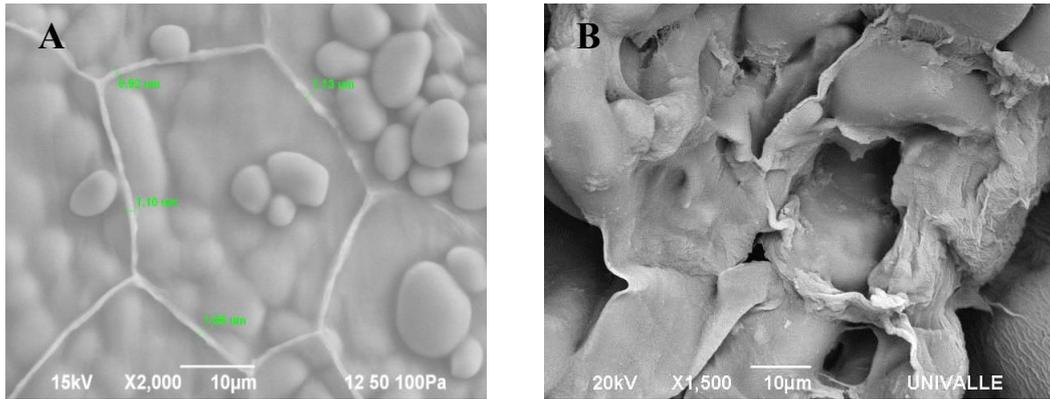


Figure 30. Structure du plantain natif (A) et du plantain cuit à 96 °C durant 5min (B)

(Source : Patricia Millan Cruz, doctorante, <http://www.univalle.edu.co/>).

4.3.1.3 Modélisation du transport de chaleur

4.3.1.3.1 Modes de représentation choisis

Concernant la loi de transport de chaleur, seul des processus de transport par conduction suivant la formulation de Fourier ont été considérés. Les propriétés thermiques du plantain ont été évaluées en faisant d'une part l'hypothèse d'un mélange binaire idéal eau/amidon (matière sèche) avec des données intrinsèques tirées de la littérature et d'autre part en appliquant des lois de mélanges classiques. Pour les conditions aux limites, un flux de chaleur convectif entrant par toutes les faces du cylindre a été considéré, avec un coefficient de transfert de chaleur par convection h évalué à $2530 \pm 59 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ à 100 °C dans de l'eau en ébullition.

4.3.1.3.2 Effets convectifs liés à l'entrée d'eau

Le nombre de *Stanton* compare le transfert de chaleur convectif (caractérisé par h) et le transfert d'énergie lié à l'entrée d'eau chaude à l'interface du plantain.

$$St = \frac{h}{u_w \rho c_p} \quad (11)$$

où u_w est la vitesse d'eau entrante (m.s^{-1}) à l'interface. Dans le cas de la cuisson du plantain à l'eau à 100 °C, le St a été évalué à 7605 (valeur moyenne), lors des 20 premières minutes de simulation. Ceci démontre que l'énergie volumique (W/m^3) apportée par l'eau entrante ($u_w \rho c_p \nabla T$) est négligeable devant le transport convectif externe de chaleur à l'interface plantain/eau de cuisson.

4.3.1.3.3 *La gélatinisation, processus endothermique*

La gélatinisation de l'amidon est un processus endothermique prenant place au sein du plantain au cours de sa cuisson. Ainsi, en toute rigueur, il faudrait considérer l'enthalpie de gélatinisation ΔH (J) comme un terme « puits » dans le bilan chaleur. En revanche, la part énergétique liée à la gélatinisation dans les transports totaux de chaleur est très faible. Elle ne représente qu'environ 2,6% de la chaleur totale échangée entre le milieu de cuisson et le plantain. C'est la raison pour laquelle cette contribution énergétique a été négligée.

4.3.1.4 **Modélisation du transport d'eau**

4.3.1.4.1 *Un phénomène limité*

Au cours de sa cuisson à l'eau, la banane plantain absorbe une quantité d'eau. Par exemple, après 30 minutes à 100 °C, qui correspond au temps caractéristique de cuisson, le plantain a seulement absorbé une masse d'eau représentant environ 13,9 % de sa masse humide initiale. De plus, le plantain étant déjà initialement riche en eau (61,5 % en moyenne, base humide), l'eau n'est pas le facteur limitant pour la gélatinisation, au regard du diagramme de phase de l'amidon des variétés de plantains étudiées.

4.3.1.4.2 *Teneur en eau à l'équilibre*

La cuisson à l'eau sur des temps longs (supérieurs à 30 min) au-delà de 75 °C d'une matrice amylicée telle que le plantain engendre des déstructurations de la matrice et s'accompagne notamment de pertes solides de matières solubles et insolubles. Ceci a pour conséquence une difficulté dans la détermination expérimentale des teneurs en eau à l'équilibre atteintes par le plantain pour des temps dits « infinis ». C'est pour cette raison que, pour chaque température de cuisson, les teneurs en eau à l'équilibre ont été identifiées par optimisation, en minimisant sur toute la cinétique d'hydratation ($t \leq 30$ min) l'écart entre les valeurs prédites et celles mesurées de teneur en eau du plantain. Dans le cas du riz, Kashaninejad *et al.* (2007) ont utilisé une méthode d'extrapolation en identifiant la teneur en eau d'équilibre du riz cuit à plusieurs températures en traçant l'évolution de la dérivée temporelle de la teneur en eau en fonction de la teneur en eau.

4.3.1.4.3 *Modalités de transport de l'eau*

L'approche en modélisation utilisée dans notre étude nous a permis de distinguer différents modes de transport de l'eau, suivant la température de cuisson considérée. Un repère utilisé a

été les valeurs des coefficients d'autodiffusion de l'eau en fonction de la température (Holz *et al.*, 2000). Ainsi, à 25 °C, une diffusivité moléculaire D_w de l'eau a été estimée, avec un intervalle de $0,4 \times 10^{-9}$ à $2,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est comparable avec le D_w mesurée expérimentalement sur banane par Raffo *et al.*, (2005) $1,21 \times 10^{-9} \pm 0,04 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs de D_w s'expliquent par le fait qu'à basse température (25 °C), l'eau chemine principalement par voie intracellulaire avec une préservation des structures du fruit (Datta, 2006, 2007) ; par ailleurs, à cette température la porosité du plantain est faible ($0,05 \pm 0,03$) (Yan *et al.*, 2008).

À 50 °C, D_w , augmente brusquement avec des valeurs comprises entre $6,0 \times 10^{-9}$ et $1,6 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ c'est à dire au-dessus de la valeur du coefficient d'autodiffusion de l'eau ($3,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Ce résultat suggère une diffusion capillaire de l'eau dans la banane à 50 °C (Datta, 2006, 2007; Haider *et al.*, 2011). Une explication peut être formulée : en passant de 25 à 50 °C, la solubilité des gaz dissous dans la banane (O_2 , CO_2 , éthylène) (Banks, 1983) chute brutalement (Chaix *et al.*, 2014), et provoquerait l'ouverture des pores du plantain avec l'apparition d'une force motrice capillaire. Par ailleurs, à cette température, les morceaux immergés remontent à la surface de l'eau de cuisson et flottent. Lorsque la température de cuisson est plus élevée (75 et 100 °C), le coefficient apparent de diffusion de l'eau diminue (D_w respectivement dans les intervalles $2,0 \times 10^{-9} - 9,0 \times 10^{-9}$ et $2,0 \times 10^{-9} - 5,0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ce qui correspond à nouveau au régime de diffusion moléculaire de l'eau. Dans ce domaine de température où la gélatinisation de l'amidon se produit, la diminution D_w peut s'expliquer par deux types d'effets : un effet thermodynamique qui traduit le comportement non-idéal du milieu eau-amidon (eau liée) et un effet de viscosité (Briffaz *et al.*, 2014; Xiaowen *et al.*, 2011).

4.3.1.5 Prévoir la digestibilité par le degré de gélatinisation

La digestibilité de l'amidon (fractions *RDS* et *RS*) de plantain a été corrélée au degré de gélatinisation (α) par une relation non-linéaire de type exponentielle. Ce choix s'est avéré judicieux, puisque l'erreur moyenne quadratique entre le modèle et les valeurs expérimentales de digestibilité était toujours inférieure à 10 %. D'un point de vue processus, la gélatinisation est un préalable essentiel pour favoriser l'accès des enzymes de digestion au substrat amidon. Son degré d'avancement α traduit indirectement le niveau de déstructuration des granules d'amidon, qui se retrouvent plus ou moins exposés à l'attaque enzymatique. Un granule d'amidon natif ($\alpha = 0$) intègre est très peu digestible ($RDS_0 = 12,2 \pm 1,2 \text{ kg}/100 \text{ kg}$ amidon

sec) alors qu'un granule d'amidon totalement gélatinisé ($\alpha = 1$) l'est beaucoup plus ($RDS_1 = 77,5 \pm 2,0$ kg/100 kg amidon sec), soit plus d'un facteur 6 entre les deux valeurs.

4.3.2 Performance de prédiction du modèle

4.3.2.1 Transfert de chaleur

L'approche employée pour représenter et prédire les transferts de chaleur au sein du cylindre de plantain au cours de sa cuisson s'est avérée performante, car elle a permis de valider simultanément l'évolution thermique à trois points géométriques distincts (Pt1, Pt2, Pt3) du plantain cuit à l'eau à 100 °C, avec une erreur moyenne de moins de 4,3 °C. La diffusivité thermique du plantain utilisée dans le modèle ($1,5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et calculée à partir des propriétés intrinsèques de ses constituants (eau, amidon) (Njie *et al.*, 1998) est proche de celle mesurée par Erdogdu *et al.* (2014) ($1,4 - 1,5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). D'une manière analogue, Ahmad *et al.* (2015) ont mesuré puis modélisé en différents points géométriques, l'évolution de la température d'un morceau de viande parallélépipédique cuit à l'eau bouillante, avec une performance comparable voire légèrement supérieure à celle de notre étude (erreur moyenne de 3 – 7 °C).

Afin de voir si le modèle était capable de prédire l'évolution ponctuelle de la température lors d'une cuisson du plantain cylindrique à 100 °C, une étude de sensibilité au rayon initial r_0 (variation de $\pm 10\%$) a été menée. Les résultats ont montré que les enveloppes de prédiction englobent bien les points expérimentaux de température, prouvant la robustesse du modèle thermique.

4.3.2.2 Transfert d'eau

Le modèle de transport de l'eau prédit bien l'absorption d'eau du plantain au cours du temps de cuisson et pour quatre différentes températures (25 °C, 50 °C, 75 °C et 100 °C), avec une erreur moyenne d'environ 0,02 kg kg⁻¹ (base sèche). Pour toutes les températures de cuisson étudiées les valeurs expérimentales de teneurs en eau sont toujours incluses dans les intervalles de confiance à 95 % du modèle de transport d'eau (incertitudes liées aux diffusivités apparentes de l'eau selon Monte Carlo). Globalement, le modèle prévoit correctement les entrées d'eau ; en revanche, il mériterait d'être éprouvé vis-à-vis de la distribution de teneur en eau au sein des morceaux.

