THÈSE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

École Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Spécialité : Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par :

Seyed Amir Bahrani

Modification des Propriétés Physico-Chimiques de l'Amidon par Procédés Hydrothermiques : Contribution à l'étude des Transferts Couplés Chaleur-Masse

Soutenue le 01 Juin 2012 devant le jury composé de :

Président :	M. K. Allaf	LaSIE, Université de La Rochelle
Rapporteurs :	Mme. D. Della-Valle	LTN, ONIRIS, Nantes
	M. J-L. Lanoisellé	LIMATB, Université de Bretagne-Sud
Examinateurs :	Mme. C. Loisel	GEPEA, ONIRIS, Nantes
	M. J-Y. Monteau	GEPEA, ONIRIS, Nantes
	M. O. Millet	LaSIE, Université de La Rochelle
Directeurs de thèse :	M. S-A. Rezzoug	LaSIE, Université de La Rochelle
	Mme. Z. Maache-Rezzoug	LaSIE, Université de La Rochelle

A ma mère et mon père

A ma femme

A mes sœurs et mes frères

Life is like riding a bicycle, to keep your balance you must keep moving!

Albert Einstein

Remerciement

Je tiens à remercier M. Sid-Ahmed Rezzoug, directeur de thèse, pour m'avoir accueilli et permis de réaliser l'ensemble de ces recherches ainsi que pour ses conseils au cours de ma thèse.

Je remercie particulièrement, Madame Zoulikha Maache-Rezzoug pour avoir dirigé ces travaux et pour m'avoir fait bénéficier de son savoir et de sa rigueur méthodologique dans l'avancement d'un projet scientifique. L'expression de ma profonde gratitude pour ses conseils avisés et son hospitalité mainte fois renouvelée.

Je remercie infiniment Madame Catherine LOISEL et Monsieur Jean-Yves Monteau pour avoir co-dirigé ces travaux de recherche et pour l'aimable accueil qu'ils m'ont réservé pour réaliser ce travail. Je serai toujours reconnaissant pour leurs conseils et leurs soutiens chaleureux.

Mes remerciements les plus sincères à Monsieur Jean Louis Doublier pour sa participation à ce travail et le temps qu'il m'a accordé, ainsi qu'à Monsieur Alain Buléon pour sa collaboration, notamment pour la partie analyse structurale.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Jean-Louis Lanoisellé et Madame Dominique Della-Valle, qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Monsieur Karim Allaf et Monsieur Oliver Millet d'avoir accepté d'être membres du jury.

Mes remerciements vont également à tous les membres des laboratoires LaSIE, GEPEA et INRA, les techniciens, les secrétaires qui ont participé directement ou indirectement au bon déroulement de ces travaux de recherche et à leur finalité.

Enfin, Je remercie très chaleureusement mes parents Mahine et Ahmad, pour leurs patiences, leurs encouragements et leurs aides précieuses tout au long de ma vie, sans eux je n'en serai pas arrivé là.

Un grand merci tout particulier à ma femme Fatemeh, qui à tout moment, même très difficile, a su m'apporter réconfort et amour durant toutes ces années de thèse. Je ne peux pas oublier le soutien de toute ma famille, mes sœurs Hengameh et Hayedeh et mes frères Hamid et Alireza. Je remercie particulièrement mon ami Mohammad qui était à mes côtés comme un frère.

Je remercie toutes ces personnes qui m'ont accueilli et aidé pendant cette thèse, je voudrais exprimer toute ma reconnaissance et la certitude que je ne vous oublierai jamais.

Chaleureusement

Amir

Modification des Propriétés Physico-Chimiques de l'Amidon par Procédés Hydrothermiques: Contribution à l'étude des Transferts Couplés Chaleur-Masse

Résumé :
L'amidon, biopolymère de réserve, composant majeur des céréales et des plantes de grande culture, trouve de nombreuses applications industrielles après transformation hydrothermique. L'objectif de la thèse est d'étudier les modifications des propriétés structurales et fonctionnelles de l'amidon de maïs standard modifié par traitement physique, de type hydrothermique à l'aide de trois procédés. L'intensification des traitements, dans un contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure, s'inscrit dans la large thématique de la valorisation des agro-ressources et du développement des procédés de transformation consacrés aux ressources carbonées renouvelables. La caractérisation des modifications des propriétés physicochimiques de l'amidon, générées par les traitements a été réalisée, dans l'objectif de relier les différences aux comportements thermique (transitions de phase, empesage) et rhéologique (comportement à l'écoulement et viscoélasticité) des amidons hydrotraités. Les traitements physiques appliqués aux amidons ont conduit à des modifications plus ou moins importantes de leurs structures. La maîtrise de l'utilisation de l'amidon nécessite la bonne connaissance des transitions de phase impliquées et des structures résultantes, fonction principalement de la teneur en eau et de la température. Dans cet objectif, une partie des travaux de thèse a été consacrée à la compréhension des phénomènes physiques à l'origine des transferts de matière et de chaleur dans le matériau amylacé pendant son hydrotraitement, ainsi que les équations régissant ces transferts. Un modèle phénomènologique de transfert couplé de masse et de chaleur a été développé, tenant compte des réactions biochimiques qui ont lieux simultanément dans le matériau, en présence d'eau et de chaleur. Les résultats de la modélisation numérique, à l'aide de la méthode des éléments finis, a permis de définir la répartition spatiale, des paramètres variables (température, teneur en eau,…), dont l'influence est déterminante sur la progression des réactions de fusion.

Mots clés : Amidon, Procédé Hydrothermique, Diffraction par rayon X, Analyse Enthalpique Différentielle, Rhéologie, Propriétés Thermophysiques, Modélisation, Simulation Numériques.

Physico-Chemical Modifications of Starch by Hydrothermal Processes: Contribution to the investigation of simultaneous heat and mass transfer

Summary:
Starch, biopolymer of reserve, is the major component of cereals and of crop plants, has many industrial applications after hydrothermal processes. The objective of this work is to study the structural and functional modifications of standard maize starch by physical processes, as hydrothermal treatments (action of heat and moisture). The intensification of treatments, in a context of sustainable development, is nowadays a major challenge. This action belongs to the themes linked to the agri-resources valorisation and the development of the transformation processes devoted to the renewable carbonaceous resources. The impact of hydrothermal treatments on starch physicochemical properties is extensively studied with the aim to connect the modification of hydrotreated starches to their thermal (phase transitions, pasting) and rheological (flow and viscoelasticity) behaviours. The physical treatments applied to starches lead to important modifications of their structures, according to the processing conditions. The mastering of starch use requires the knowledge of implied phase transitions and resulting structures, which are mainly function of water content and temperature. In this aim, a part of this work was devoted to the comprehension of the physical phenomena responsible of the heat and mass transfer in the starch layer, during the treatment. A coupled heat and mass transfer model was developed, taking into account the biochemical reactions, which take place in the material simultaneously in presence of water and heat. Using the finite element method, the numerical simulation allowed to define the space distribution of the variable parameters (temperature, water content,…), which have a great influence on the progression of fusion reactions.
Keywords: Starch, Hydrothermal Process, X-Ray Diffraction, Differential Scanning Calorimetry, Rheological Properties, Thermophysical Properties, Modelisation, Numerical Simulation.

LaSIE
(Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement)
Avenue Michel Crépeau
17042 La Rochelle Cedex 1

Sommaire

Nomenclature.....vii

Introduction Générale 1

Chapitre 1. Synthèse Bibliographique..... 4

Chapitre 2. Dispositifs et Protocoles Expérimentaux.....62

Chapitre 3. Modélisation des Transferts couplés Chaleur-Masse Lors du Traitement Hydrothermique.....97

Chapitre 4. Effet des Traitements Hydrothermiques Sur les Propriétés Physico-Chimiques.....146

Conclusion Générale et Perspectives 211

Valorisation Scientifique des Travaux Réalisés 217

Annexe A.....218

Annexe B 221

Nomenclature

Notations latines

a_w	[-]	activité de l'eau du matériau
C	[s. m^{-2}]	coefficient empirique de condensation
C_{ps}	[$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	chaleur spécifique
D	[$m^2.s^{-1}$]	diffusivité massique
D_m	[%]	degré de fusion de la structure semi cristalline
G'	[Pa]	module d'élasticité
G''	[Pa]	module de viscosité
G_e	[Pa]	module d'équilibre
h_c	[W. $m^{-2}.K^{-1}$]	coefficient d'échange thermique par convection forcée
HR_{env}	[-]	humidité relative de l'air
$H(\lambda)$	[Pa]	intensité des spectres de relaxation
ΔH	[$kJ.kg^{-1}$]	enthalpie de gélatinisation (base sèche)
ΔH_{fondu}	[$kJ.kg^{-1}$]	enthalpie de fusion de l'amidon (base sèche)
I	[kg .$m^{-3}.s^{-1}$]	taux de condensation de la vapeur d'eau
k	[s^{-1}]	constante cinétique de la réaction de fusion
K	[$Pa.s^n$]	indice de consistance
l	[m]	épaisseur de l'échantillon en direction de z
L_c	[$J.kg^{-1}$]	chaleur latente de condensation
m	[m]	épaisseur de l'échantillon en direction de x
n	[m]	épaisseur de l'échantillon en direction de y
n	[-]	indice d'écoulement
$P_{v,éq}$	[Pa]	pression de vapeur au sein du produit
P_{sat}	[Pa]	pression de saturation de la vapeur d'eau
P_v	[Pa]	pression de vapeur dans le réacteur loin de la surface de produit

S_{BET}	[m².g^{-1}]	surface spécifique
t	[s]	temps
T	[°C]	température
W	[kg H_2O/kg ms]	teneur en eau (base sèche)

Notations grecques

$\dot{\gamma}$	[s^{-1}]	vitesse de cisaillement
Γ	[W.m^{-3}.K^{-1}]	coefficient empirique d'intensification de transfert
$tan\ \delta$	[-]	angle de perte
ε	[%]	porosité
$\varepsilon_{réc}$	[-]	émissivité du récipient
ε_s	[-]	émissivité de l'amidon
ζ_{fondu}	[kg.kg^{-1} ms]	fraction massique de l'amidon fondu lors de l'hydrotraitement
η	[Pa·s]	viscosité apparente
Θ	[kg.m^{-3}.s^{-1}]	taux de fusion de la structure semi-cristalline
λ	[W.m^{-1}.K^{-1}]	conductivité thermique apparente
ρ_b	[kg.m^{-3}]	masse volumique apparente
ρ_p	[kg.m^{-3}]	masse volumique réelle
σ	[W. m^{-2}.K^{-4}]	constante de Stefan-Boltzmann
τ	[Pa]	contrainte de cisaillement
τ_0	[Pa]	seuil d'écoulement
Φ_C	[W.m^{-3}]	flux de chaleur
ω	[Hz]	fréquence angulaire

Exposants & indices

eff	effective
env	environnement du réacteur de vapeur
éq	équilibre
f	fin de la phase principale
i	début de la phase initiale

o	début de la phase principale
proc	procédé
réc	récipient
s	échantillon
t	instant t

Introduction générale

L'amidon est après la cellulose, la substance de réserve la plus répandue chez les végétaux supérieurs, synthétisée à partir de l'énergie solaire. L'amidon est présent dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30 à 70%), les tubercules (60 à 90%), les légumineuses (25 à 50%) et dans certains fruits. L'amidon est un polysaccharide naturel semi cristallin qui suscite un intérêt croissant dans des applications alimentaires et non alimentaires.

Les applications de l'amidon sont diverses et variées dans de nombreux secteurs industriels non alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc… Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol, en tant que carburant. Néanmoins, dû à leurs valeurs nutritionnelles, les amidons sont surtout utilisés dans l'industrie agroalimentaire. Mis à part cette valeur nutritive propre aux glucides, les amidons sont ajoutés aux préparations alimentaires car ils exercent une grande influence sur la viscosité, la texture et le goût des produits dans lesquels ils sont incorporés. Les amidons natifs sont adaptés à la plupart des applications industrielles (28,3% de la production en amidon de la CEE). Cependant, il peut être nécessaire, dans certains cas, d'améliorer leurs performances par un ensemble de modifications physiques, chimiques et enzymatiques, afin de répondre à des besoins technologiques et nutritionnels spécifiques (71,7% de la production de la CEE). Les principaux utilisateurs des amidons modifiés sont les industries alimentaires (51,0%), papetières (20,0%) et pharmaceutiques (9,5%). Les 19,5% restants sont utilisés dans les industries textiles et dans la fabrication des adhésifs.

Dans de nombreuses applications industrielles les amidons subissent des traitements hydrothermiques (empesage, cuisson, extrusion,…) qui conduisent à des modifications de leurs propriétés, dont l'ampleur est fonction des conditions appliquées (teneur en eau,

température, cisaillement,…). L'amidon peut être transformé physiquement par l'intermédiaire des traitements qui utilisent la pression, la température, le cisaillement comme outils d'action pour donner des propriétés totalement différentes de celles présentes à l'état natif. Les méthodes de traitement hydrothermique les plus connues sont le HMT, l'annealing, les cylindres chauffants et la cuisson extrusion. Ces traitements physiques appliqués aux amidons conduisent à des modifications plus ou moins importantes de leurs structures, fonction de la composition de l'amidon, de la teneur en eau, des conditions appliquées pendant le traitement, et de l'organisation des chaînes d'amylose et d'amylopectine dans les grains de l'amidon natif. La maîtrise de l'utilisation de l'amidon nécessite la bonne connaissance des transitions de phase impliquées et des structures résultantes.

L'objectif de ce travail de thèse a consisté à analyser les modifications des propriétés structurales et fonctionnelles de l'amidon de maïs standard modifié par à un traitement physique, de type hydrothermique. Trois procédés hydrothermiques ont été étudiés ; DV-HMT (Direct Vapor-Heat Moisture Treatment, traitement par contact direct avec la vapeur d'eau), RP-HMT (Reduced-Pressurized-Heat Moisture Treatment) et DIC (Détente Instantanée Contrôlée), pour différentes conditions de pression de vapeur d'eau pendant une durée fixée. La caractérisation des modifications des propriétés physicochimiques générées par les trois traitements a été réalisée, dans l'objectif de relier les différences aux comportements thermique et rhéologique (gélatinisation, empesage, comportement à l'écoulement et viscoélasticité) des amidons traités.

Une partie des travaux de thèse a été consacrée à la compréhension des mécanismes de transport d'humidité dans le matériau amylacé. L'amidon soumis à des traitements thermiques en présence d'eau, subit des transformations physicochimiques, rendant l'analyse des transferts plus difficile. Dans ces conditions, la migration d'eau n'est pas gouvernée seulement par un gradient d'humidité mais aussi par un besoin d'eau nécessaire à ces réactions (gélatinisation, fusion totale ou partielle de la structure semi cristalline, formation de complexes amylose-lipides,…), dont les cinétiques sont corrélées à la teneur en eau et à la température. L'objectif étant d'une part la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu lors des échanges couplés de chaleur et de masse et d'autre part, la validation expérimentale du modèle de transfert macroscopique, tenant compte de ces réactions.

Contexte de la thèse

Cette thèse a été financée dans le cadre d'une bourse MESR et effectuée au laboratoire LaSIE (Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, FRE-CNRS 3437) de l'université de La Rochelle.

Le travail présenté, ici, résulte d'une collaboration scientifique très riche avec deux laboratoires partenaires : L'ONIRIS (Ecole National Vétérinaire, Agroalimentaire et de l'Alimentation, Nantes-Atlantique, UMR-CNRS 6144) de Nantes, l'INRA (Institut National de Recherches Agronomiques) de Nantes.

Plan du manuscrit

Ce manuscrit s'articule de la façon suivante :

- Le chapitre 1 présente un état de l'art sur les phénomènes physiques impliqués lors des transformations hydrothermiques de l'amidon. Les procédés physiques les plus couramment étudiés ont été détaillés dans ce chapitre, ainsi que les modifications produites, au niveau des propriétés structurales, morphologiques, thermiques et rhéologique des amidons. Ce chapitre aborde également, les phénomènes de transferts dans les matériaux réactifs en général et amylacés en particulier. Une synthèse des modèles théoriques cités dans la littérature pour les matériaux amylacés a été effectuée.

- Le chapitre 2 présente une description du matériel et des méthodes utilisés dans le traitement et la caractérisation de l'amidon de maïs standard à l'état natif et traité. Les méthodes d'analyses ; structurale, rhéologique et morphologique on été décrites, ainsi que celles utilisées pour déterminer les caractéristiques physiques et thermophysiques du matériau.

- Le chapitre 3 a été consacré à la modélisation des transferts couplés masse-chaleur lors du traitement hydrothermique par deux procédés (DV-HMT et RP-HMT) et aux outils de modélisation utilisés. La première est consacrée aux résultats de mesure des propriétés thermophysiques et du coefficient de diffusion effective et, la seconde, à la modélisation des transferts couplés et sa résolution par la méthode des éléments finis.

- Dans le chapitre 4 ont été présentés les résultats des analyses des modifications des caractéristiques structurales, générées par les trois procédés (DV-HMT, RP-HMT et DIC) sur l'amidon de maïs et leurs implications dans les propriétés thermiques, morphologiques et rhéologiques.

- Enfin, la conclusion propose une synthèse des principaux résultats obtenus dans le cadre de ces travaux de thèse et donne les perspectives envisagées pour la poursuite de l'étude.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

Table des matières

1. INTRODUCTION 7

2. L'AMIDON 7

2.1 COMPOSITION CHIMIQUE DE L'AMIDON 7
2.1.1 Amylose 8
2.1.2 Amylopectine 9
2.2 STRUCTURE GRANULAIRE DE L'AMIDON 10

3. TRANSFORMATION DE L'AMIDON DURANT LE CHAUFFAGE 12

3.1 GELATINISATION ET EMPESAGE 12
A. En milieu fortement hydraté 12
B. En milieu faiblement hydraté (<40%) 14
3.2 RETROGRADATION-GELIFICATION 15
3.3 FORMATION DE COMPLEXES AMYLOSE-LIPIDES 18

4. CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DE L'AMIDON 19

4.1 PROPRIETES D'ECOULEMENT 20
4.2 PROPRIETES VISCOELASTIQUES 22

5. DESCRIPTION DES PROCEDES HYDROTHERMIQUES 25

5.1 TRAITEMENT PAR PROCEDE HMT 26
5.2 TRAITEMENT PAR PROCEDE ANNEALING 26
5.3 TRAITEMENT PAR PROCEDE DIC 27

6. INFLUENCE DES TRAITEMENTS HYDROTHERMIQUES SUR LES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES AMIDONS 29

6.1 IMPACT DES TRAITEMENTS SUR LA CRISTALLINITE 29
6.2 IMPACT DES TRAITEMENTS SUR LA FORMATION DE COMPLEXES AMYLOSE-LIPIDES 30
6.3 IMPACT DES TRAITEMENTS SUR LES CARACTERISTIQUES DE GELATINISATION 31
6.4 PROPRIETES D'EMPESAGE ET DE RETROGRADATION DES AMIDONS HYDROTRAITES 34
6.5 PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET RHEOLOGIQUES DES AMIDONS HYDROTRAITES 35

7. MODELISATION DE MATERIAUX POREUX AMYLACES 37

7.1 L'ECHELLE DE REPRESENTATION DU MILIEU POREUX 39

7.1.1 L'échelle Microscopique 39
7.1.2 L'échelle Macroscopique 39
7.2 LES DIFFERENTS MODELES THEORIQUES DE TRANSFERTS EN MILIEU POREUX 40
7.3 MODELES THEORIQUES DE TRANSFERT APPLIQUES AUX MATERIAUX AMYLACES 41
7.4 LES METHODES DE RESOLUTION 43
7.4.1 Résolution analytique 43
7.4.2 Résolution numérique 45
8. CONCLUSION 46
9. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 48

Table des Figures

FIG. 1.1 – STRUCTURE CHIMIQUE DE L'AMYLOSE [BULEON ET AL., 1990]. 8
FIG. 1.2 – STRUCTURE EN HELICE FORMEE PAR LE COMPLEXE AMYLOSE-IODE [BOURSIER, 2005]..... 9
FIG. 1.3 – MODELE DE LA STRUCTURE EN GRAPPE DE L'AMYLOPECTINE : (1) REGIONS AMORPHES. (2) REGIONS CRISTALLINES (A) [ROBIN ET AL., 1974] ET STRUCTURE CHIMIQUE DE L'AMYLOPECTINE (B) [BULEON ET AL., 1990]. 9
FIG. 1.4 – SCHEMA DE LA STRUCTURE DU GRAIN D'AMIDON A DIFFERENTS NIVEAUX D'ORGANISATION ; GRAIN ENTIER, ALTERNANCE DE ZONES CRISTALLINES ET AMORPHES, STRUCTURE DES UNITES CRISTALLINES « BLOKLET » [GALLANT ET AL., 1997]..... 11
FIG. 1.5 – SPECTRE DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE TYPE A ET B. 12
FIG. 1.6 – TRANSFORMATION HYDROTHERMIQUE D'UN GRAIN D'AMIDON [BULEON ET AL., 1990]..... 13
FIG. 1.7 – ENDOTHERMES DE FUSION-GELATINISATION DE L'AMIDON DE MAÏS STANDARD A DIFFERENTES TENEURS EN EAU [MAACHE-REZZOUG ET AL., 2008]. 16
FIG. 1.8 – COMPORTEMENT D'UN AMIDON LORS DE LA CUISSON ET DU REFROIDISSEMENT..... 18
FIG. 1.9 – COMPORTEMENT THIXOTROPE ET ANTITHIXOTROPE D'EMPOIS D'AMIDON A DIFFERENTES TEMPERATURE DE MESURE. (A) AMIDON DE MAÏS [NAYOUF ET AL., 2003] ET (B) AMIDON DE MAÏS CIREUX RETICULEE A 5% DE CONCENTRATION [TATTIYAKUL & RAO, 2000]. 21
FIG. 1.10 – COURBES D'ECOULEMENT MESUREES A 60 °C APRES EMPESAGE AU BRABENDER, DE SUSPENSIONS D'AMIDON NATIF ET TRAITES PAR LE PROCEDE DIC. LES CONCENTRATIONS DES SUSPENSIONS SONT DE 4, 7 ET 2% POUR L'AMIDON DE MAÏS STANDARD (A), MAÏS CIREUX (B), BLE (C) ET DE POMME DE TERRE (D), RESPECTIVEMENT [MAACHE-REZZOUG ET AL., 2010]. 22
FIG. 1.11 – REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN MODELE DE MAXWELL GENERALISE..... 24
FIG. 1.12 – ENDOTHERMES DE GELATINISATION DE L'AMIDON DE MAÏS NATIF ET TRAITE PAR A) HMT [TAKAYA ET AL., 2000], B) ANNEALING [KRUEGER ET AL., 1987] ET C) DIC [MAACHE-REZZOUG ET AL., 2008]. 33
FIG. 1.13 – REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES TRANSFORMATIONS D'UN MATERIAU AMYLACE DURANT UN TRAITEMENT HYDROTHERMIQUE. 38
FIG. 1.14 – REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA METHODE DE PRISE DE MOYENNE. 40

1. Introduction

Comprendre la composition et la structure de l'amidon est un élément fondamental permettant de maîtriser les interactions qui peuvent interférer lors d'un traitement, et aussi de déterminer son comportement général et ses propriétés. Mis à part ces aspects généraux, une description des principaux procédés de traitements hydrothermiques (action de la chaleur en présence d'eau) de l'amidon cités dans la littérature ainsi que les modifications produites seront analysées. Seuls les procédés physiques qui maintiennent l'intégrité granulaire après traitement ont été analysés.

La maîtrise des modifications induites par les traitements hydrothermiques nécessite cependant que les mécanismes mis en jeu lors de la transformation de la structure des grains soient identifiés et les conditions de leur occurrence connues. Une bonne partie de ce chapitre a été consacrée à l'influence des traitements hydrothermiques sur les propriétés physicochimiques des amidons. Et enfin, la dernière partie du chapitre, synthétise les connaissances actuelles sur la compréhension des mécanismes de transport d'humidité et de chaleur dans les matériaux poreux en général et amylacés en particulier.

2. L'amidon

2.1 Composition chimique de l'amidon

L'amidon est constitué majoritairement d'une fraction glucidique (98 à 99%) et d'une fraction non glucidique mineure (1 à 2%). Cette dernière, malgré sa présence en faible quantité, ne doit pas être négligée, car elle modifie les propriétés fonctionnelles, en particulier la présence des lipides [Eliasson, 1983; Melvin, 1979]. L'amidon est un homopolymère d'unité D-glucose, dans la conformation chaise la plus stable. Les unités D-glucoses sont liées majoritairement (95 à 96 %) par des liaisons de type α-(1,4) et dans une moindre mesure (4 à 5 %) par des liaisons de type α–(1,6). Schoch [1945] a montré que l'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différente: l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée.

Selon l'origine botanique, les teneurs en amylose et en amylopectine varient respectivement de 20 à 30% et de 70 à 80% pour les amidons standards. Cependant,

quelques espèces d'amidon peuvent contenir moins de 1% d'amylose (maïs cireux ou waxy) ou entre 45 à 80% d'amylose (amylomaïs) [Zobel, 1984].

2.1.1 Amylose

L'amylose est caractérisé par une macromolécule de structure linéaire constituée d'unités α-D-glucose, liées par des liaisons de type α(1-4) (Fig 1.1). L'amylose se compose de plusieurs chaînes présentant des degrés de polymérisation variables, fonction de l'origine botanique, entre 500 et 6000 unités glucose [Buléon et al., 1990].

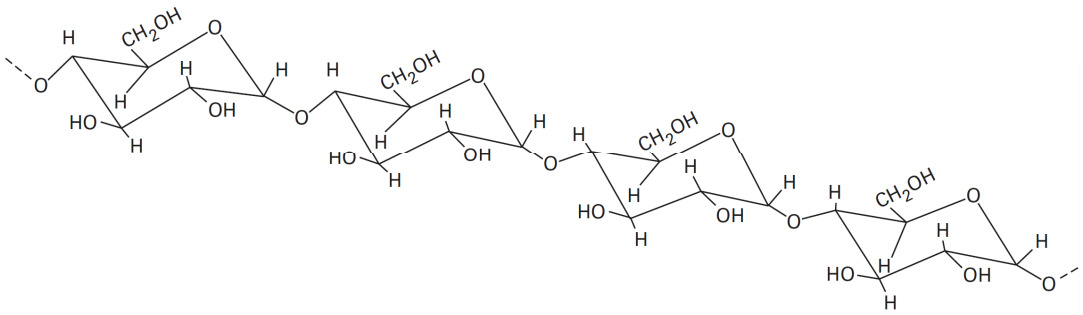


FIG. 1.1 – Structure chimique de l'amylose [Buléon et al., 1990].

Du fait de son caractère essentiellement linéaire et de la présence de liaisons de type α(1-4), l'amylose est susceptible de former des complexes d'inclusion avec de nombreuses molécules organiques ou minérales, comme l'iode, les acides gras libres, les lipides monoacylés et certaines molécules aromatiques. Dans ces complexes, l'amylose a une conformation hélicoïdale (6 unités glucose/tour), dans laquelle tous les groupements hydrophiles de la chaîne sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes vers l'intérieur [Buléon et al., 1990]. Dans le cas de l'iode, la formation du complexe (Fig 1.2) conduit au développement d'une coloration bleue (absorption maximale à 640 nm) caractéristique, propriété utilisée pour mesurer la quantité d'amylose dans l'amidon. Les solutions d'amylose ne sont pas très stables en raison de la forte tendance à former des liaisons hydrogène intramoléculaires, donnant lieu à une transition pelote statistique-double hélice, et à une forte tendance à la cristallisation par entassement de chaînes (première étape du phénomène appelé "rétrogradation") [Eliasson et Larsson, 1993; Buléon et al., 1990].

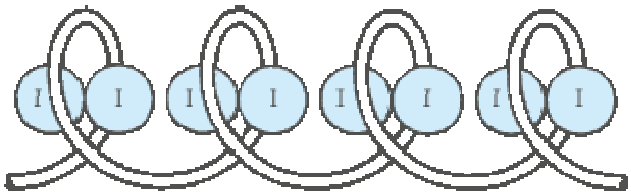


FIG. 1.2 – Structure en hélice formée par le complexe amylose-iode [Boursier, 2005].

2.1.2 Amylopectine

Contrairement à la longue chaîne linéaire d'amylose, l'amylopectine est une macromolécule de structure ramifiée (Fig 1.3a). L'amylopectine est formée par la polymérisation d'un seul monomère D-glucose, lié principalement par des liaisons α(1-4) et quelques liaisons α(1-6) à l'origine des ramifications, ces dernières représentent environ 5 à 6% du nombre total de liaisons [Whistler et Daniel, 1984].

Les ramifications constituant la macromolécule d'amylopectine se répartissent en chaînes A, internes ou externes, avec un degré de polymérisation moyen (DP = 15-20) et en chaînes B internes avec un degré de polymérisation d'environ 45 (Fig 1.3b). Ces chaînes ne sont pas greffées au hasard les unes sur les autres. Les chaînes B forment l'ossature de la molécule d'amylopectine et supportent des «grappes», 2 en moyenne, constituées par des chaînes A [Robin et al., 1974]. La masse moléculaire moyenne de l'amylopectine est assez élevée, les valeurs les plus souvent citées dans la littérature se situent entre 107 et 108 g/mole).

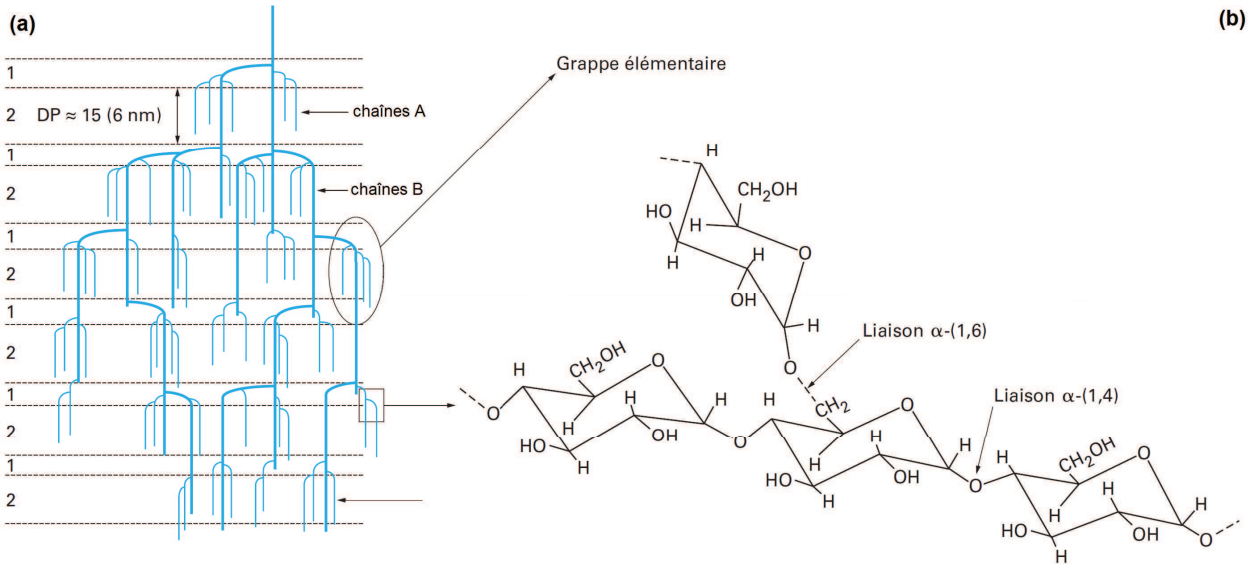


FIG. 1.3 – Modèle de la structure en grappe de l'amylopectine : (1) régions amorphes. (2) régions cristallines (a) [Robin et al., 1974] et structure chimique de l'amylopectine (b) [Buléon et al., 1990].

L'amylopectine se complexe également avec l'iode pour donner une couleur variant du rouge au violet (et non pas bleue comme dans le cas de l'amylose) car la complexation de l'iode se fait seulement sur les chaînes externes de l'amylopectine. Le haut degré de ramification de l'amylopectine ne lui permet pas de rétrograder rapidement comme dans le cas de l'amylose. Cependant, on attribue à l'amylopectine la propriété de pouvoir gélifier très lentement.

2.2 Structure granulaire de l'amidon

Les granules d'amidon sont des particules blanches semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante et dont la taille varie entre 2 et 100 µm. La taille et la forme des granules sont spécifiques de chaque espèce végétale. De façon très simplifiée, l'organisation du grain d'amidon résulte de l'agencement de l'amylose et de l'amylopectine en zones amorphes et cristallines disposées de manière concentrique à partir du hile. La cristallinité des amidons serait due essentiellement aux chaînes en doubles hélices de l'amylopectine; la cohésion des zones cristallines est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Gallant et al. [1997] définissent un niveau d'organisation primaire, basé sur des unités cristallines dénommées «blocklets» (ou microcristallites) et présentes de façon plus dense dans les couches cristallines (Fig 1.4). Les auteurs ainsi que Buléon et al. [1998a], mentionnent la présence de pores à la surface du grain d'amidon dont le diamètre peut varier entre 0,05 et 0,1 µm.

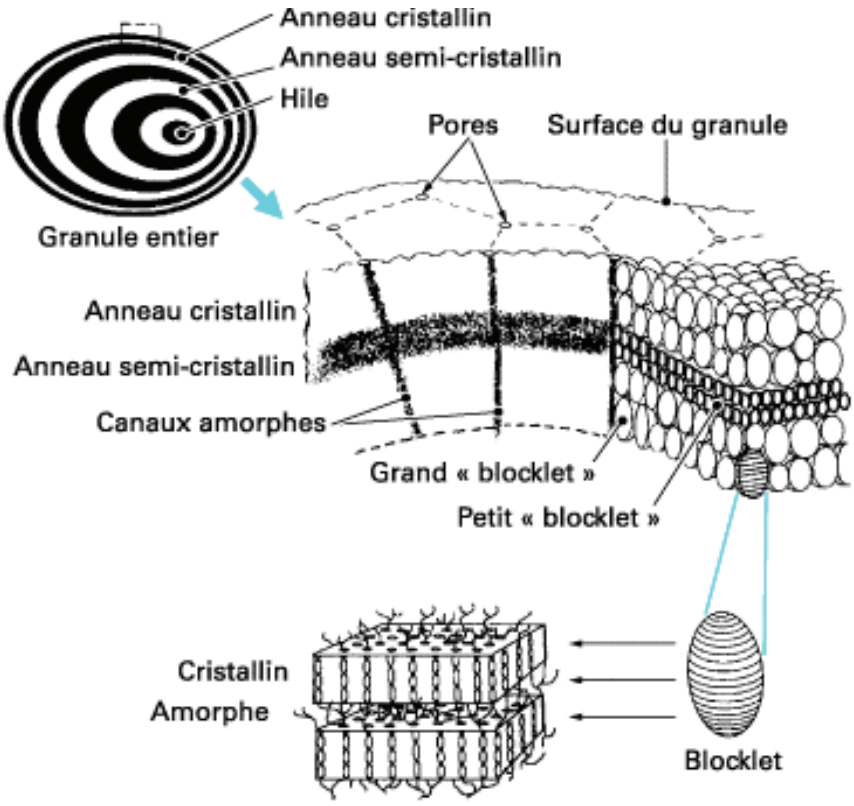


FIG. 1.4 – Schéma de la structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation ; grain entier, alternance de zones cristallines et amorphes, structure des unités cristallines « bloklet » [Gallant et al., 1997].

Les grains d'amidon sont des entités semi-cristallines dont les cristallites diffractent les rayons X en donnant deux types principaux de diagrammes de diffraction (Fig 1.5), fonction de l'origine botanique et éventuellement des traitements technologiques subis. Le type A, caractéristique des amidons de céréales et le type B, des amidons de tubercules, de céréales riches en amylose (>40%) ainsi que des amidons rétrogradés. Le type C, est spécifique aux amidons de légumineuses (haricots, pois, fève), et présente des caractéristiques intermédiaires entre celles des types A et B.

Pour les types cristallins A et B, les chaînes macromoléculaires s'organisent en doubles hélices gauches à 6 unités glucose par tour. Chaque hélice est parallèle à sa voisine avec un décalage d'un demi-pas selon l'axe de l'hélice. Deux chaînes d'amylose ou deux chaînes courtes d'amylopectine peuvent donner naissance à des cristaux A ou B. L'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline dépend du type cristallin : le type A correspond à une maille cristalline de type monoclinique peu hydratée contenant 4 molécules d'eau, tandis que le type B correspond à une maille hexagonale constituée d'une structure hydratée contenant 36 molécules d'eau [Boursier, 2005].

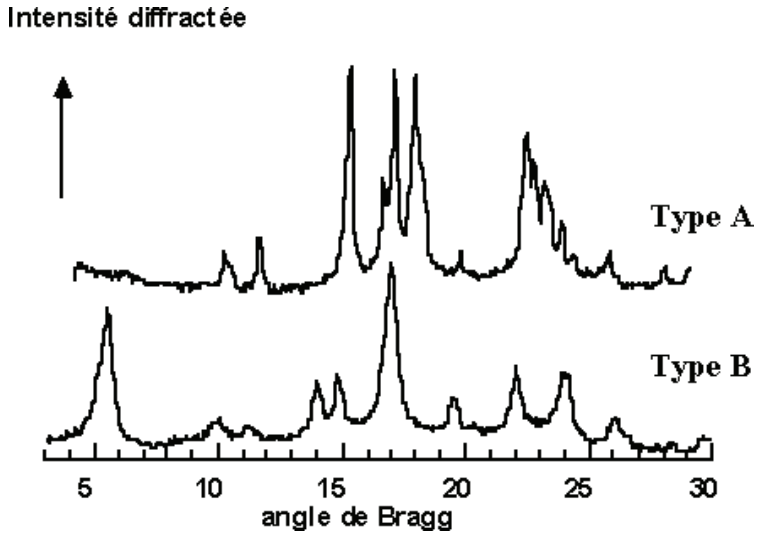


FIG. 1.5 – Spectre de diffraction des rayons X de type A et B.

L'amylose est susceptible de se complexer avec des lipides monoacylés mais également avec l'iode et les alcools. Ces complexes peuvent s'associer pour former des cristaux présentant un spectre V. Le type V est caractéristique des formes cristallines dites complexées de l'amylose. Deux types de diffraction des rayons X sont observables selon l'état d'hydratation de l'amylose complexée. Les types cristallins hydraté (V_h) et anhydre (V_a).

3. Transformation de l'amidon durant le chauffage

3.1 Gélatinisation et empesage

A. En milieu fortement hydraté

A température ambiante, l'eau pénètre plus facilement dans les régions amorphes des grains et interagit avec les molécules d'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, ce qui conduit à un léger gonflement des granules, qui est toutefois réversible [Nayouf, 2003]. A des températures supérieures à 60 °C et en présence d'un excès d'eau (> 60%), les grains d'amidon subissent un processus complexe: gonflement irréversible du grain dû à la rupture des liaisons hydrogène [Zobel et al., 1988a; Donovan, 1979], solubilisation du contenu granulaire et perte de la structure semi-cristalline du grain d'amidon. Au cours du refroidissement, l'amidon gélatinisé forme un gel (Fig 1.6).

La gélatinisation implique la fusion de la structure cristalline des granules, formée par l'empilement ordonnés des doubles hélices de d'amylopectine structurées en lamelle [Cooke et Gidley, 1992 ; Waigh et al., 2000] et la solubilisation de l'amylose dans la phase continue. Ce phénomène est la conséquence de la perte simultanée de l'arrangement lamellaire des doubles hélices d'amylopectine, de leur structure en double hélice et de la structure granulaire [Tester et Debon, 2000; Jacobs et Delcour, 1998; Stute, 1992].

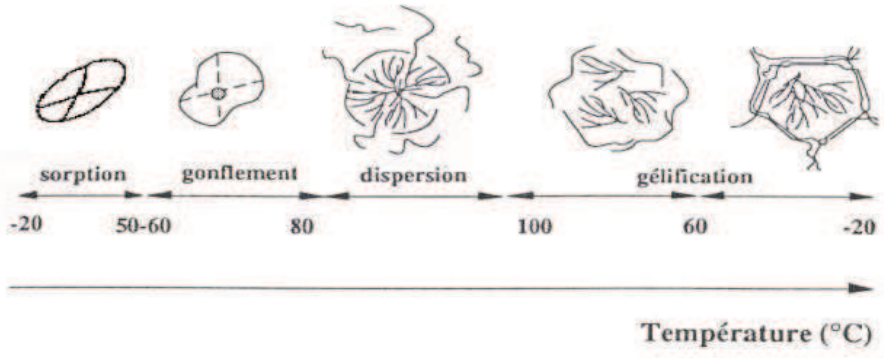


FIG. 1.6 – Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon [Buléon et al., 1990].

La gélatinisation, peut s'observer en analyse enthalpique différentielle (AED). La transition de gélatinisation se présente sous la forme d'un endotherme, caractérisé par les températures critiques (température initiale, température du pic et température finale) et l'enthalpie de gélatinisation [Wootton et Bamunuarachchi, 1979; Stevens et Elton, 1971]. Le comportement lors de la gélatinisation dépend de l'espèce botanique et éventuellement du génotype (maïs cireux, maïs normal, maïs riche en amylose).

L'empesage est la conséquence de la gélatinisation ; au fur et à mesure de la rupture des liaisons hydrogène, une libération progressive de molécules de petites masses moléculaires (amylose, matériel intermédiaire) diffuse à l'extérieur du grain [Leach et Schoch, 1961] et conduit à la destruction de la structure granulaire, cette étape est l'empesage. Un empois d'amidon est une suspension de grains gonflés (fantômes) et de macromolécules solubilisées qui ont diffusé hors des grains. D'après Doublier [1987] l'empois d'amidon peut être décrit comme un système biphasique contenant une phase dispersée et une continue. La phase dispersée est composée de particules gonflées, constituée principalement d'amylopectine et décrite par une fraction volumique, qui dépend de la taille, de la forme et de la déformabilité des particules. Alors que la phase continue contient les macromolécules solubles.

B. En milieu faiblement hydraté *(<40%)*

L'eau, facteur déterminant, doit être en quantité suffisante dans le milieu pour hydrater les molécules d'amidon et permettre la gélatinisation [Biliaderis, 1992]. La teneur en eau influence la température de gélatinisation, mais aussi la forme de l'endotherme observé en analyse enthalpique différentielle [Münzing, 1991; Russell, 1987] et l'enthalpie correspondante. Spigno et De Faveri [2004] ont montré que les énergies d'activation de la réaction de gélatinisation diminuent lorsque la teneur en eau dans le système augmente, et se stabilisent à partir de 60% d'eau.

Maache-Rezzoug et al. [2008] ont observé par analyse enthalpique différentielle (Fig 1.7), un seule endotherme associe à la gélatinisation (G comme gélatinisation) de l'amidon de maïs standard en présence d'un excès d'eau (> 70%, en base humide). Les températures du pic de gélatinisation ainsi que l'enthalpie sont constantes (69.8 °C et 11.5 $J.g^{-1}$, respectivement). Pour des teneurs en eau intermédiaires, comprise entre 70 et 40%, l'enthalpie de gélatinisation a diminué, de 9,8 à 1,9 J/g alors que la température du pic est restée constante (70 °C). Les auteurs ont montré qu'à partir d'une teneur en eau de 35%, un second endotherme associé à la fusion (M comme melting), apparaît vers des températures plus élevées alors que le pic de gélatinisation est réduit pour disparaître complètement à la teneur de 26%. La température du pic M ainsi que son enthalpie ont augmenté lorsque la teneur en eau a diminué : de 26 à 11,5%, la température du pic de fusion quant à elle a varié de 140 à 184 °C, respectivement.

L'existence de ces deux endothermes à faibles et intermédiaires teneurs en eau a été mise en évidence par plusieurs auteurs, sur des amidons de diverses origines botaniques: pomme de terre [Donovan, 1979], riz [Biliaderis et al., 1986], manioc [Garcia et al.,1996] et pois [Barron et al., 2000]. D'après Evans et Haisman [1982], ces deux endothermes seraient liés à une répartition hétérogène de l'eau dans les échantillons. Dans un premier temps, la phase amorphe faiblement hydratée déstabiliserait une partie du système cristallin, provoquant la fusion coopérative de quelques cristallites (premier endotherme). L'eau est alors redistribuée au sein des chaînes libérées et provoque la fusion des cristallites restants, à une température supérieure (second endotherme).

La gélatinisation de l'amidon qui s'opère en présence d'un excès d'eau s'effectue en deux étapes : gonflement des grains et dissolution des macromolécules [Buléon et al., 1998]. Le terme de fusion est préféré dans le cas de la disparition de la structure cristalline par chauffage à teneur en eau basse ou intermédiaire. La limite d'existence d'eau intergranulaire se situe aux alentours de 50% de teneur en eau par rapport à la matière sèche.

3.2 Rétrogradation-gélification

Les empois d'amidon obtenus à la suite d'un traitement thermique au-delà de 100 °C, en présence d'un excès d'eau, sont instables à température ambiante. Au cours du refroidissement de l'amidon gélatinisé, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine se réorganisent et tendent à adopter un nouvel équilibre conformationnel, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation qui conduit à la formation d'un gel composite. Les réarrangements de l'amylose semblent être à la base des modifications qui ont lieu au cours du refroidissement des empois juste après la gélatinisation. Ces réarrangements sont responsables du développement de la texture du gel [Malumba, et al., 2011], qui sera d'autant plus rigide que la concentration en amylose sera importante. Il est à noter que la gélification de l'amylose est un processus cinétique dont la rapidité va dépendre de la concentration en amidon ainsi que de sa teneur en amylose.

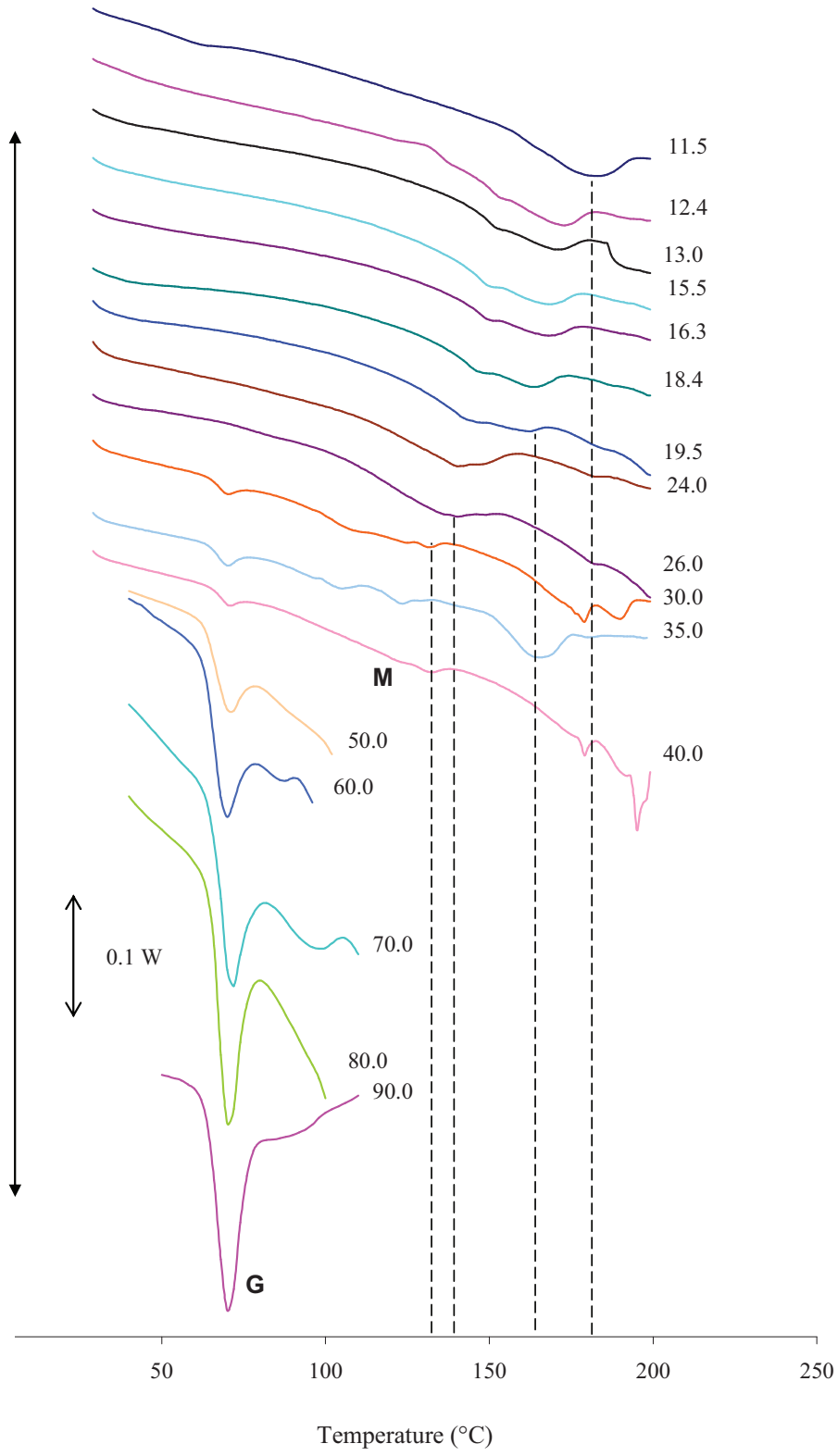


FIG. 1.7 – Endothermes de fusion-gélatinisation de l'amidon de maïs standard à différentes teneurs en eau [Maache-Rezzoug et al., 2008].

La rétrogradation dépend de la teneur en eau et de la température. Le maximum de recristallisation (exprimé par l'enthalpie de fusion des cristaux rétrogradés d'amylose ou d'amylopectine) est contrôlé par la teneur en eau pendant le stockage, et non pas, par la teneur en eau présente pendant la gélatinisation. Pour un mélange amidon–eau à température ambiante, la recristallisation est maximale pour des teneurs en eau allant de 40 à 50% [Zeleznak et Hoseney, 1986]. Aussi, la rétrogradation est très sensible à la température [Biliaderis et Zawistowski, 1990; Eliasson, 1985].

La cristallisation des polymères est un mécanisme faisant intervenir deux phénomènes ; la nucléation qui initie la mise en place de structures ordonnées, et la propagation qui permet la croissance des cristaux. La vitesse de ces deux étapes dépend de la température de conservation. La cristallisation ne peut se produire que dans un intervalle compris entre deux températures limites, qui sont la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion des cristaux T_f [Levine et Slade, 1990]. Dans cet intervalle, les polymères amorphes ou semi-cristallins sont à l'état caoutchoutique, et ont une mobilité suffisante pour former des cristaux [Morris, 1990]. Lorsque $T< T_g$, la mobilité moléculaire est trop faible. La nucléation est favorisée quand T est proche de T_g, alors que la croissance des cristaux est d'autant plus rapide lorsque que T est proche de T_f.

L'empesage des suspensions aqueuses d'amidon par l'amylographe Brabender permet de suivre la variation de la consistance (Fig 1.8) de l'empois pendant les phases de chauffage (gélatinisation) et de refroidissement (gélification). Lors du chauffage d'une suspension d'amidon et lorsque la température de gélatinisation est atteinte, l'eau pénètre dans les grains qui vont gonfler, provoquant l'augmentation de la consistance. Au cours du gonflement, l'amylose amorphe se solubilise dans le milieu continu. L'empois obtenu est composé de grains gonflés qui constituent la phase dispersée et, dans certains cas, de macromolécules solubilisées (principalement amylose) qui épaississent la phase continue. Les propriétés rhéologiques de l'empois d'amidon dépendent de l'importance relative de ces deux phases et du volume de gonflement des granules. Un pic de consistance de l'empois est observé, lorsqu'un nombre important de grains est gonflé.

Le pic est suivi d'une baisse de consistance due à la perte de la structure granulaire : les macromolécules (essentiellement l'amylose) diffusent hors du grain pour se

solubiliser. Si le chauffage de l'empois se poursuit, les grains résiduels éclatent et se dispersent mais la solubilisation n'est totale qu'au-delà de 100 °C.

Si la solution est refroidit, on observe une reprise de la consistance, due à une réassociation des macromolécules d'amylose qui vont former un gel. Les chaînes, après être sorties du grain, se recombinent sous forme de double hélice mais de manière aléatoire. La recristallisation se produit de proche en proche, et ce phénomène porte le nom de rétrogradation. Au cours de la rétrogradation, la solubilité de l'empois diminue pour finalement donner un gel blanc et opaque, mélange d'amylose et d'amylopectine.

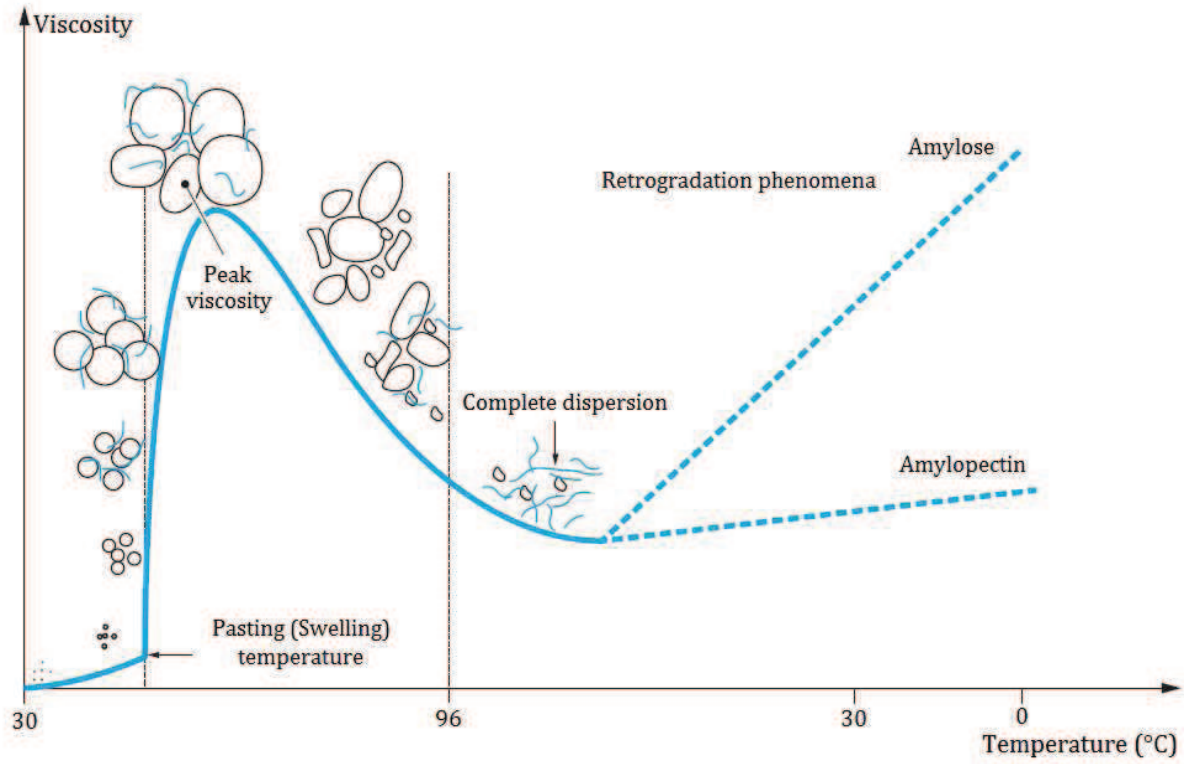


FIG. 1.8 – Comportement d'un amidon lors de la cuisson et du refroidissement.

3.3 Formation de complexes amylose-lipides

Les lipides se trouvent aussi bien à la surface qu'à l'intérieur des grains d'amidon. Les lipides de surface, des amidons de céréales, sont principalement composés de triglycérides. Les lysophospholipides et les acides gras représentent la majeure partie des lipides internes. Cette fraction lipidique varie selon l'origine botanique de l'amidon : l'amidon de maïs comprend environ 62% d'acides gras libres et une proportion plus faible de lysophospholipides (38%) [Hublin, 1994]. Tous les lipides internes ont la capacité de former des complexes avec l'amylose. La présence de

lipides complexables soit endogène et/ou exogène, même en quantités faibles, modifie le comportement thermique des amidons, avec apparition d'un endotherme réversible qui résulte de la formation d'un complexe attribué à l'amylose et aux acides gras.

L'utilisation du couplage AED/diffraction des rayons X utilisant le rayonnement synchrotron a permis de montrer que le deuxième endotherme observé vers 90 °C, au cours de la gélatinisation des amidons contenant des lipides, correspond à la fusion de complexes amylose lipides formés au cours du chauffage [Le Bail et al., 1999], alors que le premier traduit la fusion de la structure cristalline initiale. Ces complexes sont composés d'une simple hélice gauche contenant de 6 à 8 résidus formant une cavité hydrophobe dans laquelle s'inclut le plus souvent le ligand. Ils peuvent s'associer pour former des cristaux présentant un spectre de type V. D'autres auteurs ont observé par diffraction des rayons X la forme cristalline de type V de ces complexes hélicoïdaux et ont montré que ceux-ci ont été induits par le traitement thermique de l'amidon en présence d'acides gras [Maache-Rezzoug et al., 2008; Zobel et al., 1988]. Selon Malumba et al. [2011] la complexation de l'amylose par les lipides dépend du degré de polymérisation de celui-ci, de la longueur des acides gras présents et des températures de complexation.

4. Caractérisation rhéologique de l'amidon

La caractérisation rhéologique des empois et gels d'amidon se fait sur les mêmes bases qu'il s'agisse d'amidons natifs ou modifiés. La détermination des propriétés rhéologiques d'une suspension d'amidon non gélatinisée est difficile à cause de la sédimentation des granules au cours de la mesure et aussi de la faible viscosité. Les mesures des propriétés rhéologiques après empesage de l'amidon, permet l'obtention d'un système, assez complexe, composé de grains d'amidon gonflés dans un milieu continu formé, éventuellement de macromolécules solubilisées [Doublier, 2001].

Les propriétés rhéologiques reflètent l'état de la structure du produit. On peut considérer un empois d'amidon concentré comme un système de micro-gel [Kertz et al., 1988] dont les comportements par écoulement et viscoélasticimétrie sont influencés par l'état physique des grains [Okechukwu et Rao, 1995; Evans et Lips, 1992]. Le comportement rhéologique des empois d'amidon est affecté par la taille, la forme et la distribution de taille des grains gélatinisés, ainsi que les interactions entre les grains, la viscosité de la phase continue, et la vitesse et le temps de déformation

[Morikawa et Nishinara, 2002; Laun et al., 1991; Boersma et al., 1991, 1990; Barnes, 1989]. Le comportement rhéologique des empois d'amidon est connu pour être le résultat de deux caractéristiques principales : la viscosité de la phase continue et la fraction volumique de la phase dispersée [Doublier et al., 1987].

Les mesures rhéologiques des empois et des gels après gonflement peuvent être réalisées soit en régime permanent pour établir les courbes d'écoulement, soit en régime harmonique pour permettre une observation non destructive, en raison des faibles amplitudes de déformation utilisées [Doublier, 1989].

4.1 Propriétés d'écoulement

La plupart des empois d'amidon ont un comportement non newtonien et rhéofluidifiant ; la viscosité apparente diminue avec la vitesse de cisaillement [Giboreau et al., 1994; Christianson et Bagley, 1984; Evans et Haisman, 1979]. La viscosité apparente des suspensions d'amidon augmente significativement lorsque les vitesses de cisaillements appliquées à l'écoulement tendent à s'annuler. Ceci montre la nécessité d'une contrainte minimale, ou contrainte seuil, pour induire l'écoulement de ces empois [Christianson & Bagley, 1984]. La présence d'un seuil d'écoulement traduit l'état d'entassement des grains d'amidon [Evans et Haisman, 1979] et serait dû à l'existence d'interactions grains gonflés/grains gonflés ou grains gonflés/réseau macromoléculaires [Colas, 1986]. La connaissance du seuil d'écoulement peut s'avérer importante au niveau pratique pour faciliter le conditionnement des produits [Wei et al., 2001].

Une représentation en échelle logarithmique de la courbe d'écoulement permet de mettre en évidence l'existence du seuil d'écoulement, qui correspond à la contrainte minimale (τ_0). Les courbes d'écoulement des empois peuvent être décrites à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley [Nayouf, 2003; Doublier, 1981] :

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \qquad (1.\ 1)$$

Où :

τ : contrainte de cisaillement (Pa),
$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (s^{-1}),
τ_0 : seuil d'écoulement (Pa),
K : indice de consistance ($Pa.s^n$),
n : indice d'écoulement.

Les empois d'amidon peuvent également présenter, dans certaines conditions de température et de cisaillement, un comportement dont la viscosité évolue avec le temps: rhéofluidifiant (thixotropie) [Bahrani et al., 2012; Maache-Rezzoug et al., 2010; Nayouf et al., 2003; Thebaudin et al., 1998] ou un comportement rhéopexe (antithixotropie) [Tattiyakul & Rao, 2000; Bagley et Christianson, 1982].

Un système présente un comportement thixotrope, lorsque la viscosité apparente diminue au cours du temps quand on lui applique une contrainte (ou une vitesse de cisaillement) constante, alors que le comportement rhéopexe est un phénomène inverse, à contrainte (ou vitesse de cisaillement) donnée la viscosité apparente augmente avec le temps. Les phénomènes de thixotropie et de rhéopexie dépendent de différents facteurs : fraction volumique des grains d'amidon gonflés ainsi que leurs déformabilité [Nayouf et al., 2003 ; Doublier et al., 1987] et de la concentration des empois [Nayouf et al., 2003].

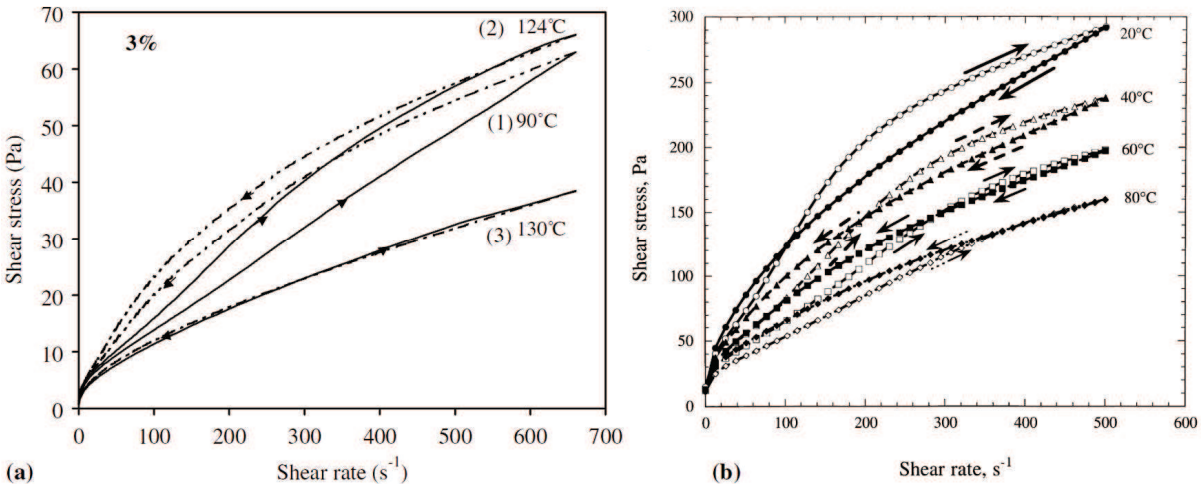


FIG. 1.9 – Comportement thixotrope et antithixotrope d'empois d'amidon à différentes température de mesure. (a) amidon de maïs [Nayouf et al., 2003] et (b) amidon de maïs cireux réticulée à 5% de concentration [Tattiyakul & Rao, 2000].

L'effet de la température d'empesage sur les propriétés d'écoulement d'une suspension d'amidon de maïs réticulé (Fig 1.9), pour une concentration d'amidon de 3%, a été étudié par Nayouf et al. [2003]. L'augmentation de la température d'empesage de 90 à 124 °C a eu pour effet d'augmenter la viscosité apparente et de réduire le comportement antithixotrope. En revanche, l'empesage à 130 °C a provoqué plutôt la chute de la viscosité apparente et la disparition du comportement antithixotrope, tout en maintenant le comportement rhéofluidifiant.

[Maache-Rezzoug et al., 2010] ont montré sur des suspensions d'amidons, de quatre origines botanique, hydrotraités par le procédé DIC, des différences de propriétés rhéologiques (Fig 1.10). Les amidons ont été traités à la vapeur sous pression de 1 et 2 bar, pendant 60 min et 3 bar pendant 5 min. Globalement, les rhéogrammes des suspensions d'amidons ont présenté un comportement rhéofluidifiant thixotrope. On peut noter la disparition du comportement thixotropique pour les échantillons d'amidon de maïs et de pomme de terre traités à partir de 2 et 1,5 bar, respectivement.

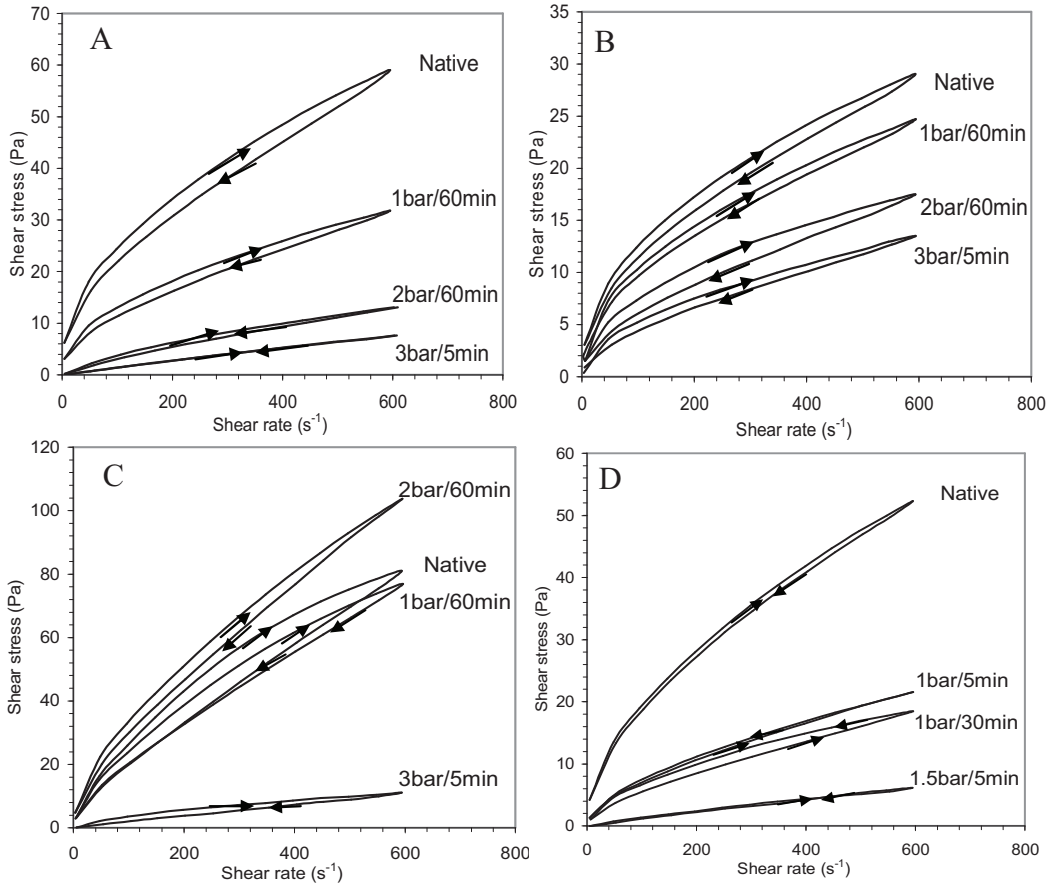


FIG. 1.10 – Courbes d'écoulement mesurées à 60 °C après empesage au Brabender, de suspensions d'amidon natif et traités par le procédé DIC. Les concentrations des suspensions sont de 4, 7 et 2% pour l'amidon de maïs standard (A), maïs cireux (B), blé (C) et de pomme de terre (D), respectivement [Maache-Rezzoug et al., 2010].

4.2 Propriétés viscoélastiques

Les mesures de propriétés viscoélastiques sont réalisées généralement sous cisaillement, en régime harmonique à très faible déformation. Les températures de mesures sont proches de 60 °C, afin d'éviter le phénomène de rétrogradation de

l'amylose [Doublier, 2001]. De nombreux auteurs ont caractérisé les propriétés viscoélastiques des amidons [Acquarone et Rao, 2003; Morikawa et Nishinari, 2002; Tattiyakul et Rao, 1999; Tecante et Doublier, 1999; Da Silva et al., 1997; Rao et al., 1997; Evans et Lips, 1992]. L'évolution du comportement viscoélastique est exprimée par le biais du module élastique (G') et du module de conservation, ou module de perte (G''). Les empois d'amidons natifs ou modifiés montrent souvent un comportement qui peut être qualifié de gel faible avec $G' > G''$ [Loisel et al., 2006; Tecante et Doublier, 1999; Thebaudin et al., 1998], et G' pratiquement indépendant de la fréquence [Bahrani et al., 2012; Méndez-Montealvo et al., 2008 et 2006; Nayouf et al., 2003]. Puisqu'à cette température, l'amylose ne gélifie pas, Doublier [2001] attribue le comportement viscoélastique observé à la prédominance de la phase dispersée (particules gonflées) dans les propriétés rhéologique de l'empois.

Au cours du refroidissement, la présence d'amylose solubilisé dans la phase continue permet de former un gel composite, qui enchâsse les grains d'amidon dispersés. La gélification renforce le caractère élastique et la rigidité du système ; les modules G' et G'' se déplacent vers des valeurs plus élevées après refroidissement. Par ailleurs, pour les amidons dépourvus d'amylose (maïs cireux, riz cireux…), les modules d'élasticité et de viscosité ne changent quasiment pas après refroidissement.

- **Modèle de Maxwell généralisé**

Les propriétés viscoélastiques de suspensions d'amidons peuvent être caractérisées par des expériences de relaxation, qui consistent à appliquer une déformation dans la zone linéaire, maintenue constante au cours de temps. Pour expliquer physiquement les phénomènes observés lors des mesures viscoélastiques, Carrot et Guillet [1999] considèrent que la déformation macroscopique est le reflet d'une modification microscopique des configurations des chaînes dans le matériau polymère. Les phénomènes viscoélastiques trouveraient donc leur origine dans la possibilité de mouvements intra ou intermoléculaires des chaînes par rapport à une position d'équilibre statistique.

Le modèle de Maxwell généralisé, composé de N éléments de Maxwell (Fig 1.11) est couramment utilisé pour décrire le comportement en relaxation d'un polymère, avec un ressort supplémentaire qui traduit le comportement solide.

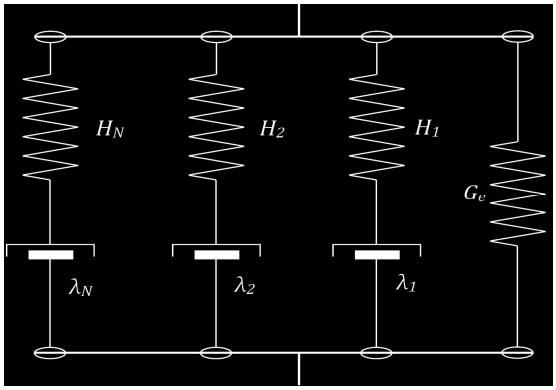


FIG. 1.11 – Représentation schématique d'un modèle de Maxwell généralisé.

La fonction de relaxation G(t), s'exprime en fonction des paramètres du modèle :

$$G(t) = G_e + \sum_{i=1}^{N} H_i \exp(-t/\lambda_i) \qquad (1.2)$$

L'utilisation du modèle de Maxwell généralisé permet de caractériser les comportements viscoélastiques, à partir d'une distribution des temps de relaxation. La fonction de relaxation de ce modèle s'écrit sous la forme:

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\lambda) \cdot \exp(-t/\lambda_i) d \ln \lambda \qquad (1.3)$$

Compte-tenu des lois d'association, il est clair que le module de rigidité complexe d'une association en parallèle est la somme des modules de chaque élément. Le module de stockage et le module de perte sont donnés par :

$$G' = G_e + \sum_{i=1}^{N} H_i \cdot \frac{(\lambda_i \omega)^2}{1+(\lambda_i \omega)^2} \qquad (1.4) \qquad G'' = \sum_{i=1}^{N} H_i \cdot \frac{\lambda_i \omega}{1+(\lambda_i \omega)^2} \qquad (1.5)$$

avec $\lambda_i = \dfrac{\eta_i}{H_i}$: temps de relaxation de la i^{ème} branche.

Très peu d'études ont été menées sur des matériaux amylacés afin de déterminer le spectre de relaxation à partir de modèles mathématiques. Weese [1992] et Honerkamp & Weese [1990] proposent une méthodologie à base de la méthode de régularisation de Tikhonov [Tikhonov et al, 1995; Tikhonov et Arsenin, 1977]. Cette méthode est connexe à l'algorithme de Levenberg-Marquardt pour la résolution de problèmes non-linéaires au sens des moindres carrés. La méthode de régularisation a été utilisée par Ptaszek et al. [2011, 2009, 2007] et par Sodhi et al. [2010], pour analyser la structure

d'un gel composite d'amidon de maïs et de gomme guar dans le but de suivre la séparation des phases.

5. Description des procédés hydrothermiques

Les traitements physiques appliqués aux amidons conduisent à des modifications plus ou moins importantes de leurs structures, fonction de la composition de l'amidon, de la teneur en eau, des conditions appliquées pendant le traitement, et de l'organisation des chaînes d'amylose et d'amylopectine dans les grains à l'état natif. Parmi les procédés physiques cités dans la littérature, une large place est réservée aux procédés HMT (Heat Moisture Treatment) et annealing [Zavareze et Dias, 2011; Jacobs et Delcour, 1998].

D'autres procédés hydrothermiques sont également étudiés, comme la cuisson-extrusion ou le procédé des cylindres chauffants. Pour ce dernier, l'hydrotraitement consiste à l'utilisation de deux cylindres tournant en sens inverse et chauffés de l'intérieur par de la vapeur d'eau. Une solution d'amidon (25 à 50% de matière sèche), introduite entre les cylindres à l'aide d'une conduite de distribution est cuite à une température supérieure à son point de gélatinisation. Cette cuisson est immédiatement suivie d'un séchage rapide au contact des deux cylindres portés à forte température (140-200 °C), de manière à éviter la rétrogradation des amidons dispersés. Sur chaque cylindre, le film sec est détaché à l'aide d'un couteau racleur [Gavreilidou et al., 2002]. Le procédé des cylindres chauffants produit des amidons avec des propriétés physico-chimiques spécifiques, du fait de la sévérité du traitement qui détruit les granules d'amidon [Mercier, 1987].

Dans cette partie bibliographique consacrée aux modifications produites par les traitements hydrothermiques, nous avons abordé uniquement les traitements physiques qui conservent l'intégrité granulaire du grain. C'est le cas des traitements par annealing et HMT, proches des traitements étudiés dans le cadre de la thèse. Les deux méthodes induisent des réarrangements moléculaires, en plaçant les amidons dans des zones comprises entre les températures de transition vitreuse et de fusion/gélatinisation, tout en gardant intacte la structure du grain.

5.1 Traitement par procédé HMT

Le Traitement HMT, découvert par Sair et Fetzer [1944], est un traitement hydrothermique qui consiste à chauffer les amidons contenant une faible teneur en eau (<35%) à des températures inférieures à la température de gélatinization/fusion (<120 °C) et supérieures à la température de transition vitreuse (Tg). Le traitement s'effectue pendant une période de 20 minutes à 1 heure par vapeur sous pression [Lim et al., 2001; Takaya et al., 2000], ou sur des durées plus longue, jusqu'à 24 h par chauffage à l'air [Chung et al., 2009a; Watcharatewinkul et al., 2009; Kweon et al., 2008]. La littérature contient de nombreux articles sur les effets du traitement HMT [Gunaratne et Hoover, 2002; Lim et al., 2001; Collado et Corke, 1999; Hoover et Manuel, 1996; Kulp et Lorenz, 1981], et leur impact sur la structure et les propriétés physico-chimiques des amidons. Hoover et Manuel [1996], Hoover et Vasanthan [1994] et Kulp et Lorenz, [1981] ont montré que le traitement HMT n'altérait pas la taille ou la forme des grains d'amidon quelles que soient leurs origines botaniques.

Des travaux ont relevé que le procédé HMT classique, généralement réalisé à l'échelle du laboratoire, conduit à des traitements non homogènes de l'amidon. L'utilisation de la vapeur sous pression est souvent nécessaire pour assurer un chauffage suffisant et une distribution uniforme de la chaleur dans le matériau. Maruta et al. [1994] ont amélioré le procédé HMT classique, en ajoutant une étape de mise sous pression réduite dans le réacteur de traitement, avant l'injection de la vapeur sous pression, par contact direct avec le matériau. Cette méthode a été désignée par les auteurs par RP-HMT (Reduced-Pressurized Heat Moisture Treatment).

5.2 Traitement par procédé annealing

Le procédé annealing ou « recuit » s'effectue par incubation des suspensions d'amidon à 40-55% de matières sèches, à des températures au-dessus de la température de transition vitreuse, et en dessous de la température de gélatinisation, pendant des temps variables allant de 12 à 24 h, selon le degré de modification souhaité [Tester et Debon, 2000; Jacobs et al., 1998]. Les conditions de l'annealing impliquent que la gélatinisation ne se produit pas pendant le traitement. Historiquement, ce traitement a été élaboré dans but de diminuer la capacité de

gonflement des amidons de façon à augmenter leurs résistances aux traitements thermiques [Stute, 1991].

L'annealing et le HMT (Heat Moisture Traitement) sont deux procédés analogues, dont l'humidité, la température, et la duré de traitement sont les paramètres critiques de contrôle. Le traitement d'annealing s'effectue en présence d'un excès d'eau, alors que pour le HMT les teneurs en eau sont inférieures à 35% [Jacobs et al., 1998].

5.3 Traitement par procédé DIC

Le procédé DIC (Détente Instantanée Contrôlée) est un traitement hydro-thermo-mécanique, à la vapeur d'eau sous pression, s'effectuant pendant des durées variables, fonction des pressions appliquées, suivi d'une détente vers une pression réduite, souvent proche du vide. Lors de la détente vers la pression réduite, il se produit une autovaporisation d'une certaine quantité d'eau contenue dans le matériau. Le terme « autovaporisation» traduit le fait que la chaleur nécessaire à ce processus est fournie par la matière provoquant ainsi son refroidissement [Al Haddad, 2007]. L'effet mécanique induit par la détente est d'autant plus important que le gradient de pression, donc de température entre l'intérieur du matériau et le milieu environnant est élevé. La détente implique une transition d'un stade de haute température/haute pression vers un stade de basse pression/basse température. Cette transition fait souvent subir au produit un ensemble de transformations pouvant aller du simple refroidissement à des modifications thermophysiques irréversibles des propriétés biochimiques, texturales et fonctionnelles. Les différentes applications issues de cette technologie ont en commun un traitement thermique sous pression suivi d'une détente vers le vide : séchage, texturation, débactérisation, étuvage et extraction.

Le traitement hydrothermique DIC appliqué aux amidons est proche du procédé RP-HMT, la différence réside dans le fait, que pour ce dernier la détente s'effectue lentement vers la pression atmosphérique. L'hydrotraitement par le procédé DIC a déjà été appliqué à des amidons dans des conditions de pression de vapeur d'eau saturée, inférieures à 5 bar et pour des durées variant de 0,5 à 180 min [Bahrani et al., 2012; Maache-Rezzoug et al., 2011, 2010, 2009, 2008; Loisel et al., 2006; Zarguili et al., 2006]. Avec ce procédé, les amidons sont traités à humidité résiduelle, sans étape préalable d'hydratation comme pour les traitements HMT ou annealing. L'humidité initiale est différente de celle présente au cours du traitement, due à l'absorption de la

vapeur d'eau condensée. Zarguili [2006] a montré que la teneur en eau de l'amidon de maïs standard augmente au cours de l'hydrotraitement DIC jusqu'à atteindre la teneur en eau de saturation, après un certain temps. Cet état est obtenu lorsque l'équilibre s'établit entre la quantité d'eau absorbée par le matériau et celle présente dans la vapeur d'eau. Les teneurs en eau d'équilibre à la pression de 1 et 2 bar ont été de 0,17 et 0,26 g H_2O /g matières sèche, après 30 et 60 min de traitement, respectivement.

Les principaux paramètres qui contrôlent l'hydrotraitement sont le niveau de la pression de la vapeur d'eau dans le réacteur (donc la température), la durée de traitement et la teneur en eau du produit. L'épaisseur de la couche de produit influence quant à elle l'homogénéité du traitement. Lorsque la teneur en eau d'équilibre est atteinte, pour une pression donnée, seule la durée intervient au niveau des modifications de la structure des grains d'amidon. Comme pour le traitement HMT, la structure granulaire est conservée malgré la présence de l'effet mécanique provoqué par la détente rapide vers le vide.

6. Influence des traitements hydrothermiques sur les propriétés physicochimiques des amidons

6.1 Impact des traitements sur la cristallinité

L'effet du traitement HMT sur la cristallinité dépend de la source botanique et des conditions de traitement de l'amidon. Gunaratne, et Hoover [2002] ont utilisé la diffraction par rayons X pour étudier les effets du traitement HMT sur les phases cristallines de différents types d'amidon de tubercules (true yam, taro, new cocoyam, manioc, pomme de terre). Ils ont observé que le traitement HMT change le type de diagramme de diffraction de B vers A+B, pour les amidons de pomme de terre et de true yam, alors que pour les autres amidons, le type de cristal reste inchangé. Selon Vermeylen, et al. [2006], le changement de type de diagramme dépend des conditions de température et de teneur en eau utilisées pendant le traitement.

Hoover et Manuel [1996] et Franco et al. [1995] ont observé l'augmentation de la cristallinité de l'amidon de maïs après traitement HMT à 100 °C pendant 16 heures, pour des teneurs en eau variant de 30 et 18 %. L'augmentation de la cristallinité des amidons traités par HMT pourrait être due au déplacement des chaînes de doubles hélices dans les zones cristallines, par conséquent la matrice cristalline devient plus ordonnée que celle de l'amidon natif [Zavareze et Dias, 2011]. Chung et al. [2009a] et Lim et al. [2001] ont plutôt observé une diminution de la cristallinité de l'amidon de maïs traité à 120 °C avec des teneurs en eau de 28 et 30% pendant 1 heure et 16 heures, respectivement, sans changement de type polymorphique (type A). Cette diminution de la cristallinité est la conséquence de la réduction des zones cristallines au profit des zones amorphes de la structure lamellaire concentrique.

Par ailleurs, la cristallinité des amidons est très peu modifiée après traitement annealing [Stute, 1992; Gough et Phybus, 1971]. En effet, plusieurs auteurs ont observé la croissance et/ou la perfection des cristallites sans modification du type cristallin [Chung et al., 2009a; Liu et al., 2009; Hublin 1994]. L'augmentation de la cristallinité est certainement liée à une réorganisation physique de la structure [Adebowale et al., 2009; Lan et al., 2008; Waduge et al., 2006]: les granules adoptent une configuration plus stable due au réalignement des chaînes de polymère dans les régions cristallines et non cristallines [Zavareze et Dias, 2011].

Quant au traitement par procédé DIC, des modifications structurales ont été observées sur des amidons de différentes origines botaniques (maïs standard, cireux, blé et pomme de terre). L'ampleur des modifications est étroitement liée aux conditions de traitement (température, teneur en eau et durée) mais aussi à l'origine botanique de l'amidon [Maache-Rezzoug et al., 2011, 2008]. Le taux de cristallinité des amidons a systématiquement diminué avec l'intensification des conditions du traitement. Le type cristallin des amidons natifs a été conservé pour les faibles conditions de pression (1 bar). Alors que pour les pressions supérieures, la cristallinité a systématiquement diminué et de nouveaux pics, de type V_h, caractéristiques de la formation de complexes amylose-lipides ont été observés pour les amidons de céréales. Pour des conditions de traitement identiques, les modifications induites sur l'amidon de pomme de terre ont été plus importantes que sur les amidons de céréales [Zarguili, 2006].

6.2 Impact des traitements sur la formation de complexes amylose-lipides

Lim et al. [2001] ont observé par diffraction des rayons X, la diminution de l'intensité des pics de type A de l'amidon de maïs après traitement HMT (120 °C, 1 h et 30% de teneur en eau) et l'apparition de nouveaux pics, révélant la formation de complexes amylose-lipides pendant le traitement. Aussi, Zarguili [2006] a observé l'apparition de nouveaux pics de type V_h coexistant avec le type A, sur les diagrammes de diffraction des amidons de céréales (maïs standard et blé) après traitement par le procédé DIC à 2 bar. Pour les conditions plus élevées, la cristallinité résiduelle de type A, a complètement disparu au profit de la cristallinité de type V_h.

La transition endothermique relative à la fusion de ces complexes est bien visible sur les thermogrammes obtenus par AED, de l'amidon de maïs standard traité par HMT [Fig 1.12-A, Takaya et al., 2000] et par DIC [Fig 1.12-C, Maache-Rezzoug et al., 2008], où l'enthalpie de fusion du complexe augmente avec l'intensité du traitement. La valeur de l'enthalpie reflète la quantité de complexes formés [Tufvesson et al., 2003]. La non observation de pics caractéristiques de type V_h après traitement DIC des amidons de maïs cireux et de pomme de terre, dépourvues d'amylose, confirme bien l'implication du composé amylosique interagissant avec les lipides pour former des complexes d'inclusion. En revanche, aucune formation de complexes n'a été rapportée après traitements des amidons par annealing [Jacobs et Delcour, 1998].

La formation des complexes amylose-lipides peut générer des modifications des propriétés fonctionnelles des amidons. À faible teneur en eau, comme c'est la cas des conditions de traitement HMT et DIC, la formation de complexes s'effectue à l'intérieur des grains en raison de la réduction de la solubilisation de l'amylose [Le Bail et al., 1999]. A l'échelle moléculaire, ce phénomène peut interférer avec le gonflement granulaire [Vasanthan et Hoover, 1992; Tester et Morrison, 1990]. Des auteurs [Hoover et Manuel, 1996; Vasanthan et Hoover, 1992] ont confirmé que la formation des complexes amylose-lipides après traitement hydrothermique, réduit la solubilité et l'aptitude au gonflement des grains.

6.3 Impact des traitements sur les caractéristiques de gélatinisation

Le traitement HMT modifie les températures de début (T_0), du pic (Tp) et de la fin de gélatinisation (T_f), ainsi que l'enthalpie de changement d'état [Takaya et al., 2000; Hoover et Manuel, 1996; Kulp et Lorenz, 1981], fonction des conditions du traitement. Généralement, une élévation des températures caractéristiques est observée avec l'augmentation de la teneur en eau et de la température, pour des amidons de différentes origines botaniques : amidon de maïs standard [Chung et al., 2009b; Pukkahuta et al., 2008; Lim et al., 2001; Takaya et al., 2000; Hoover et Manuel, 1996], pomme de terre [Vermeylen et al., 2006; Gunaratne et Hoover, 2002]. Les travaux de Chung et al. [2009], Liu et al. [2009], Qi et al. [2005], Knutson [1990] et Krueger et al. [1987] ont montré que le traitement annealing augmente aussi les températures de gélatinisation des amidons (Fig 1.12-B).

Après traitement DIC, les endothermes de gélatinisation des amidons, de maïs standard et cireux, de blé et de pomme de terre, ont été décalés vers des températures plus élevées que celles des amidons natifs [Zarguili, 2006]. L'augmentation des températures de gélatinisation est probablement influencée par l'effet déstabilisant de la phase amorphe lors de la fusion des cristallites ; celle-ci est due principalement à la formation de complexes amylose-lipides d'une part et aux interactions entre les chaînes d'amylose [Hoover et Vasanthan, 1994]. La largeur de l'endotherme de gélatinisation (T_f - T_0=R) a été reliée à l'hétérogénéité de taille ainsi qu'au degré de stabilité des cristallites dans le grain d'amidon [Gunaratne et Hoover, 2002; Fredriksson et al., 1998].

Le traitement HMT provoque un élargissement de l'endotherme de gélatinisation, observé sur des amidons de maïs [Chung et al., 2009a; Pukkahuta et al., 2008; Lim et al., 2001; Takaya et al., 2000; Hoover et Manuel, 1996]. Contrairement à ce dernier, les traitements annealing [Vermeylen et al., 1996; Hublin, 1994] et DIC [Maache-Rezzoug et al., 2009], entraînent un rétrécissement du domaine des températures de transitions. La largeur de l'endotherme traduisant les contraintes existant entre les cristallites du grain d'amidon, une largeur réduite implique la présence d'une cohésion plus forte entre les cristallites [Hublin, 1994]. Le rétrécissement du domaine des températures de gélatinisation des amidons traités par DIC peut suggérer la présence de cristallites homogènes en taille et en degré de cohésion. Le traitement a permis d'abord la fusion des cristallites de faible cohésion, ceux nécessitant une faible énergie, et un renforcement des interactions entre les chaînes des cristallites restants.

Le traitement HMT diminue l'enthalpie de gélatinisation (ΔH) des amidons et le degré de réduction dépend de l'intensité des conditions de traitement [Chung et al., 2009; Pukkahuta et al., 2008; Lim et al., 2001; Takaya et al., 2000]. Tandis que l'enthalpie de gélatinisation augmente ou reste identique à celle du natif après traitement annealing [Chung et al., 2009a; Liu et al., 2009]. Quoiqu'une légère diminution de ΔH a été rapportée par certains auteurs [Qi et al., 2005; Knutson, 1990]. Lors d'une étude menée par Loisel et al. [2006] sur l'amidon de maïs durant l'hydrotraitement DIC, une diminution progressive de l'enthalpie de gélatinisation a été observée avec l'augmentation de la pression et de la durée de traitement.

D'après Gunaratne et Hoover [2002], la diminution de l'enthalpie de gélatinisation est due à une destruction des doubles hélices présentes dans les régions cristallines ou non cristallines. Selon Hormdok et Noomhorm [2007] cette réduction traduit la gélatinisation des molécules moins stables d'amylose et d'amylopectine durant le chauffage par HMT. Cette interprétation rejoint celle donnée par Miyoshi [2002] qui considère que les cristallites de structure plus lâches sont susceptibles d'être influencées davantage par la dégradation thermique engendrée par le traitement HMT. Les cristallites thermiquement stables restent après le traitement, ce qui a pour conséquence, le déplacement des températures caractéristiques vers des valeurs plus élevées.

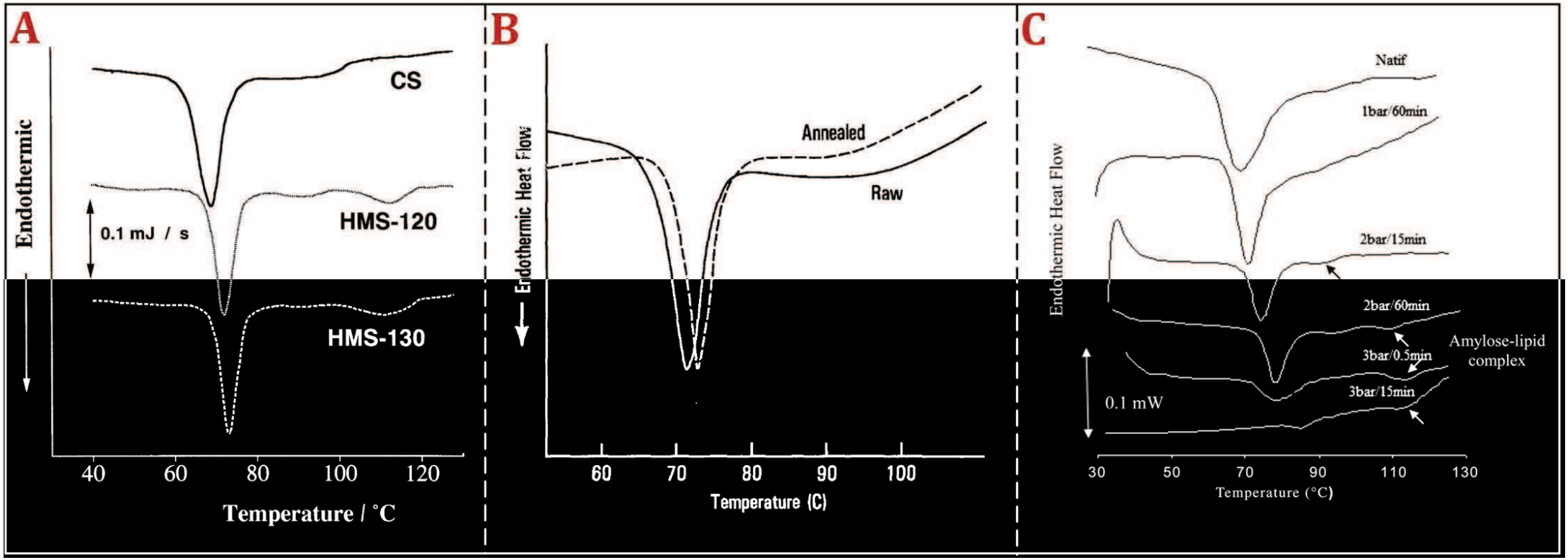


FIG. 1.12 – Endothermes de gélatinisation de l'amidon de maïs natif et traité par A) HMT [Takaya et al., 2000], B) annealing [Krueger et al., 1987] et C) DIC [Maache-Rezzoug et al., 2008].

6.4 Propriétés d'empesage et de rétrogradation des amidons hydrotraités

Le traitement HMT provoque une diminution de la viscosité Brabender et une augmentation des températures caractéristiques d'empesage des amidons de maïs standard [Chung et al., 2009b; Hoover et Manuel, 1996] et de pomme de terre [Svegmark et al., 2002; Kulp et Lorenz, 1981; Hoover et Vasanthan, 1994]. Le traitement annealing réduit aussi la consistance des empois et augmente les températures d'empesage [Chung et al., 2009a; Hoover et Manuel, 1996 ; Hublin 1994]. Olayinka et al. [2008] ont montré que l'intensité de l'augmentation des températures et de la diminution des viscosités, lors de l'empesage par Brabender de l'amidon de sorgho blanc, est plus importante en présence de teneurs en eau élevées lors du traitement par HMT. Des résultats similaires ont été observés après procédé DIC par Maache-Rezzoug et al. [2009] sur des amidons de différentes origines botaniques et par Loisel et al. [2006] sur l'amidon de maïs. L'augmentation de la teneur en eau et de la température de traitement ont eu pour conséquences un accroissement des températures caractéristiques et la réduction des viscosités.

Ces modifications sont peut être dues au renforcement des forces de liaisons inter et intragranulaires en raison des associations entre les chaînes d'amylose et la formation du complexe amylose-lipide dans le grain pendant l'hydrotraitement HMT [Chung et al., 2009b]. La désintégration structurale de l'amidon pour former un gel exige donc plus de chaleur, d'où les températures élevées enregistrées lors de l'empesage. La diminution de la viscosité traduirait, d'une part, une certaine fragilisation des grains par l'hydrotraitement, les rendant moins résistants au chauffage et au cisaillement durant l'empesage par Brabender (rupture partielle ou totale). Et d'autre part, traduit la réduction de la solubilisation de l'amylose et l'aptitude au gonflement des grains [Le Bail et al., 1999].

La réduction de la diffusion de d'amylose après traitement HMT, a pour conséquence la diminution de la rétrogradation de l'amidon. Ce phénomène est le résultat de la réorganisation des macromolécules d'amylose et d'amylopectine après refroidissement. Lan et al. [2008] ont montré que la rétrogradation de l'amidon est influencée par la quantité d'amylose relarguée, la taille des grains, et la présence de grains intacts gonflés.

6.5 Propriétés morphologiques et rhéologiques des amidons hydrotraités

En général, le traitement HMT [Adebowale et al., 2005; Gunaratne et Hoover, 2002; Hoover et Manuel, 1996] et annealing n'altèrent pas la taille et la forme des grains d'amidons. Cependant, Kawabata et al. [1994] ont observé, sur des grains d'amidons de maïs et de pommes de terre, la formation de fissures à la surface et la présence d'une cavité à l'intérieur du grain. Zavareze et al [2010] ont étudié l'effet du traitement HMT (25% de teneur en eau) sur la morphologie des rains d'amidons de riz de différentes teneurs en amylose. Les auteurs ont montré que les amidons à forte et moyenne teneur en amylose ont été faiblement affectés, contrairement à l'amidon à faible teneur en amylose où la perte de l'intégrité granulaire a été observée. Ces conditions plus favorables à la gélatinisation partielle ont contribué à l'apparition d'agrégats formés d'un amas de particules collées entre elles par des granules fondus Herrera-Gómez et al. [2002]. Après hydrotraitement DIC, Zarguili [2006] a montré une augmentation progressive du diamètre médian $D_{v,0.5}$ des grains d'amidon lorsque les conditions de traitement étaient faibles. En revanche, pour les conditions plus élevées, les valeurs $D_{v,0.5}$ obtenues suggèrent la formation d'agrégats, confirmée par les observations au microscope optique sous lumière polarisée. Pour les mêmes conditions, les auteurs ont observé l'apparition d'une structure de type V_h. La diminution du pouvoir de gonflement peut être reliée à la formation à l'intérieur des grains de complexes amyloses-lipides qui gênerait le gonflement des grains.