4.3.2.3 Degré de gélatinisation

Le modèle Weibull a été aussi en mesure de prédire justement l'évolution du degré de gélatinisation α du plantain à la fois moyen et à cœur lors d'une cuisson à l'eau à 100 °C, avec une erreur faible : 0,06. À notre connaissance, c'est la première fois qu'un modèle de cuisson d'un produit amylicé est doublement validé (moyen et à cœur) *in situ* (sur morceau) en termes de degré de gélatinisation. Notamment, le modèle traduit bien le fait qu'à cœur, la température doit être suffisante ($T > \theta = 64,0 \pm 0,5$ °C) pour que la gélatinisation débute ($\alpha = 0^+$). Ceci se caractérise à cœur par l'existence d'un temps de latence (α reste nul) dans les premières minutes de cuisson.

4.3.3 Dynamique de processus

Afin d'avoir une vision globale des processus étudiés, la **Figure 31** expose simultanément l'évolution des grandeurs adimensionnelles telles que la température, la teneur en eau, ainsi que des propriétés de l'amidon (fraction *RDS* et degré de gélatinisation α) au cours d'une cuisson à l'eau du morceau de plantain à 100 °C. On constate que la montée en température ainsi que la gélatinisation sont les processus les plus rapides. Seulement 4 minutes sont nécessaires pour que le morceau de plantain atteigne 100 °C et soit totalement gélatinisé ($\alpha = 1$).

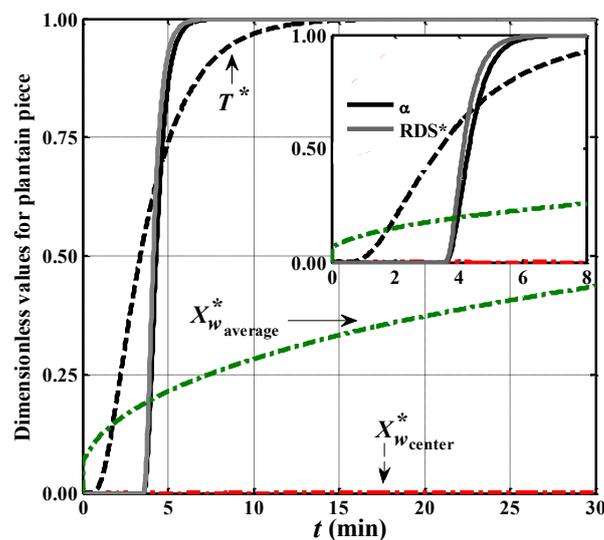


Figure 31. Évolution adimensionnée de la teneur en eau (— — —), de la température (— — —), du degré de gélatinisation de l'amidon (—) et de l'amidon rapidement digestible (—) en fonction du temps de cuisson (min) au cœur du cylindre du plantain cuit à 100 °C. La teneur en eau moyenne a été incluse (— — —).

Ce résultat montre que la gélatinisation du plantain cuit à l'eau est complètement pilotée par la température et non la teneur en eau, comme dans le cas du riz par exemple (Briffaz *et al.*, 2014). À l'opposé, l'absorption d'eau est très lente. Même après 30 minutes de cuisson, le plantain a absorbé moins de la moitié de l'eau qu'il doit absorber pour atteindre son équilibre. L'augmentation du RDS , est aussi rapide, avec $RDS = RDS_1$ au bout seulement de 10 minutes de cuisson. Ces résultats montrent sans doute qu'un temps de cuisson de 30 minutes est trop long pour atteindre des degrés de gélatinisation et des digestibilités *in vitro* cibles du plantain, car tout semble se passer durant les 10 premières minutes de cuisson. Cette dernière durée de cuisson n'est pas dans l'ordre de grandeur des durées classiquement utilisées à l'échelle domestique (entre 20 et 30 min). Par ailleurs, le lien entre le degré de gélatinisation α et l'acceptabilité par le consommateur du plantain cuit n'est pas connu à ce jour. Seul le lien entre le degré de gélatinisation et la texture a déjà fait l'objet d'études (Gibert *et al.*, 2010; Qi *et al.*, 2000). Des travaux supplémentaires permettront d'éclaircir ces relations afin de proposer des itinéraires de cuisson du plantain adaptés à des cibles fonctionnellement (précisément) définies.

4.3.4 Conclusion partielle

La modélisation de la cuisson du plantain a permis de décrire et prédire son évolution nutritionnelle (digestibilité de l'amidon : fractions RDS et RS) et physicochimique (teneur en eau, température et degré de cuisson) pour quatre températures différentes. La démarche de modélisation a pu mettre en évidence des mécanismes de transport de l'eau et des « effets de structure » tous deux fortement dépendants de la température, ainsi que des effets variétaux. Elle a pu également montrer que dans le cadre du plantain, matrice amyliacée fortement hydratée, la gélatinisation et la digestibilité de l'amidon étaient principalement pilotées par la température de cuisson.

4.4 Construction d'un procédé de cuisson d'amidon de plantain

L'opération de cuisson à l'eau de produits amyliacés permet de réaliser une multitude de fonctions : gélatiniser l'amidon, texturer et formuler. Les propriétés de digestibilité *in vitro* sont fortement corrélées au degré de gélatinisation. Aussi, dans cette partie, nous tenterons d'analyser l'incidence de la conduite d'une opération de cuisson pour préserver et/ou accroître

le potentiel nutritionnel du plantain, riche en amidon résistant à l'état natif. Les degrés de liberté d'une telle opération seront discutés. L'ensemble des recommandations ci-après, provient pour l'essentiel de simulations numériques (le modèle de cuisson). Ces mesures passent par la réflexion sur la construction de procédés (pré-traitement et post-traitement à l'opération de cuisson), mais aussi par la sélection de variétés de plantain ayant des qualités intrinsèques spécifiques, par exemple en terme de fractions d'amidon résistant, 66,5 % ; 65,6 % ; 83,4 % (De la Rosa-Millán *et al.*, 2015; Rodriguez-Damian *et al.*, 2013; Zhang et Hamaker, 2012).

4.4.1 Définir un degré de gélatinisation acceptable

Il existe une diversité de modes de cuisson du plantain utilisée par les consommateurs dans de nombreux pays du sud : soit en morceau intègre cuit dans l'eau, dans une soupe ou à la vapeur ; soit du plantain préalablement broyé puis cuit dans de l'eau (« coladas ») ; soit des mélanges farine de plantain + eau cuits. Certaines études faites en Afrique ont montré une préférence pour les plantains cuits à l'eau (Odenigbo *et al.*, 2013). Définir un degré de gélatinisation optimal pour le plantain dépend du produit fini ou du produit intermédiaire recherché. Par ailleurs, outre la gélatinisation de l'amidon plus ou moins importante attendue, les fonctions de la cuisson sont multiples en termes de caractéristiques organoleptiques du produit (texture, arômes) pour le consommateur. Par la suite, nous proposons une analyse spécifique sur des morceaux de plantain destinés à être consommés juste à la suite de la cuisson à l'eau. Des morceaux de plantain ont été cuits suivant deux couples temps/températures 90 min/76 °C et 90 min/85 °C (cf. section 2.2.2). La fermeté a été mesurée suivant le protocole proposé par Gibert *et al.* (2010) par pénétrométrie (cf. section 2.3.7) ; un test sensoriel (non-développé ici) a permis de classer les morceaux en deux familles : insuffisamment cuit et cuisson acceptable. Les morceaux cuits pendant 90 min à 85 °C présentaient un niveau de cuisson « suffisant » : texture acceptable associée à un goût agréable. Les morceaux de plantain cuits suivant ce couple (90 min à 85 °C) présentaient un degré de gélatinisation de $\alpha = 0,77$. Ces résultats nous permettent de conclure qu'une cuisson à 85 °C engendrant un $\alpha = 0,77$ permet d'obtenir un produit directement consommable après la cuisson. À ce degré de gélatinisation le RDS^* vaut déjà 0,74 et le RS^* 0,09 ; l'essentiel des modifications de ces deux fractions de digestibilité a été réalisé. Ainsi, nous constatons qu'accroître la cuisson ne modifiera que de très peu la digestibilité de l'amidon (**Figure 32**).

Dans ce cadre, les degrés de liberté (t , T) de l'opération de cuisson apparaissent très faibles pour piloter la digestibilité.

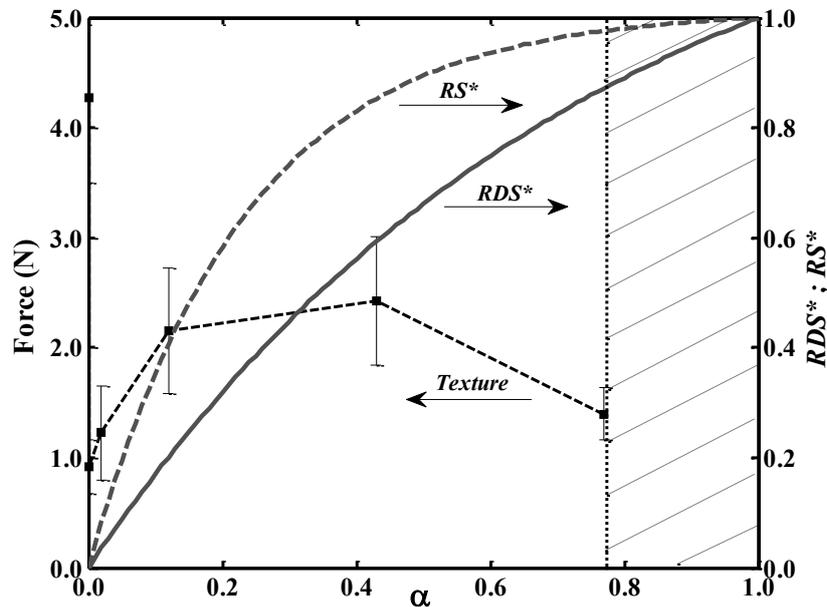


Figure 32. Seuil d'acceptabilité d'un morceau de plantain cuit en fonction de son degré de gélatinisation (α), texture (N) et digestibilité (RDS^* et RS^*).

4.4.2 Le rôle du couple (t, T)

La géométrie d'un morceau de plantain joue un rôle important dans le transfert de chaleur lors du procédé de cuisson. La **Figure 33.A** illustre l'évolution de la température et du degré de gélatinisation en valeurs adimensionnées au sein d'un morceau de plantain en fonction du nombre de Fourier. Des morceaux de plantain de 25 mm de diamètre et 35 mm de largeur ont été étudiés. La **Figure 33.A** prend en compte ces dimensions et montre que le nombre de Fourier est égal à 6 avec la valeur du degré de gélatinisation adimensionné ($\alpha^* = 1$) et la température adimensionnée ($T^* = 1$) au cœur du morceau de plantain. L'augmentation de la taille du morceau de plantain de 50 % de sa taille originale pour cette étude (25 mm et 35 mm) représente également une réduction de 2,2 fois du nombre de Fourier ($Fo = 2,7$). La valeur de T^* est réduite à 0,8 au cœur du morceau de plantain (soit $T = 84$ °C), en revanche la valeur du degré de gélatinisation (α^*) reste égale à 1 car la température au cœur est déjà supérieure à la température de gélatinisation de l'amidon de plantain mesuré ($76,3 \pm 0,7$ °C).