Le comportement rhéologique des empois d'amidon est connu pour être le résultat de deux caractéristiques principales : la viscosité de la phase continue et la fraction volumique de la phase dispersée [Doublier et al., 1987]. Il dépend de la taille, la forme et la distribution de taille des grains gélatinisés, ainsi que les interaction entre les grains [Morikawa et Nishinari, 2002; Laun et al., 1991; Boersma et al., 1990, 1991; Barnes, 1989]. L'influence des procédés hydrothermiques sur le comportement rhéologique des empois peut s'interpréter qualitativement sur la base de la solubilité et du gonflement de l'amidon [Doublier et Thibault, 2002].

Les propriétés rhéologiques d'un gel d'amidon dépendent de l'effet thermique [Nayouf et al., 2003; Tattiyakul & Rao, 2000] et de l'effet mécanique [Bahrani et al., 2012, Maache-Rezzoug et al., 2011, 2010 ; Loisel et al., 2006] induit par les procédés thermique ou thermomécanique. Dans des conditions de traitement modérées, la

séparation de l'amylose et de l'amylopectine est presque totale, on assiste à la formation d'un gel dans la phase continue, composé essentiellement d'amylose. Alors que pour les conditions de traitement intenses, une partie de l'amylopectine est également solubilisée et se trouve en présence de l'amylose dans la phase continue [Bahrani et al., 2012; Doublier et al., 2002, 1987].

La viscosité apparente de suspensions d'amidon hydrotraitées diminue lorsque les conditions de traitement sont intenses, comme cela a été observé avec le traitement annealing [Chung et al., 2009a; Jacobs et Delcour, 1998], avec HMT [Jiranuntakul et al., 2011; Chung et al., 2009a; Hoover et Manuel, 1996] et avec traitement DIC [Bahrani et al., 2012; Maache-rezzoug et al., 2011, 2010; Loisel et al., 2006]. De la même façon, une perte de la réponse élastique de l'empois d'amidon a été rapportée par Nayouf et al. [2003] et Thebaudin et al. [1998] après traitement thermomécanique. Les spectres mécaniques font apparaître un comportement de gel faible dont la rigidité décroît avec l'intensité du traitement.

7. Modélisation de matériaux poreux amylacés

Un matériau poreux réactif est un matériau susceptible de se dégrader physiquement et chimiquement en présence d'eau lors qu'il est soumis à un traitement thermique. Les matériaux poreux sont constitués d'une matrice solide consolidée (squelette) ou non consolidée (grains, fibres, particules non soudées) et de cavités appelées pores (ou micropores pour des dimensions inférieures à 1 μm), en général interconnectées, qui contiennent une ou plusieurs phases fluides susceptibles de s'écouler et d'échanger entre elles et avec le solide de la matière et de la chaleur [Peczalski et Laurent, 2000].

On peut distinguer deux catégories de milieux poreux :

- Les milieux hétérogènes poreux alvéolaires ou cellulaires considérés comme des espaces solides ayant de nombreux trous.
- Les milieux hétérogènes poreux granulaires ou pulvérulents considérés comme des espaces vides remplis de grains solides.

L'amidon est considéré comme un matériau poreux granulaire, constitué d'une phase solide discontinue déformable ou non déformable. Dans ce type de matériaux, la phase solide joue un rôle important dans les transferts internes en canalisant les écoulements et en développant des liaisons physiques avec les phases fluides.

La compréhension des mécanismes de transport d'humidité et de chaleur dans les matériaux amylacés est complexe, car ces transferts sont responsables des transformations biochimiques et physiques au sein du produit. En effet, dans les matériaux amylacés, la migration d'eau interagit avec les molécules d'amidon par l'intermédiaire des liaisons hydrogène, provoquant un gonflement réversible des grains. Soumis à un chauffage (>60 °C) et en présence d'eau, le gonflement des grains d'amidon est accompagné d'un phénomène irréversible de fusion-gélatinisation. La Figure (1.13), illustre schématiquement ces modifications biochimiques à l'échelle de la structure du matériau ; gonflement irréversible du grain dû à la rupture des liaisons hydrogène, solubilisation du contenu granulaire et la perte de la structure semi-cristalline du grain d'amidon.

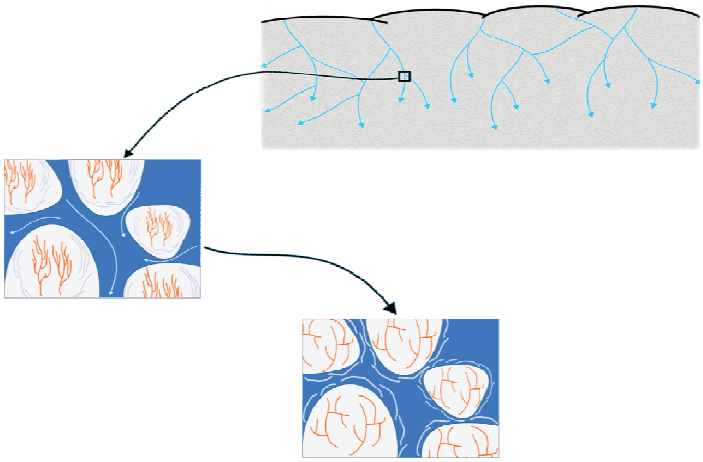


FIG. 1.13 – Représentation schématique des transformations d'un matériau amylacé durant un traitement hydrothermique.

Dans les matériaux poreux, les transferts de matière et de chaleur s'opèrent au sein de la phase fluide, constituée principalement d'eau, et entre la phase fluide et la matrice solide. Les transferts d'humidité peuvent se développer en phase gazeuse et/ou liquide. La diffusion de la chaleur a lieu aussi, et parfois principalement, dans la phase solide. La nature et l'intensité de ces transferts sont liées aux propriétés intrinsèques du matériaux utilisé. Lors de l'hydrotraitement de matériaux poreux, la sollicitation est appliquée à la surface et provoque des gradients de concentration, de pression ou de température entre la surface et le cœur du produit. La matrice solide oppose une résistance au transfert par limitation de l'aire de section de passage, et par allongement du chemin que doit parcourir une molécule entre deux points. Par analogie avec l'hydraulique, on peut dire qu'il s'agit de « pertes de charge » vis-à-vis du mouvement de la matière [Peczalski et Laurent, 2000].

L'interaction entre les phénomènes de transferts massiques et les échanges thermiques à l'échelle du pore aboutit généralement à des systèmes d'équations aux dérivées partielles fortement couplées dont la solution est souvent complexe à déterminer. L'analyse des transferts est rendue encore plus difficile lorsque des transformations physicochimiques ont lieu simultanément dans le milieu. La migration de l'eau n'est pas gouvernée seulement par le gradient d'humidité mais aussi par un besoin hydrique nécessaire à ces réactions (fusion totale ou partielle de la structure cristalline, réactions de Maillard,…), dont les cinétiques sont corrélées à la teneur en eau et à la température. Deux mécanismes sont impliqués lors de la migration de l'eau pendant les traitements hydrothermiques de matériaux amylacés: le

premier est contrôlé par la progression du phénomène de fusion dans la structure cristalline, phénomène qui débute lorsque la température du matériau est proche de la température de fusion et le deuxième mécanisme est la diffusion de l'eau dans la structure.

7.1 L'échelle de représentation du milieu poreux

La littérature fait état de deux échelles de représentation du milieu poreux dans l'étude des transferts couplés de chaleur et d'humidité [De Vries et Philip, 1957; Luikov, 1966; Slattery, 1967; Whitaker, 1977]. Les modèles développés reposent sur une approche microscopique et macroscopique.

7.1.1 L'échelle Microscopique

Les modèles microscopiques nécessitent la connaissance exacte de la forme géométrique de la structure du pore, la connaissance de la distribution des phases et des conditions aux limites imposées par la géométrie exacte des pores, la connaissance de la relation entre les propriétés physiques caractérisant le comportement macroscopique du matériau et la microstructure sous jacente.

La modélisation des transferts à cette échelle est difficile à envisager, car pratiquement irréalisable. Elle bute sur la méconnaissance des structures microscopiques des milieux poreux du fait des fortes hétérogénéités qui existent. L'approche n'est toujours pas au point et d'importants écarts existent entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées.

7.1.2 L'échelle Macroscopique

Cette échelle permet de considérer le milieu poreux tel un milieu hétérogène pouvant être défini, à l'échelle de l'observation, comme un milieu continu polyphasique obtenu par la superposition de différentes phases homogènes, sur un Volume Elémentaire Représentatif (V.E.R). Cette approche permet de modéliser les phénomènes de transfert en utilisant les valeurs moyennes définies à partir de paramètres microscopiques. Cette prise de moyenne (Fig 1.14) se fait sur le volume élémentaire représentatif qui se déplace sur l'ensemble du milieu [Marle, 1967; Gray, 1975; Whitaker, 1977].

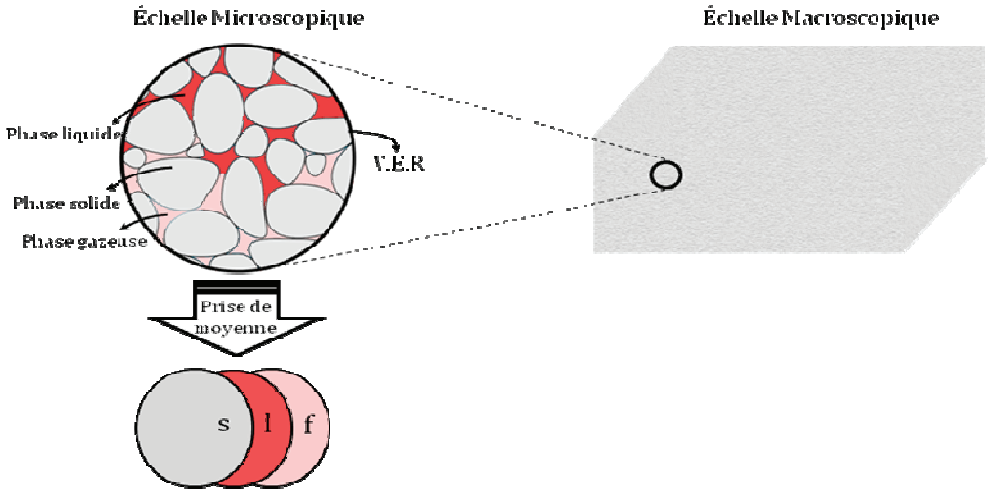


FIG. 1.14 – Représentation schématique de la méthode de prise de moyenne.

Dans l'approche macroscopique, on retrouve l'approche phénoménologique qui est basée sur deux principes ; l'un sur la Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) et l'autre sur la Mécanique des Milieux Continus (MMC). Le principe de la TPI consiste à déduire les lois qui régissent les processus élémentaires par l'examen de leur source d'entropie [Truesdell et Toupin, 1960; Benet, 1981], tandis que le principe de la MMC, consiste à introduire les lois physiques expérimentales des processus élémentaires dans l'expression des bilans de conservation de la masse et de l'énergie. Les équations constitutives sont décrites par les lois de Darcy, Fick et Fourier [Darcy, 1856; Fick, 1855; Fourier, 1822]. L'écriture des équations macroscopiques décrivant les transferts en milieux hétérogènes, est fondée sur les variables moyennées à l'échelle du V.E.R. Les coefficients de ces équations sont des grandeurs macroscopiques représentatives de façon globale des différents processus de transfert censés se produire à l'échelle du pore.

7.2 Les différents modèles théoriques de transferts en milieu poreux

Différents modèles mathématiques sont proposés dans la littérature, décrivant la migration d'eau dans les milieux poreux induit par des gradients de concentration et de température, en raison du vaste domaine d'implication de ces phénomènes (mécanique, chimie, agro alimentaire, etc). De nombreuses études réalisées dans le domaine des fortes teneurs en eau sur des matériaux poreux, montrent bien que les approches macroscopiques et phénoménologiques décrivent relativement bien le transport en phase liquide, c'est-à-dire pour des teneurs en eau proches de la saturation [Bories, 1988]. Le problème devient plus complexe dans le domaine des

faibles teneurs en eau où la phase vapeur et la phase liquide peuvent coexister comme notamment au cours d'un processus de séchage [Pezalski et Laurent, 2000].

Les premiers travaux réalisés sont ceux de Comings et al. [1934] et Glaser [1959] qui ont proposé un modèle mathématique décrivant le transport d'humidité dans des structures par prise en compte exclusive du transfert en phase vapeur. Cette modélisation a été modifiée et améliorée par d'autres auteurs [Krischer, 1978; Vos et Tammes, 1969; Luikov, 1967, 1966; De Vries, 1958; De Vries et Philip, 1957], en prenant en considération les transferts simultanés en phases liquide et vapeur ainsi que leurs effets de couplage et d'interaction. Le modèle de De vries a été justifié par Whitaker [1977], à partir de la thermodynamique des milieux continus et plus récemment par Benet [1981], à partir de la thermodynamique des processus irréversibles.

Dans le cas de la condensation de la vapeur, l'échange de chaleur devient compliqué car il est associé simultanément au transfert de masse et au changement de phase (condensation). Le nombre de facteurs qui interviennent dans le transfert de chaleur en présence de la condensation est sensiblement plus grand que lorsqu'il n'y pas de changement de phase. Si pour l'échange de chaleur sans changement de phase la surface ne doit être caractérisée que par sa géométrie, en présence de la condensation les propriétés physiques et chimiques du matériau doivent être envisagées par rapport à leur interaction avec le milieu (liquide, gaz). La condition nécessaire à la condensation de la vapeur, est la présence soit d'une zone, soit d'une surface (parois) à température inférieure à celle de la vapeur saturée. Lors du contact initial de la vapeur avec la surface froide, cette dernière se couvre d'une couche adsorbée monomoléculaire qui au cours de la condensation soit croît et se densifie, soit, en atteignant une épaisseur définie (de l'ordre d'un micron), se rompt en formant un grand nombre de gouttes. L'intensité de l'interaction entre la surface et le condensat est conditionnée par les propriétés physico-chimiques du milieu (porosité, conductivité…) [Patankar et Spalding, 1967].

7.3 Modèles théoriques de transfert appliqués aux matériaux amylacés

Les amidons sont utilisés dans les industries alimentaires pour environ 55%, où ils jouent un rôle important, du fait de leurs propriétés physico-chimiques et fonctionnelles. De nombreux procédés impliquent des traitements hydrothermiques

aux matériaux amylacés (étuvage, cuisson, extrusion,…) qui conduisent à des modifications structurales plus ou moins importantes, selon le niveau de la teneur en eau et de la température.

Pendant le traitement hydrothermique des matériaux amylacés, des modifications biochimiques ont lieu en présence d'eau et de chaleur [Turhan et Sağol, 2004]. L'analyse des transferts dans ces systèmes est importante car la progression de la température et de l'eau contrôle les cinétiques de ces réactions. Par exemple, pendant l'étuvage des céréales, la diffusion de l'eau dans les grains est associée au phénomène de gélatinisation de l'amidon [Fang et Chinnan, 2004; Stapley et al., 1999]. La modélisation de l'étuvage des grains doit tenir compte de la diffusivité de l'eau et de la vitesse de réaction de gélatinisation-fusion, qui dépendent de la température et de la teneur en eau au sein du matériau.

De nombreuses études ont été menées afin de modéliser les transferts simultanées de masse et de chaleur se produisant pendant le séchage de grains de blé [Gastón et al., 2004], de maïs [Neményi et al., 2000] ou lors de l'étuvage des grains de blé [Stapley et al. 1999], en utilisant des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [Ghosh et al., 2008]. La migration de l'eau dans ce type de matériaux est habituellement analysée en employant la loi de Fick relatif à la diffusion moléculaire [McCarthy et al., 2002; Ruan et al., 1991 et Saravacos, 1986]. Cependant dans de nombreux cas, l'application de la loi de Fick a dû être modifiée.

Bakshi et Singh [1980] ont analysé la variation de la teneur en eau lors de l'étuvage des grains de riz par un modèle de transfert par diffusion en lui associant un terme de réaction. Stapley, et al. [1997] ont montré, par observation par imagerie RMN, l'existence d'une distribution caractéristique de la teneur en eau pendant l'étuvage des grains de blé: le front saturé d'eau formé à la surface du grain a progressé vers l'intérieur et formé un plateau de teneur en eau. Ce plateau a été suivi par une baisse rapide de la teneur en eau, qui a atteint un autre plateau de faible teneur en eau, correspondant au noyau cru du grain de blé. Un profil identique de répartition de la teneur en eau a été observé par Takeuchi, et al. [1997] lors de l'étuvage des grains de riz. Watanabe et al. [2001] ont proposé un modèle de diffusion non fickien, reposant sur le concept de la demande en eau (Water Demand : WD) comme un potentiel de transfert (gradient d'humidité), liée à l'étendue de la gélatinisation de l'amidon dans les grains de riz pendant la cuisson.

7.4 Les méthodes de résolution

Il existe plusieurs méthodes analytiques et numériques de résolution des équations aux dérivées partielles. La différence entre chaque approche dépend des conditions aux limites et des conditions initiales fixées par l'expérimentation, ainsi que des hypothèses simplificatrices.

Différentes méthodes numériques ont été proposées pour résoudre les modèles couplés de masse et de chaleur pour des matériaux amylacés. La résolution numérique par la méthode des éléments finis a été utilisée par Kovács et al. [2010], pour modéliser le séchage des grains entiers de maïs. Gopalakrishna et al. [1992] et Ranjan et al. [2002] ont utilisé, respectivement, la méthode des différences finies et celle des volumes finis, pour modéliser l'extrusion mono-vis des grains d'amidon de maïs et le séchage par infrarouge de l'amidon de pomme de terre

7.4.1 Résolution analytique

Les solutions analytiques de transfert d'humidité sont plus souvent adaptées dans les cas où les systèmes des équations sont simples à résoudre. En régime stationnaire dans lequel on applique la première loi de Fick ainsi qu'en régime transitoire, où la seconde loi de Fick peut être appliquée.

En génie des procédés alimentaires, le transport d'eau dans les produits est souvent interpréter comme un phénomène diffusif en utilisant la loi de Fick. Cette loi est généralement résolue en considérant un coefficient de diffusion constant et indépendant de la teneur en eau. Cette supposition n'est pas juste puisque les différents travaux proposés dans la littérature montrent que la diffusivité augmente avec la teneur en eau.

Les estimations du coefficient de diffusivité de l'eau, à partir des données de séchage par exemple [Zogzas et al., 1996], représente une propriété massique globale de transport de l'eau dans la matériau. Cette grandeur, souvent appelée coefficient de diffusivité effective (D_{eff}), peut inclure différents phénomènes; la diffusion de l'eau liquide, la diffusion de la vapeur, la vaporisation, la condensation et d'autres mécanismes possibles de transfert de masse [Karathanos et al., 1990].

Différentes méthodes ont été élaborées pour estimer D_{eff}, en résolvant la seconde loi de Fick:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D_{eff} \frac{\partial W}{\partial z} \right) \tag{1. 6}$$

La plupart des travaux rapportés utilisent la solution proposée par Crank [1975], en géométrie rectangulaire avec des conditions initiales et limites définies. L'équation citée plus haut, admet pour solution :

$$\frac{W_o - W_{éq}}{W - W_{éq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left(\frac{-(2i+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{4l^2} \right) \tag{1. 7}$$

W_o, W et $W_{éq}$ sont des valeurs globales de la teneur en eau obtenues par intégration sur le volume de la teneur en eau locale du matériau à la fin de la phase initiale, à l'instant t et à l'équilibre, respectivement. l est la demi-épaisseur de la couche traitée.

- **Coefficient de diffusion constant**

La solution de Crank se limite au premier terme de l'équation donnée précédemment, si on considère un coefficient de diffusion constant. La détermination de D_{eff}, pour un domaine de variation de la teneur en eau, est obtenue par la résolution analytique de la relation ci-dessous:

$$\frac{W_o - W_{éq}}{W - W_{éq}} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{eff} t}{4l^2} \right) \tag{1. 8}$$

- **Coefficient de diffusion variable**

Karathanos et al. [1990], utilisant des données de séchage, ont proposé une méthode de calcul du coefficient de diffusivité, qui tient compte de la variation de la teneur en eau. Cette méthode, appelée méthode des pentes, repose aussi sur la troncature au premier ordre de la résolution de la loi de Fick. Mais dans cette méthode, on compare pour chaque valeur de teneur en eau, la dérivée de la courbe expérimentale de séchage (t, $\log W$) avec la dérivée de la courbe théorique.

(F_0, $\log W$) où F_0 est le nombre de Fourier pour la diffusion. $Fo = \frac{D_{eff} t}{l^2}$, avec $2l$ la largeur de la plaque.

Les coefficients de diffusivité effectives peuvent alors être calculés pour tous les points d'acquisition par $D_{eff} = \left[\left(\frac{dW}{dt} \right)_{\exp} \Big/ \left(\frac{dW}{dFo} \right)_{th} \right] l^2$.

7.4.2 Résolution numérique

Les résolutions analytiques sont uniquement disponible pour des problèmes relativement simples (homogène, simple la géométrie, …). Étant donné que les modèles mathématiques couplés sont complexes à résoudre (les systèmes non linéaires formés par le couplage), ils sont très souvent résolus par discrétisation numérique. Les méthodes numériques ont été développées depuis la deuxième moitié du XXe siècle. Les différentes méthodes appliqués au phénomène de transfert sont:

- Méthodes des éléments finis
- Méthodes des différences finies
- Méthodes des volumes finis

Le choix des méthodes numériques dépend de différents critères tels que les conditions limites et les lois physiques de conservation qui régissent le modèle. Dans des contours réguliers tels que la géométrie rectangulaire, la méthode des différences finies peut être utilisée, et dans les conditions limites et des géométries irrégulières, la méthode des éléments finis est plus adaptée. La méthode des volumes finis a été utilisée pour résoudre des systèmes complexes d'équations (lois physiques de conservation) [Ranjan et al., 2002; Turner et Perré, 1995].

La méthode des éléments finis est une technique numérique qui permet de trouver des solutions approximatives des équations aux dérivées partielles (EDP) ou des équations intégrales. Cette technique permet de discrétiser en sous-ensemble un objet ou une partie d'un objet dont on veut étudier certaines de ses propriétés. Ces sous-ensembles, appelés "éléments", sont connectés entre eux par des nœuds. Cette discrétisation de la surface ou du volume d'un objet s'appelle le "maillage". Ainsi, l'objet étudié est représenté par des fonctions définies sur chaque élément. Ces fonctions locales ont l'avantage d'être plus simples que celle qu'on pourrait éventuellement utiliser pour représenter la totalité de l'objet. Ce sont en particulier des polynômes ou des fonctions harmoniques.

8. Conclusion

Les granules d'amidon sont des particules blanches semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante, et dont l'organisation résulte de l'agencement de l'amylose et de l'amylopectine en zones amorphes et cristallines, disposées de manière concentrique à partir du hile. Les phases cristallines sont constituées de doubles hélices d'amylopectines groupées densément et dispersées dans une phase amorphe discontinue riche en amylose, située au niveau des ramifications d'amylopectines. Les cristallites des grains d'amidon diffractent les rayons X en donnant deux types principaux de diagrammes de diffraction : le type-A, spécifique aux amidons de céréales, est caractérisé par une grande compacité et une meilleure stabilité thermique comparativement aux cristallites de type B, spécifique aux amidons de tubercules.

Après les éléments fondamentaux de l'amidon, qui sont les dimensions des grains, le pourcentage d'amylose et d'amylopectine, viennent les performances du produit car liées directement à ses qualités d'usage qui dépendent de ces caractéristiques fonctionnelles. L'amidon peut être modifié physiquement par l'intermédiaire des traitements qui utilisent la pression, la température, le cisaillement comme outils d'action pour donner des propriétés totalement différentes de celles présentes à l'état natif. Les traitements hydrothermiques les plus cités sont les traitements HMT et annealing. Ces deux traitements physiques appliqués aux amidons conduisent à des modifications plus ou moins importantes de leurs structures, fonction de la composition de l'amidon, de sa teneur en eau, des conditions appliquées pendant le traitement, et de l'organisation des chaînes d'amylose et d'amylopectine dans les grains natifs, tout en préservant l'intégrité granulaire. Des relations étroites existent entre la structure des granules d'amidon et les propriétés qu'ils développent lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques. Ces propriétés semblent être liées à la structure de l'amylose et de l'amylopectine et aux interactions pouvant exister entre ces deux fractions.

L'amidon est considéré comme un matériau poreux granulaire, constitué d'une phase solide discontinue, jouant un rôle important dans les transferts internes. La compréhension des mécanismes de transport d'humidité et de chaleur dans les matériaux amylacés est complexe. Difficultés liées à la présence des transformations

biochimiques et physiques qui ont lieu simultanément au sein du matériau durant les transferts, dont les cinétiques dépendent de la progression de la température et de la teneur en eau. De nombreux travaux sont cités dans la littérature sur la modélisation des transferts simultanés de masse et de chaleur lors du séchage et l'étuvage de céréales, mais très peu tiennent compte des réactions de gélatinisation-fusion.

9. Références bibliographiques

Acquarone, V. M. & Rao M. A. **2003** Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures. *Carbohydrate Polymers*. 51, 451–458.

Adebowale, K. O., Henle, T., Schwarzenbolz, U., Doert, T. **2009** Modification and properties of African yam bean (Sphenostylis stenocarpa Hochst. Ex. A. Rich.) Harms starch. I: Heat moisture treatments and annealing. *Food Hydrocolloids*. 23, 1947–1957.

Adebowale, K. O., Olu-Owolabi, B. I., Olawumi, E. K., & Lawal, O. S. **2005** Functional properties of native, physically and chemically modified breadfruit (Artocarpus artilis) starch. *Industrial Crop Production*. 21, 343–351.

Al Haddad, M. **2007** Contribution théorique et modélisation des phénomènes instantanés dans les opérations d'autovaporisation et de déshydratation. PhD thesis, University of La Rochelle. France.

Bagley, E. B. & Christianson, D. D. **1982** Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity-effect of cooking time, temperature and concentration. *Journal of Texture Studies*. 13, 115–126.

Bahrani, S. A., Loisel, C., Doublier, J.-L., Rezzoug, S.-A., Maache-Rezzoug, Z. **2012** Role of vacuum steps added before and after steaming treatment of maize starch. Impact on pasting, morphological and rheological properties. *Carbohydrate polymer*. 89, 810–820.
(doi:10.1016/j.carbpol.2012.04.015).

Bakshi, A. S., Singh, R. P. **1980** Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *J. Food Sci*. 45, 1387–1392.

Barnes, H. A. **1989** shear-thickening (Dilatancy) in suspensions of non-aggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids. *J. Rheol*. 33, 329–366.

Barron, C., Buléon, A., Colonna, P., Della Valle, G. **2000** Structural Modifications of Low Hydrated Pea Starch Subjected to High Thermomechanical Processing. *Carbohydrate Polymers.* 43, 171–181.

Benet, J. C. **1981** Contribution à l'étude thermodynamique des milieux poreux non saturés avec changement de phase. PhD thesis, University of Montpellier, France.

Biliaderis, C. G. **1992** Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*. 46, 98–145.

Biliaderis, C. G. & Zawistowski, J. **1990** Viscoelastic behavior of aging starch-water-probe interactions. *Carbohydrate Polymers.* 7, 51−70.

Biliaderis, C. G., Page, C. M., Maurice, T. J., Juliano, B. O. **1986** Thermal characterization of rice starch: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. *J. Agric. Food Chem*. 34, 6–14.

Boersma, W. H., Baets, W. H., Laven, J. & Stein, H. N. **1991** Time-dependent behaviour and wall slip in concentrated shear thickening dispersions. *J. Rheol*. 35, 1093–1119.

Boersma, W. H., Laven, J. & Stein, H. N. **1990** Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions. *Am. Inst. Chemical Eng. J.* 36, 321–322.

Bories, S. **1988** Recent advances in modelisation of coupled heat and mass transfer in capillary-porous bodies. 6th Int. Drying Symp.Versailles, KL 47–61.

Boursier, B. **2005** Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. *Techniques de l'Ingénieur*, F4600.

Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S. **1998a** Starch granules: structure and biosynthesis. *Int. J. Biol. Macromol*. 23(2), 855–112.

Buléon, A., Colonna, P. & Leloup, V. **1990** Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *IAA*. juin 1990, 515–532.

Carrot, C. & Guillet, J. **1999** Viscoélasticité linéaire des polymères. *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3620.

Christianson, D. D. & Bagley, E. B. **1984** Yield stresses in dispersions of swollen deformable cornstarch granules. *Cereal Chemistry*. 61, 500–503.

Colas, B. **1986** Flow behaviour of crosslinked corn starches. *LWT.* 19, 308–311.

Collado, L. S., & Corke, H. **1999** Heat-moisture treatment effects on sweet potato starches differing in amylose content. *Food chemistry*. 65, 329–346.

Comings, E. W. and Sherwood, T. K. **1934** The drying of solids-VII. Moisture movement by capillarity in drying granular materials. *Ind. Engng Chem*. 26, 1096–1098.

Chung, H.- J., Hoover, R., Liu, Q. **2009a** The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal maize starch. *Int. J. Biol. Macromol*. 44, 203–210.

Chung, H. J., Liu, Q., Hoover, R. **2009b** 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. *Carbohydr. Polym*. 75, 436–447.

Cooke D., & Gidley, M. J. **1992** Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpy transition. *Carbohydr. Res.* 227, 13–112.

Crank, J. **1975** The mathematics of diffusion, 2nd edition, Oxford University Press, London.

Darcy, H. **1856** Histoire des fontaines publiques de Dijon, Appendice, note D.

Da Silva, P. M. S., Oliveria, J. C. & Rao, M. A. **1997** The effect of granule size distribution on the rheological behavior of heated modified and unmodified maize starch dispersions. *Journal of Texture Studies*. 28, 123–138.

De Vries, D. A. **1958** Simultaneous transfer of heat and moisture in porous media. Transactions of the American Geophysical Union. 39, 909–916.

De Vries, D. A., Philip, J. **1957** Moisture movement in porous materials under temperature gradients. Trans. Am. Geophys. Union. 38, 222–232.

Donovan, J. W. **1979** Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymes*. 18, 263–275.

Doublier, J. L., Thibault, J. F. 2002 Agents épaississants et gélifiant de nature glucidique. *In. Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agro-alimentaire.* Multon, J. L. (ed), Lavoisier Tec. Et Doc., Paris.387-421.

Doublier, J. L. **2001** Caractérisation des empois, gels d'amidon et milieux complexes. Formation Adria des 21 et 22 mars 2001 à Nantes.

Doublier, J. L. **1989** Rheological properties of cereal carbohydrates. In Dough Rheology and Baked Product Texture, (H. Faridi and J .M. Faubion, eds.) p. 111–155, Chapman & Hall, New York.

Doublier, J.- L., Llamas, G., Meur, M. **1987** A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. *Carbohydr. Polym*. 7, 251–275.

Doublier, J. L. **1981** Rheological studies on starch-Flow behavior of wheat starch pastes. *Starch/Stärke.* 33, 415–420.

Eliasson, A. C. & Larsson, K. **1993** Cereals in Breadmaking: A molecular Colloïd Approach. *Marcel Dekker*: New York.

Eliasson, A. C. **1985** Retrogradation of starch as measured by differential scanning calorimetry. Pages 93 in: New Approaches to research on cereal Carbohydrates. R. D. Hill, and L. Munck, eds. Elsevier Applied science: London.

Eliasson, A. C. **1983** Differential scanning calorimetry studies on wheat starch-gluten mixtures. II. Effect of gluten and sodium stearoyl lactylate on starch crystallization during ageing of wheat starch gels. *J. Cereal Sci.* 1, 207–213.

Evans, D. & Haisman, D. R. **1979** Rheology of gelatinised starch suspensions. *Journal of Texture Studies*. 10, 347–370.

Evans, I. D. & Haisman, D. R **1982** The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch. *Starch/Stärke*. 34, 224−231.

Evans, I. D & Lips, A. **1992** Viscoelasticity of gelatinization starch dispersions. *Journal of Texture Studies*. 23, 69–86.

Fang, C. & Chinnan, M. S. **2004** Kinetics of cowpea starch gelatinization and modeling of starch gelatinization during steaming of intact cowpea seed. *LWT*. 37, 345–354**.**

Fick, A. **1855** On liquid diffusion. *Philos.Mag. J. Sci*. 10, 31–39.

Fourier, J., **1822** Théorie analytique de la chaleur, Paris; English translation by Alexander Freeman, Cambridge University Press, 1878.

Franco, C. M. L., Ciacco, C. F., Tavares, D. Q. **1995** Effect of the heat-moisture treatment on the enzymatic susceptibility of corn starch granules. *Starch/ Stärke.* 47 (6), 223–228.

Fredriksson, H., Silverio, J., Andersson, R., Eliasson, A.-C., Åman, P. **1998** The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate Polymers*. 35, 119–134**.**

Gallant, D. J., Bouchet, B. & Baldwin, P. M. **1997** Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate polymers*. 32, 177–191.

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, 1213−1228.

Gastón, A. L., Abalone, R. M., Giner, S. A. and Bruce, D. M. **2004** Effect of modelling assumptions on the effective water diffusivity in wheat. *Biosyst. Eng*. 8, 175–185.

Gavreilidou, M. A., Vallous, N. A., Karapantsios, T. D., Raphaelides, S. N. **2002** Heat transport to a starch slurry gelatinizing between the drums of a double drum dryer. *J. Food Eng.* 54, 45–58.

Ghosh, P. K., Jayas, D. S., Smith, E. A., Gruwel, M. L. H., White N. D. G. and Zhilkin, P. A. **2008** Mathematical modelling of wheat kernel drying with input from moisture movement studies using magnetic resonance imaging (MRI), Part I: Model development and comparison with MRI observations. *Biosyst. Eng*. 100, 389–400.

Giboreau, A., Cuvelier, G. & Launay, B. **1994** Rheology behaviour of three biopolymer/water systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. *Journal of Texture studies*. 25, 119–137.

Glaser, H. **1959** Grafisches vehren zur Untersuchung von Diffusionvorgäingen. *Kaptechnik*. 11, 467–477.

Gopalakrishna, S., Jaluria Y. & Karwe, M.V. **1992** Heat and mass transfer in a single-screw extruder for non-Newtonian materials, *Int. J. Heat Mass Transfer*. 35, 221–237.

Gough, B. M. & Pybus, J. N. **1971** Effect on the gelatinization temperature of wheat starch granules on prolonged treatment with water at 50 °C. *Starch/ Stärke*. 23, 210–212.

Gray, W.G. **1975** A derivation of the equations for multiphase transport. *Chem. Eng. Sci*. 3, 229–233.

Gunaratne, A. et Hoover, R. **2002** Effect of heat treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydr. Polym*. 49, 425–437.

Herrera-Gómez, A., Canónico-Franco, M. & Ramos, G. **2002** Aggregation in cooked maize starch. *Carbohydr. Polym.* 50, 387-392.

Honerkamp, J., Weese, J. **1990** Tikhonovs regularization method for ill posed problems. *Continuum Mech Thermo*. 2, 17–30.

Hormdok, R. & Noomhorm, A. **2007** Hydrothermal treatments of rice starch for improvement of rice noodle quality. *LWT*. 40, 1723–1731.

Hoover, R. et Manuel, H. **1996** The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylomaize starches. *J. Cereal Sci*. 23, 153–162.

Hoover, R. et Vasanthan, T. **1994** Effect of Heat-Moisture Treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, tuber, and legume starches. *Carbohydr. Res*. 252, 33–53.

Hublin, L. **1994** Influence des caractéristiques structurales des amidons natifs sur leur réactivité chimique. PhD dissertation, Université de Nantes. France.

Jacobs, H. & Delcour, J. **1998** Hydrothermal modifications of granular starch with retention of the granular structure: A review. *J. Agric. Food Chem*. 46, 2895–2905.

Jacobs, H., Mischenko, N., Koch, M. H. J., Eerlingen, R. C, Delcour. J. A., & Reynaers, H. **1998** Evaluation of the impact of annealing on gelatinisation at intermediate water content of wheat and potato starches: A differential scanning calorimetry and small angle X-ray scattering study. *Carbohydr. Res*. 306, 1–10.

Jiranuntakul, W., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., Puncha-arnon, S., Uttapap**,** D**. 2011** Microstructural and physicochemical properties of heat-moisture treated waxy and normal starches**.** *J. Food Eng.* 104, 246–258**.**

Kertz, R. J., Prud'hommr, R. K. & Grassley, W. W. **1988** Rheology of concentrated microgel solutions. *Rheologica Acta*. 27, 531–539.

Karathanos, V. T., Villalobos, G., Saravacos, G. D. **1990** Comparison of two methods of estimation of the effective moisture diffusivity from drying data. *J. Food Sci*. 55, 218–223.

Kawabata, A., Takase, N., Miyoshi, E., Sawayama, W., Kimura, T., Kudo, K. **1994** Microscopic observation and X-ray diffractometry of heat/moisture-treated starch granules. *Starch/Stärke*. 46, 463–469**.**

Knutson, C. A. **1990** Annealing of maize starches at elevated temperatures. *Cereal Chemistry*. 67(4), 376–384.

Kovács, A. J., Lakatos, E., Milics, G., Neményi, M. **2010** Finite element modeling of coupled heat and mass transfer of a single maize kernel based on water potential using COMSOL multiphysics simulation, Proceedings of the COMSOL Conference, Paris, 1–5.

Krischer, O. & Kroll, K. **1978** Technique du séchage. Centre Technique des Industries Aérauliques et Thermiques, ORSAY.

Krueger, B. R., Knutson, C. A., Inglett, G. E., & Walker, C. E. **1987** A differential scanning calorimetry study on the effect of annealing on gelatinization behavior of corn starch. *Journal of Food Science*. 52, 715–718.

Kulp, K., & Lorenz, K. **1981** Heat-moisture treatment of starches. I- Physicochemical properties. *Cereal Chem*. 58, 46–48.

Kweon, M., Slade, L. & Levine, H. **2008** Role of glassy and crystalline transitions in the responses of corn starches to heat and high pressure treatments: prediction of solute-induced barostability from solute-induced thermostability. *Carbohydr. Polym*. 72, 293–299.

Lan, H., Hoover, R., Jayakody, L., Liu, Q., Donner, E., Baga, M. **2008** Impact of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of normal, waxy and high amylose bread wheat starches. *Food Chemistry*. 111, 663–675.

Laun, H. M., Bung, R. & Schmidt, F. **1991** Rheology of extremely shear thickening polymer dispersions (passively viscosity switching fluids). *J. Rheol*. 35, 999–1034.

Le Bail, P., Bizot, H., Ollivon, M., Keller, G., Bourgaux, C. et Buléon, A. **1999** Monitoring the crystallization of amylose-lipid complexes during maize starch melting using synchrotron X-ray diffraction. *Biopolymers*. 50, 99–110.

Leach, H. W. & Schoch, T. J. **1961** Structure of the starch granule. II. Action of various amylases on granular starches. *Cereal Chemitry*. 38, 34−41.

Levine, H. & Slade, L. **1990** Influence of the glassy and rubbery states on the thermal, mechanical, and structural proprieties of doughs and baked products. Page 157 in: Dough Rheology and Baked product Texture. H. Faridi, and J. M. Faubion, eds. Van Nostrand Reinhold: New York.

Lim, S. T., Chang, E. H. et Chung, H. J. **2001** Thermal transition characteristics of heat–moisture treated corn and potato starches. *Carbohydr. Polym*. 46, 107–115.

Liu, H., Yu, L., Simon, G., Dean, K. & Chen, L. **2009** Effects of annealing on gelatinization and microstructures of corn starches with different amylose/amylopectin ratios. *Carbohydr. Polym*. 77, 662–669.

Loisel, C., Maache-Rezzoug, Z., Esneault, C. **2006** Effect of hydrothermal treatment on the physical and rheological properties of maize starches. *J. Food Eng.* 73, 45–543.

Luikov, A.V. **1966** Heat and mass transfer in capillary porous bodies. Pergamon Press.

Luikov, A.V. **1967** Theory of Heat Conductivity. Visoaya Shkola, Moscow.

Marle, C. M. **1967** Ecoulements monophasiques en milineu poreux. *Rev. Inst. Francais du Petrole*. 22, 471–1509.

Maruta, I., Kurahashi, Y., Takayano, R., Hayashi, K., Yoshino, Z., Komaki, T. & Hara, S. **1994** Reduced-pressurized heat-moisture treatment: A new method for heat-moisture treatment of starch. *Starch/Stärke*. 46, 177–181.

Maache-Rezzoug, Z., Zarguili, I., Loisel, C., Doublier, J.- L., Buléon, A. **2011** Investigation on structural and physicochemical modifications of standard maize, waxy maize, wheat and potato starches after DIC treatment. *Carbohydr. Polym*. 86, 328–336.

Maache-Rezzoug, Z., Zarguili, I., Loisel, C., Doublier, J.- L. **2010** Study of DIC hydrothermal treatment effect on rheological properties of standard maize (SMS), waxy maize (WMS), wheat (WTS) and potato (PTS) starches. *J. Food Eng.* 99, 452–458.

Maache-Rezzoug, Z., Maugard, T., Zarguili, I., Bezzine, E., Marzouki, M. N. et Loisel, C. **2009** Effect of DIC hydrothermal treatment on physicochemical properties of wheat, waxy and standard maize starches. *J. Cereal Sci.* 49, 346–353.

Maache-Rezzoug, Z., Zarguili, I., Loisel, C., Queveau, D., & Buléon, A. **2008** Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after D.I.C. hydrothermal treatment. *Carbohydr. Polym*. 74 (4), 802–812.

Malumba, P., Janas, S., Deroanne, C., Masimango, T. & Béra, F. **2011** Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 15, 315–326.

McCarthy, K. L., Gonzalez, J. J., McCarthy, M. J. **2002** Change in moisture distribution in lasagna pasta post cooking. *Journal of Food Science*. 67, 1785–1789**.**

Méndez-Montealvo, G., García-Suárez, F. J., Paredes-López, O., Bello-Pérez, L. A. **2008** Effect of nixtamalization on morphological and rheological characteristics of maize starch. *J. Cereal Sci*. 48, 420–425.

Méndez-Montealvo, G., Sánchez-Rivera, M. M., Paredes-López, O., Bello-Pérez, L. A. **2006** Thermal and rheological properties of nixtamalized maize starch. *Int. J. Biol. Macromol*. 40, 59–63.

Melvin, A. **1979** The effect of extractable lipids on the viscosity characteristics of corn and wheat starches. *Journal of Science Food Agric*. 30, 731–738.

Mercier, C. **1987** Comparative modifications of starch and starchy products by extrusion cooking and drum-drying. In Mercier C., & Cantarelli, C., (Eds.). Pasta and extrusion cooked foods (pp. 120-130). London, Elsevier.

Miyoshi, E. **2002** Effects of heat-moisture treatment and lipids on gelatinisation and retrogradation of maize and potato starches. *Cereal Chem*. 79, 72–77.

Morikawa, K. & Nishinari, K. **2002** Effects of granule size and size distribution on rheological behaviour of chemically modified potato starch. *Journal of Food Science*. 67, 1388–1392.

Morris, V. J. **1990** Starch gelation and retrogradation. *trends in food science and technology*. 7, 2−6.

Münzing, K. **1991** DSC studies of starch in cereal and cereal products. *Thermochimica Acta*. 193, 441–448.

Nayouf, M., Loisel, C. & Doublier, J.-L. 2003 Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy maize starch. *J. Food Eng*. 59, 209–219.

Nayouf, M. **2003** étude rhéologique et structurale de la qualité texture du système amidon/kappa-carraghénane en relation avec le traitement thermomécanique. PhD thesis, ONIRIS. Nantes, France.

Olayinka, O.O., Adebowale, K.O. & Olu-Owolabi, B.I. **2008** Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch. *Food Hydrocolloids*. 22(2), 225–230.

Okechukwu, P. E. & Rao, M. A. **1995** Influence of granule size on viscosity of corn starch suspension. *Journal of Texture Studies*. 26, 501–516.

Patankar, S. V., Spalding D. B. **1967** Heat and Mass Transfer In Boundary Layers. MorganGrampian, London.

Peczalski, R., Laurent M. **2000** Transfert dans les aliments solides – Modèles physiques et mathématiques. Techniques de l'ingénieur. F2000.

Phan-Thien, N. **2002** Understanding Viscoelasticity. Springer, Berlin.

Ptaszek, P., Lukasiewicz, M., Ptaszek, A., Grzesik, M., Skrzypek, J., Kulawska, M. **2011** Viscoelastic properties of highly concentrated maize starch solutions in DMSO. *Starch/Stärke.* 63, 181–189.

Ptaszek, A., Berski, W., Ptaszek, P., Witczak, T., Repelewicz, U., Grzesik, M. **2009** Viscoelastic properties of waxy maize starch and selected non-starch hydrocolloids gels. *Carbohydr. Polym*. 76, 567–577.

Ptaszek, P., & Grzesik, M. **2007** Viscoelastic properties of corn starch and guar gum gels. *J. Food Eng.* 82, 227–237.

Pukkahuta, C., Suwannawat, B., Shobsngob, S., Varavinit, S. **2008** Comparative study of pasting and thermal transition characteristics of osmotic pressure and heat–moisture treated maize starch. *Carbohydr. Polym*. 72, 527–536.

Qi, X., Tester, R. F., Snape, C. E. & Ansell, R. **2005** The effect of annealing on structure and gelatinization of maize starches with amylose dosage series. *Progress in Food Biopolymers Research*. 1, 1–27.

Ranjan, R., Irudayaraj, J., Jun, S. **2002** Simulation of infrared drying process. *Drying Technol*. 20, 363–379.

Rao, M. A., Okechukwu, P. E., Da Silva, P. M. S., Oliveira, J. C. **1997** Rheological behaviour of heated starch dispersion in excess water: role of starch granule. *Carbohydrate Polymer.* 33, 273–283.

Robin, J. P., Mercier, C., Charbonnieres, R. & Guilbot, A. **1974** Lintnerized straches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residue from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry*. 51, 389–406.

Ruan, R., Schmidt, S. J., Schmidt, A. R., Litchfield J. B. **1991** Nondestructive measurement of transient moisture profiles and the moisture diffusion coefficient in a potato during drying and absorption by NMR imaging. *Journal of Food Process Engineering*. 14, 297–313**.**

Russell, P. L. **1987** Gelatinization of Starches of Different Amylose and Amylopectin Content A Study by Differential Scanning Calorimetry. *J. Cereal Sci*. 6, 133−145.

Sair, L. & Fetzer, W. R. **1944** Water sorption by starches, water sorption corn starch and commercial modifications of starches. *Industrial and Engineering Chemistry*. 36, 205–208.

Saravacos, G. D. **1986** Mass transfer properties of foods M.A. Rao, S.S.H. Rizvi (Eds.), Engineering properties of foods, Marcel Dekker, Inc, New York, 100–109.

Schoch, T. j. **1945** Advances in Carbohydrate Chemistry. Ed. W.W. Pigman, M.L. Wolfrom, Acad. Press. Inc.

Slattery, J. C. **1967** Flow of viscoelastic fluids through porous media. *AIChE J*. 13, 1066–1071.

Sodhi, N. S., Sasaki, T., Lu, Z.-H. & Kohyama, K. **2010** Phenomenological viscoelasticity of some rice starch gels. *Food Hydrocolloids*. 24, 512–517.

Spigno, G. & De Faveri, D. M. **2004** Gelatinization kinetics of rice starch studied by non-isothermal calorimetric technique: influence of extraction method, water concentration and heating rate. *J. Food Eng*. 62, 337–344.

Stute, H. **1992** Hydrothermal modification of starches: the difference between annealing and heat-moisture treatment. *Starch/Stärke*. 44, 205–214.

Stevens, D. J. & Elton, G. A. H. **1971** Thermal properties of the starch/water system: Part 1. Measurement of heat of gelatinization by differential scanning calorimetry. *Starch/ Stärke.* 23, 8−11.

Stapley, A. G. F., Landman, K. A., Please, C. P. & Fryer, P. J. **1999** Modelling the steaming of whole wheat grains. *Chem. Eng. Sci.* 54, 965–975.

Stapley, A. G. F., Hyde, T. M., Gladden, L. F., Fryer, P. J. **1997.** NMR imaging of the wheat grain cooking process. *International Journal of Food Science and Technology*. 32, 355–375**.**

Svegmark, K., Helmersson, K., Nilsson, G., Nilsson, P. O., Andersson, R. & Svensson, E. **2002** Comparison of potato amylopectin starches and potato starches – influence of year and variety. *Carbohydrate Polymers*. 47, 331–340.

Takaya, T., Cano, C. & Nishinari, K. **2000** Thermal studies on the gelatinisation and retrogradation of heat–moisture treated starch. *Carbohydr. Polym*. 41, 97–100.