D'un aspect technologique, la **Figure 33.B** montre qu'une cuisson à haute température (ici ≤ 120 °C) pendant un temps court, ou à basse température (ici ≥ 75 °C) pendant un temps long, permettrait d'obtenir le même degré de gélatinisation. Une même digestibilité serait aussi attendue. Ainsi, pour cuire un morceau de plantain à 80 °C et atteindre un degré de gélatinisation cible ($\alpha = 0,85$) il faudra un temps autour de 20 min, alors qu'une cuisson à 100 °C pendant 5 min permet d'atteindre la même valeur d' α cible.

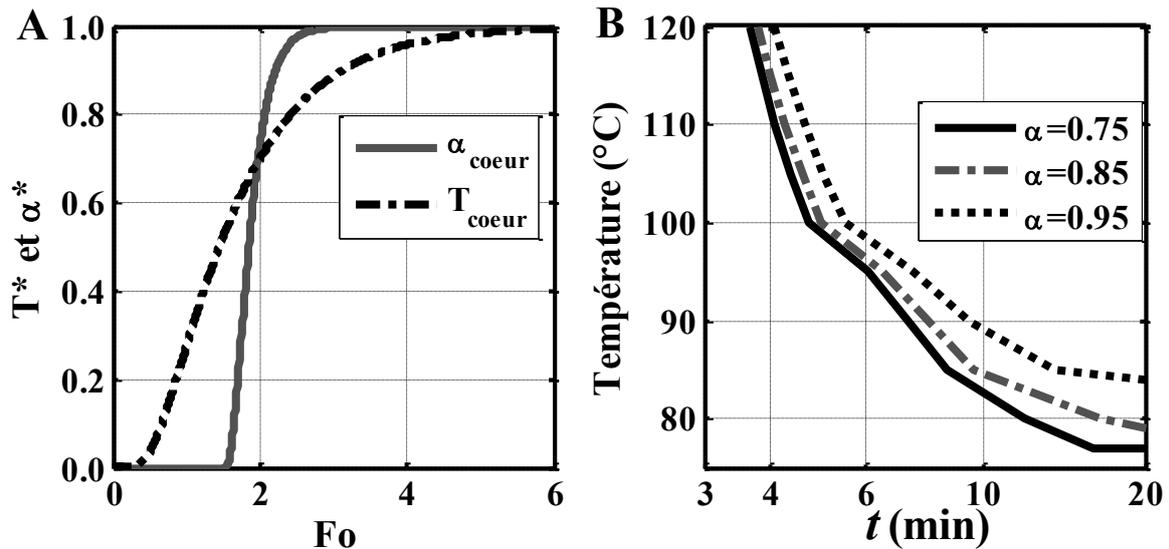


Figure 33. (A) évolution de la température réduite (T^*) et du degré de gélatinisation (α) au centre géométrique du cylindre de plantain en fonction du temps adimensionné ($Fo = D_{in}t / L^2$) ; (B) couple (t, T) du barème de cuisson pour atteindre à cœur du cylindre divers degrés de gélatinisation (α).

4.4.3 Choix de la matière première

Nous avons montré que les fractions digestibles en grandeur adimensionnelle (RDS^* , RS^*) dépendent essentiellement du degré de gélatinisation et que les relations empiriques sont efficaces pour prévoir les valeurs de RDS^* , RS^* . En revanche, l'opération de cuisson jouit de peu de degré de liberté. L'estimation des deux fractions de digestibilité en grandeurs réelles résulte des valeurs dites initiales (RDS_0 , RS_0) et finales (RDS_1 et RS_1) ; ces valeurs dépendent de la variété de banane à cuire (Agama-Acevedo *et al.*, 2014 ; Utrilla-Coello *et al.*, 2014 ; Zhang et Hamaker, 2012). Par exemple, nous avons mesuré pour la farine de plantain « Harton » à $\alpha = 1$, une valeur de RS_1 égale à 13 % d'amidon résistant, soit 3,1 fois plus que la valeur pour la farine de la variété « Dominico Harton ». Il en est de même pour la teneur en

amidon très variable en fonction de la variété de banane à cuire. Aussi, une bonne connaissance du diagramme de phase et des propriétés de digestibilité des différentes variétés de banane à cuire pourrait permettre de sélectionner et raisonner le choix des variétés les plus adaptées en fonction de l'utilisation souhaitée. La sélection variétale demande cependant un effort de recherche important, mais apparaît être le degré de liberté certainement le plus important pour piloter la digestibilité.

4.4.4 Le rôle des prétraitements et post traitement

Pour conserver en fin de traitement thermique des bananes à cuire riches en amidon résistant (RS), des prétraitements à l'opération de cuisson peuvent être envisagés. Par exemple, un traitement thermique (« l'annealing ») à une température légèrement inférieure à la température de gélatinisation (T_0) et supérieure à la température de transition vitreuse (T_g), permet de développer la fraction d'amidon résistant en augmentant la résistance de l'amidon aux attaques enzymatiques par les α -amylases (De la Rosa-Millán *et al.*, 2015). Ces traitements d'annealing peuvent durer 24 h (De la Rosa-Millán *et al.*, 2015). Par exemple, ce type de prétraitements peut multiplier le RS_0 d'un facteur de 1,5 entre les échantillons natifs et les échantillons après « l'annealing » (De la Rosa-Millán *et al.*, 2015). D'autres études ont mis en évidence l'augmentation de la fraction d'amidon résistant pour la farine de banane (*Musa paradisiaca L.*) d'un facteur d'environ 1,9 en utilisant différents traitements thermiques. La farine (teneur en eau de 30 % bs) a été stockée (24 h à température ambiante), puis traitée thermiquement (24 h à 120 °C) (Rodriguez-Damian *et al.*, 2013). Des post-traitements comme le stockage à basse température (4 °C) pendant 7 jours permettent aussi d'intensifier la teneur en amidon résistant dû au processus de rétrogradation de l'amidon (De la Rosa-Millán *et al.*, 2015 ; Rodriguez-Damian *et al.*, 2013) avec la production d'amidon résistant de type RS_3 . Les méthodes mentionnées ont permis d'augmenter la proportion d'amidon résistant dans la banane et le plantain cuit, néanmoins une durée de préparation entre 24 et 48 h ou plus (7 jours) est indispensable. L'utilisation de notre simulateur de cuisson peut constituer un très bon outil d'aide à l'optimisation du procédé de cuisson à l'eau du plantain afin d'augmenter la proportion d'amidon résistant en utilisant des températures de cuisson intermédiaires en contrôlant le degré de gélatinisation de l'amidon présent dans le plantain. Aussi, nous pourrions construire un procédé de cuisson, en incluant un prétraitement thermique (de type annealing), une cuisson partielle, suivie d'un post traitement lors d'une

phase de stockage. Ces opérations unitaires peuvent permettre au procédé d'acquérir des degrés de liberté supplémentaires afin de piloter la digestibilité.

4.4.5 Conclusion partielle

L'amidon de plantain natif est résistant à l'attaque enzymatique des α – amylases. L'opération de cuisson augmente le degré de gélatinisation de l'amidon et le rend plus digeste. Un degré de gélatinisation supérieur à 0,8 est nécessaire pour avoir un morceau de plantain de caractéristiques organoleptiques (goût, texture) acceptables pour un consommateur. Entre 0,8 et 1,0 de degré de gélatinisation, les fractions de *RDS* et *RS* évoluent peu. Ainsi, nous ne disposons que de très peu de degrés de liberté en ce qui concerne le *RDS* et *RS* dans un plantain cuit. Néanmoins la compréhension et les connaissances des degrés de liberté de la digestibilité lors d'une cuisson de plantain permettent d'envisager des prétraitements, post-traitements ou une combinaison de traitements thermiques qui favorisent la valeur nutritionnelle du plantain en augmentant la présence de *RS*. Le choix de la matière première (RDS_0 , RS_0) est aussi très important. L'effet variétal joue également un rôle dans la digestibilité de l'amidon de plantain cuit. Les variétés de teneurs en *RS* plus élevées peuvent représenter un intérêt technologique particulier dans la préparation d'aliments ayant un faible impact glycémique (*RDS* faible), *via* des traitements thermiques à températures intermédiaires (75 – 80 °C). Ce type de traitement permet de cibler un degré de gélatinisation intermédiaire afin d'accroître la résistance de l'amidon à l'attaque enzymatique.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Au sein d'un morceau de plantain en cuisson, une série de processus de transports et de transformations prend place. Les phénomènes de transport d'énergie, d'eau, de gélatinisation de l'amidon, ont un impact majeur sur les propriétés nutritionnelles résultantes, et en particulier la digestibilité de l'amidon de plantain, riche en amidon résistant. L'objectif général de cette thèse était d'accroître notre connaissance et compréhension de ces processus avec pour ambition de prodiguer des conseils sur la conduite de l'opération afin de piloter la digestibilité *in vitro*. Nous avons choisi de mesurer le taux de gélatinisation, et les proportions d'amidon rapidement digestible (*RDS*) et résistant (*RS*). Pour avancer vers cet objectif trois démarches ont été menées à bien :

1. Élaborer une base de données expérimentales, sur une large gamme de températures et de teneurs en eau. Les informations, telles que le degré de gélatinisation, les proportions en *RS* et *RDS*, ont été collectées sur des systèmes modèles (eau + farine de plantain) pour deux variétés de plantain Dominico Harton et Harton. Ces informations expérimentales ont permis de construire deux diagrammes d'état de l'amidon et de connaître l'état de gélatinisation de l'amidon en fonction de sa trajectoire thermohydrrique. Les réponses de digestibilités (*RS* et *RDS*) ont été corrélées au degré de gélatinisation.
2. Le comportement de l'amidon dans le système modèle déstructuré (eau + farine de plantain) a été comparé à celui d'un amidon dans un morceau de plantain intègre. L'ensemble de ces observations est à l'origine des hypothèses de couplages formulées pour le modèle de cuisson développé.
3. Concevoir un outil de simulation original pour l'étude théorique des processus mis en jeu. Les mécanismes de transport et de transformations ont été décrits afin de mieux intégrer les couplages potentiels entre les transports d'eau et d'énergie et hiérarchiser leur impact sur la l'évolution de la digestibilité.

Le degré de gélatinisation de l'amidon du plantain a été modélisé en fonction de la température et teneur en eau en utilisant un modèle Weibull à trois paramètres. Ces paramètres dépendent de la variété de plantain. Une adimensionnalisation appropriée a été proposée afin d'analyser et de corrélérer le *RDS* et *RS* en fonction du degré de gélatinisation. La trajectoire thermohydrigue résumée par le degré de gélatinisation explique à 95 et 86 %, le *RDS* et le *RS*, respectivement. Aussi, nous démontrons que si différentes trajectoires thermohydrigues conduisent au même taux de gélatinisation, alors l'amidon de plantain aura une même digestibilité *in vitro*.

Dans notre cas, les fractions *RDS* et *RS* obtenues sur notre aliment modèle sont extrapolables sur des morceaux de plantain. Certes, des écarts existent, mais restent suffisamment modestes. Ainsi, l'utilisation de corrélations de type exponentiel pour prévoir le *RDS* et *RS* en fonction du degré de gélatinisation paraît pertinente. Notre démarche est vraisemblablement généralisable à d'autres matrices amylacées.

Sur le plan scientifique, l'analyse de la dynamique des multiples processus a permis de prouver que la digestibilité de l'amidon du plantain cuit à l'eau est majoritairement pilotée par les transferts d'énergie et non les transferts d'eau. Les gains en eau sont relativement faibles avec une dynamique lente. Pour une taille standard de cylindres de plantain, les processus qui pilotent la digestibilité se déroulent sur une durée de 10 min. En revanche, dans la pratique à l'échelle domestique, des durées de cuisson de 20 à 30 min sont généralement utilisées. Aussi, vraisemblablement un ensemble de réactions et/ou transformations se déroulent et conduisent non pas à modifier la digestibilité, mais la qualité organoleptique du produit ainsi cuit (arôme, texture...). Des travaux supplémentaires permettraient d'éclaircir ces relations afin de proposer des itinéraires de cuisson du plantain adaptés à des cibles nutritionnelles et organoleptiques données.

Sur le plan technologique, pour un plantain prêt à être consommé, les degrés de liberté pour moduler sa digestibilité sont très limités ; en revanche, pour des produits pré-gélatinisés, des cuissons à températures intermédiaires permettraient d'augmenter la proportion de *RS*. Par ailleurs, le choix de la variété du plantain est certainement le moyen en amont le plus souple pour contrôler la digestibilité des produits associés.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

(Nombre : 244)

- Agama-Acevedo, E., Islas-Hernández, J. J., Pacheco-Vargas, G., Osorio-Díaz, P., & Bello-Pérez, L. A.** (2012). Starch digestibility and glycemic index of cookies partially substituted with unripe banana flour. *LWT - Food Science and Technology*, 46(1), 177-182.
- Agama-Acevedo, E., Rodriguez-Ambriz, S. L., García-Suárez, F. J., Gutierrez-Méraz, F., Pacheco-Vargas, G., & Bello-Pérez, L. A.** (2014). Starch isolation and partial characterization of commercial cooking and dessert banana cultivars growing in Mexico. *Starch - Stärke*, 66(3-4), 337-344.
- Aguerre, R. J., Tolaba, M., & Suarez, C.** (2008). Modeling volume changes in food drying and hydration. *Latin American Applied Research*, 38(4), 345-349.
- Ahmad, S., Khan, M. A., & Kamil, M.** (2015). Mathematical modeling of meat cylinder cooking. *Lwt-Food Science and Technology*, 60(2), 678-683.
- Åkerberg, A. K. E., Liljeberg, H. G. M., Granfeldt, Y. E., Drews, A. W., & Björck, I. M. E.** (1998). An *in vitro* method, based on chewing, to predict resistant starch content in foods allows parallel determination of potentially available starch and dietary fiber. *The Journal of Nutrition*, 128(3), 651-660.
- Al-Rabadi, G. J. S., Gilbert, R. G., & Gidley, M. J.** (2009). Effect of particle size on kinetics of starch digestion in milled barley and sorghum grains by porcine alpha-amylase. *Journal of Cereal Science*, 50(2), 198-204.
- Al-Rabadi, G. J., Torley, P. J., Williams, B. A., Bryden, W. L., & Gidley, M. J.** (2012). Particle size heterogeneity in milled barley and sorghum grains: Effects on physico-chemical properties and starch digestibility. *Journal of Cereal Science*, 56(2), 396-403.
- Annor, G. A., Marcone, M., Bertoft, E., & Seetharaman, K.** (2013). *In vitro* starch digestibility and expected glycemic index of kodo millet (*Paspalum scrobiculatum*) as affected by starch-protein-lipid interactions. *Cereal Chemistry Journal*, 90(3), 211-217.
- Anyasi, T. A., Jideani, A. I. O., & Mchau, G. R. A.** (2013). Functional properties and postharvest utilization of commercial and noncommercial banana cultivars. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12(5), 509-522.
- Araya, H., Contreras, P., Alviña, M., Vera, G., & Pak, N.** (2002). A comparison between an *in vitro* method to determine carbohydrate digestion rate and the glycemic response in young men. *European Journal of Clinical Nutrition*. 56(8).

- Arvanitoyannis, I. S., & Mavromatis, A.** (2009). Banana cultivars, cultivation practices, and physicochemical properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 49(2), 113-135.
- AOAC** (1990). Fruits and fruits products. In *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists International*, K. Helrich (Ed.), (pp.910-928). Arlington, USA.
- Aurore, G., Parfait, B., & Fahrasmane, L.** (2009). Bananas, raw materials for making processed food products. *Trends in Food Science & Technology*, 20(2), 78-91.
- Bahado-Singh, P. S., Wheatley, A. O., Ahmad, M. H., Morrison, E. Y. S. A., & Asemota, H. N.** (2006). Food processing methods influence the glycaemic indices of some commonly eaten West Indian carbohydrate-rich foods. *The British Journal of Nutrition*, 96(3), 476-481.
- Bakalis, S., Kyritsi, A., Karathanos, V. T., & Yanniotis, S.** (2009). Modeling of rice hydration using finite elements. *Journal of Food Engineering*, 94(3-4), 321-325.
- Bakry, F., Carreel, F., Caruana, M.-L., Cote, F.-X., Jenny, C., & Tezenasdu Moncel, H.** (1997). Les bananiers. In A. Charrier, M. Jacquot S. Hamon, & D. Nicolas (Eds.), *L'amélioration des plantes tropicales* (pp. 109-139). France: CIRAD ORSTOM.
- Bakshi, A. S., & Singh, R. P.** (1980). Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *Journal of Food Science*, 45(5), 1387-1392.
- Baks, T., Bruins, M. E., Janssen, A. E. M., & Boom, R. M.** (2008). Effect of pressure and temperature on the gelatinization of starch at various starch concentrations. *Biomacromolecules*, 9(1), 296-304.
- Baks, T., Ngene, I. S., van Soest, J. J. G., Janssen, A. E. M., & Boom, R. M.** (2007). Comparison of methods to determine the degree of gelatinisation for both high and low starch concentrations. *Carbohydrate Polymers*, 67(4), 481-490.
- Banks, N. H.** (1983). Evaluation of methods for determining internal gases in banana fruit. *Journal of Experimental Botany*, 34(144), 871-879.
- Bassama, J., Brat, P., Boulanger, R., Guenata, Z., & Bohuon, P.** (2012). Modeling deep-fat frying for control of acrylamide reaction in plantain. *Journal of Food Engineering*, 113(1), 156-166.
- Belayneh, M., Workneh, T. S., & Belew, D.** (2014). Physicochemical and sensory evaluation of some cooking banana (*Musa* spp.) for boiling and frying process. *Journal of Food Science and Technology*, 51(12), 3635-3646.
- Bello, M., Tolaba, M. P., Aguerre, R. J., & Suarez, C.** (2010). Modeling water uptake in a cereal grain during soaking. *Journal of Food Engineering*, 97(1), 95-100.

- Bello-Pérez, L. A., Agama-Acevedo, E., Gibert, O., & Dufour, D.** (2012). Banana. In M. Siddiq (Éd.), *Tropical and Subtropical Fruits* (p. 135 - 157). Wiley-Blackwell. Consulté à l'adresse <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118324097.ch8/summary>
- Bello-Pérez, L. A., Agama-Acevedo, E., Sáyago-Ayerdi, S. G., Moreno-Damian, E., & Figueroa, J. D. C.** (2000). Some Structural, Physicochemical and Functional Studies of Banana Starches Isolated from two Varieties Growing in Guerrero, México. *Starch - Stärke*, 52(2-3), 68-73.
- Bello-Pérez, L. A., Ottenhof, M.-A., Agama-Acevedo, E., & Farhat, I. A.** (2005). Effect of Storage Time on the Retrogradation of Banana Starch Extrudate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(4), 1081-1086.
- Bello-Pérez, L. A., Sáyago-Ayerdi, S. G., Méndez-Montealvo, G., & Tovar, J.** (2004). In vitro digestibility of banana starch cookies. *Plant Foods for Human Nutrition (Dordrecht, Netherlands)*, 59(2), 79-83.
- BeMiller, J. N.** (2011). Pasting, paste, and gel properties of starch-hydrocolloid combinations. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 386-423.
- Bertolini, A.C.** (2010). Trends in starch applications. Chapter 1 (pp1-19). In *Starches Characterization, Properties and Applications* (A.C. Bertolini Ed.) CRC Press.
- Bertolini, A. C., Bello-Pérez, L. A., Méndez-Montealvo, G., Almeida, C. A. S., & Lajolo, F.** (2010). Rheological and functional properties of flours from banana pulp and peel. *Starch - Stärke*, 62(6), 277-284.
- Biliaderis, C. G., Maurice, T. J., & Vose, J. R.** (1980). Starch Gelatinization Phenomena Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Food Science*, 45(6), 1669-1674.
- Biliaderis, C. G., Page, C. M., Maurice, T. J., & Juliano, B. O.** (1986). Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34(1), 6-14.
- Bimbenet, J. J., Duquenoy, A., Trystram, G.** (2002). *Génie des procédés agroalimentaires: des bases aux applications*. (DUNOD, Éd.) (RIA). DUNOD.
- Bordoloi, A., Kaur, L., & Singh, J.** (2012a). Parenchyma cell microstructure and textural characteristics of raw and cooked potatoes. *Food Chemistry*, 133(4), 1092-1100.
- Bravo, L., Siddhuraju, P., & Saura-Calixto, F.** (1998). Effect of various processing methods on the *in vitro* starch digestibility and resistant starch content of Indian pulses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(11), 4667-4674.
- Brennan, C. S., Blake, D. E., Ellis, P. R., & Schofield, D.** (1996). Effects of guar galactomannan on wheat bread microstructure and on the *in vitro* and *in vivo* digestibility of starch in bread. *Journal of Cereal Science*, 24(2), 151-160.