Takeuchi, S., Fukuoka, M., Gomi, Y., Maeda, M., Watanabe, H. **1997** An application of magnetic resonance imaging to the real time measurement of the change of moisture profile in a rice grain during boiling. *Journal of Food Engineering*. 33, 181–192**.**

Tattiyakul, J. & Rao, M. A. **2000** Rheological behavior of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. *Carbohydrate Polymers*. 43, 215–222.

Tattiyakul, J. & Rao, M. A. **1999** Rheological behaviour of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. *Carbohydrate Polymers*. 43, 215–222.

Tecante, A. & Doublier, J.-L. **1999** Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-k-carrageenan pastes and gels. *Carbohydrate Polymers*. 40, 221–231.

Tester, R. F. & Debon, S. J. J. **2000** Annealing of starch-A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 27, 1–12.

Tester, R. F. et Morrison, W. R. **1990** Swelling and gelatinisation of cereal starches. I .Effects of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chem.* 67, 551–557.

Thebaudin, J. Y., Lefebvre, A. C., Doublier J.-L. **1998** Rheology of starch pastes from starches of different origins: application to starch-based sauces. *LWT*. 31, 354–360.

Tikhonov, A. N. & Arsenin V. Y. **1977** Solutions of Ill-Posed Problems Winston and Sons, Washington, DC.

Tikhonov, A. N., Goncharskiy, A. V., Stepanov, V. V., Yagola, A. G. **1995** Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems Kluwer Academic Publishing, Dordrecht.

Truesdell, C. and Toupin, R.A. **1960** The classical field theory. Handbuch der Physik III/1", Springer-Verlag, Berlin.

Turhan, M., Sağol, S. **2004** Abrupt changes in the rates of processes occurring during hydrothermal treatment of whole starchy foods around the gelatinization temperature-a review of the literature. *Journal of Food Engineering*. 62, 365–371.

Tufvesson, F., Wahlgren, M., Eliasson, A.-C. **2003** Formation of amylose-lipide complexes and effects of temperature treatment. Part 2. fatty acids. *Starch/ Stärke*. 55, 138–149.

Turner, I. W., Perré, P. **1995** A comparison of the drying simulation codes TRANSPORE and WOOD2D which are used for the modeling of two-dimensional wood drying processes. *Drying Technol*. 13, 695–736.

Vasanthan, T. & Hoover, R. **1992** Effect of defatting on starch structure and physicochemical properties. *Food Chemistry*. 45, 337–347.

Vermeylen, R., Goderis, B., & Delcour, J.A. **2006** An X-ray study of hydrothermally treated potato starch. *Carbohydr. Polym*. 64, 364–375.

Vos, B. H., Tammes, E. **1969** Moisture and moisture transfer in porous materials. Report BI-69–96. IBBC-TNO, Delft, The Netherlands.

Waduge, R.N., Hoover, R., Vasanthan, T., Gao, J. & Li, J. **2006** Effect of annealing on the structure and physicochemical properties of barley starches of varying amylose content. *Food Research*. 39(1), 59–77.

Waigh, T. A., Gidley, M. J., Komanshek, B. U. & Donald, A. M. **2000** The phase transitions in starch during gelatinization: a liquid crystalline approach. *Carbohydr. Res*. 328, 165–176.

Watanabe, H., Fukuoka, M., Tomiya, A. and Mihori, T. **2001** A new non-Fickian diffusion model for water migration in starchy food during cooking. *J. Food Eng*. 49, 1–6.

Watcharatewinkul, Y., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., Uttapap, D. **2009** Pasting properties of a heat-moisture treated canna starch in relation to its structural characteristics. *Carbohydr. Polym*. 75, 505–511.

Weese, J. **1992** A reliable and fast method for solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization. *Computer Physics Communications*. 69, 99–111.

Wei, Y. P., Wang, C. S. & Wu, J. S. B. **2001** Flow properties of fruit fillings. *Food Research International*. 34, 377–381.

Whistler, R. L. & Daniel, J. R. **1984** Molecular structure of starch. In RL Whistler, JN Bemiller, EF Paschall, eds, Starch: Chemistry and Technology, Ed 2. Academic Press, New York, 153–182.

Whitaker, S. **1977** Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media: a theory of drying, Advances in heat transfer. Academic Press, New York. 13, 119–203.

Wootton, M. & Bamunuarachchi, A. **1979** Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinisation. *Starch/ Stärke*. 31, 201–204.

Zarguili, I. **2006** Etude de l'effet de l'hydrotraitement DIC sur les propriétés structurales et fonctionnelles des amidons de différentes origines botaniques. PhD thesis, University of La Rochelle. France.

Zarguili, I., Maache-Rezzoug, Z., Loisel, C., Doublier, J.-L. **2006** Influence of DIC hydrothermal process conditions on the gelatinization properties of standard maize starch. *J. Food Eng.* 77 (3), 454–461.

Zavareze, E., Dias., A.R.G. **2011** Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. *Carbohydr. Polym*. 83, 317–328.

Zavareze, E. R., Storck, C. R., Castro, L. A. S., Schirmer, M. A. & Dias, A. R. G. **2010** Effect of heat-moisture treatment on rice starch of varying amylose content. *Food Chemistry*. 121, 358–365.

Zeleznak, K. J. & et Hoseney, R. C. **1986** The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb. *Cereal Chemistry.* 63, 407−411.

Zobel, H. F., Young, S. N. et Rocca, L. A. **1988a** Starch gelatinization: an X-ray diffraction study. *Cereal Chem*. 65, 443–446.

Zobel, H. F. **1984** Starch gelatinization and mechanical properties of starch pastes. Starch: Chemistry and Technology. R. L. Whistler, J. N. Bemiller, and E. F. Paschall, eds. Academic press: orlando.

Zogzas, N. P., Maroulis, Z. B., Marinos-Kouris, D. **1996** Moisture Diffusivity Data Compilation in Foodstuffs. *Drying Technology*, 14, 2225–2253.

Chapitre 2

Dispositifs et Protocoles Expérimentaux

Table des matières

1. MATERIEL UTILISE 65

2. LES TRAITEMENTS HYDROTHERMIQUES ETUDIES 65

2.1. Schéma et description du dispositif expérimental 65
2.2. Principe des traitements hydrothermiques appliqués 66
2.3. Etapes suivies lors de l'hydrotraitement de l'amidon 67

3. SUIVI DES CINETIQUES DE TENEUR EN EAU ET DE TEMPERATURE 68

3.1 SUIVI DE LA TENEUR EN EAU AU COURS DES TRAITEMENTS 68
A. DEFINITION DE LA TENEUR EN EAU 69
B. MESURE DE LA MATIERE SECHE 69
3.2 SUIVI DE LA VARIATION DE TEMPERATURE 70

4. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES 70

4.1 ANALYSE THERMIQUE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE 70
A. PRINCIPE DE MESURE PAR DSC 70
B. MODE OPERATOIRE 74
4.2 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X 75
A. PRINCIPES DE BASE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X 75
B. MODE OPERATOIRE (PROTOCOLE EXPERIMENTALE) 76

5. MESURE DES PROPRIETES FONCTIONNELLES ET MORPHOLOGIQUES 76

5.1 VISCOGRAPHE BRABENDER 76
A. PRINCIPE ET APPAREILLAGE 76
B. MODE OPERATOIRE 77
5.2 DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES GRANULES 78
5.3 ANALYSES MORPHOLOGIQUES 79
A. ANALYSE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE 79
B. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE 79
5.4 MESURE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES 80
A. PROPRIETES D'ECOULEMENT 80
B. PROPRIETES VISCOELASTIQUES 81

6. MESURE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMOPHYSIQUES 82

6.1 LA MASSE VOLUMIQUE 82
A. MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE TASSEE 83
B. MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE REELLE (PARTICLE DENSITY) 83
6.2 LA POROSITE 84
6.3 ISOTHERME D'ADSORPTION 85
6.4 LA SURFACE SPECIFIQUE 86
6.5 LA CHALEUR SPECIFIQUE APPARENTE 88
6.6 LA CONDUCTIVITE THERMIQUE 89
6.7 METHODOLOGIE DE DISCRETISATION ET RESOLUTION NUMERIQUE 91

7. ORGANIGRAMME RETRAÇANT LES ETAPES DE CARACTERISATION DE L'AMS APRES SON HYDROTRAITEMENT 93

8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 94

Table des Figures

FIG. 2.1– Schéma du pilote expérimental utilisé lors de l'hydrotraitement de l'AMS. 66
FIG. 2.2 – Schéma de principe des traitements hydrothermique DV-HMT, RP-HMT et DIC. 67
FIG. 2.3 – Etapes suivies lors de l'hydrotraitement de l'AMS. 67
FIG. 2.4 – Photos de l'échantillon natif avant hydrotraitement et après traitement par DIC à la pression de 2 bar pendant 20 minutes de l'AMS. 68
FIG. 2.5 – Schéma adopté pour le suivi de la teneur en eau de l'AMS lors de l'hydrotraitement par DV-HMT et RP-HMT. 69
FIG. 2.6 – Principe du montage différentiel. 71
FIG. 2.7 – Forme générale d'un thermogramme de DSC [Gray, 1968]. 72
FIG. 2.8 – Thermogrammes de DSC [Nakazawa et al., 1984]. 73
FIG. 2.9 – Illustration de la loi de Bragg. 75
FIG. 2.10 – Principe du diffractomètre. 76
FIG. 2.11 – Représentation schématique du système cône-plan 80
FIG. 2.12 – Photographie du bain thermostaté relié au pycnomètre. 84
FIG. 2.13 – Schéma de l'appareil de la technique de manométrie (ASAP 2020). 87
FIG. 2.14 – Schéma du bloc calorimétrique du dispositif micro DSC VII (SETARAM°). 88
FIG. 2.15 – Dispositif expérimental de mesure de conductivité thermique par la méthode du fil chaud. 90

1. Matériel utilisé

L'étude a été réalisée sur un amidon de maïs standard (AMS), fourni par la société Roquette Frères (Lestrem, France). Les traitements hydrothermiques ont été effectués sur l'amidon natif à la teneur en eau résiduelle de 14% (g H_2O/g m.s ×100).

2. Les traitements hydrothermiques étudiés

2.1. Schéma et description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (Fig 2.1) est composé d'un réacteur (1) dans lequel l'amidon est traité. Il s'agit d'un autoclave en inox de forme cylindrique de 22 cm de diamètre et de 12 litres de volume, muni d'une double enveloppe extérieure permettant de maîtriser la température des parois, en surchauffe ou en refroidissement par l'utilisation de la vapeur d'eau ou de l'eau froide.

L'alimentation de l'autoclave par la vapeur d'eau sous pression est assurée par l'intermédiaire d'une chaudière (2) qui peut assurer jusqu'à une pression de 8 bar. L'injection de la vapeur se fait par le haut à travers une porte à fermeture étanche, qui est obtenue à l'aide d'un double joint, gonflable par de l'air comprimé. La porte d'ouverture est munie d'une soupape de sécurité, d'un vérin de blocage en cas de marche et d'une poignée d'ouverture. Le dispositif expérimental comporte des électrovannes permettant d'assurer manuellement ou automatiquement, l'ouverture et la fermeture des entrées des fluides. Des systèmes de purge sont installés pour évacuer les condensats (3).

La détente vers les pressions réduites est obtenue par la connexion de la chambre de traitement à un réservoir à vide de 1600 litres en inox (4), par l'intermédiaire d'une grosse vanne papillon électro-pneumatique de ¼ de tour, de 200 mm de diamètre à grande vitesse de rotation. Un vide de 50 mbar à l'intérieur du réservoir est instauré à l'aide d'une pompe à anneau liquide (5) "Hibon" (4 kW). Le dispositif comporte une armoire électrique de commande automatique munie d'un automate, de quatre régulateurs de température et de pression, ainsi que de cartes d'acquisition reliée à un ordinateur pour la visualisation des acquisitions et leur stockage (6).

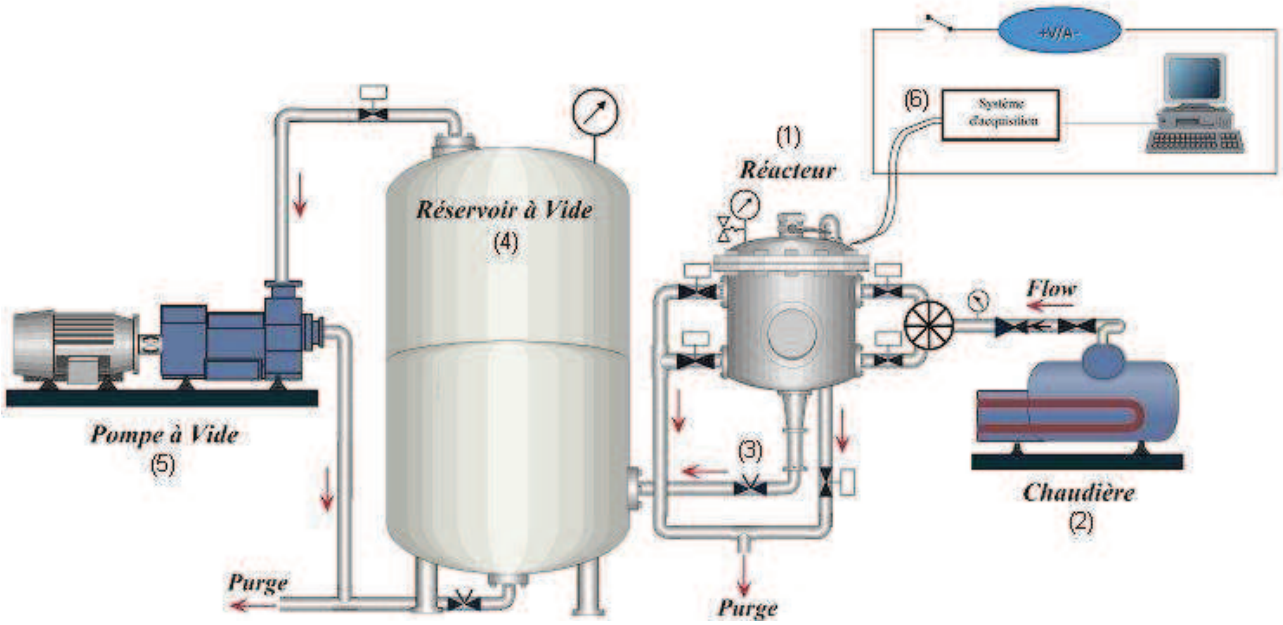


FIG. 2.1– Schéma du pilote expérimental utilisé lors de l'hydrotraitement de l'AMS.

2.2. Principe des traitements hydrothermiques appliqués

Trois traitements hydrothermiques, de type HTST (High Temperature-Short Time), ont été étudiés à l'aide de trois procédés ; DIC (Détente Instantanée Contrôlée), RP-HMT (Reduced-Pressurized-Heat Moisture Treatment) et DV-HMT (Direct Vapor-Heat Moisture Treatment). Dans les trois procédés, le traitement hydrothermique est effectué par un contact direct de la vapeur d'eau saturée, sous pression pendant 20 minutes, avec la couche d'amidon de 5 mm d'épaisseur. La mise sous pression du réacteur est suivi d'une détente rapide vers une pression réduite de 50 mbar pour le procédé DIC, et d'une détente lente vers la pression atmosphérique pour les procédés RP-HMT et DV-HMT. L'étape de détente vers le vide dans le cas du procédé DIC permet un refroidissement rapide du matériau.

Lors du procédé DV-HMT, la vapeur est injectée dans le réacteur maintenu à la pression atmosphérique, contrairement aux procédés RP-HMT et DIC où une étape d'instauration d'une pression réduite de 50 mbar est ajoutée avant la mise sous pression du réacteur (Fig 2.2). L'intérêt de la mise sous vide de l'enceinte de traitement avant l'injection de la vapeur sous pression est de réduire la résistance de l'air. Cette réduction intensifie les phénomènes de transfert en facilitant la pénétration de la vapeur d'eau au sein du produit, et par conséquent un chauffage plus rapide est obtenu, dû principalement à l'absorption de la chaleur latente de condensation.

Nous avons étudié cinq niveaux de pression de la vapeur d'eau; 1, 1,5, 2, 2,5 et 3 bar, correspondant à des températures d'équilibre de 100, 111, 120, 127 et 133 °C, respectivement. La vapeur d'eau saturée est en contact direct avec la couche d'amidon de maïs, dont l'épaisseur a été fixée à 5 mm.

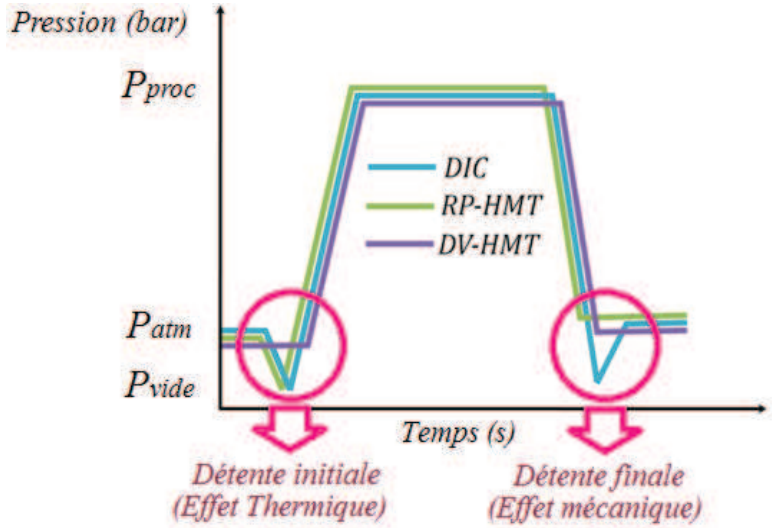


FIG. 2.2 – Schéma de principe des traitements hydrothermique DV-HMT, RP-HMT et DIC.

2.3. Etapes suivies lors de l'hydrotraitement de l'amidon

Le traitement de l'amidon par les trois procédés hydrothermiques comporte les étapes résumées ci-dessous (Fig 2.3):

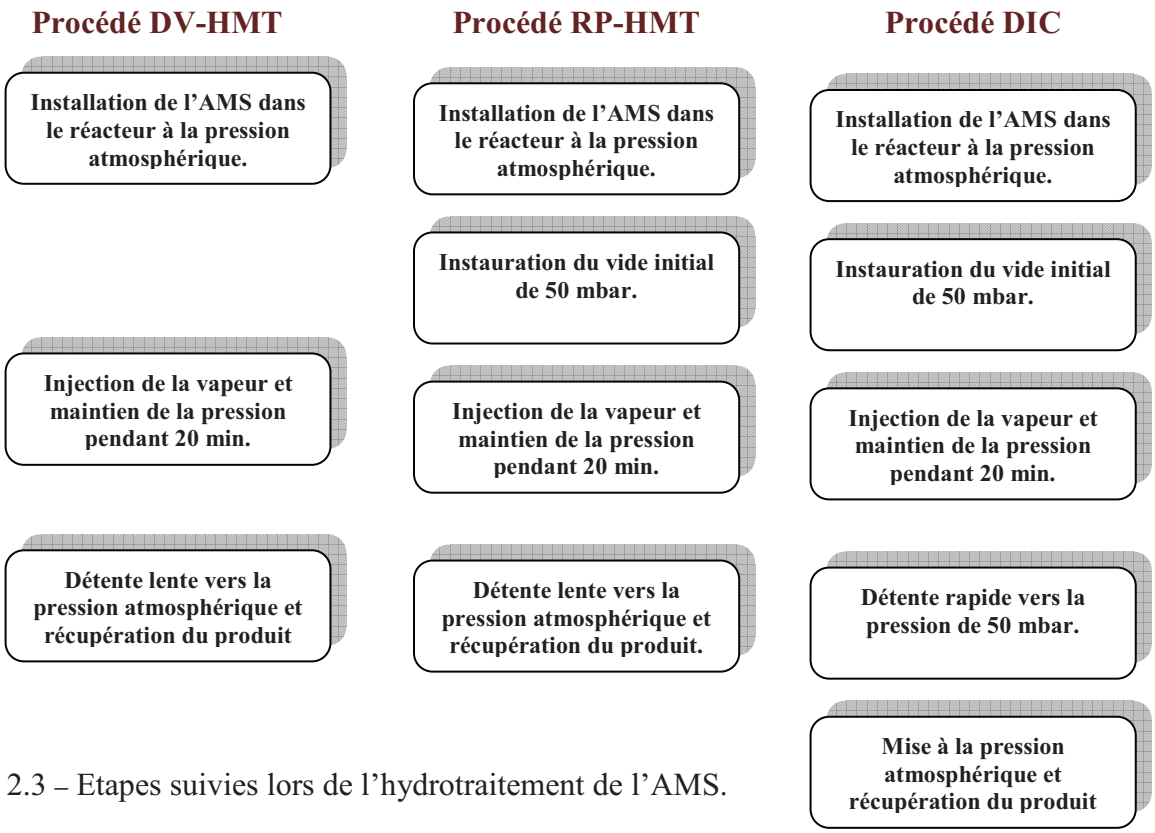


FIG. 2.3 – Etapes suivies lors de l'hydrotraitement de l'AMS.

3. Suivi des cinétiques de teneur en eau et de température

3.1 Suivi de la teneur en eau au cours des traitements

L'amidon à l'état de poudre a été réparti dans un récipient rectangulaire (Fig 2.4) en aluminium de dimensions intérieures de 105 × 80 × 30 mm (correspondant aux axes: x, y et z), sur une couche d'épaisseur 5 mm, équivalent de 30 grammes d'amidon à l'état de poudre. L'échantillon d'AMS à l'état natif a été placé dans le réacteur de traitement à la teneur en eau résiduelle de 14% (kg H2O/kg m.s ×100).



FIG. 2.4 – Photos de l'échantillon natif avant hydrotraitement et après traitement par DIC à la pression de 2 bar pendant 20 minutes de l'AMS.

La variation de teneur en eau de la couche d'amidon lors de son hydrotraitement à la pression de 1, 1,5 et 2 bar a été suivie au cours du temps par gravimétrie de façon discontinue, à l'aide d'une balance de précision. A un temps de traitement (t) donné, l'échantillon est récupéré après une détente lente de quelques minutes environ, vers la pression atmosphérique afin de limiter le phénomène d'autoévaporation. En effet, la détente rapide vers une pression réduite provoque l'évaporation brusque de l'eau, dont la quantité dépend du gradient de pression.

Afin de minimiser les pertes d'eau par autovaporisation et limiter l'écart entre la teneur eau mesurée et la valeur réelle présente pendant le traitement, la brusque décompression vers la pression du vide a été supprimée et remplacée par une dépressurisation progressive vers la pression atmosphérique. Donc pour le suivi de la teneur en eau, les trois traitements ont été ramenés aux seuls procédés DV-HMT et RP-MHT selon le schéma présenté dans la figure (2.5).

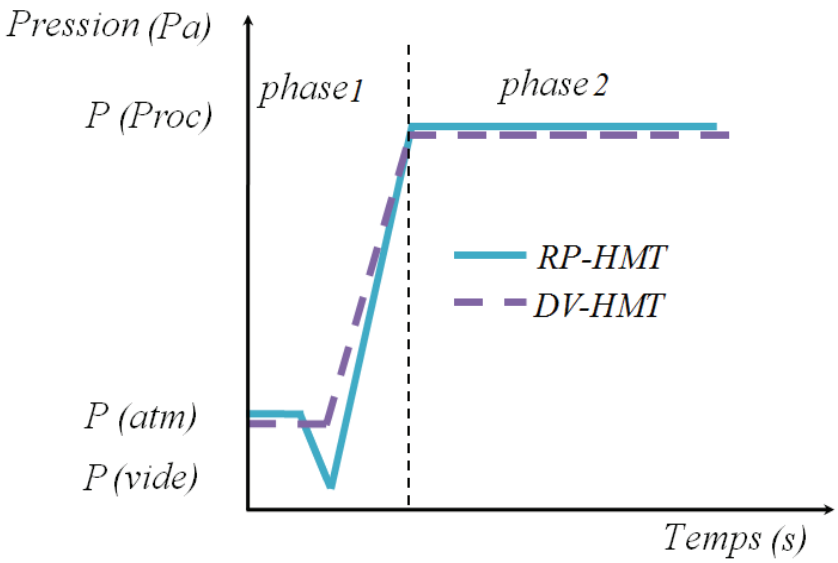


FIG. 2.5 – Schéma adopté pour le suivi de la teneur en eau de l'AMS lors de l'hydrotraitement par DV-HMT et RP-HMT.

A. Définition de la teneur en eau

Tout produit quelle que soit son origine, contient de l'eau de masse m_e et une masse restante $m_s = m - m_e$, appelée masse anhydre ou masse sèche. On définit donc :

– L'humidité ou teneur en eau du produit en base sèche par :

$$W_s = \frac{m_e}{m_s} \qquad (2.\ 1)$$

– L'humidité d'un produit ou teneur en eau en base humide par:

$$W_h = \frac{m_e}{m} \qquad (2.\ 2)$$

Les deux grandeurs sont liées par les relations ci-dessous:

$$W_s = \frac{W_h}{1 - W_h} \qquad (2.\ 3) \qquad \text{et} \qquad W_h = \frac{W_s}{1 + W_s} \qquad (2.\ 4)$$

Nous avons utilisé la teneur en eau en base sèche, lorsque l'on parlera de teneur en eau sans autre précision, il s'agira donc de cette dernière.

B. Mesure de la matière sèche

La teneur en matière sèche de l'AMS a été déterminée après séchage à 105 °C pendant 24 heures dans une étuve, selon la méthode standard A.F.N.O.R (NF V03-707, 2000).

3.2 Suivi de la variation de température

La mesure de la variation de la température de l'amidon au cours du traitement a été effectuée à l'aide d'un thermocouple de type *K*, placé au milieu de la couche du matériau. Une tige métallique à la hauteur de 2,5 mm traverse le récipient en aluminium. Sur la tige a été fixé le thermocouple à l'aide d'une bande adhésive. L'acquisition de la température a été effectuée toutes les 0,001 secondes, avec une précision de 0,1%, à l'aide d'une carte d'acquisition de données (photron DAQ), reliée à un ordinateur.

4. Analyses physico-chimiques

4.1 Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage

A. Principe de mesure par DSC

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique déterminant la variation du flux de chaleur perdu ou gagné par un matériau à l'aide de mesures de la température sous atmosphère contrôlée. Lors d'un chauffage ou refroidissement, toute transformation du produit s'accompagne d'un échange de chaleur. La DSC permet de déterminer la température à laquelle se produit la transformation et d'en quantifier la chaleur dégagée ou absorbée. Elle permet de mesurer la différence de flux de chaleur entre une référence et l'échantillon à tester dans une large gamme de température.

L'appareillage contient un élément de détection qui est le fluxmètre, constitué d'une série de thermocouples. Le fluxmètre relie thermiquement la cellule calorimétrique à son environnement, de telle sorte que la température de l'ensemble tend à devenir uniforme dans le temps. Le signal fourni par le fluxmètre est proportionnel au débit de chaleur transférée de la cellule de mesure vers l'extérieur. Dans le montage différentiel (Fig 2.6), la partie essentielle de l'appareil d'analyse est la tête de mesure. Elle est constituée d'un bloc de mesure, dont la température (T_p), approximativement homogène est croissante ou décroissante selon le programme choisi. Elle contient un échantillon dans un creuset (A), un corps de référence inerte appelé témoin (B), ainsi que deux couples thermoélectriques placés respectivement dans l'échantillon et le témoin (C).

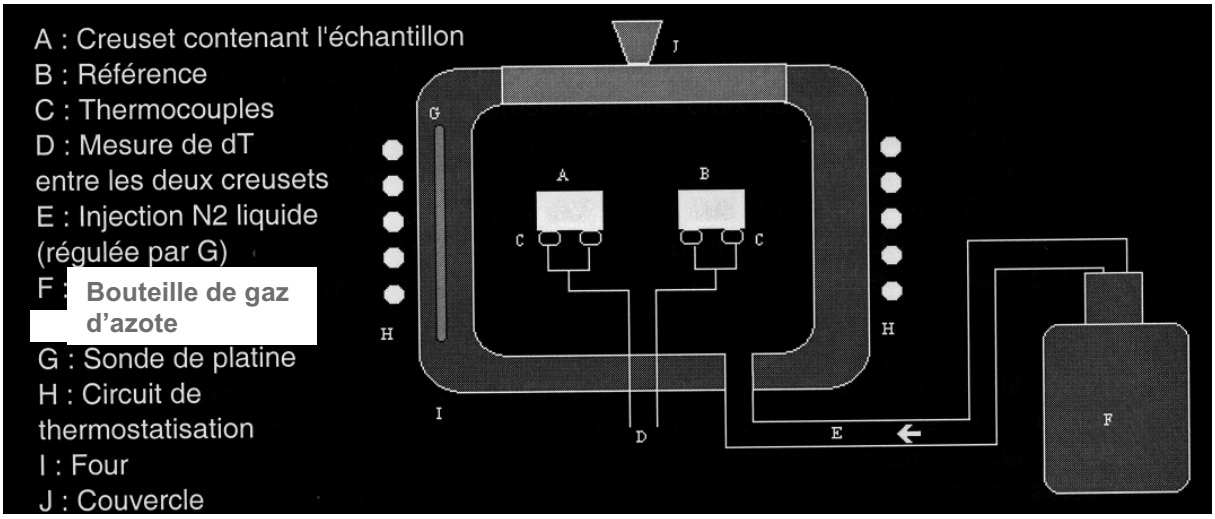


FIG. 2.6 – Principe du montage différentiel.

- **Bilan thermique et équation de base**

Afin d'effectuer le bilan thermique on considère que le système (échantillon + cellule) et la cellule de référence possèdent une température homogène T_S et T_R, respectivement. On considère que les capacités calorifiques de la cellule de mesure (C_S) contenant l'échantillon et celle de la référence (C_R), varient peu avec la température. On suppose que la résistance thermique entre le bloc calorimétrique et la cellule de mesure est égale à celle entre le bloc et la cellule de référence, elle sera notée *R*. Le bilan thermique appliqué au niveau du système (échantillon + cellule de mesure) donne :

$$\frac{dq_s}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} - \frac{dh}{dt} \qquad (2.\ 5)$$

Le bilan thermique appliqué au niveau de la cellule de référence:

$$\frac{dq_R}{dt} = C_R \frac{dT_R}{dt} \qquad (2.\ 6)$$

Les flux thermiques allant du bloc calorimétrique, de température T_P, vers la cellule de mesure et vers la cellule de référence, à travers une résistance thermique *R*, s'expriment selon la loi de transfert thermique [Dalmazzone et Seris, 1998; Gray, 1968] comme suit :

$$\frac{dq_s}{dt} = \frac{T_p - T_s}{R} \qquad (2.\ 7) \qquad \text{et} \qquad \frac{dq_R}{dt} = \frac{T_p - T_R}{R} \qquad (2.\ 8)$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq_S}{dt} - \frac{dq_R}{dt} = \frac{T_R - T_S}{R} - \frac{T_P - T_R}{R} = \frac{T_R - T_S}{R} \qquad (2.\ 9)$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dq}{dt}\right)=\frac{d}{dt}\left(\frac{dq_S}{dt}-\frac{dq_R}{dt}\right)=\frac{d}{dt}\left(\frac{T_R-T_S}{R}\right)\Rightarrow R\frac{d^2q}{dt^2}=\frac{dT_R}{dt}-\frac{dT_S}{dt} \qquad (2.\ 10)$$

La combinaison de l'équation de conservation de l'énergie et de l'expression du flux de chaleur nous donne la relation suivante:

$$\frac{dq}{dt}=\frac{dq_S}{dt}-\frac{dq_R}{dt}=C_S\frac{dT_S}{dt}-C_R\frac{dT_R}{dt}-\frac{dh}{dt} \qquad (2.\ 11)$$

En combinant l'équation (2.10) et (2.11), on obtient :

$$\frac{dq}{dt}=C_S\left(\frac{dT_R}{dt}-R\frac{d^2q}{dt^2}\right)-C_R\frac{dT_R}{dt}-\frac{dh}{dt}=(C_S-C_R)\frac{dT_R}{dt}-RC_S\frac{d^2q}{dt^2}-\frac{dh}{dt} \qquad (2.\ 12)$$

D'autre part : $$\frac{dT_R}{dt}=\frac{dT_p}{dt} \qquad (2.\ 13)$$

L'équation de base de la calorimétrie est donnée par la relation suivante:

$$\frac{dh}{dt}=-\underbrace{\frac{dq}{dt}}_{I}+\underbrace{(C_S-C_R)\frac{dT_P}{dt}}_{II}-\underbrace{RC_S\frac{d^2q}{dt^2}}_{III} \qquad (2.\ 14)$$

Où,

$\frac{dh}{dt}$: flux de chaleur libérée ou absorbée par l'échantillon (W),

$\frac{dq}{dt}$: puissance enregistrée par le calorimètre (W),

R : résistance thermique entre le bloc calorimétrique et la cellule de mesure (K/W),

T_p , température du bloc thermostatique (K),

C_S , capacité calorifique du système (échantillon+cellule) (J/K),

C_R , capacité calorifique de la cellule de référence (J/K).

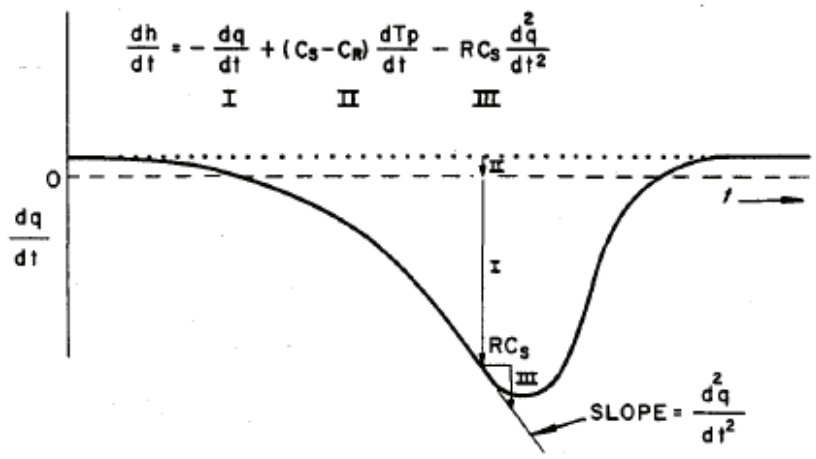


FIG. 2.7 – Forme générale d'un thermogramme de DSC [Gray, 1968].

La chaleur libérée ou absorbée par l'échantillon est la somme de trois termes (Fig 2.7):

- Le signal mesuré à partir du niveau zéro, correspondant à la puissance enregistrée par le calorimètre,
- Le décalage entre la ligne de base et le niveau zéro du signal, dû aux différences de chaleurs spécifiques entre l'échantillon et la référence,
- Les phénomènes transitoires liés aux échanges de chaleur entre l'échantillon et le bloc thermostatique.

L'appareil enregistre au cours du temps, le flux thermique différentiel entre les capsules échantillon et référence. Si $(C_S - C_R)$ varie linéairement avec la température, la ligne de base est rectiligne (Fig 2.8b), et l'enthalpie de changement de phase représente l'aire sous la courbe du signal calorimétrique. Le plus souvent la ligne de base comporte un décrochement au niveau de la transition de phase (Fig 2.8a). Dans ce cas les températures de début et de fin de la transition sont déterminées comme les derniers points de la courbe tangente aux lignes de base; la droite, tracée entre ces deux points est la ligne de base d'intégration [Nakazawa et al., 1984].

Dans les deux cas les températures de début et de fin de transition sont déterminées peu précisément, c'est pourquoi il est préférable de caractériser la plage de température du phénomène par les valeurs de T_1 et T_2, définies comme les points d'intersection des tangentes à la courbe de début et fin de transition avec la ligne de base.

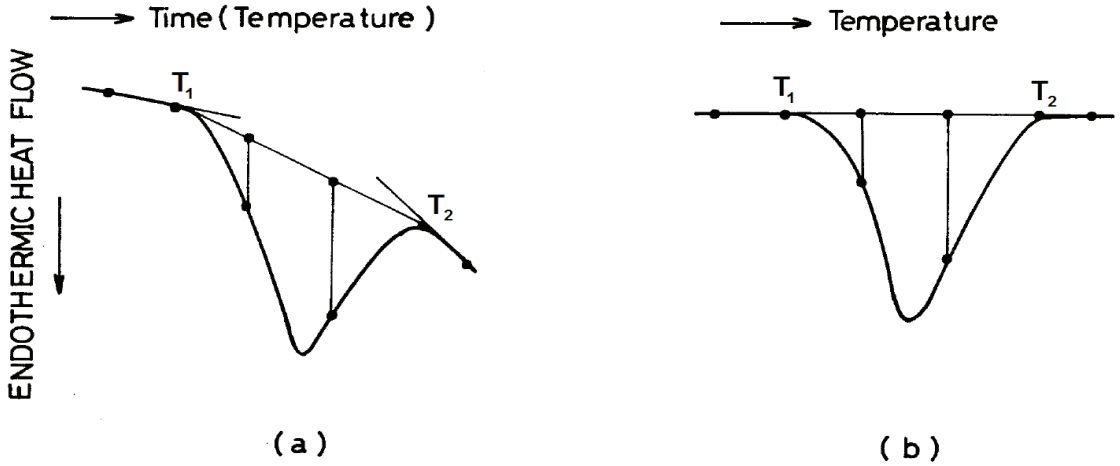


FIG. 2.8 – Thermogrammes de DSC [Nakazawa et al., 1984].

B. Mode opératoire

- **Gélatinisation**

Les mesures de transition de l'amidon natif ou hydrotraité ont été réalisées à l'aide un calorimètre DSC (Q100, TA-INSTRUMENT, France). La calibration de la température a été effectuée avec l'indium (T_{fusion} = 156,7 °C et Δ□□□□,7 J g^{-1}). Environ 90 mg d'une suspension d'amidon à 10% de matière sèche (rapport de masse eau: amidon de 9:1) ont été placés dans des capsules serties en inox. Les échantillons ont été préparés quelques heures avant la mesure afin de permettre une réhydratation homogène de l'amidon et atteindre un état d'équilibre. Les deux capsules (référence et échantillon) ont été placées dans deux compartiments identiques du four, programmé pour un cycle de chauffage de 30 à 140 °C avec une cinétique de chauffage de 0,5 °C/min. Les mesures de flux de chaleur sont enregistrées avec une sensibilité de 0,03 J/g.

A partir des thermogrammes, nous avons déterminé l'enthalpie de gélatinisation (ΔH) qui correspond à la surface de l'endotherme, la température de début de gélatinisation (T_0) et la température du pic de gélatinisation (T_p). Le domaine des températures de gélatinisation (R) a été calculé selon la relation donnée par Krueger et al. [1987] :

$$R = 2\,(T_p - T_o) \qquad (2.\ 15)$$

A partir de la valeur de ΔH, le pourcentage de la structure cristalline non fondue après hydrotraitement a été calculé à partir de la relation suivante :

$$RE(\%) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{natif}} \times 100 \qquad (2.\ 16)$$

Où :

ΔH_t : Enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle après hydrotraitement,

ΔH_{natif} : Enthalpie de gélatinisation de l'AMS natif.

- **Détermination des complexes amylose-lipide**

Nous avons utilisé le même équipement, Q100 (TA-Instrument, France), pour mesurer la transition correspondant à la fusion des complexes amylose-lipide. 90 mg d'une suspension d'amidon à 20% de matière sèche (2:8 ; w : w) ont été placés dans des capsules en inox serties et chauffés de 30 à 140 °C, avec une cinétique de chauffage de 0,5 °C/min.

4.2 Analyse par diffraction des rayons X

A. Principes de base de la diffraction des rayons X

Un cristal est un empilement périodique d'atomes. Lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X, de chaque atome du cristal diffuse une onde, qui se propage (diffracte) dans toutes les directions selon la loi de Bragg (Fig 2.9):

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (2.\ 17)$$

d : distance entre deux plans de diffraction,

n: indice de diffraction,

θ: angle incident du faisceau,

λ, sa longueur d'onde.

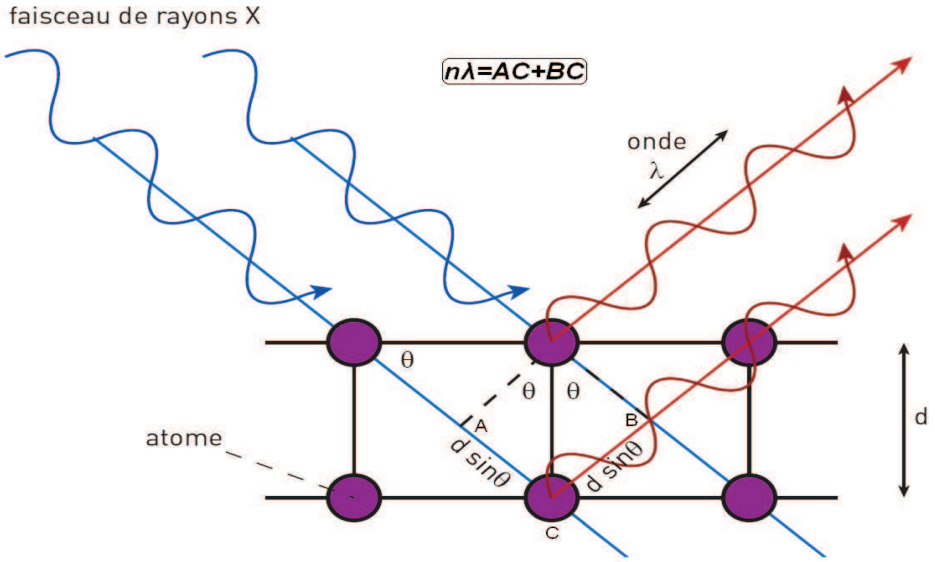


FIG. 2.9 – Illustration de la loi de Bragg.

Selon l'angle de l'échantillon (θ) par rapport aux rayons X, les rayons diffractés ont des positions différentes, nous pouvons ainsi déterminer les distances entre les plans et leur orientation. Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miller. On peut donc de même associer ces indices aux pics de diffraction (Fig 2.10).

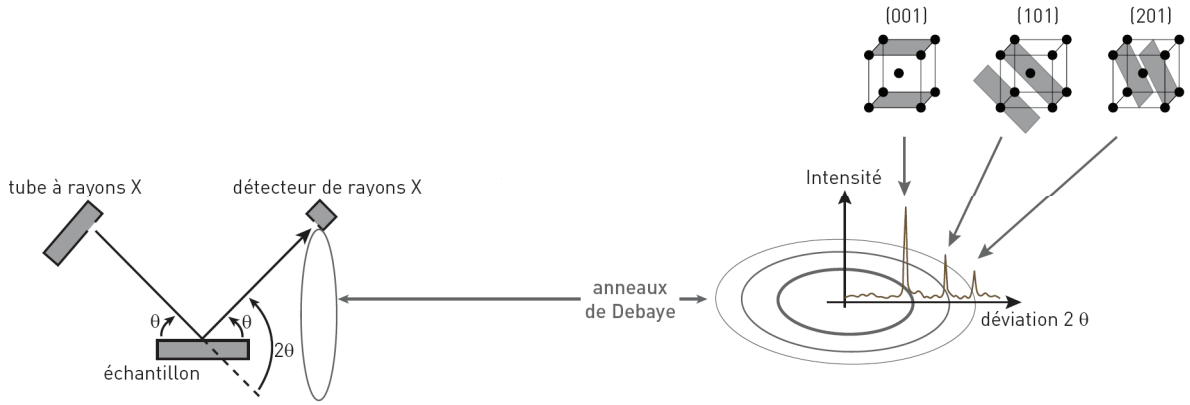


FIG. 2.10 – Principe du diffractomètre.

B. Mode opératoire (protocole expérimentale)

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus donnent l'intensité diffractée (I) en fonction de l'angle de diffraction (2θ). Les diagrammes de diffraction sont réalisés selon la méthode des poudres de Debye-Sherrer en transmission. Le montage utilisé comporte un générateur de type XRG 3000 (INEL), travaillant à 40 kV et 30 mA. La radiation CuKα1 est sélectionnée à partir d'une source de cuivre à l'aide d'un monochromateur, à la longueur d'onde λ = 0,154059 nm. La détection est réalisée sur une gamme d'angles 2θ de 0 à 120°. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés pour des angles 2θ compris entre 3° et 30°. Les amidons sont préconditionnés en humidité sous une atmosphère saturée en eau (a_w = 0,95 obtenue avec une solution de $BaCl_2$ saturée) sous vide et à la température ambiante. Les diagrammes sont obtenus après une accumulation du signal pendant 2 h, et les calculs de cristallinité effectués par la méthode de Wakelin et al. [1959].

5. Mesure des propriétés fonctionnelles et morphologiques

5.1 Viscographe Brabender

A. Principe et appareillage

Le viscographe Brabender permet de suivre l'évolution de la viscosité d'une dispersion diluée amidon-eau au cours du chauffage et du refroidissement. La viscosité mesurée est exprimée en unités Brabender (BU), elle est souvent dénommée "viscosité Brabender" ou "consistance". En raison de sa facilité d'emploi et de sa bonne reproductibilité, le viscographe est largement utilisé, bien que les informations recueillies par cette technique restent très empiriques. Le viscographe Brabender est un viscosimètre à rotation constitué d'un bol cylindrique mobile, de 500 mL, muni de 8 'broches' fermées par un disque métallique sur lequel sont fixées sept autres 'broches', intercalées avec celles du bol. Ce disque est relié à un ressort en spirale dont

la torsion est directement transmise à un enregistreur à compensation linéaire. Les broches permettent de maintenir en suspension la solution d'amidon avant la gélatinisation et la mesure du couple de torsion détermine la consistance de la suspension.

Un viscogramme est donc tracé directement au cours d'un cycle de chauffage. A partir de la courbe différents paramètres caractéristiques sont relevés (Fig 1.8) :

- "Pasting temperature" ou température d'empesage à laquelle la courbe décolle de la ligne de base, témoignant du début de gélatinisation et d'un épaississement de la suspension,
- "Peak viscosity" ou pic de viscosité ou de consistance : viscosité la plus élevée atteinte durant le chauffage (V_{pic}),
- "Breakdown" : différence de consistance entre le maximum de viscosité et celle du palier de température, à 95 °C. Ce paramètre peut déterminer la stabilité au cisaillement de l'amidon,
- "Set-back" : différence entre la consistance après refroidissement de l'empois et la consistance après le maintien prolongé de l'empois à 95 °C.

L'augmentation rapide de la consistance jusqu'au pic est due, d'une part à la migration d'eau de la phase continue au profit des grains d'amidon et à la collision des grains gonflés au cours du cisaillement, et d'autre part à la migration extra-granulaire de l'amylose provoquant l'augmentation de la viscosité de la phase continue.

Une diminution de la viscosité est observée avec l'augmentation de la température. La baisse de la consistance, qui suit le pic de viscosité (breakdown), est provoquée par l'alignement des polymères dans le sens du cisaillement. Les deux derniers mécanismes sont supposés prédominants. Au cours du refroidissement, la consistance de l'empois augmente en raison de la baisse de température, d'une part, et des interactions entre les molécules d'amylose, d'autre part.

B. Mode opératoire

Une suspension d'amidon est préparée par dispersion à froid de l'amidon dans l'eau distillée. La concentration de la suspension est fixée pour que le pic maximum se situe dans la zone de mesure du ressort et pour que la masse totale (eau+amidon) soit de 485 g. Pour cette raison, nous avons fixé la concentration à 6% de matière sèche.

La suspension est ensuite chauffée de 30 à 96 °C avec une vitesse de 1,5 °C/min suivi d'une rampe à plateau maintenue stable à 96 °C pendant 10 min. Ce plateau est suivi par un refroidissement de 96 à 70 °C avec une cinétique de refroidissement de 1,5 °C/min. A partir des viscoamylogrammes nous avons retenu les paramètres caractéristiques suivant : la température du début d'empesage ($T_{empesage}$) et celle du pic de viscosité (T_{pic}), ainsi que la viscosité du pic (V_{pic}) et la valeur de BreakDown viscosity (BD).

5.2 Distribution de la taille des granules

Un granulomètre laser (Malvern Mastersizer) a été utilisé pour mesurer la taille des grains d'amidon natif et traité par les trois procédés avant et après empesage au Brabender. Un faisceau laser monochromatique incident de 18 mm de diamètre est produit par une source laser (Hélium-Néon). Cette source émet une lumière rouge de longueur d'onde λ de 632 nm et de faible puissance. La solution à analyser est tout d'abord diluée puis mise en circulation dans une cellule appropriée. Les particules d'amidon éclairées par la lumière laser dévient la lumière de son axe principal. L'intensité de la lumière déviée et la valeur de l'angle de déviation permettent de mesurer avec précision la taille des particules. Ainsi les particules de grosse taille dévient des quantités importantes de lumière sur des angles faibles par rapport à l'axe de propagation. Au contraire, les petites particules dévient des quantités infimes de lumière mais sur des angles beaucoup plus larges, jusqu'à former des ″halos″ homogènes autour d'elles [Nayouf, 2003].

Le calcul de la taille des particules est basé sur la théorie de Mie, pour laquelle la lumière est non seulement diffractée par la particule, mais également réfléchie et diffusée. La particule est assimilée à une sphère et le calcul exige la connaissance de son indice de réfraction et du coefficient d'adsorption. Le résultat du calcul est représenté sous forme d'histogramme et caractérisé le plus souvent par un diamètre médian, un diamètre moyen et un coefficient de variation (Span).

Les échantillons d'amidon sont dilués au $1/10^{e}$ et leurs empois au $1/2^{e}$ avec l'eau distillée froide (pour bloquer le gonflement des grains). Ces échantillons subissent une nouvelle dilution au $1/100^{e}$ lors de la mesure. Nous avons choisi la lentille 300RF (Reverse Fourier) dont la plage de mesure des particule s'étend de 0,05 à 879 µm, et les indices de réfraction et d'absorption de l'amidon de 1,52 et 0,1, respectivement, [Loisel, 1998].

Nous avons retenu lors de ces mesures deux paramètres caractéristiques:

- $D_{v,0.5}$: diamètre médian en volume, qui correspondant à la ligne des 50% sur la courbe de distribution cumulée en volume.
- Span : mesure la polydispersité ou l'étalement de la distribution granulométrique, il correspond au rapport de l'intervalle interpourcentile sur le diamètre médian. La formule de calcul est la suivante :

$$Span = \frac{D_{v,0.9} - D_{v,0.1}}{D_{v,0.5}} \quad (2.\ 18)$$

Avec :

$D_{v,0.1}$: diamètre de particule pour laquelle 10% de l'échantillon se trouvent en dessous de cette dimension.

$D_{v,0.9}$: diamètre de particule pour laquelle 90% de l'échantillon se trouvent en dessous de cette dimension.

5.3 Analyses morphologiques

La morphologie est un complément important de la granulométrie, car elle permet de vérifier l'évolution de la forme des granules après l'hydrotraitement et de rendre compte de leur état de surface.

A. Analyse par microscopie optique

Un microscope Leica à contraste de phase, équipé d'une caméra CCD, a été utilisé. Les échantillons d'amidon sont dilués au 1/20e, et leurs empois préparés au Brabender au 1/2e avec de l'eau distillée froide afin de bloquer le gonflement des grains. Les grains d'amidon ont été observés à un grossissement de 400. Pour les amidons empesés, quelques gouttes du rouge Congo sont ajoutées à la préparation pour colorer les grains.

B. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les analyses d'image ont été réalisées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) (Jeol JSM-6400, Japan), équipé d'une source à effet de champ permettant d'obtenir un faisceau d'électrons d'une grande finesse et d'atteindre ainsi une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres. La tension d'accélération des électrons utilisée est de 7 kV, et la distance détecteur-échantillon varie entre 9 et 14 mm.

Les échantillons sont collés sur un porte-échantillon (plot), à l'aide d'un ruban adhésif en carbone et ensuite déposés dans l'appareil de pulvérisation cathodique afin de rendre

l'échantillon conducteur aux électrons, évitant ainsi l'accumulation des charges parasites négatives à la surface de l'échantillon au cours de son observation au MEB.

5.4 Mesure des propriétés rhéologiques

A. Propriétés d'écoulement

La caractérisation rhéologique des suspensions a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre fonctionnant à contrainte imposée (AR 1000 de TA Instrument), équipé d'une géométrie cône-plan. Le cône en inox de rayon 6 cm fait un angle de 2° avec le plan est muni d'une trappe à solvant pour éviter l'évaporation de la suspension. Un schéma de la géométrie cône-plan est donné par la (Fig 2.11).

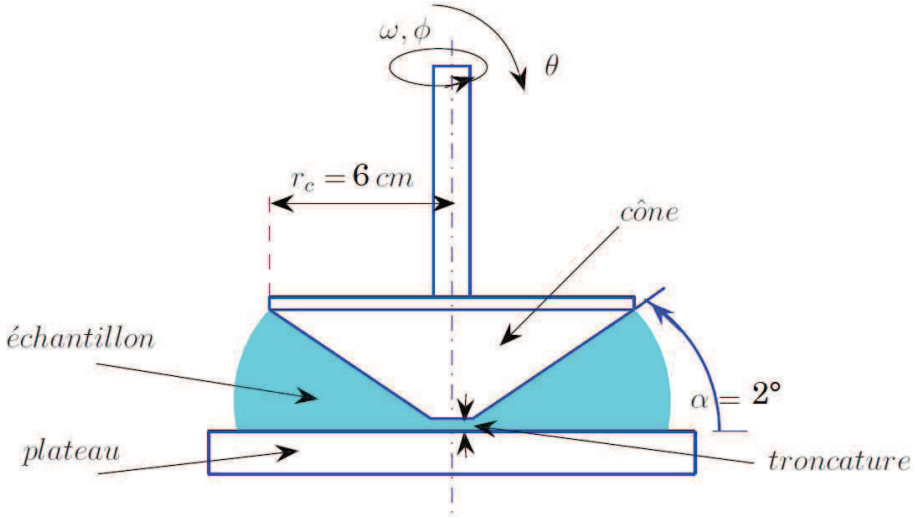


FIG. 2.11 – Représentation schématique du système cône-plan

La suspension est cisaillée entre le cône en rotation et le plateau fixe. La relation entre la Contrainte $\tau_{\phi\theta}$ et le couple M imposé sur le cône est :

$$\tau_{\phi\theta} = \frac{3\mathrm{M}}{2\pi r_c^{\,3} \sin^2\theta} \approx \frac{3\mathrm{M}}{2\pi r_c^{\,3}} \qquad (2.\ 19)$$

La contrainte est considérée comme homogène lorsque l'entrefer est faible ($\alpha < 5^{\circ}$). Sous la même hypothèse, on a la relation suivante pour la vitesse de cisaillement :

$$\dot{\gamma}_{\phi\theta} = \frac{\omega}{\tan\alpha} \approx \frac{\omega}{\alpha} \qquad (2.\ 20)$$

La viscosité apparente est calculée par :

$$\eta = \frac{\tau_{\phi\theta}}{\dot{\gamma}_{\phi\theta}} \qquad (2.\ 21)$$

➢ **Protocole expérimental :**

Les empois d'amidons préparés dans le viscographe Brabender et refroidis à 60 °C sont directement placés sur le plateau du rhéomètre, préchauffé à 60 °C. Afin d'éviter l'évaporation d'eau, une couche d'huile de paraffine couvre les bords extérieurs de la suspension.

Pour les mesures d'écoulement, deux cycles linéaires aller-retour de 0,01 à 600 s^{-1} ont été appliqués, suivis d'une descente en rampe logarithmique de 600 à 0,01 s^{-1}, avec obtention de l'équilibre en chaque point. L'application des deux cycles aller-retour permet d'éliminer l'aire de la boucle d'hystérésis, caractéristique du phénomène thixotropique, et avoir une courbe univoque lors de la descente logarithmique.

B. Propriétés viscoélastiques

Les mesures en régime harmonique ont été réalisées avec le même dispositif expérimental que ceux d'écoulement (cône/plan de 6 cm de diamètre et d'angle 2°) et dans les mêmes conditions de mise en place. Les mesures ont été effectuées à 60 °C pour une déformation de 4% (située dans le domaine de viscoélaticité linéaire), avec un balayage en fréquence de 0,1 à 100 $rad.s^{-1}$ et un balayage en temps pendant 10 heures à 6,28 $rad.s^{-1}$ suivi d'un balayage en fréquence à 25 °C.

Le modèle de Maxwell généralisé, composé de 4 éléments de Maxwell a été utilisé pour décrire le comportement en relaxation des suspensions d'amidon hydrotraité, avec un ressort supplémentaire qui traduit le comportement solide. Pour déterminer le spectre des temps de relaxation ou la fonction de distribution $H(\lambda)$, qui est une fonction continue des temps de relaxation λ, les relations suivantes [Ferry, 1980] de la viscoélasticité linéaire ont été résolues:

$$G(\omega) = G_e + \int_0^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{(\lambda\omega)^2}{1+(\lambda\omega)^2} d\lambda + i \int_0^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{\lambda\omega}{1+(\lambda\omega)^2} d\lambda \qquad (2.\ 22)$$

Avec, G_e le module d'équilibre, qui est nul pour un comportement liquide viscoélastique, et ω la fréquence angulaire [Phan-Thien, 2002; Ferry, 1980].

$\lambda_i = \frac{\eta_i}{H_i}$: temps de relaxation de la $i^{ème}$ branche.

Les modules de conservation $G'(\omega)$ et de perte $G''(\omega)$ sont donnés par les relations suivantes:

$$G'(\omega) = G_e + H_1(\lambda_1)\cdot\frac{(\lambda_1\omega)^2}{1+(\lambda_1\omega)^2} + H_2(\lambda_2)\cdot\frac{(\lambda_2\omega)^2}{1+(\lambda_2\omega)^2} + H_3(\lambda_3)\cdot\frac{(\lambda_3\omega)^2}{1+(\lambda_3\omega)^2} + H_4(\lambda_4)\cdot\frac{(\lambda_4\omega)^2}{1+(\lambda_4\omega)^2} \quad (2.\ 23)$$

$$G''(\omega) = H_1(\lambda_1)\cdot\frac{\lambda_1\omega}{1+(\lambda_1\omega)^2} + H_2(\lambda_2)\cdot\frac{\lambda_2\omega}{1+(\lambda_2\omega)^2} + H_3(\lambda_3)\cdot\frac{\lambda_3\omega}{1+(\lambda_3\omega)^2} + H_4(\lambda_4)\cdot\frac{\lambda_4\omega}{1+(\lambda_4\omega)^2} \quad (2.\ 24)$$

6. Mesure des propriétés physiques et thermophysiques

Des paramètres physiques et thermophysiques ont été déterminés afin de pouvoir les utiliser dans la modélisation des transferts se produisant pendant les hydrotraitements.

6.1 La masse volumique

La masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume. Nous avons déterminé la masse volumique de l'amidon à l'état de poudre en tenant compte des définitions suivantes :

La masse volumique apparente (*Bulk density*) est le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume globale [Mayor et Sereno, 2004; Marousis et Saravacos, 1990], elle est définit par:

$$\rho_b = \frac{m_s + m_w}{V_s + V_w + V_a} \quad (2.\ 25)$$

Où :

m_s : masse de la matière sèche (g),

m_w : masse de l'eau (g),

V_s : volume occupé par la fraction sèche (m^3),

V_w : volume occupé par l'eau (m^3),

V_a : volume occupé par l'air (m^3).

La masse volumique réelle (*Particle density*) est le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume globale à l'exclusion des pores ouverts, occupés par l'air [Mayor et Sereno, 2004; Marousis et Saravacos, 1990]. La masse volumique réelle a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (AccuPyc 1330, Micrometrics, USA).

$$\rho_p = \frac{m_s + m_w}{V_s + V_w} \quad (2.\ 26)$$

A. Mesure de la masse volumique apparente tassée

La masse volumique apparente (ρ_b) inclut la contribution des espaces interparticulaires. Elle dépend à la fois de la masse volumique des particules ainsi que de leur arrangement dans le lit de poudre. Elle a été déterminée après un état de tassement optimisé d'un échantillon de poudre d'AMS, versé dans un tube gradué. L'expérience a été réalisée trois fois successivement. L'échantillon a ensuite été pesé pour obtenir sa masse. Pour le calcul du volume apparent, le même tube a été rempli avec de l'eau distillée à 22 °C, et ensuite pesé. Connaissant la masse volumique de l'eau à 22 °C, nous avons pu calculer le volume apparent.

B. Mesure de la masse volumique réelle (Particle density)

La masse volumique réelle ou pycnométrique (ρ_p) déterminée par mesure du volume occupé par une masse connue de poudre, par équivalence avec le volume de gaz déplacé par la poudre dans le pycnomètre. Dans cette mesure, le volume déterminé comprend le volume occupé par les pores ouverts mais exclut le volume occupé par les pores fermés ou non accessible au gaz.

Nous avons utilisé un Pycnomètre à hélium (MICROMERITICS AccuPyc 1330) qui comporte un porte échantillon et un bain thermostaté (FISHER SCIENTIFIC, Polystat 36 8662 D), permettant de maintenir constante la température à 23-24 °C (Fig 2.12). Avant chaque mesure les échantillons d'AMS ont été stabilisés dans un dessiccateur pendant au moins 4 heures à température ambiante avant le début de la mesure. La calibration du pycnomètre a été réalisée avant chaque mesure en suivant les indications données dans le manuel technique.

- **Principe de la mesure :**

Le porte échantillon, rempli d'AMS à environ ¾ de sa capacité et pesé au préalable, est introduit dans la cellule du pycnomètre à gaz. Le gaz est confiné à la pression P_1, dans une cellule de volume connu (V_c). Il est ensuite libéré dans un volume de détente (V_2). On obtient une pression P_2. Le volume (V_e) de la masse connue d'échantillon (m) est déterminé selon la loi de Mariotte :

$$(P_1 - P_a)\, V_1 = (P_2 - P_a)\, V_2 \qquad (2.\ 27)$$

Sachant que $V_1 = V_c - V_e$, on en déduit :

$$V_e = V_c - \frac{(P_2 - P_a)V_2}{P_1 - P_a} \quad (2.\ 28)$$

La masse volumique se déduit ensuite par la relation :

$$\rho = \frac{m}{V_e} \quad (2.\ 29)$$

P_1 : pression de gaz dans le volume V_c de la cellule (Pa),

P_2 : pression de gaz dans le volume V_e de la cellule et le volume d'expansion (Pa),

P_a : pression atmosphérique (Pa),

V_2: volume d'expansion (cm^3),

V_c : volume de la cellule (cm^3),

m : masse de l'échantillon (g),

V_e : volume d'échantillon de masse m (cm^3),

ρ : masse volumique réelle (kg/ cm^3).

A la fin de l'analyse, la densité particulaire est calculée directement par la machine. Chaque mesure est répétée systématiquement trois fois.

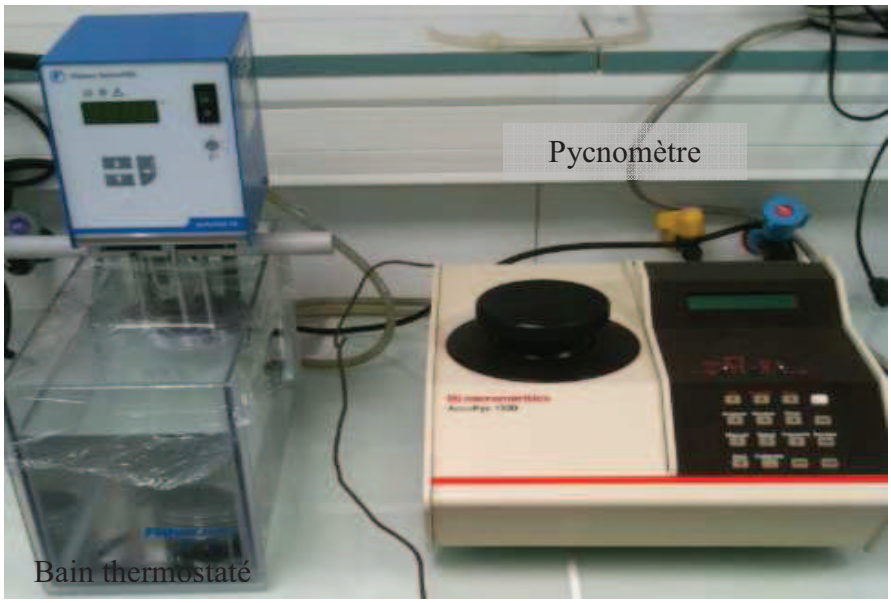


FIG. 2.12 – Photographie du bain thermostaté relié au pycnomètre.

6.2 La porosité

La porosité (ε) dépend de la masse volumique particulaire et apparente. Elle est définit par le rapport entre le volume des vides et le volume apparent de la poudre (IUPAC, 1994). La

porosité englobe à la fois la porosité intra-agglomérats (ou intraparticulaire) et la porosité inter-agglomérat (ou interparticulaire), liée à l'aptitude de la poudre à se réarranger lors de la phase de tassement.

$$\varepsilon = \frac{V_a}{V_s + V_w + V_a} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \qquad (2.\ 30)$$

6.3 Isotherme d'adsorption

Les isothermes de sorption ont été obtenues grâce à une technique gravimétrique par DVS (Dynamic Vapour Sorption, DVS-2000, Surface Measurement System, London, UK). Cette technique permet de mesurer la masse d'eau dans le matériau (pourcentage massique) en fonction de l'activité de l'eau. Les essais de sorption ont été réalisés à 25 °C sur 28 mg d'amidon, ayant atteint préalablement l'équilibre massique avec une activité inferieure à 0,05, par séchage à l'étuve à 40 °C pendant 180 min. Les mesures de sorption ont été réalisées à des activités de 0 ; 0,11 ; 0,23 ; 0,33 ; 0,45 ; 0,52 ; 0,64 ; 0,75 ; 0,85 et 0,95 par palier de ~ 0,1 après stabilisation de 4 heures entre chaque palier.

De nombreuses équations ont été proposées pour modéliser les isothermes de sorption (Tab 2.1). Certaines se basent sur des modèles théoriques d'adsorption [Malakhov et Volkov, 2000; D'Arcy et Watt, 1970; Brunauer et al,. 1938; Langmuir, 1918] et d'autres sur des modèles semi théoriques [Henderson, 1952; Anderson, 1946] ou empiriques [Smith, 1947; Oswin, 1946]. Le choix du modèle dépend d'un certain nombre de facteurs tels que le domaine de l'isotherme, le type de matériau à étudier et la nature du solvant.

TAB. 2. 1 – Modèles mathématiques d'isotherme de sorption.

Modèle	Equation	Paramètres	Domaine
Langmuir (1918)	$W_{ads} = \frac{w_m C_L P_v}{1 + C_L P_v}$	w_m, C_L	Faible HR
BET (1938)	$W_{ads} = \frac{w_m C_{BET} a_w}{(1 - a_w) \cdot [1 + (C_{BET} - 1) a_w]}$	w_m, C_{BET}	HR < 0.5
GAB (1946)	$W_{ads} = \frac{w_m C_{GAB} K_{GAB} a_w}{(1 - K_{GAB} a_w) \cdot (1 - K_{GAB} a_w + C_{GAB} K_{GAB} a_w)}$	w_m, C_{GAB}, K_{GAB}	0.1< HR < 0.9
GDW (1970)	$W_{ads} = \frac{w_m K_{GDW} a_w}{1 + K_{GDW} a_w} \cdot \frac{1 - k_{GDW}(1 - w) a_w}{1 - k_{GDW} a_w}$	w_m, C_{GDW}, K_{GDW}, k_{GDW}	0.1< HR < 0.9

Le modèle de G.A.B. (Guggenheim-Anderson-de Boer) est considéré comme étant le plus adéquat pour modéliser les isothermes de sorption des amidons [Lv et al., 2011; Sun et al.,

2010; Al-muhtaseb et al., 2002, 2004]. Il a été recommandé, par le groupe West European Food Researches Cost 90, pour décrire les propriétés des produits alimentaires [Yu et al., 2008; Furmaniak et al., 2007a, b; Enrione et al., 2007; Teoh et al., 2001]. Le modèle de G.A.B. peut être considéré comme l'amélioration du modèle B.E.T. (Brunauer Emmet Teller), en introduisant un paramètre supplémentaire qui prend en compte la chaleur d'adsorption de toutes les couches moléculaires (Tab 2.1). Récemment le modèle de G.D.W. généralisé par D'Arcy et Watt en 1970 a été proposé pour les produits agroalimentaire [Sun et al., 2010; Furmaniak et al., 2009, 2007a, b]. Il est basé sur la théorie de Langmuir en supposant que plusieurs molécules de vapeur d'eau peuvent être adsorbées sur chaque molécule appartenant aux sites d'adsorption secondaires.

6.4 La surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre, appelée aussi aire massique, est la surface développée par gramme de produit. Elle est déterminée par la mesure de l'interface solide-gaz, rapportée à l'unité de masse de l'échantillon. La surface spécifique totale, mesurée par des méthodes d'adsorption gazeuse, prenant en compte la totalité de la surface développée (surface des pores, rugosité des particules,…).

La technique d'adsorption est basée sur la mesure de la pression du gaz adsorbable à température constante ($T_{azote\ liquide}$). La mesure de cette pression permet de déterminer la quantité de gaz absorbé à la surface du matériau, de tracer ainsi les isothermes d'adsorption et d'en déduire la surface spécifique [Juszczak et al., 2002]. Le calcul de la surface spécifique (voir l'annexe A) a été réalisé selon la méthode BET [Branauer et al., 1938] à l'aide d'un analyseur de surface ASAP 2020 (Micromeritics, USA). La caractérisation a été effectuée après dégazage d'environ 5 g d'AMS, sous vide poussé (2 µmHg), à 40 °C pendant 48 heures. La valeur de la surface spécifique est obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption du gaz à la température de l'azote liquide (77 K), le gaz employé pour cette analyse est le krypton. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé par la figure (2.13).

- **Les différentes étapes de la mesure sont:**

1. Le pré-séchage de l'échantillon à 40 °C, pendant 72 heures dans une étuve,

2. Le dégazage sous vide de l'échantillon à 40 °C pendant 48 h sur le poste de dégazage, afin d'éliminer l'air et toutes traces d'eau pouvant fausser les résultats de calcul de la surface spécifique,
3. Après l'étape de dégazage, on rétablit la pression atmosphérique par injection dans le tube de l'azote,
4. La masse de l'échantillon est mesurée après le dégazage,
5. Le tube contenant l'échantillon est replacé sur le poste d'analyse pour subir un re-dégazage,
6. L'échantillon est plongé ensuite dans un bain d'azote liquide afin d'effectuer la mesure à $T_{constante}$,
7. Un volume connu de krypton est envoyé sur l'échantillon. Après stabilisation de la pression, le volume de gaz adsorbé est calculé à partir de la différence de pression mesurée avant et après la mise à l'équilibre. Ainsi, la précision de l'isotherme d'adsorption est directement reliée à la précision de la mesure de pression,



Pour mesurer de faible surface spécifique <1 m^2/g, nous avons utilisé le krypton à 77 K comme gaz adsorbable. Sa faible pression de saturation (2,3 mbar) à cette température permet de travailler sur une gamme de pression plus basse et d'observer ainsi avec une meilleure précision les faibles volumes de gaz adsorbé.

8. Pour arriver à une courbe complète d'adsorption, on poursuit l'étape (7) en augmentant progressivement les pressions partielles jusqu'au dernier point d'équilibre voulu (P_0/P=0,2).

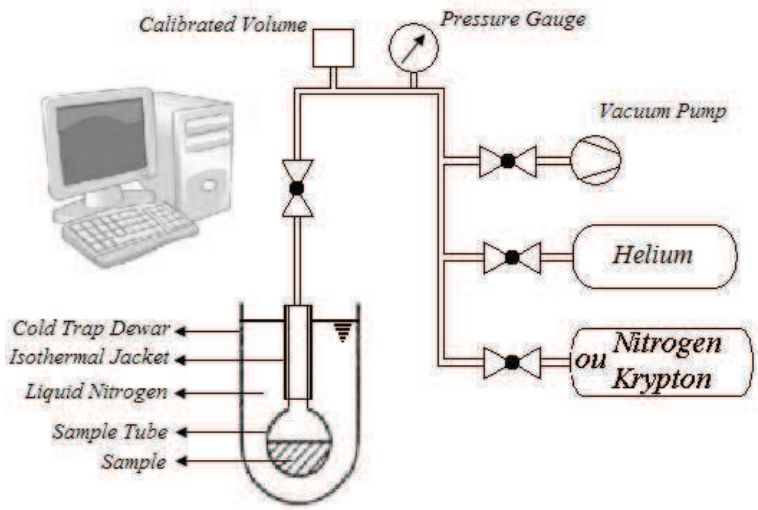


FIG. 2.13 – Schéma de l'appareil de la technique de manométrie (ASAP 2020).

6.5 La chaleur spécifique apparente

L'une des grandeurs thermodynamiques les plus importantes, intervenant lors de la modélisation des phénomènes de transfert est la chaleur spécifique, C_p ($J.kg^{-1}.°C^{-1}$). Les méthodes de mesure de la capacité thermique d'un solide sont très nombreuses. Nous avons choisi la méthode DSC (Differential Scanning Calorimetry) pour calculer la capacité thermique de l'AMS à l'aide d'un microcalorimètre à balayage (µDSC VII, SETARAM, France). L'appareil utilisé (Fig 2.14) a été développé par SETARAM, en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole.

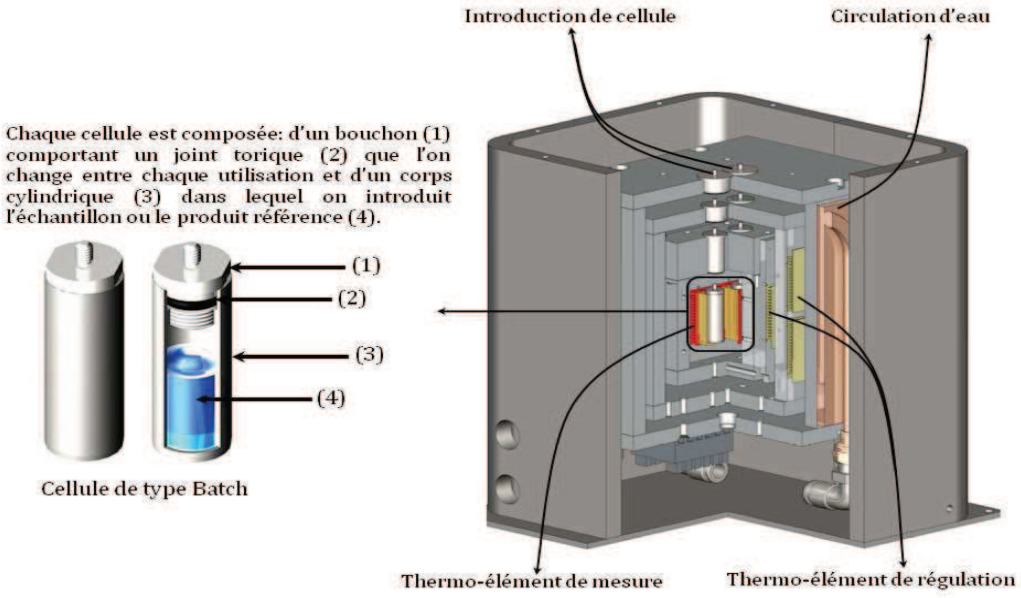


FIG. 2.14 – Schéma du bloc calorimétrique du dispositif micro DSC VII (SETARAM°).

Le système est composé d'une cellule calorimétrique sous pression, équipée de 2 creusets porte-échantillon et reliée à son environnement par un fluxmètre, de telle sorte que la température de l'ensemble tend à se stabiliser dans le temps. Le signal transmis par le fluxmètre est proportionnel au débit de chaleur transférée de la cellule de mesure à l'extérieur.

La capacité thermique est déterminée par la différence de flux de chaleur entre la cellule vide et l'échantillon :

$$C_{ps} = \frac{Q_s - Q_{cel}}{m_s \dfrac{dT}{dt}} \qquad (2.\ 31)$$

Où :

C_{ps} : chaleur spécifique apparente de l'échantillon ($J.kg^{-1}.°C^{-1}$),

Q_s : flux de chaleur mesuré pour la cellule et l'échantillon ($J.s^{-1}$),

Q_{cel} : flux de chaleur mesuré pour la cellule vide ($J.s^{-1}$),

m_s : masse de l'échantillon (kg),
dT/dt : vitesse de chaufe ($°C.s^{-1}$).

Nous avons procédé pour la mesure de C_p de l'AMS, à une teneur en eau de 14% (kg H_2O/kg ms), à l'aide d'une méthode continue [Monteau, 2008]. La mesure consiste à appliquer deux cycles de chauffage, par un balayage de la température de 20 à 120 °C, avec une cinétique de 1 °C/min. Le premier balayage est effectué avec les deux cellules vides "Bath" (blanc) et dans second balayage avec la cellule contenant l'amidon (284 mg) à la teneur en eau de 14%.

6.6 La conductivité thermique

La conductivité thermique (λ) est une grandeur thermophysique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction.

- **Principe**

La conductivité thermique de l'AMS a été déterminée par la méthode du fil chaud, méthode de mesure dynamique. Le principe est de chauffer par effet Joule un élément chauffant, filiforme de faible rayon, situé à l'intérieur du matériau que l'on désire caractériser et de mesurer l'élévation de température au voisinage du fil par l'intermédiaire d'un capteur qui lui est associé. La détermination de λ s'obtient à partir de la pente du thermogramme au temps long, qui est proportionnelle à la conductivité thermique.

- **Dispositif expérimental**

L'appareil utilisé est composé d'une enceinte où l'éprouvette est portée à une température contrôlée, d'une aiguille hypodermique (4.5 cm de longueur et 0.80 mm de diamètre) équipée d'un fil chauffant en constantan et d'un thermocouple de type K (Fig 2.15). L'élément chauffant de la sonde est relié à une source d'alimentation DC et à un multimètre (HM8142, Hameg GMBH, Mainhausen, Germany). Les données temps-température et temps-tension sont enregistrées en continu, par une centrale d'acquisition (NIMTECH FrontDAQ, France) connectée à un ordinateur.

Les données temps-tension sont utilisées pour déterminer le temps initial du chauffage. L'étalonnage de la sonde a été réalisé en mesurant la conductivité thermique de la glycérine à différentes températures, entre 70 et 120 °C, à l'aide d'un bain d'huile circulant (Ministat 125-cc, Huber, Germany). Cette étape permet de déterminer la résistance linéique du fil chaud (*R/L*). La détermination de la conductivité thermique est obtenue à partir de la régression linéaire de la courbe $\Delta T=f[Ln(t)]$. λ de l'AMS a été calculé à partir de la relation suivante:

$$\lambda = \frac{R}{L}\frac{I^2}{4\pi S} \qquad (2.\ 32)$$

Où :

λ : conductivité thermique de l'échantillon d'amidon ($W.m^{-1}.K^{-1}$),

I : intensité du courant (A),

S ; pente de la partie linéaire de la courbe de température en fonction du logarithme du temps.

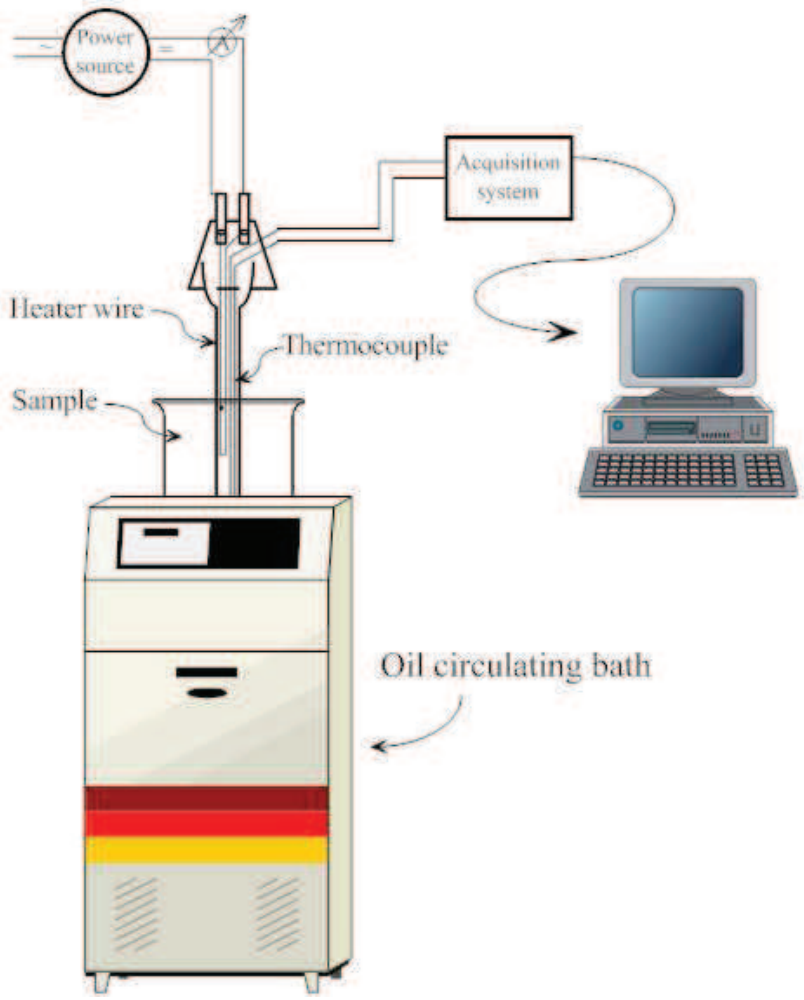


FIG. 2.15 – Dispositif expérimental de mesure de conductivité thermique par la méthode du fil chaud.

6.7 Méthodologie de discrétisation et résolution numérique

La méthode de discrétisation par éléments finis consiste à approximer un problème continu par un problème discret, facile à résoudre, en décomposant le domaine matériel en sous domaines, de forme géométrique simple [Tanguy, 2009]. Dans chaque élément, les variables sont approchées par des fonctions simples, souvent des polynômes, où il est plus simple de définir une approximation, construite sur des valeurs approchées. La solution complète est constituée par la réunion de ces solutions élémentaires.

Nous avons utilisé la méthode de résolution par éléments finis, mise en œuvre dans le logiciel Comsol Multiphysics® (v 4.2), afin de discrétiser notre problème de couplage de transfert de masse et de chaleur lors d'un traitement hydrothermique, par deux procédés. Comsol Multiphysics® est un logiciel généraliste de simulation multiphasique, dont le programme offre de nombreuses possibilités tel que le couplage des lois des phénomènes physiques. L'organigramme général de résolution numérique du système d'équations par la méthode des éléments finis, donné par le logiciel Comsol Multiphysics®, est présenté ci-dessous (Fig 2.16). Dans cette approche classique de résolution, nous avons pris en considération un système monodimensionnel (1D) avec un maillage fin ($\Delta t = 2$ s) et bidimensionnel (2D) avec un maillage de $\Delta t = 0{,}5$ s et $\Delta x = 1{,}8\times10^{-4}$.

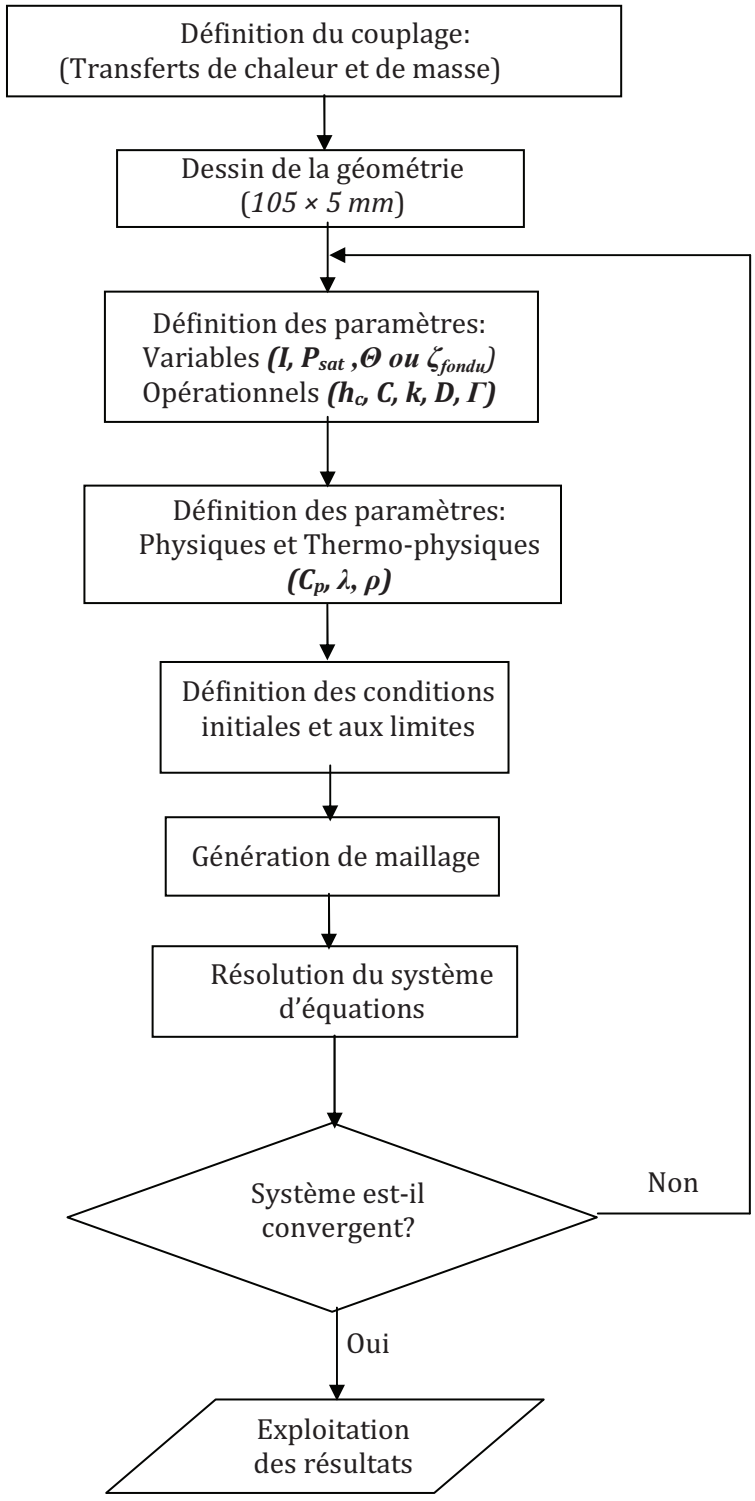
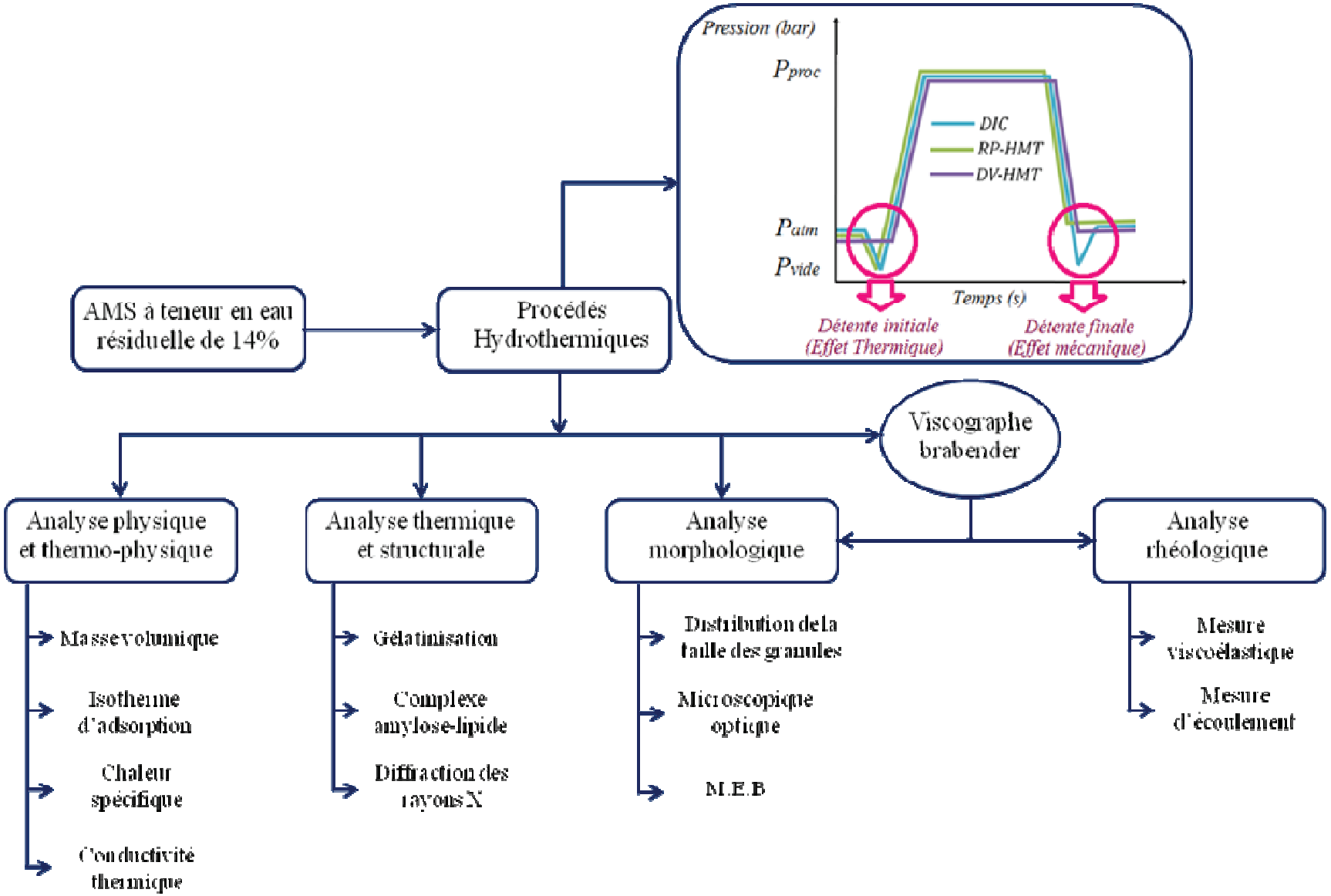


FIG. 2.16 – Organigramme général de la procédure de résolution numérique d'un système d'équations par Comsol Multiphysics®.

7. Organigramme retraçant les étapes de caractérisation de l'AMS après son hydrotraitement



8. Références Bibliographiques

Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., Magee T. R. A. **2004** Water sorption isotherms of starch powders: Part 1: mathematical description of experimental data. *J. Food Eng*. 61, 297–307.

Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M. & Magee, T. R. A. **2002** Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A Review. *Food Bioprod. Process: Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, Part C. 80, 118–128.

Anderson, R. B. **1946** Modification of the Brunauer, Emmett and Teller equations. *Journal of the American Chemical Society*. 68, 686–691.

Branauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. **1938** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*. 60, 309–319.

Dalmazzone, C. & Series, H. **1998** Utilisation de la DSC pour la caractérisation de la stabilité des émulsions eau dans le pétrole. *Revue de l'IFP*. 53(4), 463–471.

D'Arcy, R. L., Watt, I. C. **1970** Analysis of sorption isotherms of nonhomogeneous sorbents. *Transaction Faraday Society*. 66, 1236–1240.

Enrione, J. I., Hill, S. E., Mitchell, J. R. **2007** Sorption behavior of mixtures of glycerol and starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 55, 2956–2963.

Ferry, J. D. **1980** Viscoelastic properties of polymers. Wiley, New York.

Furmaniak, S., Terzyk, A. P., Gołembiewski, R., Gauden, P. A., Czepirski, L. **2009** Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity. *Food Research International*. 42, 1203–1214.

Furmaniak, S., Terzyk, A. P., Gauden, P. A. **2007**a The general mechanism of water sorption on foodstuffs – Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. *J. Food Eng.* 82, 528–535.

Furmaniak, S., Terzyk, A. P., Czepirski, L., Komorowska-Czepirska, E., Szymońska, J., Gauden P.A. **2007b** Water sorption on foodstuffs – alternative models V.N. Pletney (Ed.), Focus on food engineering research and developments, Nova Science Publishers, New York. 497–515.

Gray, A. P. **1968** A sample generalized theory for the analysis of dynamic thermal measurements. In: Analytical Calorimetry (édité par R.J. Porter, J.F. Johnson). Plenum Press, New York. 1–209.

Henderson, S. M. **1952** A basic concept of equilibrium moisture. Agricultural Engineering. 33, 29–32.

Juszczak, L., Fortuna, T. & Wodnicka, K. B. **2002** Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. *J. Food Eng.* 54, 103–110.

Krueger, B. R., Walker, C. E., Knutson, C. A., Inglett, G. E. **1987** A differential scanning calorimetry study on the effect of annealing on gelatinisation behaviour of corn starch. *J. Food Sci.* 52 (3), 715–718.

Langmuir, I. **1918** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.

Loisel, C. **1998** Contribution à l'étude des propriétés rhéologiques de quelques poudres alimentaires influence des conditions hygrométriques. Thèse de doctorat, Université de Nantes.

Lv, X., Wu, L., Wang, J., Li, J., Qin, Y, **2011** Characterization of Water Binding and Dehydration in Gelatinized Starch. *J. Agric. Food Chem*. 59, 256–262.

Malakhov, A. O., Volkov, V. V. **2000** Cooperative multimolecular sorption equation: application to alcohol-poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) system. *Polymer Science A*. 42, 1120–1126.

Marousis, S. N. et Saravacos, G. D. **1990** Density and porosity in drying starch materials. *J. Food Sci.* 55, 1367–1372.

Mayor, L. et Sereno, A.M. **2004** Modelling shrinkage during convective drying of food matrials: A review. *J. Food Eng.* 61, 373–386.

Monteau, J.-Y. **2008** Estimation of thermal conductivity of sandwich bread using an inverse method. *J. Food Eng*. 85, 132–140.

Nakazawa, F., Noguchi, S., et Takahashi, J. **1984** Thermal equilibrium state of starch-water mixture studied by differential scanning calorimetry. Agric. Biol. Chem. 48, 2647–2653.

Nayouf, M., Loisel, C., Doublier, J. L. **2003** Effect of thermomechanical treatment on the rheological propertieof crosminked waxy corn starch. *J. Food Eng.* 59, 209–219.

Oswin, C. R. **1946** The kinetics of package life, III, Isotherm. *Journal of the Society of Chemical Industry.* 65, 419–421.

Phan-Thien, N. **2002** Understanding Viscoelasticity. Springer, Berlin.

Smith, S. E. **1947** The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*. 69, 646–651.

Sun, S. M., Mitchell, J. R., MacNaughtan, W., Foster, T. J., Harabagiu, V., Song, Y. H., Zheng, Q. **2010** Comparison of the mechanical properties of cellulose and starch films. *Biomacromolecules*. 11, 126–132.

Tanguy, J.-M. **2009** Traité d'hydraulique environnementale: volume 5: Modélisation numérique 1: généralités, différences finies, éléments finis. Hermes/Lavoisier.

Teoh, H. M., Schmidt, S. J., Day, G. A., Faller, J. F. **2001** Investigation of cornmeal components using dynamic vapour sorption and differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.* 66, 434–440.

Wakelin, J. H., Virgin, H. S., Crystal, E. **1959** Development and comparison of two X-ray methods for determining the crystallinity of cotton cellulose. *Journal of Applied Physics*. 30, 1654–1662.

Yu, X., Schmidt, A. R., Bello-Pérez, L. A., Schmidt, S. J. **2008** Determination of the bulkmoisture diffusion coefficient for corn starch using an automated water sorption instrument. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 56, 50–58.