- Briffaz, A., Bohuon, P., Méot, J.-M., Dornier, M., & Mestres, C.** (2014a). Modelling of water transport and swelling associated with starch gelatinization during rice cooking. *Journal of Food Engineering*, *121*, 143-151.
- Briffaz, A., Bohuon, P., Méot, J.-M., Pons, B., Matencio, F., Dornier, M., & Mestres, C.** (2014b). Modelling of brown rice and limited-water cooking modes and its potential use for texture prediction. *Journal of Food Engineering*, *141*, 99-106
- Briffaz, A., Mestres, C., Matencio, F., Pons, B., & Dornier, M.** (2013). Modelling starch phase transitions and water uptake of rice kernels during cooking. *Journal of Cereal Science*, *58*(3), 387-392.
- Brighenti, F., Casiraghi, M. C., & Baggio, C.** (1998). Resistant starch in the Italian diet. *British Journal of Nutrition*, *80*(04), 333-341.
- Brighenti, F., Pellegrini, N., Casiraghi, M. C., & Testolin, G.** (1995). *In vitro* studies to predict physiological effects of dietary fibre. *European Journal of Clinical Nutrition*, *49 Suppl 3*, S81-88.
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., & Ball, S.** (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, *23*(2), 85-112.
- Campbell, I.** (2012). The mouth, stomach and intestines. *Anaesthesia & Intensive Care Medicine*, *13*(2), 56-58.
- Camus G.** (2012). La culture de la banane. Récupéré au : <http://www.snv.jussieu.fr/vie/dossiers/bananier/bananier.html>
- Chaix, E., Guillaume, C., & Guillard, V.** (2014). Oxygen and carbon dioxide solubility and diffusivity in solid food matrices: a review of past and current knowledge. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *13*(3), 261-286.
- Chang, C. S.** (1988). Measuring density and porosity of grain kernels using a gas pycnometer. *Cereal Chemistry*, *65*(1), 13-15.
- Chung, H.-J., Lim, H. S., & Lim, S.-T.** (2006). Effect of partial gelatinization and retrogradation on the enzymatic digestion of waxy rice starch. *Journal of Cereal Science*, *43*(3), 353-359.
- Chung, H.-J., Liu, Q., & Hoover, R.** (2009). Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. *Carbohydrate Polymers*, *75*(3), 436-447.
- Colonna, P., Barry J. L., Cloarec, D., Bornet, F., Gouilloud, S., Galmiche J.P.** (1990). Enzymic susceptibility of starch from pasta. *Journal of Cereal Science*, *11*(1): 59-70.
- Colonna, P., Leloup, V., & Buléon, A.** (1992). Limiting factors of starch hydrolysis. *European Journal of Clinical Nutrition*, *46 Suppl 2*, S17-32.

- Colonna, P., & Mercier, C.** (1985). Gelatinization and melting of maize and pea starches with normal and high-amylose genotypes. *Phytochemistry*, *24*(8), 1667-1674.
- Colonna & Buléon** (1994). La cuisson extrusion (pp. 18-40). In Transformations structurales de l'amidon (P. Colonna Ed.). Lavoisier: Paris, France.
- Colonna & Buléon** (2010). Thermal transitions of starch. Chapter 5 (pp71-102). In Starches Characterization, Properties and Applications (A.C. Bertolini Ed.) CRC Press.
- Copeland, L., Blazek, J., Salman, H., & Tang, M. C.** (2009). Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloids*, *23*(6), 1527-1534.
- Cordenunsi, B. R., & Lajolo, F. M.** (1995). Starch breakdown during banana ripening: sucrose synthase and sucrose phosphate synthase. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *43*(2), 347-351.
- Correa, P.** (1988). A human model of gastric carcinogenesis. *Cancer Research*, *48*(13), 3554-3560.
- Couchman, P. R., & Karasz, F. E.** (1978). A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. *Macromolecules*, *11*(1), 117-119.
- Cruz-Orea, A., Pitsi, G., Jamée, P., & Thoen, J.** (2002). Phase transitions in the starch-water system studied by adiabatic scanning calorimetry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*(6), 1335-1344.
- Cummings, J. H., Beatty, E. R., Kingman, S. M., Bingham, S. A., & Englyst, H. N.** (1996). Digestion and physiological properties of resistant starch in the human large bowel. *British Journal of Nutrition*, *75*(05), 733-747.
- Cunningham, S. E., McMinn, W. A. M., Magee, T. R. A., & Richardson, P. S.** (2007). Modelling water absorption of pasta during soaking. *Journal of Food Engineering*, *82*(4), 600-607.
- Cuq, B., Abecassis, J., & Guilbert, S.** (2003). State diagrams to help describe wheat bread processing. *International Journal of Food Science & Technology*, *38*(7), 759-766.
- Dadzie, B. K.** (1995). Cooking qualities of black Sigatoka resistant plantain hybrids. *Infomusa*, *4*(2), 7-9.
- Da Mota, R. V., Lajolo, F. M., Cordenunsi, B. R., & Ciacco, C.** (2000). Composition and functional properties of banana flour from different varieties. *Starch - Stärke*, *52*(2-3), 63-68.
- Daniells, J., Jenny, C., Karamura, D., & Tomekpe, K.** (2001). *Musalogue: a catalogue of Musa germplasm. Diversity in the genus Musa*. INIPAB.

- Datta, A. K.** (2006). Hydraulic permeability of food tissues. *International Journal of Food Properties*, 9(4), 767-780.
- Datta, A. K.** (2007). Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food processes. I: Problem formulations. *Journal of Food Engineering*, 80(1), 80-95.
- Davey, M. J., Landman, K. A., McGuinness, M. J., & Jin, H. N.** (2002). Mathematical modeling of rice cooking and dissolution in beer production. *Aiche Journal*, 48(8), 1811-1826.
- De la Hera, E., Gomez, M., & Rosell, C. M.** (2013). Particle size distribution of rice flour affecting the starch enzymatic hydrolysis and hydration properties. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 421-427.
- De la Rosa-Millán, J., Agama-Acevedo, E., Osorio-Díaz, P., & Bello-Pérez, L. A.** (2014). Efecto del cocimiento, anillado y almacenamiento en la digestibilidad y las características fisicoquímicas de harina de plátano verde. *Revista mexicana de ingeniería química*, 13(1), 151-163.
- De la Rosa-Millán, J., Lin, A. H.-M., Osorio-Díaz, P., Agama-Acevedo, E., Hamaker, B. R., & Bello-Pérez, L. A.** (2015). Influence of annealing flours from raw and pre-cooked plantain fruit on cooked starch digestion rates. *Starch-Starke*, 67(1-2), 139-146.
- Del Nobile, M. A., Buonocore, G. G., Panizza, A., & Gambacorta, G.** (2003). Modeling the spaghetti hydration kinetics during cooking and overcooking. *Journal of Food Science*, 68(4), 1316-1323.
- Dhital, S., Butardo Jr., V. M., Jobling, S. A., & Gidley, M. J.** (2015). Rice starch granule amylolysis – Differentiating effects of particle size, morphology, thermal properties and crystalline polymorph. *Carbohydrate Polymers*, 115, 305-316.
- Dhital, S., Shrestha, A. K., Flanagan, B. M., Hasjim, J., & Gidley, M. J.** (2011). Cryo-milling of starch granules leads to differential effects on molecular size and conformation. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 1133-1140.
- Dhital, S., Shrestha, A. K., & Gidley, M. J.** (2010). Relationship between granule size and *in vitro* digestibility of maize and potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 82(2), 480-488.
- Dona, A. C., Pages, G., Gilbert, R. G., Gaborieau, M., & Kuchel, P. W.** (2009). Kinetics of *in vitro* digestion of starches monitored by time-resolved (1)H Nuclear Magnetic Resonance. *Biomacromolecules*, 10(3), 638-644.
- Dona, A. C., Pages, G., Gilbert, R. G., & Kuchel, P. W.** (2010). Digestion of starch: In vivo and in vitro kinetic models used to characterise oligosaccharide or glucose release. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 599-617.

- Donovan, J. W.** (1979). Phase transitions of the starch–water system. *Biopolymers*, 18(2), 263–275.
- Donovan, J. W., & Mapes, C. J.** (1980). Multiple phase transitions of starches and nāgeli amyloextrins. *Starch - Stärke*, 32(6), 190-193.
- Dressman, J. B.** (1986). Comparison of Canine and Human Gastrointestinal Physiology. *Pharmaceutical Research*, 3(3), 123-131.
- Dufour, D., Gibert, O., Giraldo, A., Sánchez, T., Reynes, M., Pain, J.-P., Gonzalez A., Fernandez, A., Díaz, A.** (2009). Differentiation between cooking bananas and dessert bananas. 2. Thermal and functional characterization of cultivated Colombian musaceae (*Musa sp.*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(17), 7870-7876.
- Duggleby, R. G.** (2001). Quantitative analysis of the time courses of enzyme-catalyzed reactions. *Methods (San Diego, Calif.)*, 24(2), 168-174.
- Dutta, A., Chanda, A., & Chakraborty, R.** (2008). A linear driving force (ldf) approximation of moisture diffusion kinetics in white rice. *International Journal of Food Engineering*, 4(8).
- Eggleston, G., Swennen, R., & Akoni, S.** (1992). Physicochemical studies on starches isolated from plantain cultivars, plantain hybrids and cooking bananas. *Starch - Stärke*, 44(4), 121-128.
- Eliasson, A.-C.** (1980). Effect of water content on the gelatinization of wheat starch. *Starch - Stärke*, 32(8), 270-272.
- Englyst, H. N., & Cummings, J. H.** (1986). Digestion of the carbohydrates of banana (*Musa paradisiaca sapientum*) in the human small intestine. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 44(1), 42-50.
- Englyst, H. N., & Cummings, J. H.** (1987). Digestion of polysaccharides of potato in the small intestine of man. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 45(2), 423-431.
- Englyst, H. N., & Hudson, G. J.** (1996). The classification and measurement of dietary carbohydrates. *Food Chemistry*, 57(1), 15-21.
- Englyst, H. N., Kingman, S. M., & Cummings, J. H.** (1992). Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *European Journal of Clinical Nutrition*, 46 Suppl 2, S33-50.
- Englyst, H. N., Kingman, S. M., Hudson, G. J., & Cummings, J. H.** (1996a). Measurement of resistant starch *in vitro* and *in vivo*. *British Journal of Nutrition*, 75(05), 749-755.
- Englyst, H. N., Veenstra, J., & Hudson, G. J.** (1996b). Measurement of rapidly available glucose (RAG) in plant foods: a potential *in vitro* predictor of the glycaemic response. *The British Journal of Nutrition*, 75(3), 327-337.