Chapitre 3

Modélisation des Transferts couplés Chaleur-Masse Lors du Traitement Hydrothermique

Table des matières

1. INTRODUCTION 100

2. MESURE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMOPHYSIQUES 100

2.1 SUIVI DE LA TEMPERATURE ET DE LA TENEUR EN EAU 101
2.2 ISOTHERMES DE SORPTION 104
2.3 MASSE VOLUMIQUE ET POROSITE 105
2.4 MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE 106
2.5 CHALEUR SPECIFIQUE APPARENTE 108
2.6 CONDUCTIVITE THERMIQUE 109

3. COEFFICIENT DE DIFFUSIVITE EFFECTIVE 111

3.1 ANALYSE DU MODELE ANALYTIQUE 112
3.2 IDENTIFICATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION 113
3.3 ESTIMATION DU DEGRE DE FUSION DE LA STRUCTURE SEMI CRISTALLINE PAR RESOLUTION ANALYTIQUE 116

4. MODELISATION DES TRANSFERTS COUPLES CHALEUR-MASSE 117

4.1 POSITION DU PROBLEME ET CONDITIONS AUX LIMITES 118
4.2 ANALYSE DE LA PHASE INITIALE DE L'HYDROTRAITEMENT 119
4.3 ANALYSE DE LA PHASE PRINCIPALE DE L'HYDROTRAITEMENT 123
4.4 PRISE EN COMPTE DU VIDE INITIAL LORS DU PROCEDE RP-HMT 125

5. RESULTAT DU MODELE NUMERIQUE 126

5.1 REPARTITION DES PARAMETRES VARIABLES 126
5.2 SENSIBILITE DU MODELE NUMERIQUE 133
5.3 DETERMINATION DES PARAMETRES ET VALIDATION DU MODELE ANALYTIQUE 138

6. CONCLUSION 141

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 142

Table des Figures

FIG. 3. 1 – Variation de la température lors des procédés RP-HMT (a) et DV-HMT (b). 102
FIG. 3. 2 – Variation de la teneur en eau de l'AMS traité par RP-HMT (a) et DV-HMT (b). 103
FIG. 3. 3 – Comparaison entre l'isotherme de sorption expérimentale et les modèles, G.A.B. et G.D.W. 104
FIG. 3. 4 – Evolution de la surface spécifique de l'AMS en fonction de la pression de traitement par DV-HMT, RP-HMT et DIC. 108
FIG. 3. 5 – Evolution du flux de chaleur en fonction de la température pour l'AMS (14% de teneur en eau). 109
FIG. 3. 6 – Conductivité thermique apparente de l'AMS en fonction de la température. 110
FIG. 3. 7 – Profil de température et de pression durant l'hydrotraitement; a) Phase initiale; b) Phase principale; c) Phase finale. 112
FIG. 3. 8 – Comparaison des teneurs en eau expérimentales avec celles déterminées par résolution analytique lors des traitements par (a) RP-HMT et (b) DV-HMT. 114
FIG. 3. 9 – Diffusivité et constante cinétique de fusion de l'AMS traité par RP-HMT et DV-HMT à trois températures. 115
FIG. 3. 10 – Estimation du degré de fusion de l'AMS traité par RP-HMT et DV-HMT à 100, 110 et 120 °C. 116
FIG. 3. 11 – Décomposition du traitement hydrothermique en deux phases distinctes. 118
FIG. 3.12–Phénomènes de transfert de chaleur et de masse impliqués durant l'hydrotraitement de l'AMS. 119
FIG. 3. 13 – Evolution de la température en fonction de la position dans la couche d'amidon pour différents temps de traitement par DV-HMT (a) et RP-HMT (b). 127
FIG. 3. 14 – Répartition des champs de température dans la géométrie étudiée en fonction du temps de traitement par DV-HMT (a) et RP-HMT (b). 128
FIG. 3. 15 – Évolution spatiale de la teneur en eau dans la direction de l'épaisseur pour différents temps de traitement par DV-HMT (a) et RP-HMT (b). 129
FIG. 3. 16 – Répartition du taux de condensation de la vapeur dans la couche d'amidon pour différents temps de traitement par DV-HMT (a) et RP-HMT (b). 131
FIG. 3. 17 – Variation de la vitesse de fusion de la structure semi cristalline de l'amidon pendant les traitements DV-HMT (a) et RP-HMT (b). 132
FIG. 3. 18 – Comparaison des valeurs de la fraction massique de la structure d'amidon fondu, obtenues à partir du modèle numérique et expérimentalement, pour les traitements DV-HMT, RP-HMT et DIC. 133
FIG. 3. 19 – Sensibilité du modèle numérique au coefficient de condensation (C) pour les procédés DV-HMT et RP-HMT. 134
FIG. 3. 20 – Vérification de la sensibilité du modèle numérique au coefficient de convection forcé (h_c) pour les deux procédés. 135
FIG. 3. 21 – Sensibilité du modèle à la constante cinétique de la réaction de fusion (k) lors des deux procédés. 137
FIG. 3. 22 – Sensibilité du modèle au coefficient d'intensification de transfert (Γ). 137

Liste des tableaux

TAB. 3. 1 – Paramètres estimés à partir des modèles G.A.B. et G.D.W. pour l'AMS..... 104
TAB. 3.2 – Masse volumique apparente et réelle, et porosité de l'AMS..... 106
TAB. 3.3 – Surface spécifique de l'AMS natif et traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC, pour trois conditions de pression, ... 107
TAB. 3.4 – Paramètres estimés par résolution analytique. 116
TAB. 3.5 – Récapitulatif des paramètres mesurés expérimentalement et estimés par résolution numérique. 140

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la modélisation des transferts couplés de masse et de chaleur lors d'un traitement hydrothermique de l'amidon par de la vapeur d'eau sous pression, en tenant compte des réactions de fusion qui ont lieux simultanément dans le matériau. La prédiction de la variation de la température et de la teneur en eau au sein d'un matériau amylacé est importante, car ces deux facteurs ont une influence déterminante sur la progression des réactions biochimiques. Comme pour le phénomène de gélatinisation, l'eau doit être en quantité suffisante dans le milieu pour hydrater les molécules d'amidon. L'information sur la migration de l'eau est indispensable pour le contrôle des procédés agroalimentaires ainsi que la qualité finale des produits. Lors des traitements thermiques (séchage, étuvage, cuisson,…) le transfert d'humidité doit être contrôlé afin d'éviter la détérioration de la qualité et contribuer au développement de nouvelles propriétés du produit (couleur, texture, goût).

Nous présenterons dans ce chapitre, les phénomènes physiques à l'origine des transferts de matière et de chaleur dans le matériau amylacé pendant son hydrotraitement, ainsi que les équations régissant ces transferts. Il nous est apparu nécessaire de développer un modèle de transfert pouvant prendre en compte des spécificités propres au procédé appliqué, notamment la présence d'une pression réduite lors de la phase initiale. Mais aussi de considérer, lors des transferts, les mécanismes qui se mettent en place lorsque des transformations physico-chimiques ont lieu simultanément dans le matériau. L'étape de modélisation requiert la connaissance précise des propriétés du milieu poreux étudié. Comme le coefficient de diffusion (ou diffusivité) de l'eau, qui est une propriété physique importante, décrivant la capacité de l'eau à migrer au sein d'un milieu. C'est une propriété qui est étroitement liée au matériau et intervient dans la répartition spatio-temporelle de l'humidité et de la température. Pour cette raison on donnera dans un premier temps, les résultats de caractérisation des paramètres physiques et thermophysiques de l'amidon de maïs standard (AMS) natif et traité, qui ont été utilisés pour nos calculs.

2. Mesure des propriétés physiques et thermophysiques

Le traitement hydrothermique de l'AMS est obtenu grâce à l'effet combiné de la température et de la teneur en eau appliqué lors des procédés DV-HMT, RP-HMT et DIC. L'effet thermique repose sur l'utilisation des températures élevées par contact direct du matériau avec la vapeur saturée sous pression, et l'effet hydrique par la présence d'eau dans le matériau. Le

transfert de la chaleur latente de condensation provoque l'augmentation de la température dans le matériau jusqu'à atteindre la valeur d'équilibre de la vapeur d'eau. De même, la teneur en eau résiduelle de l'amidon augmente jusqu'à une teneur d'équilibre, qui est atteinte lorsque il s'établit un équilibre entre le produit et l'environnement.

Les principaux paramètres qui contrôlent l'hydrotraitement sont le niveau de la pression de la vapeur d'eau dans l'enceinte (donc la température), la durée de traitement et la teneur en eau du produit. L'épaisseur de la couche de produit influence quant à elle l'homogénéité du traitement. Zarguili, [2006] dans le cadre de ses travaux de thèse a montré, lors d'un suivi de la température et de la teneur en eau de l'AMS traité par DIC à la pression de 3 bar pendant 16 minutes, la non homogénéité de l'hydrotraitement. La mesure des profils de température a été effectuée à la surface et au fond de la couche d'amidon pour trois épaisseurs (5, 10 et 15 mm). Les résultats ont montré la présence d'un gradient de température, d'autant plus important que l'épaisseur de la couche traitée était importante, qui finissait par disparaître pour les temps plus importants. Cependant, l'absence de gradient de teneur en eau entre la surface et le fond a été observée uniquement avec l'épaisseur de 5 mm [Zarguili et al., 2006]. Nous avons retenu pour notre étude une épaisseur de couche de 5 mm, afin d'éviter toute hétérogénéité lors de l'hydrotraitement de l'amidon.

2.1 Suivi de la température et de la teneur en eau

La connaissance de la variation de la teneur en eau et de la température au sein d'un biopolymère est primordiale car l'ampleur des changements physicochimiques pouvant se produire dans le matériau en dépend. Dans le cas de l'amidon, l'eau doit être en quantité suffisante pour hydrater les molécules et permettre la gélatinisation [Biliaderis, 1992]. La teneur en eau peut affecter la température de gélatinisation, mais aussi la forme de l'endotherme et l'enthalpie correspondante, observées en Analyse Enthalpique Différentielle (AED) [Münzing, 1991; Russel, 1987]. L'influence de la teneur en eau sur la gélatinisation a été très largement étudiée par AED [Biliaderis, 1992; Biliaderis et al., 1980; Donovan, 1979].

La mesure des profils de teneur en eau et de température a été réalisée au cours des deux procédés hydrothermiques (DV-HMT et RP-HMT), pour trois niveaux de pression (1, 1,5 et 2 bar), correspondant respectivement à trois températures d'équilibres de vapeur saturée (100, 110 et 120 °C). L'amidon à l'état de poudre a été introduit dans le réacteur de traitement à la teneur en résiduel de 0,14 (kg H_2O/kg ms). Le suivi de la température pour les deux procédés (Fig 3.1) a été réalisé sur deux phases composant l'hydrotraitement. La phase initiale, très

courte, qui débute par la température initiale de la poudre et se termine lorsque la couche de produit atteint la température d'équilibre de vapeur saturée. La quantité de chaleur apportée, durant cette phase par la condensation de la vapeur d'eau, contribue à élever rapidement la température du produit. La deuxième phase, isotherme se poursuit jusqu'à la fin de la durée de traitement.

Les résultats montrent que lorsque le niveau de pression appliqué augmente le temps nécessaire pour atteindre les températures d'équilibres (t_{eq}) diminue. t_{eq} est de 41, 33 et 20 secondes pour le procédé RP-HMT et de 480, 359 et 150 secondes pour le procédé DV-HMT pour les pression de 1, 1,5 et 2 bar, respectivement. On peut remarquer que t_{eq} est plus court dans le cas du procédé RP-HMT, d'un facteur moyen de 10. Cette différence est attribuée à l'accélération des échanges thermiques qui prédominent dans cette phase, par la présence de l'étape de mise sous vide, avant l'injection de la vapeur d'eau dans le réacteur de traitement.

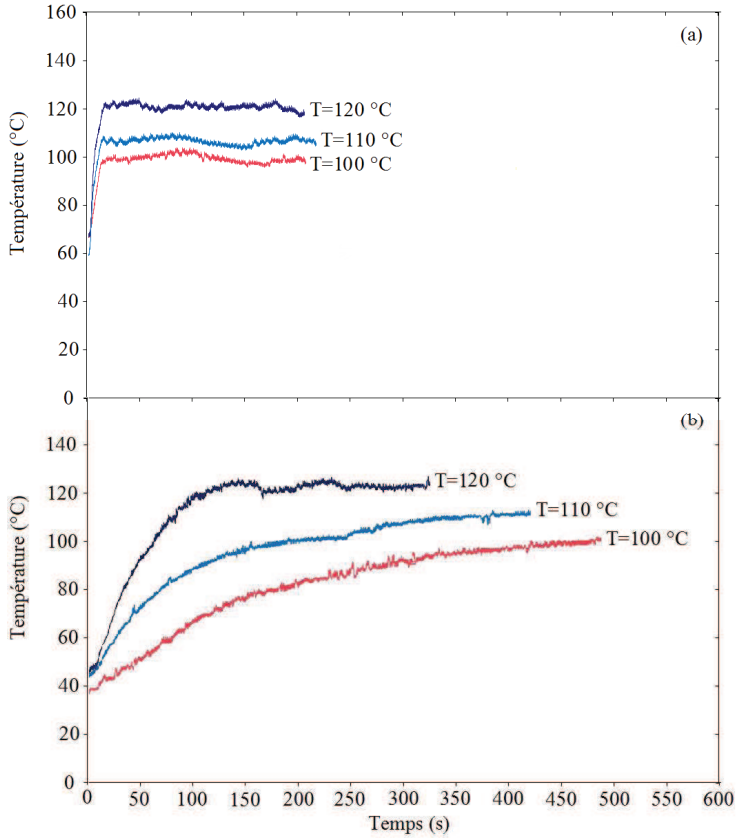


FIG. 3. 1 – Variation de la température lors des procédés RP-HMT (a) et DV-HMT (b).

A partir de la figure (3.2) l'évolution de la teneur en eau au cours du traitement RP-HMT (a) et DV-HMT (b) montre une augmentation, dont l'intensité est fonction de la pression de traitement. On peut distinguer trois phases : une première correspondant à l'absorption rapide de l'eau par l'amidon au début du traitement, suivie d'une deuxième, caractérisée par le même

processus mais avec une vitesse plus faible, l'humidité est acheminée en flux continu vers l'intérieur du produit, et d'une phase finale lorsque l'équilibre hygroscopique s'établit entre l'amidon et la vapeur d'eau. Les teneurs en eau, au palier de saturation, dépendent de la pression appliquée : elles sont de 0,19 ; 0,20 et 0,24 (kg H_2O/kg *ms*) pour l'amidon traité par RP-HMT et de 0,18 ; 0,19 et 0,20 (kg H_2O/kg *ms*) par DV-HMT, à 1, 1,5 et 2 bar, respectivement.

Dans le cas du procédé RP-HMT, la mise sous vide du réacteur, avant l'injection de la vapeur sous pression, non seulement réduit considérablement la résistance de l'air et facilite la diffusion de la vapeur d'eau au sein du produit, mais aussi la quantité de vapeur condensée est plus importante. La quantité de matière occupée par l'air dans la chambre de traitement est remplacée par une quantité équivalente de vapeur d'eau.

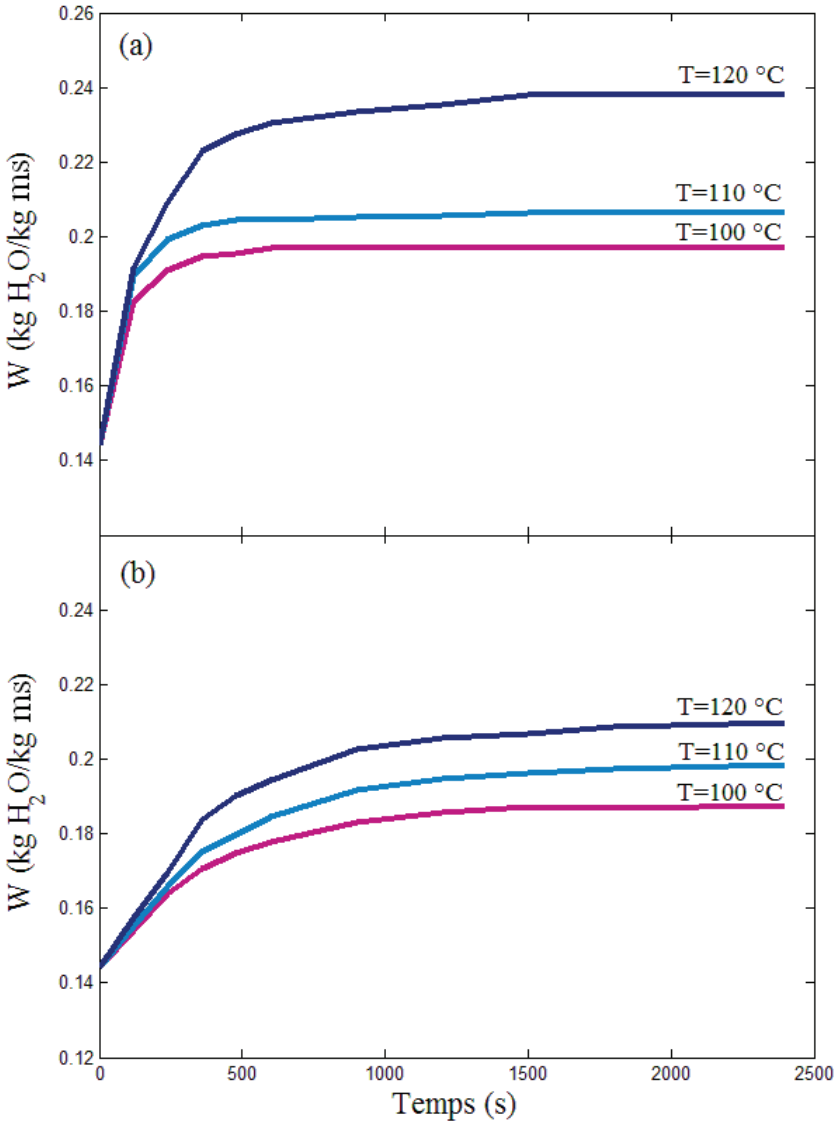


FIG. 3. 2 – Variation de la teneur en eau de l'AMS traité par RP-HMT (a) et DV-HMT (b).

2.2 Isothermes de sorption

Sur la figure (3.3) sont reportées les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau, mesurées sur l'AMS à l'état natif et celles calculées par le modèle G.A.B. et G.D.W. La valeur de la teneur en eau représente une moyenne de trois mesures obtenues à l'équilibre avec un écart type moyen de 0,009 kg H_2O/kg ms. Les isothermes obtenues montrent une forme sigmoïdale de type II selon la classification de Brunauer et al. [1938].

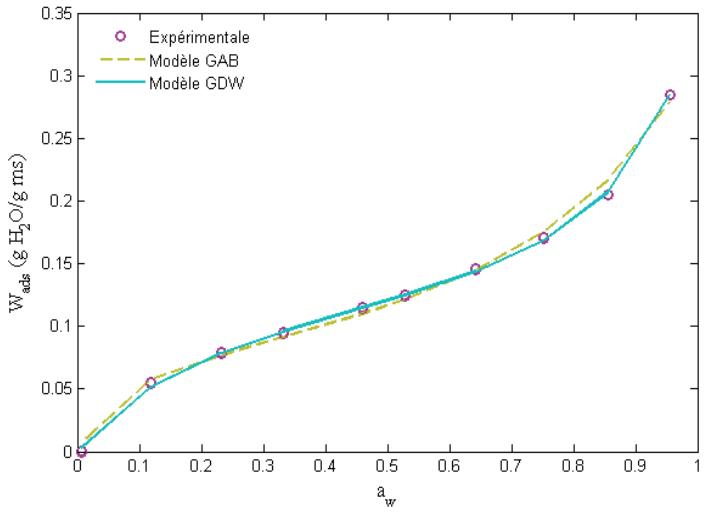


FIG. 3. 3 – Comparaison entre l'isotherme de sorption expérimentale et les modèles, G.A.B. et G.D.W.

Les valeurs des paramètres déterminés par les modèles de G.A.B. et de G.D.W correspondant à l'isotherme de sorption de l'amidon de maïs natif, ont été regroupées dans le tableau (3.1).

TAB. 3. 1 – Paramètres estimés à partir des modèles G.A.B. et G.D.W. pour l'AMS.

Modèle G.A.B.			*Modèle G.D.W.*			
W_0	$C_{G.A.B.}$	$K_{G.A.B.}$	w_m	$K_{G.D.W.}$	$k_{G.D.W.}$	w
0,078	20,9	0,76	0,145	4,58	0,89	0,248
W_0 : teneur en eau de la monocouche, $C_{G.A.B.}$: énergie de liaison de la monocouche d'adsorption, $K_{G.A.B.}$: constante qui dépend de la nature du produit.			w_m : capacité de la monocouche, w : taux de molécules adsorbées sur les sites primaires et qui se transforment en sites secondaires d'adsorption, $K_{G.D.W.}$ et $k_{G.D.W.}$: constantes liées à l'adsorption sur les sites primaires et secondaires, respectivement.			
La déviation standard : R^2=0,96.			R^2 =0,98.			

Les valeurs obtenues à partir du modèle G.A.B. sont proches de celles données par Aguerre et Suarez [2004] pour l'AMS natif (w_0 = 0,079 g H_2O/g ms, $C_{G.A.B.}$ = 23,2 et $K_{G.A.B.}$ = 0,71) et de celles données par Zarguili (w_0 = 0,08 g H_2O/g ms, $C_{G.A.B.}$ = 16,5 et $K_{G.A.B.}$ = 0,72) [Zarguili, 2006].

En tenant compte de l'erreur standard, les deux modèles décrivent de façon satisfaisante l'isotherme de sorption de l'AMS natif. En revanche, la valeur de w_m, donnée par le modèle G.D.W et qui traduit la capacité d'adsorption d'eau de la monocouche est élevée, si on la compare à la teneur en eau de l'amidon qui est 0,14 g H_2O/g ms. En revanche, la teneur en eau adsorbée et immobilisée dans la monocouche ($W_{0)}$ donnée par le modèle G.AB, est plus cohérente, compte tenu de la teneur en eau de l'AMS analysé.

Très peu de travaux ont été consacrés à l'effet des traitements hydrothermiques sur la capacité de sorption des amidons. Zarguili [2006] a comparé les isothermes d'amidons de différentes origines botaniques (l'amidon de maïs standard et cireux, amidon de blé et pomme de terre) hydrotraités par DIC pour deux conditions de traitement (1 bar/180 min et 2 bar/30 min) avec leurs natifs. L'auteur a observé une diminution de la capacité de sorption de tous les amidons hydrotraités, et l'écart avec le natif était plus important pour les conditions plus élevées.

2.3 Masse volumique et porosité

Les valeurs de la masse volumique apparente (ρ_b) et réelle (ρ_p) ainsi que la porosité (ε) de l'amidon natif et des amidons hydrotraités pendant 20 minutes, par DV-HMT, RP-HMT et DIC à 1, 2 et 3 bar, sont présentées dans le tableau (3.2). Les mesures ont été effectuées sur de l'amidon en poudre à 0,07 *g H_2O/g ms* de teneur en eau. La masse volumique réelle ou pycnométrique (ρ_p) a été déterminée par mesure du volume, occupé par une masse connue de poudre, par équivalence avec le volume de gaz déplacé par la poudre dans le pycnomètre à hélium.

En tenant compte des écart-types, les mesures ne montrent aucun changement significatif de ρ_p des amidons hydrotraités, par rapport à la valeur de l'amidon natif, qui est de 1,493 (g/cm^3). L'amidon natif et traités par DV-HMT et RP-HMT à la pression de 1 bar présentent des valeurs de ρ_b équivalentes, contrairement à l'échantillon traité par DIC où ρ_b est plus élevée. Pour les conditions de pression supérieures, la masse volumique de l'amidon traité par DV-HMT reste presque inchangée alors que les valeurs obtenues par RP-HMT et DIC sont élevées, par comparaison à celle de l'amidon non traité. Elles sont, pour un traitement de 3 bar, de 0,785 et 0,719 (g/cm^3), respectivement. La mesure de la masse volumique apparente

étant une mesure globale, l'augmentation observée est certainement liée à la formation d'agrégats, déjà observés par analyse granulométrique à ces conditions pour les deux procédés.

L'augmentation observée est certainement liée à la formation d'agrégats, déjà observés par analyse granulométrique à ces conditions pour les deux procédés. La mesure de la masse volumique apparente étant une mesure globale, l'aptitude de la poudre à se réarranger lors de la phase de tassement en présence d'agrégats est complètement différente qu'en présence de particules individuelles.

TAB. 3.2 – Masse volumique apparente et réelle, et porosité de l'AMS.

Echantillon	ρ_p (g/cm^3)	ρ_b (g/cm^3)	ε (%)
Native	1,494 (±0,012)	0,604 (±0,011)	59,52 (±1,60)
DV-HMT			
1 bar	1,513 (±0,003)	0,621 (±0,009)	58,98 (±0,94)
2 bar	1,507 (±0,006)	0,593 (±0,033)	60,67 (±3,63)
3 bar	1,494 (±0,008)	0,635 (±0,011)	57,46 (±1,29)
RP-HMT			
1 bar	1,506 (±0,001)	0,597 (±0,019)	60,38 (±1,95)
2 bar	1,499 (±0,004)	0,677 (±0,018)	54,86 (±1,57)
3 bar	1,481 (±0,002)	0,785 (±0,035)	47,02 (±2,16)
DIC			
1 bar	1,505 (±0,011)	0,661 (±0,010)	56,06 (±1,26)
2 bar	1,504 (±0,003)	0,6747 (±0,007)	55,15 (±0,65)
3 bar	1,482 (±0,006)	0,7188 (±0,022)	51,49 (±1,76)

Comme la porosité (ε) dépend de la masse volumique réelle et apparente, car définit par le rapport entre le volume des vides et le volume apparent de la poudre, elle est également affectée, par la présence d'agglomérats observés après traitement DIC et RP-HMT à partir de la pression de 2 bar. La valeur de ε de l'amidon natif est de 59,52%, elle diminue à 47,02 et 51,49% pour les amidons traités à 3 bar par RP-HMT et DIC, respectivement.

2.4 Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre, appelée aussi aire massique, est la surface totale développée par gramme de produit (surface des pores, rugosité des particules,…). En utilisant la méthode B.E.T. (cf, annexe A), nous avons mesuré cette surface par adsorption du krypton,

des échantillons d'amidon traités par DV-HMT, RP-HMT et DIC ainsi que celle de l'amidon natif.

Les résultats, présentés dans le tableau (3.3), montrent que la surface spécifique des amidons traités diminue considérablement avec l'augmentation de la pression de vapeur d'eau, et quel que soit le type d'hydrotraitement. La surface spécifique de l'amidon non traité passe de 0,4406 m²/g à 0,2736, 0,1897 et 0,1427 m²/g lorsque le traitement est réalisé à 3 bar par les procédés DV-HMT, RP-HMT et DIC, respectivement.

TAB. 3.3 – Surface spécifique de l'AMS natif et traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC, pour trois conditions de pression,

Echantillon	Surface spécifique (m^2/g)
Native	0,4406
DV-HMT	
1 bar	0,4184
2 bar	0,3801
3 bar	0,2736
RP-HMT	
1 bar	0,4081
2 bar	0,3315
3 bar	0,1897
DIC	
1 bar	0,3870
2 bar	0,3241
3 bar	0,1427

Afin de voir l'effet mécanique, dû à la différence de pression lors de la détente, sur la surface spécifique, nous avons appliqué deux niveaux de pression, en dessous de 1 bar (0,2 et 0,6 bar). Ces deux expériences ont été possibles uniquement avec les procédés RP-HMT et DIC, car pour les deux traitements l'injection de la vapeur s'effectue à partir d'une pression réduite de 0,05 bar (Fig 3.4). Les résultats montrent que la surface spécifique de l'amidon traité par RP-HMT est quasiment identique à celle du natif. Contrairement au traitement DIC, où l'effet mécanique semble avoir un rôle prépondérant, puisque les valeurs obtenues sont systématiquement inférieures à la surface spécifique du natif. La tendance de la décroissance de la surface spécifique avec l'augmentation de la pression de traitement se confirme.

Aussi, l'intensité de la diminution est étroitement liée au procédé appliqué selon l'ordre suivant; DV-HMT< RP-HMT<DIC. Notons que la différence significative entre les procédés DV-HMT et RP-HMT avec le procédé DIC peut être attribuée à l'effet thermique par la

présence dû vide initial et mécanique dû à la décompression brusque vers la pression du vide, à la fin du traitement par DIC.

De l'ampleur des modifications provoquées dans la structure semi-cristalline des granules d'amidon pendant l'hydrotraitement (fusion partielle ou totale) vont dépendre l'état de la surface, les forces de liaison internes développées au sein du grain et la distribution des pores. Par voie de conséquence, leur organisation régit aussi la surface spécifique. Puisque l'hétérogénéité granulométrique (géométrique) et énergétique sont liées à ces surfaces, il en résulte forcément une hétérogénéité d'adsorption. Ces résultats sont en accord avec les observations faites au paragraphe précédent sur le rapport entre la formation d'agglomérat et la porosité. La porosité et la surface spécifique sont deux des paramètres physiques les mieux corrélés dans la caractérisation des matériaux pulvérulent [Gregg et Sing, 1982].

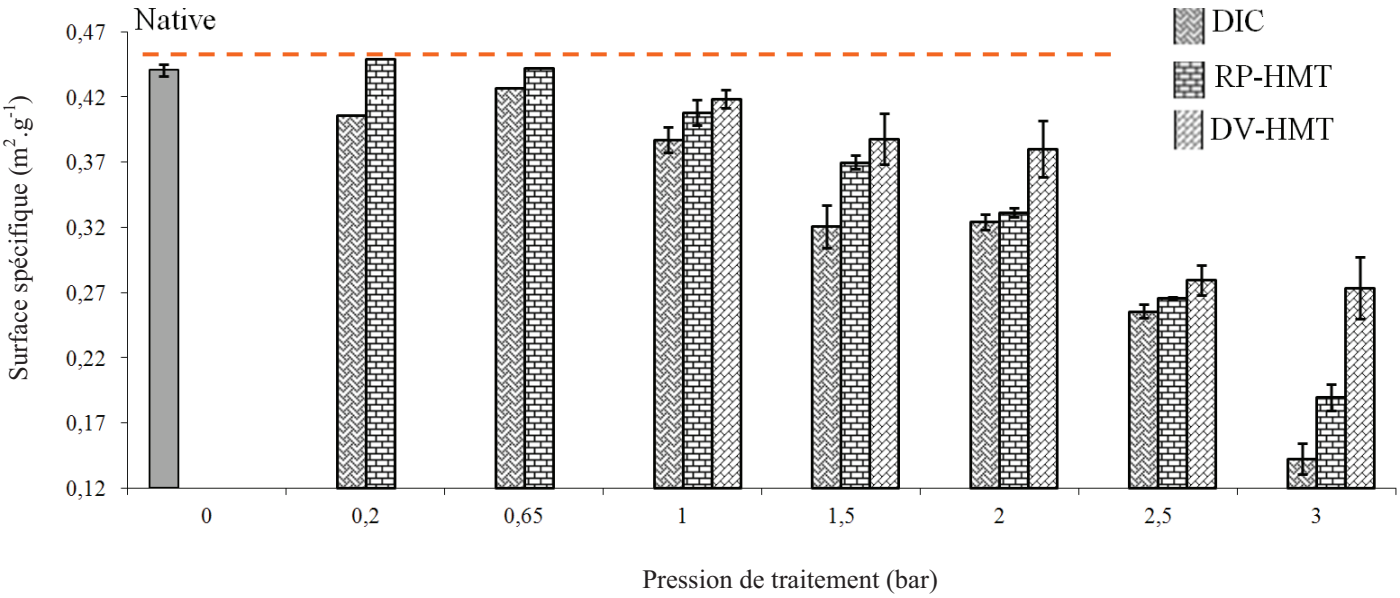


FIG. 3. 4 – Evolution de la surface spécifique de l'AMS en fonction de la pression de traitement par DV-HMT, RP-HMT et DIC.

2.5 Chaleur spécifique apparente

La chaleur spécifique apparente (C_{ps}) de l'AMS natif, à la teneur en eau résiduelle de 14% (kg H_2O/kg ms), a été mesurée à l'aide d'un microcalorimètre à balayage (μDSC VII, SETARAM, France). La figure (3.5) donne la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température dans un domaine compris entre 20 et 120 °*C*. Les données expérimentales

montrent que C_{ps} augmente linéairement avec la température, nous avons considéré pour le besoin de la modélisation, la relation linéaire ci-dessous:

$$C_{ps} = 0{,}0081 \times T + 1{,}4 \qquad (3.\ 1)$$

A partir de cette relation, C_{ps} de l'AMS pour 100, 110 et 120 °C, températures que nous avons utilisées dans la modélisation numérique, est de 2174, 2263 et 2425 $J.kg^{-1}.K^{-1}$. Malgré un nombre important de travaux effectués sur les propriétés physiques et thermophysiques de l'amidon à l'état de poudre, très peu d'études ont été réalisées dans des domaines de températures élevées, comme celles qui nous concernent.

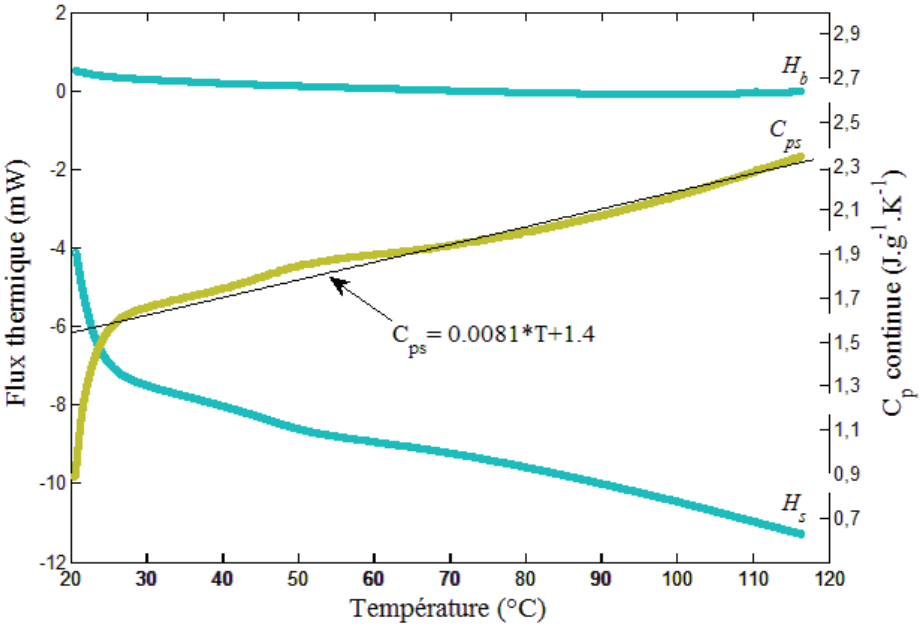


FIG. 3. 5 – Evolution du flux de chaleur en fonction de la température pour l'AMS (14% de teneur en eau).

2.6 Conductivité thermique

La conductivité thermique apparente (λ) de l'AMS a été déterminée par la méthode du fil chaud, dans un domaine de température allant de 25 à 120 °C (Fig 3.6). Les paramètres caractéristiques de l'amidon analysé sont : une teneur en eau de 14% ($g\ H_2O/g\ ms$), une masse volumique apparente de 649,9 $kg.m^{-3}$ et une porosité de 59,5%. La conductivité thermique dépend de la température, de la teneur en eau, de la masse volumique et de la porosité. Drouzas et Saravacos [1988] ont montré, sur des amidons riches en amylopectine (Amioca) et

en amylose (Hylon7), que la conductivité thermique augmente de 0,065 à 0,220 $W.m^{-1}.K^{-1}$ avec la température dans un domaine de 25 à 70 °C, pour des teneurs en eau allant de 0 à 40%, en base sèche, et des masses volumiques apparentes de 500 à 800 $kg.m^{-3}$.

Nous avons observé une augmentation linéaire de λ de l'AMS, de 0,09 à 0,38 $W.m^{-1}.K^{-1}$, dans l'intervalle de température étudié. Une relation linéaire entre la conductivité thermique apparente et la température est proposée, avec un écart type moyen de 0,01 $W.m^{-1}.K^{-1,}$ sous la forme suivant:

$$\lambda = 0{,}003 \times T - 0{,}0036 \tag{3. 2}$$

La mesure à été effectuée à la teneur en eau constante de 14% ($g\ H_2O/g\ ms$), sachant que la conductivité thermique effective dépend fortement de celle ci. Halliday et al. [1995] ont proposé une relation linéaire de la conductivité thermique de l'amidon de maïs, qui tient compte de la variation de la température (T) et de la teneur en eau (M).

$$\lambda = 0{,}00276 \times T + 0{,}0127 \times M - 0{,}207 \qquad \begin{cases} 30 \langle T \langle 100 & °C \\ 13 \langle M \langle 38 & \% \end{cases} \tag{3. 3}$$

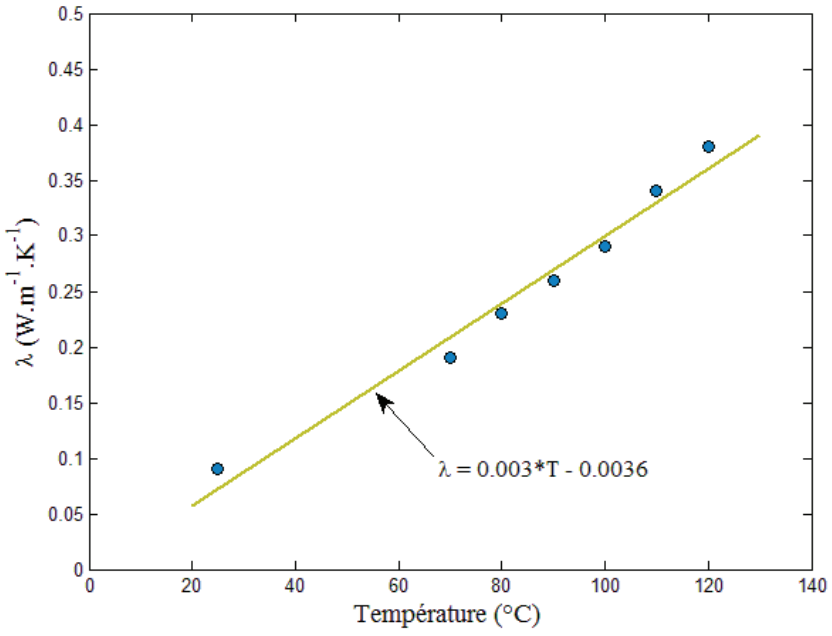


FIG. 3. 6 – Conductivité thermique apparente de l'AMS en fonction de la température.

3. Coefficient de diffusivité effective

Les produits alimentaires sont des milieux polyphasiques et hétérogènes. Ils sont constitués majoritairement d'eau, qui est un solvant et un plastifiant. Le transfert de masse dans ces systèmes est souvent interprété comme un phénomène diffusif, généralement décrit à l'aide de la loi de Fick, qui est généralement résolue avec la supposition d'un coefficient de diffusion constant et indépendant de la teneur en eau. Il a été montré expérimentalement, que le coefficient de diffusivité dépend de la teneur en eau [Riberio et al., 2003; Gomi et al., 1998; Stapley et al., 1998; Vegenas et Karathanos. 1991], de la structure du produit [Waananen et Okos. 1996; Tütüncü et Labuza, 1996; Karathanos et al., 1991, 1990], et de la température [Bahrani et al., 2011; Sayar et al., 2001; Bakshi et Singh, 1980], souvent décrite par la loi d'Arrhenius [Gomi et al., 1996, 1998; Vegenas et Karathanos, 1991]. De nombreux travaux traitent de la dépendance du coefficient de diffusion à la teneur en eau, sous forme de modèles obtenus empiriquement [Karathanos et al., 1990; Andrieu et al., 1988] ou basés sur l'équation de Fick [Bahrani et al., 2011; Bello et al., 2007; Turhan et Sağol, 2004; Riberio et al., 2003].

En revanche, peu travaux font état de l'analyse des transferts dans des matériaux amylacés en tenant compte de leurs réactivités en présence d'eau et de chaleur, conditions dans lesquelles des transformations physico-chimiques ont lieu dans le produit (gélatinisation et fusion de l'amidon, réactions de Maillard et etc). Les cinétiques de ces réactions sont corrélées à la teneur en eau et à la température, et leurs progressions influencent certainement la diffusivité de l'eau au sein du matériau. La diffusion peut se faire sous forme liquide et gazeuse, les deux modes étant présents simultanément dans les milieux poreux. L'importance de chacun de ces modes de transport dépend de la composition, de la structure du matériau, de la répartition spatio-temporelle de la température et de teneur en eau. Très souvent, les estimations de la diffusivité de l'eau représentent une propriété globale de transport de l'eau dans le produit qu'on qualifie d'effectif (D_{eff}), et qui peut inclure tout ou une partie de ces phénomènes.

Différentes méthodes ont été utilisées pour estimer D_{eff} en résolvant la seconde loi de Fick. Afin d'obtenir une solution analytique, la diffusivité de l'eau est souvent considérée comme étant constante et le produit indéformable. Crank [1975] a proposé une solution analytique d'estimation de D_{eff}, dans le cas d'une géométrie plane, dans un domaine de variation de la teneur en eau.

3.1 Analyse du modèle analytique

Durant l'hydrotraitement, il y a trois phases distinctes (Fig. 3.7), le développement du modèle mathématique s'est basé uniquement sur l'analyse de la phase principale, pour déterminer le coefficient de diffusivité de l'eau, dans le cas des procédés DV-HMT et RP-HMT. La phase initiale, étant très courte, elle débute avec la température initiale et se termine lorsque la couche de produit a atteint la température d'équilibre (t_{eq}) de vapeur saturée. Pour le procédé DV-HMT et RP-HMT à la pression de 2 bar, t_{eq} est de 20 et 150 secondes, respectivement.

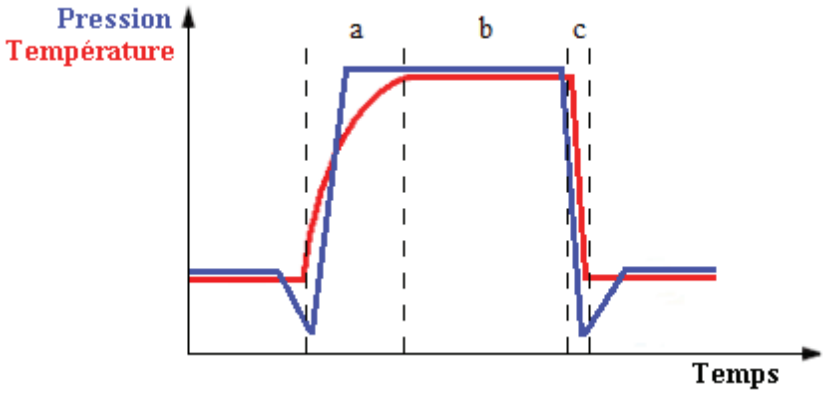


FIG. 3. 7 – Profil de température et de pression durant l'hydrotraitement; a) Phase initiale; b) Phase principale; c) Phase finale.

Durant la phase principale de l'hydrotraitement, phase isotherme, le transport d'eau est induit par diffusion liquide et le potentiel de transfert est le gradient de concentration. L'équation de transfert de masse est donnée selon la loi de Fick, couplée à un terme tenant compte de la réaction de fusion, partielle ou totale de la structure semi cristalline, selon les conditions de l'hydrotraitement.

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D_{eff} \frac{\partial W}{\partial z} \right) - kW \qquad (3.4)$$

A partir de cette équation nous avons déterminé la constante k (s^{-1}), considéré comme étant la constante cinétique de la réaction de fusion, de premier ordre, ainsi que le coefficient de diffusivité effective (D_{eff}) du matériau hétérogène, défini par le modèle mathématique comme homogène [Bahrani et al., 2011].

En utilisant la résolution analytique proposée par Danckwerts [1950] dans le cas d'une géométrie rectangulaire et une couche d'épaisseur *2l* constante, pour des conditions initiales et limites suivantes:

$$C.I \quad \forall z \quad t = 0 \quad W = W_o \qquad (3.5)$$

$$C.L \quad z = 0 \quad t \rangle 0 \quad W = W_{eq} \qquad (3.6)$$

En tenant compte du terme de réactivité, la solution analytique se met sous la forme :

$$\frac{W_t - W_o}{W_{eq}} = \left(\frac{64}{\pi^3}\right)^2 l \times m \times n \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\alpha_i D_{eff} k(k+\alpha_i D_{eff})t - \alpha_i^{\,2} D_{eff}^{\,2} \exp\left[-t(k+\alpha_i D_{eff})\right] + \alpha_i^{\,2}}{(k+\alpha_i D_{eff})^2 (2i+1)^2} \qquad (3.\ 7)$$

Où :

W_o et W_{eq} sont les teneurs en eau initiale de la phase principale et à l'équilibre (g H_2O/g ms),

W_t est le teneur en eau du matériau à l'instant t (g H_2O/g ms),

l, m et n sont les semi-épaisseurs de la couche traitée en directions de z, x et y, respectivement.

$$\alpha_i = \frac{\pi^2}{4}\left[\left(\frac{2i+1}{l}\right)^2 + \left(\frac{1}{m}\right)^2 + \left(\frac{1}{n}\right)^2\right] \qquad (3.\ 8)$$

3.2 Identification des coefficients de diffusion

La résolution analytique de l'équation du modèle mathématique, décrivant la variation de la teneur en eau au sein de la matière durant l'hydrotraitement a été effectuée. La solution analytique a été obtenue en utilisant une régression non linéaire, basée sur l'algorithme de Levenberg-Marqardt [Levenberg, 1944; Marquardt, 1963] à l'aide du logiciel Matlab. Comme on peut le voir sur la figure (3.8), les résultats présentent une bonne adéquation entre les valeurs calculées et expérimentales.

Les paramètres du modèle analytique sont regroupés dans le tableau (3.4), pour les deux procédés (RP-HMT et DV-HMT) à la température de traitement de 100, 110 et 120 °C. Les paramètres obtenus sont le coefficient de diffusivité effective (D_{eff}) ainsi que la constante cinétique de la réaction de fusion (k). Les valeurs de D_{eff} déterminées pour l'AMS traité par RP-HMT sont de $1{,}19.10^{-10}$, $1{,}98.10^{-10}$ et $2{,}25.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$ pour les températures de traitement de 100, 110 et 120 °C, respectivement. Dans les mêmes conditions avec le procédé DV-HMT, les valeurs de D_{eff} sont de $0{,}12.10^{-10}$, $0{,}76.10^{-10}$ et $0{,}93\times10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$. L'analyse des résultats montre que le coefficient de diffusion de l'eau augmente avec la température, résultats observés par différents auteurs pour les matériaux amylacés [Bahrani et al., 2011; Sayar et al., 2001; Vegenas et Karathanos, 1991; Bakshi et Singh, 1980].

Les valeurs de D_{eff} obtenues dans le cas du traitement par RP-HMT sont légèrement supérieures à celle du procédé DV-HMT, et l'écart le plus important a été obtenu à la

température de 100 °*C*. En effet, il existe quasiment un rapport de 10 entre les valeurs de D_{eff} à cette température, qui se réduit à 2 pour 110 et 120 °*C*. L'analyse de l'évolution des profils de teneur en eau dans la couche d'amidon (Fig 3.8), durant l'hydrotraitement permet de bien visualiser la différence entre les deux procédés étudiés. Les différences obtenues sont dues aux gradients de température entre la vapeur d'eau et le produit. Ces gradients conditionnent la quantité de flux de chaleur par condensation, et par conséquent, le taux de condensation atteint lors des deux procédés est différent.

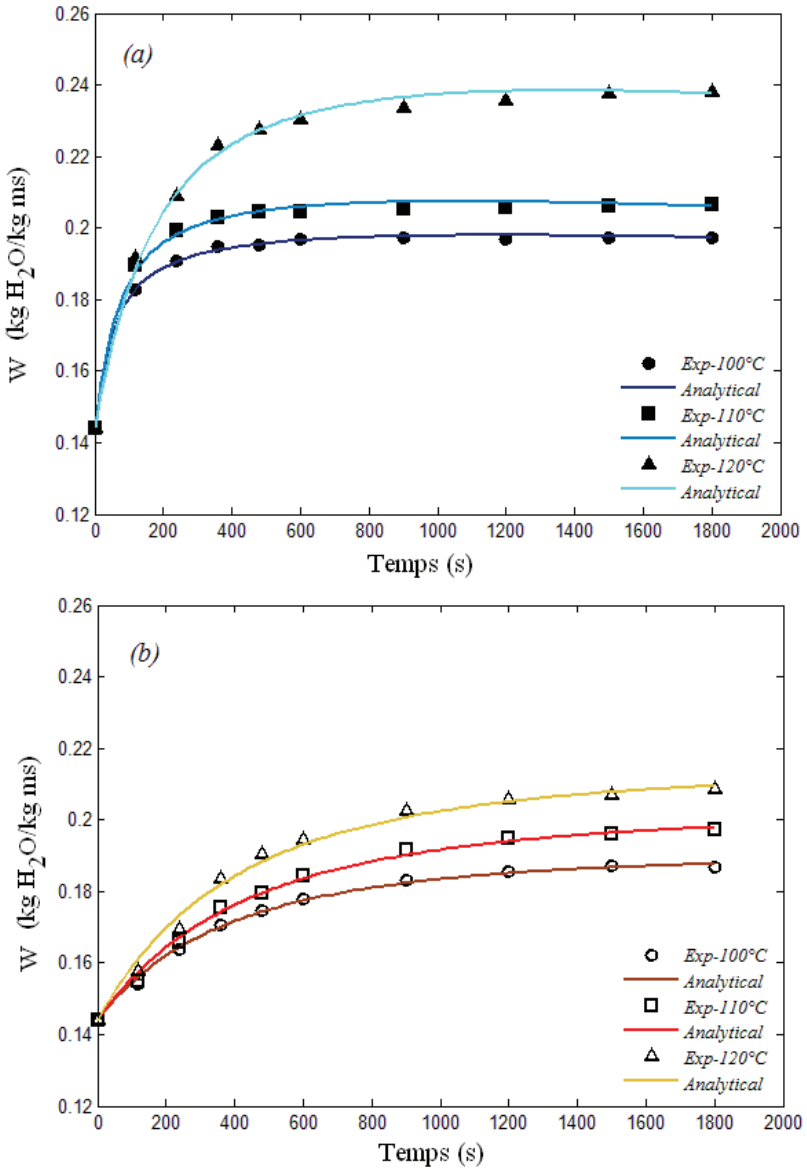


FIG. 3. 8 – Comparaison des teneurs en eau expérimentales avec celles déterminées par résolution analytique lors des traitements par (a) RP-HMT et (b) DV-HMT.