- Englyst, K. N., Englyst, H. N., Hudson, G. J., Cole, T. J., & Cummings, J. H.** (1999). Rapidly available glucose in foods: an *in vitro* measurement that reflects the glycemic response. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 69(3), 448-454.
- Erdogdu, F., Linke, M., Praeger, U., Geyer, M., & Schlueter, O.** (2014). Experimental determination of thermal conductivity and thermal diffusivity of whole green (unripe) and yellow (ripe) Cavendish bananas under cooling conditions. *Journal of Food Engineering*, 128, 46-52.
- Escarpa, A., González, M. C., Morales, M. D., & Saura-Calixto, F.** (1997). An approach to the influence of nutrients and other food constituents on resistant starch formation. *Food Chemistry*, 60(4), 527-532.
- Espinal, C.F., Martínez, H.J., Marín, Y.** (2006). La cadena de plátano en Colombia : Una mirada global de su estructura y dinámica. Observatorio Agrocadenas Colombia Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Récupéré au : http://www.cadenahortofruticola.org/admin/bibli/324caracterizacion_platano.pdf
- Faisant, N., Buléon, A., Colonna, P., Molis, C., Lartigue, S., Galmiche, J. p., & Champ, M.** (1995a). Digestion of raw banana starch in the small intestine of healthy humans: structural features of resistant starch. *British Journal of Nutrition*, 73(01), 111-123.
- Faisant, N., Gallant, D. J., Bouchet, B., & Champ, M.** (1995b). Banana starch breakdown in the human small intestine studied by electron microscopy. *European Journal of Clinical Nutrition*, 49(2), 98-104.
- FAOSTAT** (2013) Récupéré au : <http://faostat3.fao.org/faostat-gateway/go/to/home/E>
- Farhat, I. A., & Blanshard, J. M.** (1997). On the extrapolation of the melting temperature of dry starch from starch-water data using the Flory-Huggins equation. *Carbohydrate Polymers*, 34(4), 263-265.
- Fasano, A., Primicerio, M., & Tesi, A.** (2011). A mathematical model for spaghetti cooking with free boundaries. *Networks and Heterogeneous Media*, 6(1), 37-60.
- Feyissa, A. H., Gernaey, K. V., & Adler-Nissen, J.** (2013). 3D modelling of coupled mass and heat transfer of a convection-oven roasting process. *Meat Science*, 93(4), 810-820.
- Fukuoka, M., Ohta, K., & Watanabe, H.** (2002). Determination of the terminal extent of starch gelatinization in a limited water system by DSC. *Journal of Food Engineering*, 53(1), 39-42.
- Fu, Z., Wang, L., Li, D., & Adhikari, B.** (2012). Effects of partial gelatinization on structure and thermal properties of corn starch after spray drying. *Carbohydrate Polymers*, 88(4), 1319-1325.

- Gallant, D., Derrien, A., Aumaitre, A., & Guilbot, A.** (1973). Dégradation *in vitro* de l'amidon par le suc pancréatique. Etude par microscopie électronique à transmission et à balayage. *Starch - Stärke*, 25(2), 56-64.
- Gallant, D. J., Bouchet, B., & Baldwin, P. M.** (1997). Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*, 32(3-4), 177 - 191. [http://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00008-8](http://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00008-8)
- Garcia, V., Colonna, P., Lourdin, D., Buléon, A., Bizot, H., & Ollivon, M.** (1996). Thermal transitions of cassava starch at intermediate water contents. *Journal of Thermal Analysis*, 47(5), 1213-1228.
- Geddes, R., Greenwood, C. T., & Mackenzie, S.** (1965). Studies on the biosynthesis of starch granules: Part III. The properties of the components of starches from the growing potato tuber. *Carbohydrate Research*, 1(1), 71-82.
- Gibert, O., Dufour, D., Giraldo, A., Sánchez, T., Reynes, M., Pain, J.-P., Fernandez, A., Díaz, A.** (2009). Differentiation between cooking bananas and dessert bananas. 1. Morphological and compositional characterization of cultivated Colombian musaceae (*Musa sp.*) in relation to consumer preferences. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(17), 7857-7869.
- Gibert, O., Giraldo, A., Uclés-Santos, J.-R., Sánchez, T., Fernández, A., Bohuon, P., Reynes, M., Gonzalez, A., Pain, J.- P., Dufour, D.** (2010). A kinetic approach to textural changes of different banana genotypes (*Musa sp.*) cooked in boiling water in relation to starch gelatinization. *Journal of Food Engineering*, 98(4), 471-479.
- Giraldo Toro, A., Gibert, O., Ricci, J., Dufour, D., Mestres, C., & Bohuon, P.** (2015). Digestibility prediction of cooked plantain flour as a function of water content and temperature. *Carbohydrate Polymers*. 118, 257-265.
- Goñi, I., Garcia-Alonso, A., & Saura-Calixto, F.** (1997). A starch hydrolysis procedure to estimate glycemic index. *Nutrition Research*, 17(3), 427-437.
- Granfeldt, Y., Björck, I., Drews, A., & Tovar, J.** (1992). An *in vitro* procedure based on chewing to predict metabolic response to starch in cereal and legume products. *European Journal of Clinical Nutrition*, 46(9), 649-660.
- Habeych, E., Guo, X., van Soest, J., der Goot, A. J. van, & Boom, R.** (2009). On the applicability of Flory–Huggins theory to ternary starch–water–solute systems. *Carbohydrate Polymers*, 77(4), 703-712.
- Haider, A., Datta, A. K., & Spanswick, R. M.** (2011). Water transport in cellular tissues during thermal processing. *Aiche Journal*, 57(9), 2574-2588.
- Han, J.-A., Jang, S.-H., & Lim, S.-T.** (2008). *In vitro* digestibility of rice and barley in forms of raw flour and cooked kernels. *Food Science and Biotechnology*, 17(1), 180-183.

- Hasjim, J., Li, E., & Dhital, S.** (2013). Milling of rice grains: effects of starch/flour structures on gelatinization and pasting properties. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 682-690.
- Heijnen, M. L., Deurenberg, P., Van Amelsvoort, J. M. & Beynen, A.** (1995). Replacement of digestible by resistant starch lowers diet-induced thermogenesis in healthy men. *British Journal of Nutrition*, 73(3), 423-432.
- Hellendoorn, E. W., Van Den Top, M., & Van Der Weide, J. E. M.** (1970). Digestibility *in vitro* of dry mashed potato products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 21(2), 71-75.
- Hernández-Jaimes, C., Bello-Pérez, L. A., Vernon-Carter, E. J., & Alvarez-Ramirez, J.** (2013). Plantain starch granules morphology, crystallinity, structure transition, and size evolution upon acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 207-213.
- Hessler, J. P.** (1997). The use of Monte Carlo simulations to evaluate kinetic data and analytic approximations. *International Journal of Chemical Kinetics*, 29(11), 803-817.
- Hoebler, C., Lecannu, G., Belleville, C., Devaux, M.-F., Popineau, Y., & Barry, J.-L.** (2002). Development of an *in vitro* system simulating bucco-gastric digestion to assess the physical and chemical changes of food. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 53(5), 389-402.
- Holm, J., Björck, I., Asp, N. G., Sjöberg, L. B., & Lundquist, I.** (1985). Starch availability *in vitro* and *in vivo* after flaking, steam-cooking and popping of wheat. *Journal of Cereal Science*, 3(3), 193-206.
- Holm, J., Björck, I., Drews, A., & Asp, N. G.** (1986). A rapid method for the analysis of starch. *Starch-Stärke*, 38(7), 224-226.
- Holm, J., Lundquist, I., Björck, I., Eliasson, A. C., & Asp, N. G.** (1988). Degree of starch gelatinization, digestion rate of starch *in vitro*, and metabolic response in rats. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 47(6), 1010-1016.
- Holz, M., Heil, S. R., & Sacco, A.** (2000). Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate H-1 NMR PFG measurements. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(20), 4740-4742.
- Hoover, R.** (2010). The impact of heat-moisture treatment on molecular structures and properties of starches isolated from different botanical sources. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(9), 835-847.
- Huang, S.-R., Yang, J.-I., & Lee, Y.-C.** (2013). Interactions of heat and mass transfer in steam reheating of starchy foods. *Journal of Food Engineering*, 114(2), 174-182.
- Hwang, C. H., Heldman, D. R., Chao, R. R., & Taylor, T. A.** (1999). Changes in specific heat of corn starch due to gelatinization. *Journal of Food Science*, 64(1), 141-144.

- Jackson, A. D., & McLaughlin, J.** (2009). Digestion and absorption. *Surgery (Oxford)*, 27(6), 231-236.
- Jalabert-Malbos, M.-L., Mishellany-Dutour, A., Woda, A., & Peyron, M.-A.** (2007). Particle size distribution in the food bolus after mastication of natural foods. *Food Quality and Preference*, 18(5), 803-812.
- Jane, J., Chen, Y., Lee, L., McPherson, A., Wong, K., Radosavljevic, M., & Kasemsuwan, T.** (1999). Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch 1. *Cereal Chemistry*, 76(5), 629-637.
- Jane, J.-L., Kasemsuwan, T., Leas, S., Zobel, H., & Robyt, J. F.** (1994). Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. *Starch - Stärke*, 46(4), 121-129.
- Jane J.-L., Wong K. -S., McPherson, A. E.** (1997). Branch-structure difference in starches of A- and B-type X-ray patterns revealed by their Naegeli dextrans. *Carbohydrate Research*, (300), 219 - 227.
- Jenkins, D. J., Kendall, C. W., Augustin, L. S., Franceschi, S., Hamidi, M., Marchie, A., Jenkins, A.L., Axelsen, M.** (2002). Glycemic index: overview of implications in health and disease. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 76(1), 266S-273S.
- Jenkins, D. J., Wolever, T. M., Taylor, R. H., Barker, H., Fielden, H., Baldwin, J. M., Bowling, A., Newman H.C., Jenkins A.L., Goff, D. V.** (1981). Glycemic index of foods: a physiological basis for carbohydrate exchange. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 34(3), 362-366.
- Jenkins, D. J., Thorne, M. J., Wolever, T. M., Jenkins, A. L., Rao, A., & Thompson, L. U.** (1987). The effect of starch-protein interaction in wheat on the glycemic response and rate of *in vitro* digestion. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 45, 946-951.
- Jenkins, P. J., & Donald, A. M.** (1995). The influence of amylose on starch granule structure. *International Journal of Biological Macromolecules*, 17(6), 315-321.
- Jenkins, P. J., & Donald, A. M.** (1997). Breakdown of crystal structure in potato starch during gelatinization. *Journal of Applied Polymer Science*, 66(2), 225-232.
- Jiménez Elizondo, N.** (2011). Impacts des opérations thermiques agroalimentaires à hautes températures sur la dégradation des anthocyanes : caractérisation et modélisation des cinétiques réactionnelles. Thèse de doctorat. Montpellier SupAgro. Ecole doctorale Sciences des procédés - Sciences des aliments.
- Jiménez, N., Bohuon, P., Lima, J., Dornier, M., Vaillant, F., & Pérez, A. M.** (2010). Kinetics of anthocyanin degradation and browning in reconstituted blackberry juice treated at high temperatures (100-180 °C). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(4), 2314-2322.