Nous avons montré dans le paragraphe précédent (cf. paragraphe 2.1) que le temps pour atteindre les températures d'équilibre (t_{eq}) est plus réduit dans le procédé RP-HMT et qu'il existe un facteur moyen de 10 avec le procédé DV-HMT. Cette différence est attribuée à

l'accélération des échanges thermiques et massiques, due à la présence de l'étape de mise sous vide avant l'injection de la vapeur d'eau dans le réacteur de traitement dans le cas du procédé RP-HMT. Par conséquent, l'étendue des réactions de fusion, se produisant pendant l'hydrotraitement, est plus grande. En effet, dans les mêmes conditions de traitement, les valeurs des constantes cinétiques sont plus importantes pour le procédé RP-HMT (Tab 3.4).

TAB. 3.4 – Paramètres estimés par résolution analytique.

Traitement	T (°C)	$D_{eff} \times 10^{10}$ ($m^2.s^{-1}$)	$k \times 10^4$ (s^{-1})	R^2
RP-HMT	100	1,19	4,75	0,97
DV-HMT		0,12	0,75	0,98
RP-HMT	110	1,98	5,42	0,98
DV-HMT		0,76	1,46	0,96
RP-HMT	120	2,25	6,1	0,98
DV-HMT		0,93	2,3	0,97

Elles sont de $4{,}75.10^{-4}$, $5{,}42.10^{-4}$ et $6{,}1.10^{-4}$ s^{-1} pour le procédé RP-HMT contre $0{,}75.10^{-4}$, $1{,}46.10^{-4}$ et $2{,}3.10^{-4}$ s^{-1} par DV-HMT.Notons cependant, que les valeurs de D_{eff} et k, estimées par régression non linéaire, augmentent avec la température de traitement (Fig 3.9) et sont du même ordre de grandeur que celle citées dans la littérature, pour les matériaux amylacés [Bello et al., 2007; Sayar et al., 2001; Karathanos et al., 1991]. La constante k de l'amidon de pois chiche hydraté, mesurée par Sayar et al. [2001] dans un domaine de température allant de 20 à 100 °C a varié de 10^{-6} à 10^{-4} s^{-1}.

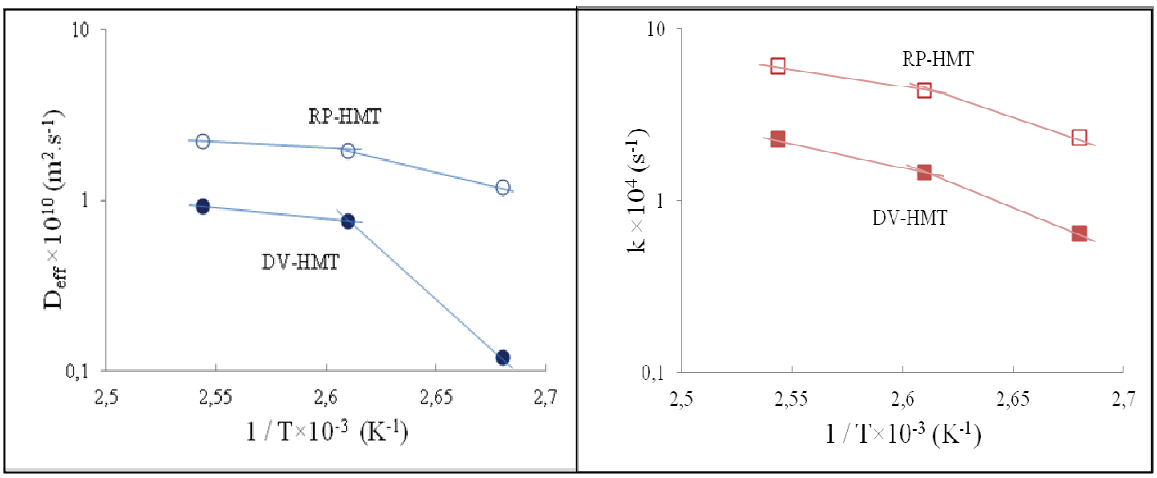


FIG. 3. 9 – Diffusivité et constante cinétique de fusion de l'AMS traité par RP-HMT et DV-HMT à trois températures.

Pour l'amidon de riz hydraté de 25 à 90 °C, Bello et al. [2007] ont mesuré une constante cinétique de $2{,}29.10^{-10}$ à $3{,}72.10^{-5}$ s^{-1}, respectivement. Karathanos et al. [1991] ont estimé des valeurs de D_{eff}, d'amidon d'amioca à $0{,}3.10^{-10}$ et 30.10^{-10} $m^2.s^{-1}$, pour des températures de 25 à 140 °C respectivement.

3.3 Estimation du degré de fusion de la structure semi cristalline par résolution analytique

Nous avons essayé de faire une estimation du degré de fusion, de la structure semi cristalline des grains d'amidon, pendant l'hydrotraitement par les deux procédés, en utilisant les valeurs de la constante cinétique de la réaction de fusion déterminée par résolution analytique. Le degré de fusion de la structure a été exprimé, selon un modèle de réaction de premier ordre [Bakshi et Singh, 1980 ; Cabrera et al., 1984].

$$\ln(1 - D_m) = -kt \tag{3. 9}$$

Où,

D_m : degré de fusion de la structure semi cristalline pendant l'hydrotraitement (%),

k : constante cinétique de réaction de fusion (s^{-1}),

t : temps de traitement (s).

La variation du degré de fusion de l'AMS est présentée en fonction du temps de traitement pour trois températures, durant le traitement par RP-HMT et DV-HMT (Fig 3.10). La figure montre clairement, qu'à la même température, le phénomène de fusion progresse plus rapidement dans le matériau, dans le cas du procédé RP-HMT. La fusion de la structure semi cristalline, est directement liée à la quantité d'eau présente dans le matériau et à sa température. La figure (3.10), montre que dans les conditions appliquées, il s'est produit une fusion partielle des grains, dont le maximum est de 67%, obtenu par traitement RP-HMT de l'AMS à 120 °C pendant 30 minutes.

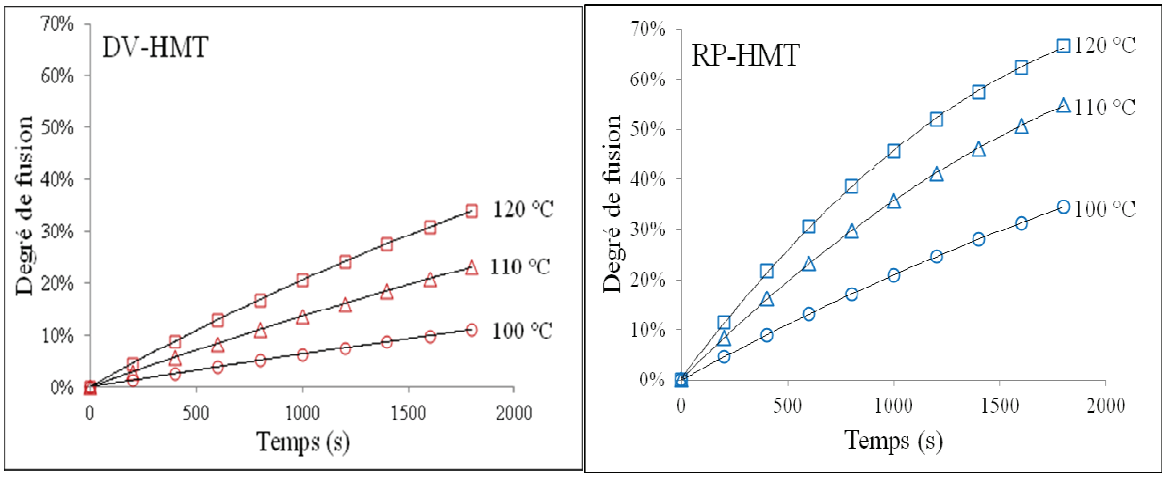


FIG. 3. 10 – Estimation du degré de fusion de l'AMS traité par RP-HMT et DV-HMT à 100, 110 et 120 °C.

4. Modélisation des transferts couplés chaleur-masse

Dans cette partie, la description des phénomènes physiques à l'origine des transferts de matière et de chaleur se produisant lors de l'hydrotraitement, sera décrite à l'échelle macroscopique. Dans cette échelle, le matériau est considéré comme étant homogène. Dans la conduite des procédés industriels, ce sont les effets globaux à l'échelle du produit qui sont importants [Pezalski et Laurent, 2000]. Pour cette raison, la mise en équations des transferts se situe à une échelle macroscopique, grande par rapport à la dimension moyenne des pores.

Dans la modélisation des transferts de matière au sein des solides poreux, l'assimilation des mouvements d'eau liquide ou vapeur d'eau à la diffusion est couramment utilisée [Montaeu, 2008; Qin et al., 2008; Luikov, 1966]. Alors que pour le transfert d'eau liquide, il ne s'agit que d'une diffusion fictive, pseudo-diffusion, due en réalité à la migration en phase adsorbée et à la migration capillaire [Datta, 2007; Häupl et al., 1997; Pedersen,1992]. On comprend, à partir de ces considérations, que le choix des écritures des équations de bilan doit reposer sur l'analyse des phénomènes physiques.

Il nous est apparu donc nécessaire de développer un modèle de transfert pouvant prendre en compte des spécificités propres au procédé appliqué, notamment la présence d'une pression réduite lors de la phase initiale. Mais aussi de considérer, lors des transferts, les réactions biochimiques, qui ont lieu simultanément dans le produit. En effet, la migration d'eau dans le matériau, due au gradient d'humidité, mais aussi par un besoin hydrique nécessaire aux réactions de fusion de la structure semi-cristalline, dont les cinétiques sont également corrélées à la teneur en eau et à la température. Deux mécanismes sont impliqués lors de la migration de l'eau pendant les traitements hydrothermiques de matériaux amylacés. Le premier est contrôlé par la progression du phénomène de fusion dans la structure cristalline, phénomène qui débute lorsque la température du matériau est en dessous de la température de fusion. Le deuxième mécanisme est la diffusion de l'eau dans la structure, qui se produit au-dessus de cette température.

L'objectif est donc de résoudre numériquement les équations de transferts couplées de masse et de chaleur, en tenant compte de la réaction de fusion des cristallites au cours de l'hydrotraitement.

4.1 Position du problème et conditions aux limites

Le développement du modèle s'est basé sur l'analyse des phénomènes de transfert impliqués lors de l'hydrotraitement de l'AMS par les procédés DV-HMT et RP-HMT. Pour cette analyse le traitement hydrothermique a été décomposé en deux phases temporelles distinctes selon le schéma donné dans la figure (3.11):

- La phase initiale, qui débute lorsque la poudre d'AMS, à la température initiale (T_i), est mise en contact direct avec la vapeur. Cette phase s'arrête lorsque les grains d'amidon ont atteint la température d'équilibre de la pression de la vapeur saturée (T_{eq}), au bout d'un temps d'équilibre (t_{eq}). Au début de cette phase la température et la teneur en eau de l'AMS (T_i et W_i) sont de 30 °C et 14%, respectivement.
- La phase principale de l'hydrotraitement commence lorsque T_{eq} est atteinte, et se poursuit jusqu'à la fin de la durée de l'hydrotraitement, fixée pour cette étude à 30 minutes. La fin de cette phase est caractérisée par des valeurs de température et teneur eau définies par T_{eq} et W_f, respectivement.

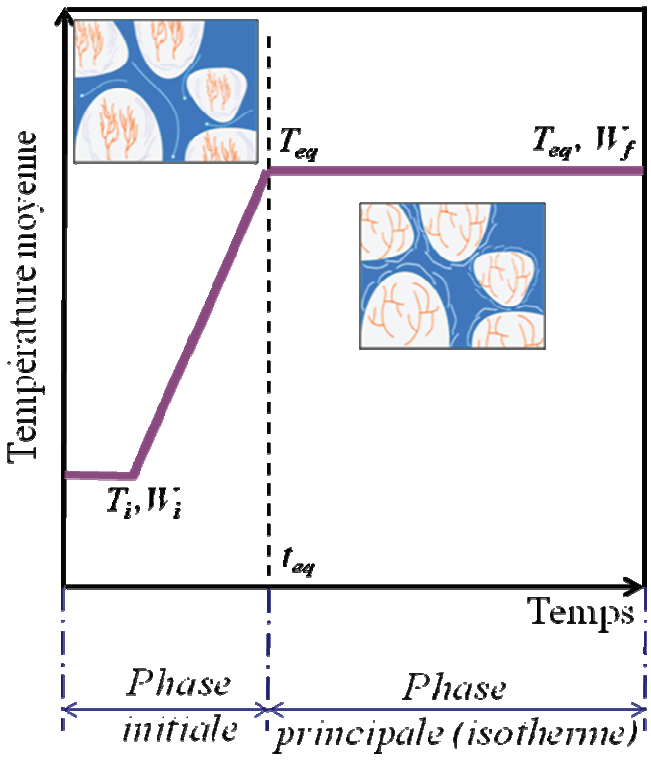


FIG. 3. 11 – Décomposition du traitement hydrothermique en deux phases distinctes.

Selon le type de traitement appliqué, les échelles de temps impliquées dans les phases sont différentes ; la durée de la phase initiale de l'ordre de la minute pour le traitement DV-HMT

est de 0,33 minutes par traitement RP-HMT (Tab 3.5). Les teneurs en eau d'équilibre atteintes lors du traitement par les deux procédés sont données dans le tableau (3.5).

4.2 Analyse de la phase initiale de l'hydrotraitement

➢ Bilan de conservation de l'énergie

Lors de l'hydrotraitement, la vapeur d'eau saturée est injectée dans le réacteur, sa mise en contact avec les parois de la chambre de traitement et la surface supérieure du matériau pulvérulent provoque de la condensation, avec un dégagement important de chaleur. Etant donné que le chauffage de la matière est très rapide, durant cette phase, de l'ordre de la minute (Tab 3.5), et que la variation de teneur en eau n'est pas significative, nous avons négligé le phénomène de fusion de la structure cristalline des granules d'amidon. La température du matériau pulvérulent passe de la température initiale (T_i) à la température de la vapeur saturée (T_{eq}).

Le transfert de chaleur dans le matériau poreux se produit selon différents mécanismes ; transfert interne par conduction, transfert par changement de phase et transfert dans la couche limite par convection forcée (condition sous pression) et par rayonnement (Fig 3.12).

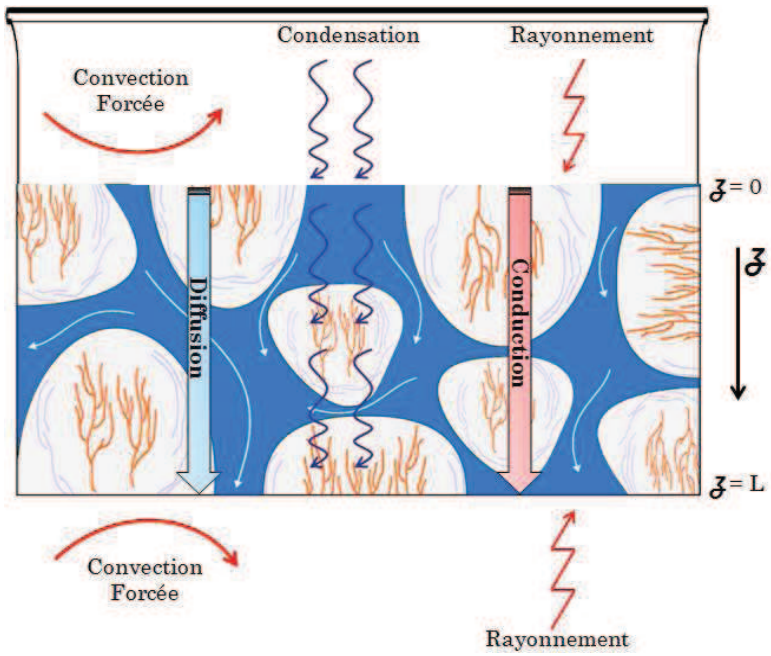


FIG. 3.12–Phénomènes de transfert de chaleur et de masse impliqués durant l'hydrotraitement de l'AMS.

En supposant négligeables les pertes thermiques vers l'extérieur en considérant le procédé adiabatique, l'équation de bilan d'énergie se présente sous la forme:

$$\Phi_{CS} - \Phi_{CC} - \Phi_{CL} = 0 \tag{3. 10}$$

Le flux de chaleur nécessaire à la variation instantanée de la température en un point par unité de volume est donné par :

$$\Phi_{CS} = \rho_{bs} C_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} \tag{3. 11}$$

La chaleur est transférée à l'intérieur du matériau pulvérulent par conduction, elle diffuse dans le produit sous l'effet du gradient de température, ρ_{bs} et C_{ps} sont respectivement la masse volumique apparente ($kg\ m^{-3}$) et la chaleur spécifique du produit ($J.kg^{-1}.K^{-1}$).

Le flux de chaleur par unité de volume transféré, par conduction ($W.m^{-3}$), s'exprime selon la seconde loi de Fourier, avec λ la conductivité thermique effective, tenant compte de la conduction de la chaleur dans les trois phases (liquide, gaz et solide) ($W.m^{-1}.\ K^{-1}$). Ce coefficient dépend fortement de la teneur en eau ainsi que de la température [Halliday et al., 1995]. La chaleur s'écoule alors de la face supérieure, à haute température, vers les zones à basse température.

$$\Phi_{CC} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z}\right) \tag{3. 12}$$

Le flux de chaleur par unité de volume générée par la condensation de la vapeur Φ_{CL} ($W.m^{-3}$) est donné par :

$$\Phi_{CL} = L_c I \tag{3. 13}$$

Où ;

L_c: chaleur latente de condensation ($J.kg^{-1}$),

I : taux de condensation de la vapeur d'eau ($kg\ m^{-3}\ s^{-1}$).

Le taux de condensation peut être représenté par une relation qui déjà utilisé par Bixler [1985], Datta [2007], Halder et al. [2007a, b] et Ousegui et al. [2012]. Où, I est directement proportionnel à la différence de pression de vapeur au sein produit ($P_{v,éq}$) et celle régnant dans la chambre de traitement (P_v). En effet, ce modèle suppose que P_v dans les pores est égal à P_v dans l'environnement (ambiance).

$$I = C(P_v - P_{v,éq}) \tag{3. 14}$$

Où ;

$P_{v,éq}$:pression de vapeur au sein du produit (Pa),

P_v : pression de vapeur dans le réacteur loin de la surface de produit (Pa),

C: constante empirique, appelée coefficient de condensation ($s.\ m^{-2}$).

Les pressions partielles de vapeur d'eau, P_v et $P_{v,éq}$, sont reliées par les relations suivantes :

$$P_v = HR_{env} P_{sat}(T_{env}) \tag{3. 15}$$

$$P_{v,éq} = a_w P_{sat}(T(z)) \tag{3. 16}$$

$P_{sat}(T)$ est la pression de saturation de la vapeur d'eau à la température T. Le taux de condensation (I) s'écrit alors :

$$I = C\left[HR_{env} P_{sat}(T_{env}) - a_w P_{sat}(T)\right] \tag{3. 17}$$

Avec HR_{env} l'humidité relative de l'air dans l'atmosphère ambiante du réacteur de traitement, P_{sat}(T) la pression de saturation à la température T et a_w, l'activité de l'eau du matériau, déterminée à partir des isothermes de sorption.

- **Bilan de conservation de la masse**

Le transfert de masse (variation de la teneur en eau) à l'intérieur du matériau poreux est dû à deux mécanismes. La diffusion de l'eau basée sur la deuxième loi de Fick, et un flux de matière dû à la condensation de la vapeur d'eau :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D \frac{\partial W}{\partial z}\right) + \frac{I}{\rho_{bdb}} \tag{3. 18}$$

Où;

W : teneur en eau locale ($kg_{H2O}.kg^{-1}{}_{ms}$),

ρ_{bdb} : masse volumique apparente de la matière sèche ($kg\ m^{-3}$),

D : diffusivité effective de l'humidité dans le matériau ($m^2.s^{-1}$).

- **Transfert couplé de masse et de chaleur**

Le couplage simultané du transfert de masse et de chaleur dans les milieux poreux a fait l'objet de nombreux travaux cités dans la littérature. Plusieurs modèles basés sur des équations de couplage des transferts de chaleur et de masse ont été proposés par Luikov [1966 et 1975], De Vries et Philip [1957], De Vries [1958] et Whitaker [1977] en prenant en considération la coexistence des phases liquide et vapeur au sein du matériau.

Le modèle De Vraies et Philip [1957] propose une description des transferts couplés en milieu poreux non saturé. L'approche est basée sur l'étude des comportements thermique et hydrique

des sols, pour lesquels la progression de l'humidité à travers le matériau s'effectue sous forme liquide et vapeur. La phase liquide est supposée se déplacer par capillarité tandis que la phase vapeur se diffuse en fonction des gradients de pression partielle de vapeur. D'autres auteurs [Datta 2007; Chang et Weng 2002] ont intégré des termes additionnels qui expriment le transfert de chaleur provoqué par l'humidité et la pression dans l'équation de bilan d'énergie, et un flux d'eau provoqué par la température et la pression dans l'équation de bilan de masse.

Afin de coupler les équations de transfert de chaleur et de masse, nous avons intégré un terme additionnel aux équations de bilan, représentant la contribution de la condensation de la vapeur d'eau pendant l'hydrotraitement dans les deux transferts:

$$\rho_{bs} C_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + L_c I \tag{3. 19}$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D \frac{\partial W}{\partial z} \right) + \frac{I}{\rho_{bdb}} \tag{3. 20}$$

Avec:

$$I = C\left[HR_{env} P_{sat}(T_{env}) - a_w P_{sat}(T) \right] \tag{3. 21}$$

La pression de saturation de la vapeur d'eau (P_{sat}) à la température T a été déterminée par la relation empirique de Dupré-Bertrand [Michard, 2002]. Cette relation est valable entre -50 et +200 °C.

$$P_{sat}(T) = 133.32 e^{46.784 - \frac{6435}{T+273.15} - 3.868 \ln(T+273.15)} \tag{3. 22}$$

A fin de compléter le modèle, nous avons estimé l'activité de l'eau a_w à partir de l'isotherme d'adsorption de l'AMS à l'état natif. L'isotherme a été établie à l'aide de la méthode DVS à la température de 25 °C (Fig 3.3).

- **Conditions initiales et aux limites**

$$\forall z \qquad t = 0, \qquad \begin{cases} T = T_i \\ W = W_i \end{cases} \tag{3. 23}$$

Dans les couches limites adjacentes à la surface supérieure de l'échantillon et au fond du récipient, la variation de la température est due aux flux thermiques par convection forcée et aux flux radiatifs, tandis que le flux matière est supposé nul (conditions d'isolation). Pour ces conditions, nous avons considéré un transfert convectif avec un terme de convection et un

transfert radiatif avec un terme de rayonnement. En effet, dans le réacteur de traitement, le matériau est susceptible d'échanger de la chaleur avec les parois.

$$z = 0 \qquad t > 0, \qquad \begin{cases} \lambda \nabla T = h_c \left[T_{env} - T(z) \right] + \\ \sigma \varepsilon_s \left[T_{env}^4 - T^4(z) \right] \\ \dfrac{\partial W}{\partial z} = 0 \end{cases} \tag{3. 24}$$

$$z = L \qquad t > 0, \qquad \begin{cases} \lambda \nabla T = h_c \left[T_{env} - T(z) \right] + \\ \sigma \varepsilon_{\text{container}} \left[T_{env}^4 - T^4(z) \right] \\ \dfrac{\partial W}{\partial z} = 0 \end{cases} \tag{3. 25}$$

Avec ;

h_c : coefficient d'échange thermique par convection forcée ($W.\ m^{-2}.K^{-1}$),

σ : constante de Stefan-Boltzmann, prise égale à $5{,}67\times10^{-8}$ ($W.\ m^{-2}.K^{-4}$),

T_{env} : température environnante au contact des parois du réacteur ($°C$),

ε_s : émissivité de l'amidon, prise égale à 0,9, valeur attribuée pour les matériaux amylacés [Monteau, 2008],

$\varepsilon_{réc}$: émissivité du récipient en aluminium, prise égale à 0,04 [Knudsen et al., 1973].

4.3 Analyse de la phase principale de l'hydrotraitement

La phase principale de l'hydrotraitement débute lorsque le matériau poreux atteint la température d'équilibre de la vapeur saturée. La diffusion peut se faire sous forme liquide et gazeuse, les deux modes étant présents simultanément dans le matériau poreux. L'ensemble de ces phénomènes est représenté bien souvent par la seule loi de Fick, avec un coefficient de diffusion qu'on qualifie d'effectif. Nous avons considéré que le transport de l'eau est induit par diffusion liquide selon une équation de type fickienne. La force motrice de transfert est le gradient de concentration, en supposant que le matériau est isotrope, sa teneur en eau initiale homogène et qu'il est en condition isotherme [Bahrani et al., 2011]. L'assimilation des mouvements d'eau liquide au sein du matériau induit des gradients de pression significatifs dans le produit hydrotraité, le potentiel de transfert peut s'exprimer en terme de différence de pression partielle.

➢ Transfert simultané de chaleur et de masse avec changement d'état

Etant donné que les matériaux amylacés ont un comportement non inerte en présence d'eau et de chaleur, et que la durée de la phase principale est suffisamment lente pour permettre un changement d'état, dû à la fusion partielle ou totale de la structure semi-cristalline de l'amidon. Afin de tenir compte du phénomène de fusion,

nous avons intégré, dans l'équation de bilan d'énergie, un terme source lié à la quantité de chaleur absorbée par l'amidon pendant ce changement d'état. L'utilisation de l'enthalpie dans l'écriture du bilan d'énergie, permet de tenir compte des effets thermiques provoqués par les transformations physiques dues au changement d'état dans la structure du matériau sans les inclure dans les termes sources.

$$\rho_{bs} C_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + L_c I - \Theta \Delta H_{fondu} \tag{3. 26}$$

L'équation de bilan de masse pour la phase principale, avec les mêmes conditions aux limites que celles utilisées pour la première phase se présente sous la même forme :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D \frac{\partial W}{\partial z} \right) + \frac{I}{\rho_{bdb}} \tag{3. 27}$$

Où :

ΔH_{fondu} : enthalpie de fusion de la structure semi-cristalline de l'amidon pendant l'hydrotraitement (kJ/kg amidon fondu),

Θ : taux de fusion de la structure semi-cristalline, qui a lieu dans tout le volume du matériau pendant l'hydrotraitement (*kg* amidon fondu.m^{-3} s^{-1}).

Le terme source Θ de l'équation de bilan d'énergie peut s'écrire à l'aide de la vitesse de progression de la fusion des cristallites durant l'hydrotraitement selon la relation suivante :

$$\Theta = \rho_{bdb} \frac{\partial \zeta_{fondu}}{\partial t} \tag{3. 28}$$

Où :

$\partial \zeta_{fondu}/\partial t$: vitesse de changement d'état (s^{-1}),

ζ_{fondu} : fraction massique de la structure d'amidon fondu pendant l'hydrotraitement (kg amidon fondu/kg amidon sec).

La vitesse de fusion de la structure semi-cristalline des granules d'amidon peut s'écrire selon une réaction de premier ordre [Bahrani et al., 2011; Bakshi et Singh, 1980; Cabrera et al., 1984].

$$\frac{\partial \zeta_{fondu}}{\partial t} = k e^{-k(t - t_{eq})} \tag{3. 29}$$

Où :

k : constante cinétique (s^{-1}),

t : durée de l'hydrotraitement (s),

t_{eq} : temps d'équilibre, correspondant à la fin de la phase initiale (s).

La fraction massique de l'amidon fondu (ζ_{fondu}) pendant l'hydrotraitement a été déterminée à partir des enthalpies de fusion, mesurées par DSC sur l'échantillon d'AMS traité et natif, comme suit:

$$\zeta_{fondu} = \frac{\Delta H_{natif} - \Delta H_{résiduelle}}{\Delta H_{natif}} = \frac{\Delta H_{fondu}}{\Delta H_{natif}} \qquad (3.\ 30)$$

Où :

ΔH_{natif} : enthalpie de l'AMS à l'état natif ($kJ.kg^{-1}$ amidon sec),

$\Delta H_{résiduelle}$: enthalpie de fusion de la structure résiduelle après hydrotraitement ($kJ.kg^{-1}$ amidon sec).

4.4 Prise en compte du vide initial lors du procédé RP-HMT

Contrairement au traitement par DV-HMT, l'instauration d'une pression réduite, avant l'injection de la vapeur sous pression, permet de diminuer la quantité d'air au sein du matériau et dans la chambre de traitement. Par conséquent, la résistance de l'air est réduite, facilitant la diffusion de la vapeur dans le matériau. L'intensification du phénomène de diffusion de la chaleur dans le cas de l'hydrotraitement par RP-HMT a été prise en compte dans un terme source qui est proportionnel à la différence de température entre le matériau et l'environnement. Ce terme additionnel représente le potentiel de gain de chaleur par unité de volume dû à la présence du vide initial dans le réacteur de traitement. Il s'exprime sous la forme:

$$\Gamma\left[T_{env} - T(z)\right] \qquad (W.\ m^{-3}) \qquad (3.\ 31)$$

Γ étant un coefficient empirique d'intensification de transfert. L'équation de bilan d'énergie dans le cas du procédé RP-HMT s'écrit alors:

$$\rho_{bs} C_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z}\right) + L_c I - \Theta \Delta H_{fondu} + \Gamma\left[T_{env} - T(z)\right] \qquad (3.\ 32)$$

5. Résultat du modèle numérique

Rappelons cependant, que la résolution numérique a été appliquée à l'analyse des phénomènes physiques impliqués lors de l'hydrotraitement de l'amidon de maïs à l'état de poudre par DV-HMT et RP-HMT, avec une épaisseur de couche de 5 mm à une température de 120 $°C$ pendant 30 minutes (1800 s). Les résultats fournis par le modèle ont été analysés dans des conditions pour lesquelles nous disposons de données expérimentales.

5.1 Répartition des paramètres variables

L'analyse des résultats numériques obtenus à partir du modèle développé a permis de définir la répartition spatiale des paramètres variables (température, teneur en eau,…) pour différentes positions dans la couche d'amidon lors des deux procédés hydrothermiques en fonction du temps de traitement appliqué.

Les évolutions de la température entre la surface du produit et la demi-épaisseur montrent de fortes variations entre le procédé DV-HMT (Fig 3.13a) et RP-HMT (Fig 3.13b). L'accélération du transfert de chaleur due à la présence du vide initial, dans le cas du procédé RP-HMT, a permis à la couche superficielle de l'amidon d'atteindre la température d'équilibre de la vapeur saturée (120 °C), au bout de 1 seconde. Notons également la présence de forts gradients de température entre la surface et le fond du produit au début du traitement RP-HMT. Ces gradients se réduisent au cours du temps, pour s'annuler au bout de 20 secondes, lorsque la température d'équilibre est atteinte, étape correspondant à la phase initiale de l'hydrotraitement. Le temps nécessaire pour atteindre la température d'équilibre est 7 fois plus lent. Il est de 150 secondes sans l'étape du vide initial (DV-HMT).

L'influence de l'étape de mise sous vide avant l'injection de la vapeur a déjà été observée lors des mesures expérimentales qui confirment les résultats numériques. Le temps pour atteindre la température d'équilibre, mesuré expérimentalement est de 20 et 150 secondes pour les traitements RP-HMT et DV-HMT, respectivement.

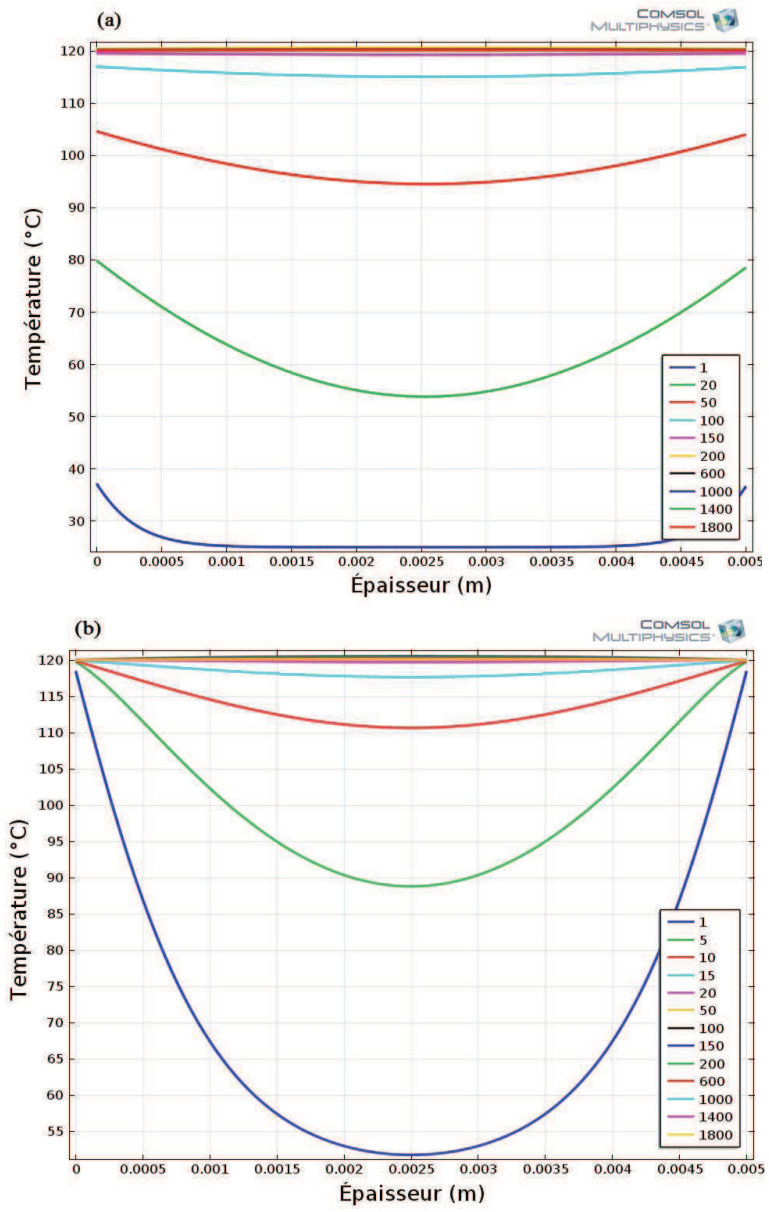


FIG. 3. 13 – Evolution de la température en fonction de la position dans la couche d'amidon pour différents temps de traitement par DV-HMT (a) et RP-HMT (b).

La progression de la chaleur lors du traitement par procédé RP-HMT est plus rapide (~7 fois) que celle observée par DV-HMT. Au début de l'hydrotraitement ($t<t_{éq}$), la distribution des champs de températures est non-homogène et devient homogène dans tout le matériau lorsque l'équilibre en température est atteint ($t=t_{éq}$).

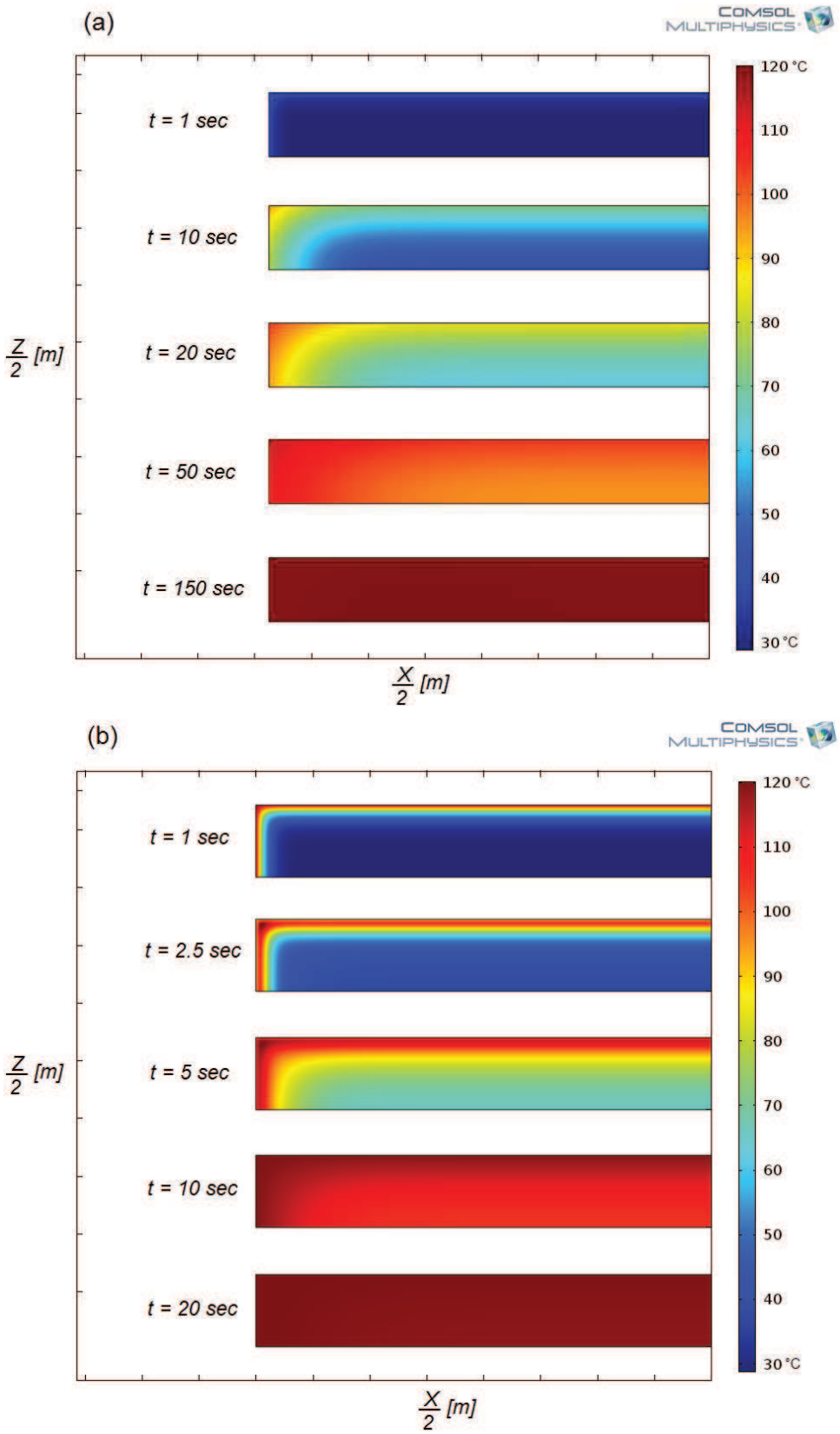


FIG. 3. 14 – Répartition des champs de température dans la géométrie étudiée en fonction du temps de traitement par DV-HMT (a) et RP-HMT (b).

La figure (3.15) donne la distribution de la teneur en eau dans la direction de l'épaisseur pour différents temps de traitements. Les profils de teneur en eau montrent l'absence de gradients

entre les différentes couches d'amidon. Ces résultats confirment ceux obtenus par Zarguili et al. [2006]. Les auteurs ont réalisé des suivis de teneurs en eau au cours du traitement DIC de l'AMS à 3 bar, grâce à des prélèvements effectués à la surface et au fond de la couche de produit, pour trois épaisseurs (5, 10 et 15 mm). En tenant compte des écarts types, ils ont observé l'absence de gradient d'humidité pour l'épaisseur de 5 mm, contrairement aux deux autres épaisseurs.

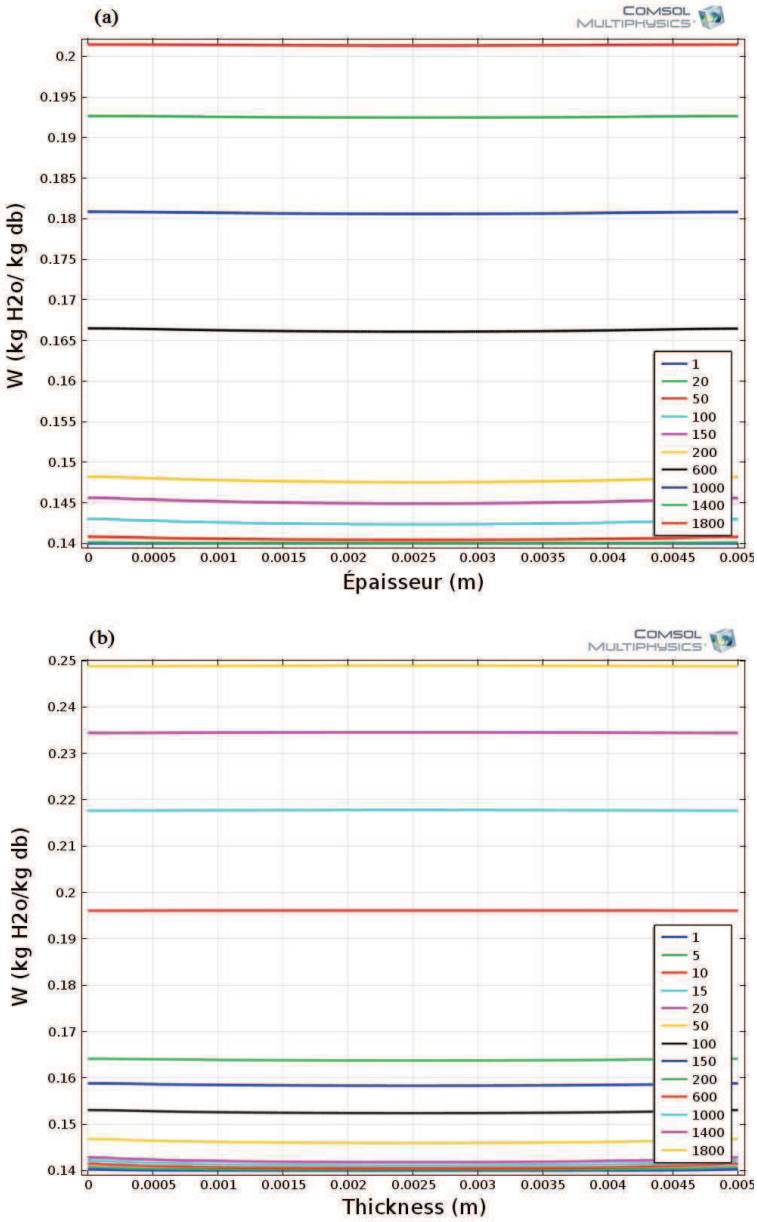


FIG. 3. 15 – Évolution spatiale de la teneur en eau dans la direction de l'épaisseur pour différents temps de traitement par DV-HMT (a) et RP-HMT (b).

Avec les deux procédés étudiés, on observe une augmentation très faible de la teneur en eau dans la phase initiale de l'hydrotraitement. Les valeurs obtenues sont quasiment proches de la

teneur en eau résiduelle de l'AMS natif, 14% (kg H_2O/kg ms). Lorsque la température d'équilibre est atteinte, l'augmentation s'intensifie pour les deux traitements (Fig 3.16) avec des écarts de teneurs en eau plus importants pour le procédé RP-HMT. À 600 secondes de traitement, la teneur en eau est de 16,5 et 19% (kg H_2O/kg ms) et atteint des valeurs d'équilibres de 20 et 24% (kg H_2O/kg ms) pour les traitements DV-HMT et RP HMT, respectivement. Les valeurs obtenues expérimentalement confirment celles obtenues par analyse numérique. L'augmentation de la teneur en eau est le résultat d'un flux de matière dû à la condensation de la vapeur d'eau sur la surface du produit. La présence du vide initial dans le cas du traitement RP-HMT contribue à générer une quantité de vapeur condensée plus importante. En effet, la quantité de matière occupée par l'air dans le réacteur de traitement est remplacée par une quantité équivalente de vapeur pour un même niveau de pression.

La répartition du taux de condensation au sein de la couche d'amidon lors des procédés DV-HMT et RP-HMT est donnée dans la figure (3.16). Le fort écart initial entre la température de vapeur d'eau et le produit crée un important flux de chaleur par condensation, qui a pour effet d'augmenter rapidement la température superficielle de la couche d'amidon. Cette phase initiale de l'hydrotraitement est caractérisée par des pressions de vapeur en surface faibles et donc par des écarts plus important avec la pression de saturation. Dans cette période le taux de condensation augmente avec la durée de traitement. Les écarts entre la surface et l'intérieur des couches d'amidon sont plus importants pour le procédé RP-HMT. Le taux de condensation atteint un extremum à la fin de la phase initiale, au bout de 150 secondes pour le traitement DV-HMT (Fig 3.16a) et 20 par RP-HMT (Fig 3.16b). A la fin de la phase initiale, l'apport des flux par condensation diminue progressivement à cause des faibles gradients de pression de vapeur d'eau en surface, d'où la diminution du flux de condensation observée dans la phase principale. L'activité à la surface du matériau (a_w) tend à se rapprocher de la valeur de l'humidité relative (HR_{env}) de l'air régnant dans le réacteur de traitement.

Maache-Rezzoug et al. [2008] ont déjà montré que la fusion de la structure semi cristalline de l'amidon de maïs standard hydrotraité par DIC, était partielle ou totale selon l'intensité des conditions appliquées. En présence d'eau et de chaleur, l'amidon subit des modifications physico-chimiques dont l'ampleur est liée à la quantité d'eau et à la température du milieu. La progression de la réaction de fusion de la structure semi cristalline, qui a lieu dans tout le volume du matériau pendant l'hydrotraitement, a été exprimée à l'aide de la vitesse de changement d'état ($\partial\zeta/\partial t$).

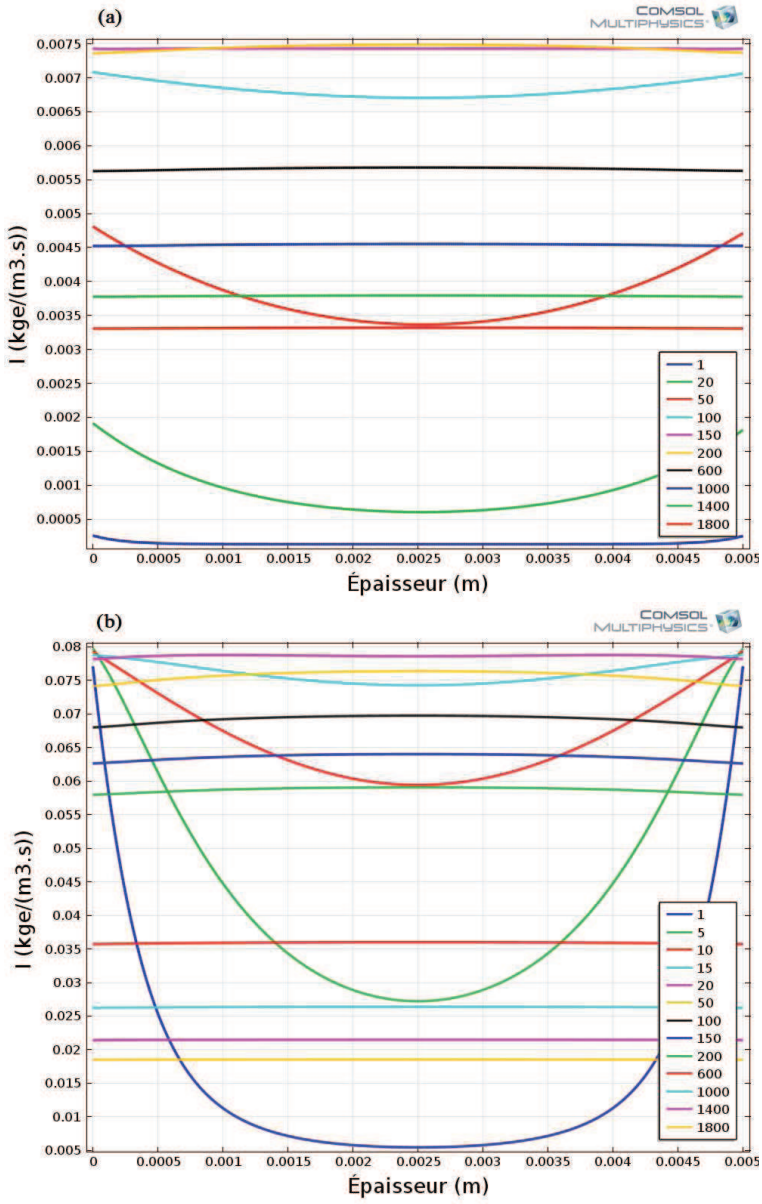


FIG. 3. 16 – Répartition du taux de condensation de la vapeur dans la couche d'amidon pour différents temps de traitement par DV-HMT (a) et RP-HMT (b).