- Juansang, J., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., Pancha-arnon, S., & Uttapap, D.** (2012). Effect of gelatinisation on slowly digestible starch and resistant starch of heat-moisture treated and chemically modified canna starches. *Food Chemistry*, 131(2), 500-507.
- Juarez-Garcia, E., Agama-Acevedo, E., Sáyago-Ayerdi, S. G., Rodríguez-Ambriz, S. L., & Bello-Pérez, L. A.** (2006). Composition, digestibility and application in breadmaking of banana flour. *Plant Foods for Human Nutrition (Dordrecht, Netherlands)*, 61(3), 131-137.
- Kaletunç, G., & Breslauer, K. J.** (1996). Construction of a wheat-flour state diagram. *Journal of Thermal Analysis*, 47(5), 1267-1288.
- Kamura, E. B., & Kamura, D. A.** (1995). Banana morphology - part II: the aerial shoot. In *Bananas and Plantains*, S. Gowen (Ed.), (pp. 468 - 480). Chatham: Chapman & Hall.
- Karim, M.A., Hawlader, M.N.A.,** (2005). Drying characteristics of banana: theoretical modelling and experimental validation. *Journal of Food Engineering*, 70(1), 35-45.
- Karlsson, M. E., & Eliasson, A.-C.** (2003). Gelatinization and retrogradation of potato (*Solanum tuberosum*) starch in situ as assessed by differential scanning calorimetry (DSC). *LWT - Food Science and Technology*, 36(8), 735-741.
- Kayisu, K., Hood, L. F., & Vansoest, P. J.** (1981). Characterization of starch and fiber of banana fruit. *Journal of Food Science*, 46(6), 1885-1890.
- Ketiku, A. O.** (1973). Chemical composition of unripe (green) and ripe plantain (*musa paradisiaca*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 24(6), 703-707.
- Kondjoyan, A., Oillac, S., Portanguen, S., & Gros, J.-B.** (2013). Combined heat transfer and kinetic models to predict cooking loss during heat treatment of beef meat. *Meat Science*, 95(2), 336-344.
- Langkilde, A. M., Champ, M., & Andersson, H.** (2002). Effects of high-resistant-starch banana flour (RS2) on *in vitro* fermentation and the small-bowel excretion of energy, nutrients, and sterols: an ileostomy study. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 75(1), 104-111.
- Lassois, L., Busogoro, J.-P., & Jijakli, H.** (2009). La banane : de son origine à sa commercialisation. *Base*. Consulté à l'adresse: <http://popups.ulg.ac.be/1780-4507/index.php?id=4729>
- Laville, E. Y.** (1994). La protection des fruits tropicaux après récolte. La protection des fruits tropicaux après récolte. CIRAD-FLHOR. Montpellier, Laville, E.Y.: 111-190.
- Lebet, V., Arrigoni, E., & Amado, R.** (1998). Digestion procedure using mammalian enzymes to obtain substrates for *in vitro* fermentation studies. *LWT - Food Science and Technology*, 31(6), 509-515.

- Lehmann, U., & Robin, F.** (2007). Slowly digestible starch – its structure and health implications: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 18(7), 346-355.
- Lelièvre, J., & Liu, H.** (1994). A review of thermal analysis studies of starch gelatinization. *Thermochimica Acta*, 246(2), 309-315. [http://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)80098-7](http://doi.org/10.1016/0040-6031(94)80098-7)
- Lescot T.** (2013). World plantain and banana production systems. In: eds. Borges A.L., Lichtemberg L. Proceedings of the 20th international meeting ACORBAT: 40 years sharing science and technology, Fortaleza, Brazil, 9-13 September 2013. s.l.: s.n., p. 27-34. Reunión internacional ACORBAT 2013. 20, 2013-09-09/2013-09-13, (Fortaleza, Brazil). http://www.cnpmf.embrapa.br/publicacoes/ACORBAT2013/Palestras_Acorbat2013/20SPMundo.pdf
- Lescot, T.** (2014). La diversité génétique des bananiers. *Fruitrop* 221, 98-102.
- Lii, C.-Y., Chang, S.-M., & Young, Y.-L.** (1982). Investigation of the physical and chemical properties of banana starches. *Journal of Food Science*, 47(5), 1493-1497.
- Loisel, C., Maache-Rezzoug, Z., Esneault, C., & Doublier, J. L.** (2006). Effect of hydrothermal treatment on the physical and rheological properties of maize starches. *Journal of Food Engineering*, 73(1), 45-54.
- López, J.M.** (1994). Estudio del tratamiento térmico extrusión sobre las propiedades funcionales y reológicas del almidón de yuca (*Manihot esculenta* Crantz). Universidad La Gran Colombia, Armenia, Colombia. pp. 17-23. (B.Sc. Tesis)
- Lund, D., & Lorenz, K. J.** (1984). Influence of time, temperature, moisture, ingredients, and processing conditions on starch gelatinization. *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 20(4), 249-273.
- Mahasukhonthachat, K., Sopade, P. A., & Gidley, M. J.** (2010). Kinetics of starch digestion in sorghum as affected by particle size. *Journal of Food Engineering*, 96(1), 18-28.
- Malagelada, J. R., Longstreth, G. F., Summerskill, W. H., & Go, V. L.** (1976). Measurement of gastric functions during digestion of ordinary solid meals in man. *Gastroenterology*, 70(2), 203-210.
- Marshall, W. E.** (1992). Effect of degree of milling of brown rice and particle size of milled rice on starch gelatinization. *Cereal Chemistry (USA)*. Consulté à l'adresse <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US9419612>
- McGuinness, M. J., Please, C. P., Fowkes, N., McGowan, P., Ryder, L., & Forte, D.** (2000). Modelling the wetting and cooking of a single cereal grain. *IMA J Management Math*, 11(1), 49-70.

- Menezes, E. W., Dan, M. C. T., Cardenette, G. H. L., Goñi, I., Bello-Pérez, L. A., & Lajolo, F. M.** (2010). *In vitro* colonic fermentation and glyceemic response of different kinds of unripe banana flour. *Plant Foods for Human Nutrition*, 65(4), 379-385.
- Mestres, C., Matencio, F., Pons, B., Yajid, M., & Fliedel, G.** (1996). A rapid method for the determination of amylose content by using differential-scanning calorimetry. *Starch - Stärke*, 48(1), 2-6.
- Miao, M., Zhang, T., Mu, W., & Jiang, B.** (2010). Effect of controlled gelatinization in excess water on digestibility of waxy maize starch. *Food Chemistry*, 119(1), 41-48.
- Muir, J. G., & O'Dea, K.** (1992). Measurement of resistant starch: factors affecting the amount of starch escaping digestion *in vitro*. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 56(1), 123-127.
- Ngalani, J. A., & Tchango Tchango, J.** (1998). Cooking qualities and physicochemical changes during ripening in some banana and plantain hybrids and cultivars. *Acta Horticulturae, No. 490*, 571-576.
- Niba, L. L.** (2003). Processing effects on susceptibility of starch to digestion in some dietary starch sources. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 54(1), 97-109.
- Nicolas, V., Salagnac, P., Glouannec, P., Ploteau, J. P., Jury, V., & Boillereaux, L.** (2014). Modelling heat and mass transfer in deformable porous media: Application to bread baking. *Journal of Food Engineering*, 130, 23-35.
- Njie, D. N., Rumsey, T. R., & Singh, R. P.** (1998). Thermal properties of cassava, yam and plantain. *Journal of Food Engineering*, 37(1), 63-76.
- Njintang, Y. N., & Mbofung, C. M. F.** (2003). Kinetics of starch gelatinisation and mass transfer during cooking of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) slices. *Starch-Starke*, 55(3-4), 170-176.
- Noda, T., Takigawa, S., Matsuura-Endo, c., Kim, S-J., Hashimoto, N., Yamauchi, H., Hanashiro, I., & Takeda, Y.** (2005). Physicochemical properties and amylopectin structures of large, small, and extremely small potato starch granules. *Carbohydrate Polymers*, 60(2), 245-251.
- Noda, T., Takigawa, S., Matsuura-Endo, C., Suzuki, T., Hashimoto, N., Kottarachchi, N. S., Yamauchi, H., Zaidul, I. S. M.** (2008). Factors affecting the digestibility of raw and gelatinized potato starches. *Food Chemistry*, 110(2), 465-470.
- Nuñez-Santiago M.C., Bello-Pérez L.A., Tecante A.,** (2004). Swelling-solubility characteristics, granule size distribution and rheological behavior of banana (*Musa paradisiaca*) starch. *Carbohydrate Polymers*, (56), 65-75.
- Odenigbo, M.** (2013). Proximate composition and consumption pattern of plantain and cooking-banana. *British Journal of Applied Science & Technology*, 3(4), 1035-1043.

- Ogawa, T., Kobayashi, T., & Adachi, S.** (2011). Water sorption kinetics of spaghetti at different temperatures. *Food and Bioproducts Processing*, 89(2), 135-141.
- Ong, M. H., & Blanshard, J. M. V.** (1995). Texture determinants in cooked, parboiled rice.1. Rice starch amylose and the fine-structure of amylopectin. *Journal of Cereal Science*, 21(3), 251-260.
- Parada, J., & Aguilera, J. M.** (2009). *In vitro* digestibility and glycemic response of potato starch is related to granule size and degree of gelatinization. *Journal of Food Science*, 74(1), E34-E38.
- Parada, J., & Aguilera, J. M.** (2012). Effect of native crystalline structure of isolated potato starch on gelatinization behavior and consequently on glycemic response. *Food Research International*, 45(1), 238-243.
- Perera, A., Meda, V., & Tyler, R. T.** (2010). Resistant starch: A review of analytical protocols for determining resistant starch and of factors affecting the resistant starch content of foods. *Food Research International*, 43(8), 1959-1974.
- Pérez E., Gibert O., Rolland-Sabaté A., Jimenez Y., Sanchéz T., Giraldo A., Dufour D.** (2011). Physicochemical, functional, and macromolecular properties 2 of waxy yam starches discovered from «Mapuey» 3 (*Dioscorea trifida*) genotypes in the Venezuelan Amazon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(1), 263-273.
- Pérez, S., & Bertoff, E.** (2010). The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch/Stärke*, 62, 389-420.
- Periago, M. J., Englyst, H. N., & Hudson, G. J.** (1996). The influence of thermal processing on the non-starch polysaccharide (NSP) content and *in vitro* digestibility of starch in peas (*Pisum sativum*, L.). *LWT - Food Science and Technology*, 29(1-2), 33-40.
- PROMUSA** (2014). Récupéré au : <http://www.promusa.org/Banana-producing+countries+portal#footnote1>
- Qi, B., Moore, K. G., & Orchard, J.** (2000). Effect of cooking on banana and plantain texture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(9), 4221-4226.
- Quintero, D.A., Garcia, V.M.** (2008). Saberes y sabores. El plátano en el norte del Cauca. Proyecto: Estrategias que contribuyan a la competitividad de los mercados de productos de Musáceas cultivadas en Colombia: valor nutricional y nutracéutico, mejoramiento y desarrollo de productos de interés para el sector industrial de alimentos. Informe final, Universidad del valle, Facultad de ciencias Sociales y económicas, Santiago de Cali, Colombia.
- Raffo, A., Gianferri, R., Barbieri, R., & Brosio, E.** (2005). Ripening of banana fruit monitored by water relaxation and diffusion H-1-NMR measurements. *Food Chemistry*, 89(1), 149-158.

- Ranawana, V., Monro, J. A., Mishra, S., & Henry, C. J. K.** (2010). Degree of particle size breakdown during mastication may be a possible cause of interindividual glycemic variability. *Nutrition Research*, 30(4), 246-254.
- Read, N.W., Welch, I. McL., Austen, C. J., Barnish, C., Bartlett, C.E., Baxter, A. J., Brown, G., Compton, M. E., Hume, K. E., Storie, I., & Worlding, J.** (1986). Swallowing food without chewing; a simple way to reduce postprandial glycaemia. *British Journal of Nutrition*, 55, 43-47.
- Robyt, J. F.** (2008). Starch: Structure, Properties, Chemistry, and Enzymology. In B. O. F.-R. P. Dr, K. T. P. Dr, & J. T. P. Dr (Éd.), *Glycoscience* (p. 1437-1472). Springer Berlin Heidelberg. Consulté à l'adresse http://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-540-30429-6_35
- Rocca-Polimeni, R., Flick, D., & Vasseur, J.** (2011). A model of heat and mass transfer inside a pressure cooker. *Journal of Food Engineering*, 107(3-4), 393-404.
- Rodriguez-Damian, A. R., De La Rosa-Millán, J., Agama-Acevedo, E., Osorio-Diaz, P., & Bello-Pérez, L. A.** (2013). Effect of different thermal treatments and storage on starch digestibility and physicochemical characteristics of unripe banana flour. *Journal of Food Processing and Preservation*, 37(5), 987-998.
- Rojas-Gonzalez, J. A., Avallone, S., Brat, P., Trystram, G., & Bohuon, P.** (2006). Effect of deep-fat frying on ascorbic acid, carotenoids and potassium contents of plantain cylinders. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 57(1-2), 123-136.
- Rosales-Reynoso, O. L., Agama-Acevedo, E., Aguirre-Cruz, A., Pérez, L. A. B., Dufour, D., & Gibert, O.** (2014). Physicochemical evaluation of cooking and dessert bananas (*Musa sp.*) varieties. *Agrociencia*, 48, 387-401.
- Rolland-Sabaté A.** (2011). Caractérisation macromoléculaire d'alpha-glucanes branchés. Thèse de doctorat. Université de Nantes. Faculté de sciences et des techniques.
- Sajilata, M. G., Singhal, R. S., & Kulkarni, P. R.** (2006). Resistant starch - A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5(1), 1-17.
- Simmonds, N. W.** (1962). The evolution of the bananas. (pp 170). Longmans Green, London..
- Singh, J., Dartois, A., & Kaur, L.** (2010). Starch digestibility in food matrix: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 21(4), 168-180.
- Singh, J., Kaur, L., & Singh, H.** (2013). Chapter Four - Food Microstructure and Starch Digestion. In J. Henry (Éd.), *Advances in Food and Nutrition Research* (Vol. 70, p. 137-179). Academic Press. Consulté à l'adresse <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124165557000047>

- Singh, N., & Kaur, L.** (2004). Morphological, thermal, rheological and retrogradation properties of potato starch fractions varying in granule size. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84(10), 1241-1252.
- Singh, S., Singh, N., Isono, N., & Noda, T.** (2010). Relationship of granule size distribution and amylopectin structure with pasting, thermal, and retrogradation properties in wheat starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(2), 1180-1188.
- Slade, L., & Levine, H.** (1988). Non-equilibrium melting of native granular starch: Part I. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type cereal starches. *Carbohydrate Polymers*, 8(3), 183-208.
- Slade, L., & Levine, H.** (1991). A food polymer science approach to structure-property relationships in aqueous food systems: non-equilibrium behavior of carbohydrate-water systems. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 302, 29-101.
- Soares, C. A., Peroni-Okita, F. H. G., Cardoso, M. B., Shitakubo, R., Lajolo, F. M., & Cordenunsi, B. R.** (2011). Plantain and banana starches: granule structural characteristics explain the differences in their starch degradation patterns. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(12), 6672-6681.
- Solomon, W. K., & Jindal, V. K.** (2003). Modeling thermal softening kinetics of potatoes using fractional conversion of rheological parameters. *Journal of Texture Studies*, 34(3), 231-247.
- Sopade, P. A., & Gidley, M. J.** (2009). A rapid in-vitro digestibility assay based on glucometry for investigating kinetics of starch digestion. *Starch - Stärke*, 61(5), 245-255.
- Srichuwong, S., & Jane, J.** (2007). Physicochemical properties of starch affected by molecular composition and structures. *Food Science and Biotechnology*, 16(5), 663-674.
- Stapley, A. G. F., Fryer, P. J., & Gladden, L. F.** (1998). Diffusion and reaction in whole wheat grains during boiling. *Aiche Journal*, 44(8), 1777-1789.
- Steele A.F.** (1997). Characterisation of starch in *Musa* Fruits. Tesis para optar por título a PhD en la universidad de Bath. Claverton Down.
- Su, A., Kolbe, E., & Park, J. W.** (1999). A model of heat transfer coefficients over steam-cooked surimi paste. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 8(3), 39-53.
- Takeuchi, S., Maeda, M., Gomi, Y., Fukuoka, M., & Watanabe, H.** (1997). The change of moisture distribution in a rice grain during boiling as observed by NMR imaging. *Journal of Food Engineering*, 33(3-4), 281-297.
- Tester, R. F., Karkalas, J., & Qi, X.** (2004). Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 151-165.

- Tester, R. F., & Sommerville, M. D.** (2001). Swelling and enzymatic hydrolysis of starch in low water systems. *Journal of Cereal Science*, 33(2), 193-203.
- Tchango Tchango J., Achard A. B., R., Escalant J.V. & Ngalani J.A.** (1999). PLANTAIN: Post-harvest operations. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Thorne, M. J., Thompson, L. U., & Jenkins, D. J.** (1983). Factors affecting starch digestibility and the glycemic response with special reference to legumes. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 38(3), 481-488.
- Tinus, T., Damour, M., van Riel, V., & Sopade, P. A.** (2012). Particle size-starch-protein digestibility relationships in cowpea (*Vigna unguiculata*). *Journal of Food Engineering*, 113(2), 254-264.
- Topping, D. L., & Clifton, P. M.** (2001). Short-chain fatty acids and human colonic function: roles of resistant starch and non-starch polysaccharides. *Physiological Reviews*, 81(3), 1031-1064.
- Tribess, T. B., Hernández-Uribe, J. P., Méndez-Montecalvo, M. G. C., Menezes, E. W., Bello-Pérez, L. A., & Tadini, C. C.** (2009). Thermal properties and resistant starch content of green banana flour (*Musa cavendishii*) produced at different drying conditions. *LWT - Food Science and Technology*, 42(5), 1022-1025.
- Turhan, M., & Gunasekaran, S.** (2002). Kinetics of *in situ* and *in vitro* gelatinization of hard and soft wheat starches during cooking in water. *Journal of Food Engineering*, 52(1), 1-7.
- Urooj, A., & Puttraj, S.** (1999). Digestibility index and factors affecting rate of starch digestion *in vitro* in conventional food preparation. *Food / Nahrung*, 43(1), 42-47.
- Utrilla-Coello, R. G., Rodríguez-Huezo, M. E., Carrillo-Navas, H., Hernández-Jaimes, C., Vernon-Carter, E. J., & Alvarez-Ramirez, J.** (2014). *In vitro* digestibility, physicochemical, thermal and rheological properties of banana starches. *Carbohydrate Polymers*, 101, 154-162.
- Valetudie, J.-C., Guadeloupe, L., Colonna, P., Bouchet, B., & Gallant, D. J.** (1995). Gelatinization of sweet potato, tania and yam tuber starches. *Starch - Stärke*, 47(8), 298-306.
- Van Boekel, M. A. J. S.** (2002). On the use of the Weibull model to describe thermal inactivation of microbial vegetative cells. *International Journal of Food Microbiology*, 74(1-2), 139-159.
- Van der Sman, R. G. M.** (2007). Moisture transport during cooking of meat: An analysis based on Flory-Rehner theory. *Meat Science*, 76(4), 730-738.
- Van der Sman, R. G. M., & Meinders, M. B. J.** (2011). Prediction of the state diagram of starch water mixtures using the Flory-Huggins free volume theory. *Soft Matter*, 7(2), 429.

- Vasanthan, T., & Bhatta R. S.** (1996). Physicochemical properties of small- and large-granule starches of waxy, regular, and high-amylose barleys. *Cereal Chemistry*, 73(2), 199-207.
- Verma, R. C., Jain, S.K.** (2002). *Fundamentals of food engineering*. New Dehli: Imanshu Publications.
- Vermeulen, R., Goderis, B., Reynaers, H., & Delcour, J. A.** (2005). Gelatinisation related structural aspects of small and large wheat starch granules. *Carbohydrate Polymers*, 62(2), 170-181.
- Wang, N., & Brennan, J. G.** (1995). Changes in structure, density and porosity of potato during dehydration. *Journal of Food Engineering*, 24(1), 61-76.
- Wang, S., & Copeland, L.** (2013). Molecular disassembly of starch granules during gelatinization and its effect on starch digestibility: a review. *Food & Function*, 4(11), 1564-1580.
- Wang, S., Luo, H., Zhang, J., Zhang, Y., He, Z., & Wang, S.** (2014). Alkali-induced changes in functional properties and in vitro digestibility of wheat starch: the role of surface proteins and lipids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(16), 3636-3643.
- Watanabe, H., Yahata, Y., Fukuoka, M., Sakiyama, T., & Mihori, T.** (2007). The thermodynamic basis for the relative water demand model that describes non-fickian water diffusion in starchy foods. *Journal of Food Engineering*, 83(2), 130-135.
- Weurding, R. E., Veldman, A., Veen, W. A. G., Aar, P. J. van der, & Versteegen, M. W. A.** (2001). *In vitro* starch digestion correlates well with rate and extent of starch digestion in broiler chickens. *The Journal of Nutrition*, 131(9), 2336-2342.
- Wolever, T., & Jenkins, D.** (1986). The use of the glycemic index in predicting the blood glucose response to mixed meals. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 43 (1), 167-172.
- Wolf, M. J., Khoo, U., & Inglett, G. E.** (1977). Partial digestibility of cooked amylo maize starch in humans and mice. *Starch - Stärke*, 29(12), 401-405.
- Würsch, P., Vedovo, S. D., & Koellreutter, B.** (1986). Cell structure and starch nature as key determinants of the digestion rate of starch in legume. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 43(1), 25-29.
- Xiaowen, L., Lei, W., Jing, W., Junguo, L., & Yuchang, Q.** (2011). Characterization of water binding and dehydration in gelatinized starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(1), 256-262.

- Yadav, B. K., & Jindal, V. K.** (2007a). Dimensional changes in milled rice (*Oryza sativa* L.) kernel during cooking in relation to its physicochemical properties by image analysis. *Journal of Food Engineering*, 81(4), 710-720.
- Yadav, B. K., & Jindal, V. K.** (2007b). Water uptake and solid loss during cooking of milled rice (*Oryza sativa* L.) in relation to its physicochemical properties. *Journal of Food Engineering*, 80(1), 46-54.
- Yan, Z., Sousa-Gallagher, M. J., & Oliveira, F. A. R.** (2008). Shrinkage and porosity of banana, pineapple and mango slices during air-drying. *Journal of Food Engineering*, 84(3), 430-440.
- Zhang, P., & Hamaker, B. R.** (2012). Banana starch structure and digestibility. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 1552-1558.
- Zhang, P., Whistler, R. L., BeMiller, J. N., & Hamaker, B. R.** (2005). Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—a review. *Carbohydrate Polymers*, 59(4), 443-458.