La figure (3.17) présente la répartition de la vitesse pour les procédés DV-HMT (Fig 3.17a) et RP-HMT (Fig 3.17b). A partir des résultats obtenus, nous pouvons constater que le processus de changement d'état est à son maximum entre la fin de la phase initiale et le début de la phase principale de traitement. Les réactions se mettant en place, et on observe une diminution progressive de la vitesse avec l'avancement de la réaction de fusion dans les granules pour les deux traitements. Notons aussi, que cette vitesse est plus rapide lors du traitement RP-HMT, un facteur 3 est observé entre les deux traitements.

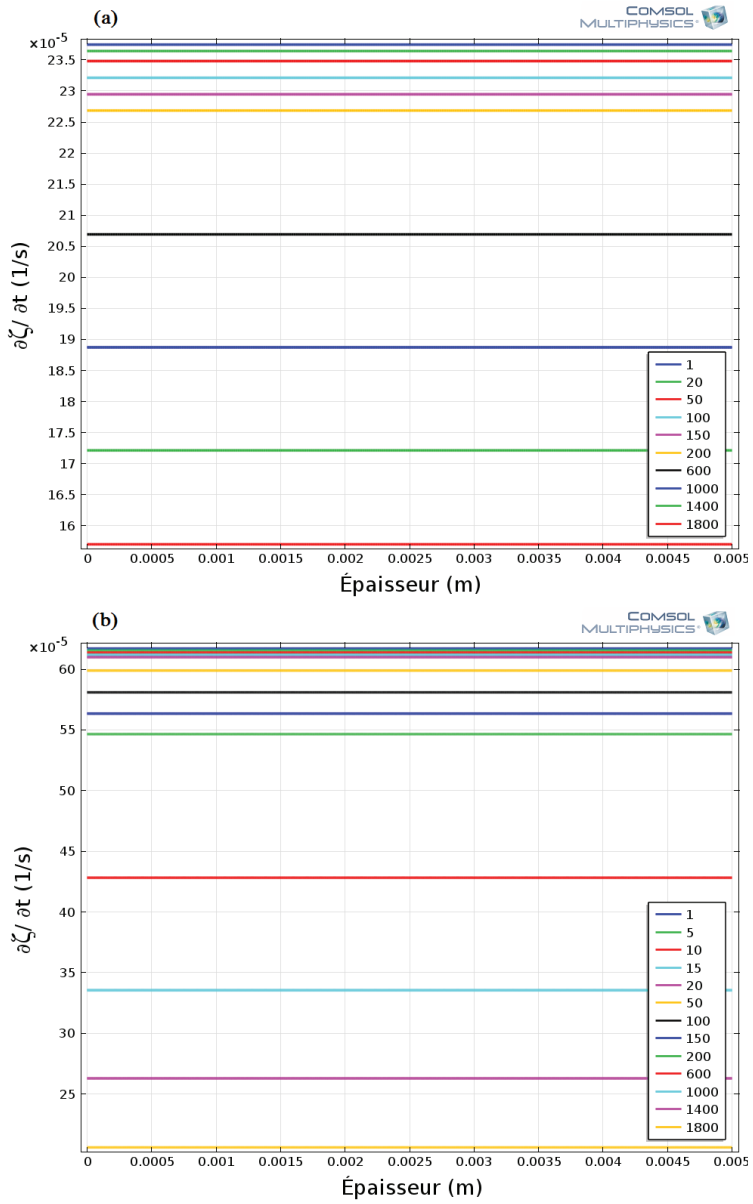


FIG. 3. 17 – Variation de la vitesse de fusion de la structure semi cristalline de l'amidon pendant les traitements DV-HMT (a) et RP-HMT (b).

Maache-Rezzoug et al. [2008] ont montré que le processus de fusion de la structure semi cristalline à la température de 120 °*C* a lieu pour une teneur en eau de l'amidon supérieure à 35% (kg H_2O/kg ms). Dans les conditions d'hydrotraitement que nous avons appliquées (120 °*C*) lors des deux procédés, la teneur en eau maximale atteinte est de 24 et 20% (kg H_2O/kg ms), respectivement. Le changement d'état produit ne peut être que partiel vu que le milieu est limité en eau.

Dans cette partie, nous avons choisi d'analyser les résultats fournis par le modèle numérique et les comparer avec les valeurs de la fraction massique de la structure d'amidon fondu pendant l'hydrotraitement, obtenues par des mesures expérimentales à 120°C pendant 1200 s

pour les trois procédés (DV-HMT, RP-HMT et DIC) (Fig 3.18). Les résultats montrent une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par résolution numérique. On remarque que le traitement RP-HMT permet d'obtenir des modifications dans la structure semi cristalline avec une intensité intermédiaire entre le traitement DV-HMT et DIC. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur les modifications physico-chimiques (cf. chapitre 4, paragraphe 2.2). Ils mettent en évidence l'effet thermique dû à la présence du vide initial (RP-HMT et DIC) et l'effet mécanique (DIC) par la présence du vide final, dans l'intensification des phénomènes.

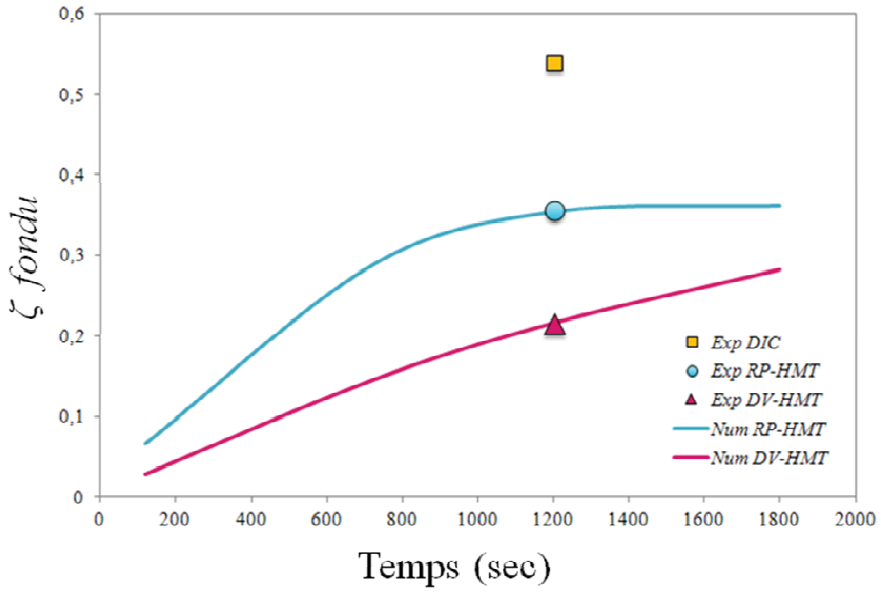


FIG. 3. 18 – Comparaison des valeurs de la fraction massique de la structure d'amidon fondu, obtenues à partir du modèle numérique et expérimentalement, pour les traitements DV-HMT, RP-HMT et DIC.

5.2 Sensibilité du modèle numérique

Afin de quantifier l'impact de l'incertitude des paramètres d'entrée du modèle numérique sur le résultat du calcul, nous avons effectué une analyse de la sensibilité du modèle numérique aux variations des paramètres. Les variables opérationnelles analysées ici; sont le coefficient de condensation (C), le coefficient de convection forcée (h_c), la constante cinétique de la réaction de fusion (k) et le coefficient d'intensification de transfert (Γ). L'analyse de sensibilité permet de mettre en évidence les paramètres d'entrée dont la variation influence le plus les variables réponses (calculées par le modèle numérique). Une telle analyse est utile pour déterminer, sur quelles variables d'entrée il est important de concentrer les efforts d'estimation pour diminuer les variations des paramètres de sortie.

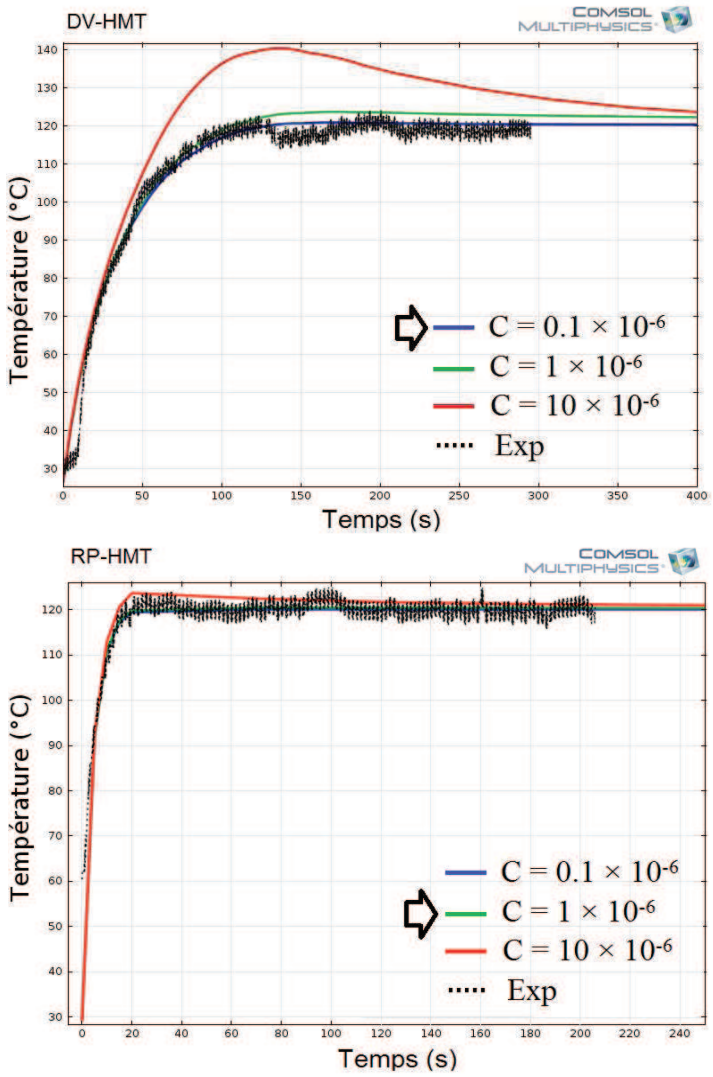


FIG. 3. 19 – Sensibilité du modèle numérique au coefficient de condensation (C) pour les procédés DV-HMT et RP-HMT.

Nous avons adopté une méthodologie d'analyse de sensibilité globale en définissant un domaine de variation possible pour chacun des paramètres analysés. Le domaine a été fixé en tenant compte des ordres de grandeurs donnés dans la littérature pour ces paramètres.

La figure (3.19) présente l'évolution de la température expérimentale mesurée en fonction du temps de traitement par DV-HMT et RP-HMT, et celles obtenues à partir du modèle numérique pour trois valeurs du coefficient de condensation (*C*). Le domaine de variation de C, selon une progression logarithmique, est compris entre 10^{-7} et 10^{-5} $s.m^{-2}$. L'analyse des courbes de température montre que la variation du coefficient C, ne présente pas d'impact sur les résultats obtenus pour le procédé RP-HMT. Contrairement au traitement DV-HMT, où on observe une sensibilité pour ce paramètre, plus importante dans l'intervalle de temps de traitement compris entre 100 et 150 secondes. Cet intervalle correspondant à la fin de la phase initiale et au début de la phase principale.

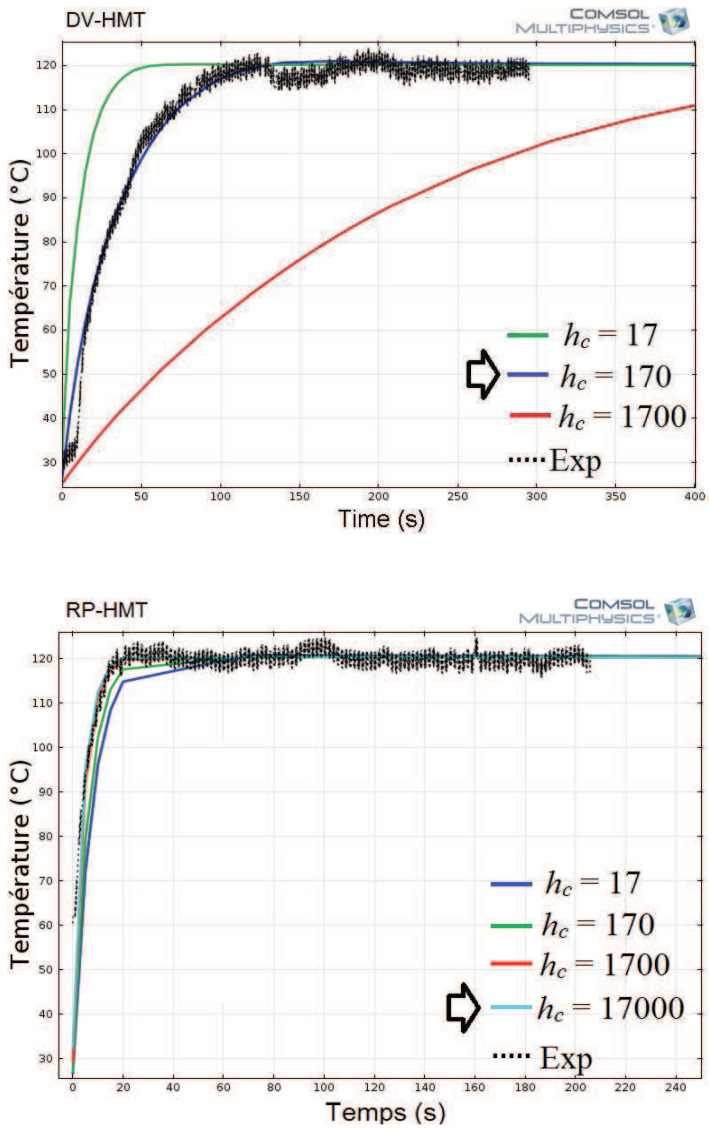


FIG. 3. 20 – Vérification de la sensibilité du modèle numérique au coefficient de convection forcé (h_c) pour les deux procédés.

La figure (3.20) donne la sensibilité du modèle aux variations du coefficient de convection forcée (h_c). Le domaine analysé se situe de 17 à 17000 $W.m^{-2}.K^{-1}$. Le coefficient de convection de la vapeur d'eau en condensation est de l'ordre de 5000 à 100000 $W.m^{-2}.K^{-1}$. Toute fois, la présence d'air mélangé à la vapeur peut contribuer à réduire sensiblement la valeur de h_c. C'est le cas du procédé DV-HMT où la vapeur sous pression est introduite dans le réacteur à la pression atmosphérique. D'après les résultats obtenus, on observe une susceptibilité importante du modèle aux variations du paramètre h_c lors du traitement par DV-HMT par rapport au RP-HMT. Pour h_c = 17 $W.m^{-2}.K^{-1}$ la sensibilité est accrue uniquement dans le domaine où la température d'équilibre de la vapeur saturée n'est pas atteinte. Comme le traitement hydrothermique se décompose en deux phases distinctes, c'est

dans la première que les échanges convectifs prédominent et contrôlent la vitesse de progression de la température dans le matériau. Pour h_c = 17000 $W.m^{-2}.K^{-1}$, les résultats du modèle numérique diverge des valeurs expérimentales. Le domaine de variation choisi pour analyser la sensibilité du modèle numérique à la constante cinétique de la réaction de fusion (k), lors des deux procédés a été fixé en tenant compte des ordres de grandeurs obtenus par modélisation analytique [Bahrani et al., 2011]. Les résultats obtenus ne montrent pas de sensibilité du modèle aux variations de la valeur de k (Fig 3.21), valeur sensiblement constante et égale à 2,3 10^{-4} et 6,1 10^{-4} (s^{-1}) pendant les procédés DV-HMT et RP-HMT, respectivement.

L'analyse de sensibilité a permis de mettre en évidence la faible influence des variations des paramètres analysés sur les résultats du modèle numérique pour le procédé RP-HMT, par comparaison avec le procédé DV-HMT. Le seul paramètre qui semble avoir une influence sur la réponse du modèle est le coefficient empirique d'intensification de transfert (Γ). Ce coefficient a été intégré dans un terme source ajouté dans l'équation de bilan d'énergie dans le cas du procédé RP-HMT, et qui représente le potentiel de gain de chaleur par unité de volume, dû à la présence de l'étape de mise sous vide avant l'injection de la vapeur d'eau sous pression.

Les variations des valeurs de Γ présentent une influence sur la sensibilité du modèle numérique (Fig 3.22). Cette sensibilité est plus importante dans la phase non isotherme de l'hydrotraitement, phase dans laquelle le produit n'a pas encore atteint la température d'équilibre de la vapeur saturée. La sensibilité dans ce domaine est cohérente avec le fait que l'instauration d'une pression réduite avait pour but d'accélérer les phénomènes de transfert dans cette phase. La valeur de Γ de 2 10^5 $W.m^{-3}.K^{-1}$ permet d'obtenir une prédiction plus satisfaisante de la température du matériau durant l'hydrotraitement.

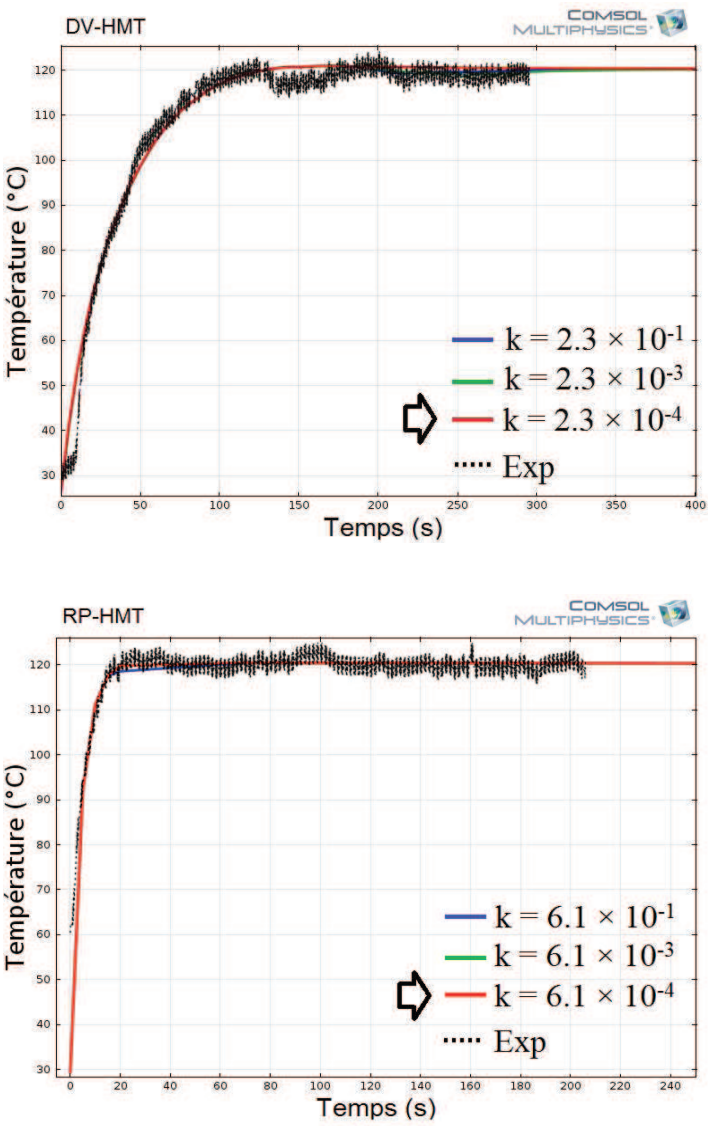


FIG. 3. 21 – Sensibilité du modèle à la constante cinétique de la réaction de fusion (k) lors des deux procédés.

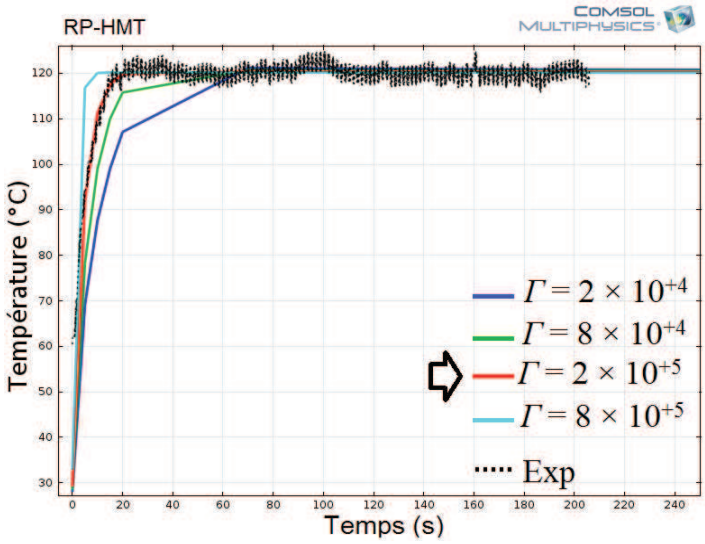


FIG. 3. 22 – Sensibilité du modèle au coefficient d'intensification de transfert (Γ).

5.3 Détermination des paramètres et validation du modèle analytique

Les paramètres physiques et thermophysiques mesurés expérimentalement ainsi que les paramètres opérationnels estimés à partir du modèle sont résumés dans le Tableau [3.5] Les paramètres opérationnels ajustables sont les coefficients de condensation C, de convection forcée h_c, la constante cinétique de la réaction de fusion k et le coefficient d'intensification de transfert Γ. Ce dernier paramètre apparaît uniquement pour le procédé RP-HMT.

Les résultats montrent un écart significatif entre les valeurs du coefficient de condensation (C), il existe un facteur de 10 entre les valeurs obtenues par les deux traitements. C est de 0,1 10^{-6} pour le procédé DV-HMT et de 10^{-6} pour RP-HMT. Les valeurs de C sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Ousegui et al. [2012] et Halder et al. [2007a, b] sur des matériaux poreux d'origine alimentaire. Selon Warning et al. [2012], la variation du coefficient de condensation dépend typiquement de la nature du procédé appliqué. Le coefficient de condensation dépend du flux de chaleur généré par la condensation de la vapeur, qui est directement proportionnel à la différence de pression de vapeur entre le produit et l'environnement. Le coefficient de condensation est d'autant plus élevé que la différence de pression est importante. La mise sous vide dans le procédé RP-HMT génère un gradient de pression plus important que pour le procédé DV-HMT.

En ce qui concerne le coefficient de convection forcée (h_c), la différence est plus importante entre les deux procédés. Le coefficient d'échange convective dans le cas de l'hydrotraitement par RP-HMT est 100 fois supérieur à celui obtenu pour DV-HMT, h_c est de 170 et 17000 $W.m^{-2}.K^{-1}$, pour les procédés DV-HMT et RP-HMT, respectivement. Cette tendance bien marquée entre les deux procédés est beaucoup moindre pour le coefficient de diffusivité massique (D). Les valeurs de D ont été obtenues par simulation analytique [Bahrani et al., 2011] et validées par la résolution numérique. Zúñiga [2005] a observé lors du séchage de pomme de terre, que la diffusivité massique est d'autant plus importante que le coefficient d'échange convectif est élevé, et aucune corrélation n'a pu être établie entre les deux phénomènes puisque l'un gouverne les transferts internes et l'autre, les transferts externes.

Le coefficient de diffusion de l'eau dans un matériau représente la capacité de l'eau à migrer au sein du milieu. C'est une grandeur effective de transport de l'eau, qui peut englober sa diffusion à l'état liquide, sa diffusion à l'état de vapeur, le phénomène de vaporisation condensation et d'autres mécanismes possibles de transfert de masse [Karathanos et al., 1990]. Même si le coefficient de diffusion est souvent considéré comme étant constant et

indépendant de la teneur en eau [Zúñiga et al., 2007], sa valeur augmente avec celle-ci. La diffusivité est affectée par les interactions entre le matériau et son environnement, dans les conditions de l'hydrotraitement par les deux procédés DV-HMT et RP-HMT, il se produit la condensation de la vapeur. Le flux généré, et par conséquent le taux de condensation qui dépend des conditions appliquées, doit probablement affecter les valeurs de la diffusivité. Le phénomène de condensation se déroule durant la phase initiale, où les échanges convectifs prédominent et pilote les transferts. Alors que la diffusion de masse s'installe et gouverne les échanges dans la phase principale de l'hydrotraitement.

Le coefficient de diffusion obtenu pour le procédé DV-HMT est de 0,93 10^{-10} ($m^2.s^{-1}$) et pour le procédé RP-HMT de 2,25 10^{-10} ($m^2.s^{-1}$). Le rapport 2 entre les deux procédés est attribué à la présence de l'étape de mise sous vide avant l'injection de la vapeur sous pression. En effet, les molécules d'air évacuées pour créer une pression réduite lors du procédé RP-HMT sont remplacées par une quantité de matière équivalente en vapeur d'eau, générant plus de vapeur condensée. Par conséquent, l'absorption d'humidité et de chaleur est plus importante par la matière.

Quant à la constante cinétique de la réaction de fusion (k), estimée par résolution numérique, elle est de 2,3 10^{-4} et 6,1×10^{-4} s^{-1} pour le procédé DV-HMT et RP-HMT, respectivement. Les valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Cabrera et al. [1984], Sayar et al. [2003]. La valeur de k de l'AMS traité par RP-HMT est 3 fois supérieure que celle obtenue par DV-HMT, elle est directement liée au taux de fusion de la structure semi-cristalline des granules d'amidon durant l'hydrotraitement.

TAB. 3.5 – Récapitulatif des paramètres mesurés expérimentalement et estimés par résolution numérique.

Paramètres		DV-HMT	RP-HMT	Source
W_i	[kg H_2O/kg ms]	0,14	0,14	*Mesuré expérimentalement*
W_f	[kg H_2O/kg ms]	0,2	0,24	
T_i	[°C]	25	25	*Mesuré expérimentalement*
$T_{éq}$	[°C]	120	120	
$t_{éq}$	[sec]	150	20	
ΔH_{fondu}	[J.kg^{-1}]	2650	4340	*Mesuré expérimentalement*
C	[s.m^{-2}]	**0,1×10^{-6}**	**1×10^{-6}**	*Estimé numériquement* *Ordre de grandeur proche de: Bixler, 1985; Halder et al., et Datta, 2007; Ousegui et al., 2012,*
h_c	[W.m^{-2}.K^{-1}]	**170**	**17000**	*Estimé numériquement* *Ordre de grandeur proche de: Cengel, 1998*
k	[s^{-1}]	**2,3×10^{-4}**	**6,1×10^{-4}**	*Estimé numériquement* *Ordre de grandeur proche de: Bahrani et al., 2011; Bello et al., 2007; Sayar et al., 2001,*
D	[m^2.s^{-1}]	**0,93×10^{-10}**	**2,25×10^{-10}**	*Estimé analytiquement* *Ordre de grandeur proche de: Bahrani et al., 2011; Sayar et al., 2001; Karathanos et al., 1991*
Γ	[W. m^{-3}.K^{-1}]	2×10^{+5}		*Estimé numériquement*
ρ_{bs}	[kg.m^{-3}]	649,9		*Mesuré expérimentalement*
ρ_{bdb}	[kg.m^{-3}]	564,9		
C_{ps}	[J.kg^{-1}.K^{-1}]	2425		*Mesuré expérimentalement*
L_c	[J.kg^{-1}]	2,202×10^{+6}		*Donné par Liley, 1973*
λ	[W.m^{-1}.K^{-1}]	0,38		*Mesuré expérimentalement*
ε_s		0,9		*Donné par Monteau, 2008*
$\varepsilon_{réc}$		0,04		*Donné par Knudsen et al., 1973*

6. Conclusion

Nous avons développé un modèle phénoménologique permettant de traduire, les phénomènes physiques mis en jeu lors des transferts simultané de chaleur et de masse pendant deux procédés hydrothermiques. Il s'agit d'une étude comparative entre le traitement RP-HMT et DV-HMT. L'intensification du phénomène de diffusion de chaleur dans le cas de l'hydrotraitement par RP-HMT, due à la présence de l'étape de vide initial, avant la mise sous pression du produit, a été prise en compte par un terme ajouté à l'équation de bilan d'énergie. Aussi, le modèle développé traduit la réactivité du matériau amylacé, en tenant compte de la l'étendue des réactions de fusion se produisant dans le matériau, en présence d'eau et de chaleur.

Les résultats de la résolution numérique du modèle développé, à l'aide de la méthode des éléments finis, a permis de définir la répartition spatiale des paramètres variables (température, teneur en eau,…) pour différentes positions dans la couche d'amidon lors des deux procédés hydrothermiques en fonction du temps de traitement. Les résultats montrent un écart significatif entre les deux procédés, résultant de la présence de l'étape de mise sous vide dans le procédé RP-HMT. Aussi, les valeurs de la fraction massique de la structure d'amidon fondu pendant l'hydrotraitement obtenues par le modèle numérique sont en accord avec celles mesurées expérimentalement. Les résultats obtenus, confirment la position d'intermédiaire du traitement RP-HMT, compris entre le traitement DV-HMT et DIC.

L'étude de sensibilité par rapport aux divers paramètres d'entrée du modèle numérique sur le résultat du calcul a été effectuée, révélant la faible influence des variations des paramètres analysés sur les résultats du modèle numérique pour le procédé RP-HMT, contrairement au procédé DV-HMT. En effet, le seul paramètre qui présente une influence sur la sensibilité du modèle numérique pour le procédé RP-HMT est le coefficient empirique d'intensification de transfert (Γ), dont la sensibilité a été plus importante dans la phase non isotherme de l'hydrotraitement.

7. Références Bibliographiques

Aguerre, R. J. & Suarez, C. **2004** Diffusion of bound water in starchy materials: application to drying. *J. Food Eng.* 64, 389–395.

Andrieu, J., Jallut, C., Stamatopoulos, A., Zafiropoulos M. **1988** Identification of water apparent diffusivities for drying of corn based extruded pasta. *In Proc. 6th International Drying Symposium (IDS' 88),* vol 1, Op 71–75, Paris.

Bahrani, S. A., Loisel, C., Monteau, J.-Y., Rezzoug, S.-A., Maache-Rezzoug, Z. **2011** Estimation of effective moisture diffusivity in starchy materials following hydrothermal treatments. *Defect Diffus. Forum.* 312–315, 364–369.

Bakshi, A. S., Singh, R. P. **1980** Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *J. Food Sci*. 45, 1387–1392.

Bello, M. O., Tolaba, M. P. & Suarez, C. **2007** Water absorption and starch gelatinization in whole rice grain during soaking. *LWT- Food Sci. Tech*. 40, 313–318.

Biliaderis, C. G., Maurice, T. J. et Vose, J. R. **1980** Starch gelatnisation phenomena studied by differential scanning calorimetry. *J. Food Sci*. 45, 1669–1680.

Biliaderis, C. G. **1992** Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*. 46, 98–145.

Bixler, N. E. **1985** NORIA – A finite element computer program for analyzing water, vapor, air, and energy transport in porous media, Report No. SAND84- 2057, UC-70; Sandia National Laboratories: Albuquerque, New Mexico.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. **1938** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*. 60, 309–319.

Cabrera, E., Pineda, J. C., Duran de Bazua, C., Segurajauregui, J. S. and Vernon, E. J. **1984** Kinetics of Water Diffusion and Starch Gelatinization During Corn Nixtamilization. In: B.M. McKenna, Editor, Engineering and food engineering science in the food industry vol. 1, Elsevier, London, UK. 117–125.

Çengel, Y. **1998** Heat transfert, a practical approach. Mc Graw Hill.

Chang, W. J. and Weng, C. I. **2002** Heat and mass transfer in porous material, Transport phenomena in porous media II, edited by Derek B. Ingham and Ioan Pop, Pergamon, Oxford, Chapter 10. 257–275.

Crank, J. **1975** The mathematics of diffusion, 2nd edition, Oxford University Press, London.

Danckwerts, P. V. **1950** Absorption by Simultaneous Diffusion and Chemical Reaction. *Trans. Faraday Soc*. 46, 300–304.

Datta, A. K. **2007** Porous media approaches to studying simultaneous heat and mass transfer in food porcesses. I: Problem formulations. *J. Food Eng*. 80, 80–95.

De Vries, D. A., Philip, J. **1957** Moisture movement in porous materials under temperature gradients. *Trans. Am. Geophys. Union*. 38, 222–232.

De Vries, D. A. **1958** Simultaneous transfer of heat and moisture in porous media. *Transactions of the American Geophysical Union*. 39, 909–916.

Donovan, J. **1979** Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*. 18, 263–275.

Drouzas, A. E. & Saravacos, G. D. **1988** Effective thermal conductivity of granular starch materials. *J. Food Sci*. 53, 1795–1799.

Gomi, Y., Fukuoka, M., Mihori, T. & Watanabe, H. **1998** The rate of starch gelatinization as observed by PFG-NMR measurement of water diffusivity in rice starch/water mixtures. *J. Food Eng*. 36, 359–369.

Gomi, Y., Fukuoka, M., Takeuchi, S., Mihori, T., Watanabe, H. **1996** Effect of temperature and moisture content on water diffusion coefficients in rice starch/water mixtures. Food Science and Technology. 2, 171–173.

Gregg, S. J. & Sing. Kenneth S. W. **1982** Adsorption, surface area and porosity. 2nd edition, Academic Press, London.

Halder, A., Dhall, A. K., Datta, A. **2007a** An improved, easily implementable, porous media based model for deep-fat frying, Part I: Model development and input parameters. Food *Bioprod. Process*. 85, 209–219.

Halder, A., Dhall, A. K., Datta, A. **2007b** An improved, easily implementable, porous media based model for deep-fat frying, Part II: Results, Validation and Sensitivity Analysis. *Food Bioprod. Process*. 85, 220–230.

Halliday, P. J., Parker, R., Smith, A. C. and Steer, D. C. **1995** The thermal conductivity of maize grits and potato granules. *J. Food Eng*. 26, 273–288.

Häupl, P., Grunewald, J., Fechner, H., Stopp, H. **1997** Coupled heat air and moisture transfer in building structures. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 40, 1633–1642.

Knudsen, J. G., Bell, K. J., Holt, A. D., Hottel, H. C., Sarfim, A. F., Standiford, F. C., Stuhlbarg, D., Uhl, V. W. 1973 Physical and chemical data. Section 10, Perry's Chemical Engineers' Handbook 5th ed, McGraw-Hill, New York.

Karathanos, V. T., Vagenas, G. K., Saravacos, G. D. **1991** Water diffusivity in starches at high temperatures and pressures. *Biotechnol. Prog*. 7, 178–184.

Karathanos, V. T., Villalobos, G., Saravacos, G. D. **1990** Comparison of two methods of estimation of the effective moisture diffusivity from drying data. *J. Food Sci.* 55, 218–223.

Levenberg, K. **1944** A method for the solution of certain problems in least squares. *Quart. Appl. Math*. 1944, 2, 164–168.

Liley, P. E., Gambill, W. R. **1973** Physical and chemical data. Section 3, Perry's Chemical Engineers' Handbook 5th ed, McGraw-Hill, New York.

Luikov, A. V. **1975** System of differential equations of heat and mass transfer in capillary-porous bodies. *Int. J. Heat Mass. Transfer*. 18, 1–14.

Luikov, A.V. **1966** Heat and mass transfer in capillary porous bodies. Pergamon Press.

Maache-Rezzoug, Z., Zarguili, I., Loisel, C., Queveau, D., & Buléon, A. **2008** Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after D.I.C. hydrothermal treatment. *Carbohydr. Polym.* 74, 802–812.

Marquardt, D. **1963** An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM J. Appl. Math*. 11, 431–441.

Michard, G. **2002** Chimie des eaux naturelles. Principes de Géochimie des eaux. Publisud.

Monteau, J.-Y. **2008** Estimation of thermal conductivity of sandwich bread using an inverse method. *J. Food Eng*. 85, 132–140.

Münzing, K. **1991** DSC studies of starch in cereal and cereal products. *Thermochimica Acta*. 193, 441–448.

Ousegui, A., Moresoli, C., Dostie, M., Marcos, B. **2012** Optimal control and CFD modeling for heat flux estimation of a baking process. *Cmput. Chem. Eng.* 38, 139–150.

Peczalski, R., Laurent M. **2000** Transfert dans les aliments solides – Modèles physiques et mathématiques. *Techniques de l'ingénieur*. F2000.

Pedersen, C. R. **1992** Prediction of moisture transfer in building constructions. *Build. Environ*. 3, 387–397.

Qin, M., Belarbi, R., Aït-Mokhtar, A., Nilsson, L.O. **2008** Nonisothermal moisture transport in hygroscopic building materials: modeling for the determination of moisture transport coefficients, *Transport in Porous Media*. 72, 255-271.

Ribeiro, C., Zimeri, J. E., Yildiz, E., Kokini, J. L. **2003** Estimation of effective diffusivities and glass transition temperature of polydextrose as a function of moisture content. Carbohydrate Polymers. 51, 273–280.

Russel, L. P. **1987** Gelatinisation of starches of different amylose/ amylopectin content. A study by differential scanning calorimetry. *Journal of Cereal Science*. 6, 133–145.

Sayar, S., Turhan, M., Gunasekaran, S. **2001** Analysis of chickpea soaking by simultaneous water transfer and water–starch reaction. *J. Food Eng*. 50, 91–98.

Smith, S. E. **1947** The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*. 69, 646–651.

Stapley, A. G. F., Fryer, P. J. & Gladden, L. F. V. **1998** Diffusion and reaction in whole wheat grains during boiling. *AIChE J*. 44, 1777–1789.

Turhan, M., Sağol, S. **2004** Abrupt changes in the rates of processes occurring during hydrothermal treatment of whole starchy foods around the gelatinization temperature-a review of the literature. *Journal of Food Engineering*. 62, 365–371.

Tütüncü, M. A. & Labuza, T. P. **1996** Effect of geometry on the effective moisture transfer diffusion coefficient. *J. Food Eng.* 30, 433–447.

Vagenas, G. K. & Karathanos, V. T. **1991** Prediction of the moisturediffusivity in granular materials with special applications to foods. *Biotechnol. Prog*.7, 419–426.

Waananen, K. M. & Okos, M. R. **1996** Effect of porosity on moisture diffusion during drying of pasta. *J. Food Eng.* 28, 121–137.

Warning, A., Dhall, A., Mitrea, D., Datta, A. K. **2012** Porous media based model for deep-fat vacuum frying potato chips. *J. Food Eng.* 110, 428–440.

Whitaker, S. **1977** Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media: a theory of drying, Advances in heat transfer. Academic Press, New York. 13, 119–203.

Zarguili, I. 2006 Etude de l'effet de l'hydrotraitement DIC sur les propriétés structurales et fonctionnelles des amidons de différentes origines botaniques. Thèse PhD. Université de La Rochelle, France.

Zarguili, I., Maache-Rezzoug, Z., Loisel, C., Doublier, J.-L. 2006 Influence of DIC hydrothermal process conditions on the gelatinization properties of standard maize starch. *J. Food Eng*. 77, 454–461.

Zúñiga, R., Rouaud, O., Boillereaux, L., Havet, M. 2007 Conjugate Heat and Moisture Transfer During a Dynamic Thermal Treatment of Food. Drying technology. 25, 1407–1415.

Zúñiga, R. 2005 Etudes numérique et expérimentale des transferts couples masse-chaleur: modélisation, simulation et optimization d'un traitement thermique dynamique de surface d'un produit alimentaire. Thèse PhD, ONIRIS, France.

Chapitre 4

Effet des Traitements Hydrothermiques sur les Propriétés Physico-Chimiques

Table des matières

1. INTRODUCTION 150
2. PROPRIETES STRUCTURALES DES AMIDONS HYDROTRAITES 150
   2.1 DIFFRACTION DES RAYONS X 150
   2.2 ANALYSE DES TRANSITIONS DE PHASES 155
   A. GELATINISATION 155
   B. COMPLEXE AMYLOSE-LIPIDE 161
   2.3 DISCUSSION 163
3. PROPRIETES MORPHOLOGIQUES ET DISTRIBUTION DE TAILLE 168
   3.1 OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE EN LUMIERE POLARISEE 168
   3.2 DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES 173
   3.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE 178
4. PROPRIETES RHEOLOGIQUES 183
   4.1 EMPESAGE AU BRABENDER 183
   4.2 PROPRIETES D'ECOULEMENT 187
   4.3 VISCOELASTICITE 194
   A. SPECTRES MECANIQUES ET BALAYAGE EN TEMPS 194
   B. SPECTRES DE RELAXATION 199
5. CONCLUSION 202
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 203

Table des Figures

FIG. 4.1 – Spectres de diffraction des rayons X de l'AMS natif et traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC. ..... 15**Erreur ! Signet non défini.**
FIG. 4.2 – Endothermes de gélatinisation de l'AMS à l'état natif et hydrotraité par DV-HMT, RP-HMT et DIC. 156
FIG. 4. 3 – Evolution de la température du pic de gélatinisation de l'AMS traité en fonction de la pression de traitement. 157
FIG. 4.4 – Evolution de la largeur de l'endotherme de gélatinisation en fonction de la pression appliquée lors des traitements par DV-HMT, RP-HMT et DIC. 158
FIG. 4.5 – Perte de la cristallinité de l'AMS en fonction de la pression appliquée lors de l'hydrotraitement par les procédés DV-HMT, RP-HMT et DIC. 159
FIG. 4.6 –. Endothermes de fusion des complexes amylose-lipide formés pendant l'hydrotraitement DIC de l'AMS. 162
FIG. 4.7 – Observation au microscope optique sous lumière polarisée de l'AMS à l'état Natif (A), et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 1 bar. 169
FIG. 4.8 – Observation au microscope optique sous lumière polarisée de l'AMS à l'état Natif (A), et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 1,5 bar. 170
FIG. 4.9 – Observation au microscope optique sous lumière polarisée de l'AMS à l'état Natif (A), et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 2,5 bar. 171
FIG. 4.10 – Observation au microscope optique sous lumière polarisée de l'AMS à l'état natif (A), et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 3 bar. 172
FIG. 4.11 – Distribution de taille des grains de l'AMS natif et traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC avant (A, B et C) et après (D, E et F) empesage au Brabender. Amidons natif (ligne) et traité à 1 bar (ronde), 1,5 bar (carrée), 2 bar (triangle), 2,5 bar (losange) et 3 bar (étoile). ... 174
FIG. 4.12 – Evolution du diamètre médian des granules d'amidon de maïs, mesuré avant cuisson au Brabender, en fonction de la perte de leur cristallinité lors des trois traitements. 176
FIG. 4.13 – Répartition de la classe de taille des agrégats en fonction du pourcentage de perte de la cristallinité. 177
FIG. 4.14 – Microscopie électronique à balayage de l'amidon natif (A) et traité par les procédés DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 1,5 bar. 180
FIG. 4.15 – Microscopie électronique à balayage de l'amidon natif (A) et traité par les procédés DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 2,5 bar. 181
FIG. 4.16 – Microscopie électronique à balayage de l'amidon natif (A) et traité par les procédés DV-HMT (B); RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression 3 bar. 182
FIG. 4.16 – Viscoamylogrammes de l'amidon natif et traité. 185
FIG. 4.17 – Variations du pic de viscosité en fonction de la pression de la vapeur d'eau. 186
FIG. 4.18 – Courbes d'écoulement de l'amidon de maïs natif et traité par le procédé DIC (température de mesure de 60 °C). 188
FIG. 4.19 –Test de charge et décharge de la suspension d'amidon natif à la température de 60 °C et 6% de concentration. 188
FIG. 4.20 – Courbes d'écoulement à l'état d'équilibre (en cordonnée logarithmique) de suspensions d'amidon natif (●) et traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC aux conditions de traitement de 1 bar (■), 1,5 bar (▲), 2 bar (□), 2,5 bar (○) et 3 bar (Δ). La température de mesure est de 60 °C. 190
FIG. 4.21 – Variations de la viscosité apparente calculée pour $\dot{\gamma}$ de 600 s^{-1} en fonction du niveau de pression de la vapeur appliquée lors des trois procédés. 193

FIG. 4.22 – Viscosité apparente des suspensions d'amidon pour $\dot{\gamma}$ de 600 s^{-1} en fonction du seuil de d'écoulement. 194
FIG. 4.23 – Spectres mécaniques à 60 °C de l'empois d'amidon natif (ronde) et traité à 1 bar (carrée), 1,5 bar (triangle) et 2,5 bar (étoile). 196
FIG. 4.24 – Evolution du module d'élasticité (G') au cours de la gélification à 25 °C de l'empois d'amidon natif (▬) et traité à 1 bar (■), 1,5 bar (▲), 2 bar (□), 2,5 bar (○) et 3 bar (Δ). 198
FIG. 4.25 – Evolution de la tangente de l'angle de pertes (δ) au cours de la gélification à 25 °C des empois de l'amidon natif et traité à 1 et 2 bar. 199
FIG. 4.26 – Spectres mécaniques et de relaxation obtenus à 60 °C, de gel d'amidon (6%) natif (A) et traités par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 2 bar. 201

Liste des tableaux

TAB. 4.1 – Taux de cristallinité de l'AMS à l'état natif et hydrotraité. ……...151
TAB. 4.2 – Températures de transition et enthalpies de gélatinisation et de fusion des complexes amylose-lipide de l'AMS à l'état natif et traité par les procédés DV-HMT, RP-HMT et DIC. 160
TAB. 4.2 – Diamètre médian et rapport de gonflement des grains d'AMS natif et traités avant et après cuisson au Brabender…….....178
TAB. 4.4 – Caractéristiques d'empesage au Brabender de l'amidon natif et traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC. 184
TAB. 4.5 – Paramètres du modèle d'Herschel-Bulkley et viscosité apparente (η) calculée pour une vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) de 600 s^{-1} des suspensions d'amidons à la concentration de 6 %. 191
TAB. 4.6 – Module d'élasticité et de viscosité des empois d'amidon, mesuré à 60 °C pour une fréquence de 6,3 $rad.s^{-1}$. 195
TAB. 4.7 – Paramètres estimés à partir du modèle de Maxwell généralisé. 200

1. Introduction

Dans cette partie, nous décrivons les transformations subies par l'amidon de maïs standard (AMS) après son hydrotraitement par trois procédés (DV-HMT, RP-HMT et DIC) impliquant différentes conditions de pression de vapeur d'eau, pendant une durée fixe, égale à 20 minutes. Les descriptions portent sur l'analyse des modifications des caractéristiques structurales générées par les différents traitements appliqués à l'AMS et leurs conséquences sur les propriétés thermiques et fonctionnelles. En effet, le comportement des amidons lors des hydrotraitements résulte des réarrangements de la structure interne des grains.

Les modifications obtenues par les traitements ont été étudiées à travers les analyses des diagrammes de diffractions des rayons X et des thermogrammes par analyse enthalpique différentielle. Les modifications des caractéristiques granulométriques (distribution de taille, gonflement avant et après empesage) ont été étudiées et leur répercussion sur les propriétés rhéologiques des suspensions analysées (propriétés d'écoulement et de viscoélasticité).

2. Propriétés structurales des amidons hydrotraités

2.1 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des amidons hydrotraités à cinq conditions de pressions (1, 1,5, 2, 2,5 et 3 bar) pendant 20 minutes, par DV-HMT, RP-HMT et DIC, sont présentés dans la figure (4.1). Le diagramme de diffraction de l'amidon de maïs natif est de type cristallin A, type habituellement rencontré pour les amidons de céréales avec des pics caractéristiques pour des angles 2θ de 15°, 17°, 18°, 20° et 23°. Après traitement hydrothermique, ce type de polymorphisme est conservé intégralement aux conditions de pression de 1 et 1,5 bar, avec une légère diminution de l'intensité des pics, principalement ceux centrés à 2θ = 15°, 17°, et 23°. Le taux de cristallinité des amidons a été évalué par la méthode de Wakelin [Wakelin et al., 1959] ; le calcul est basé sur une comparaison avec un témoin amorphe et un témoin cristallin. Les résultats, regroupés dans le tableau (4.1), montrent un taux de cristallinité de l'AMS à l'état natif de 25%, avec un écart n'excédant pas 5%. Ce taux reste inchangé pour les amidons traités par les trois procédés aux conditions de 1 et 1,5 bar.

Au-delà d'une pression de la 1,5 bar, les pics caractéristiques de type A diminuent d'intensité au profit d'une cristallinité de type V_h. Les nouveaux pics de diffraction apparaissent pour des angles 2θ de 7,5°, 13° et 19,5°. Ce type cristallin, mis en évidence par Katz [1930],

correspond à la complexation de l'amylose par des composés tels que l'iode, les alcools et les lipides.

Les deux types cristallins co-existent pour les conditions de traitement par DV-HMT, RP-HMT et DIC à la pression de 2,5 et 2 bar, respectivement. La cristallinité de type A disparaît presque totalement au profit d'une cristallinité de type V_h lorsque la pression de traitement augmente; 3 bar pour le procédé RP-HMT et 2,5 et 3 bar par le procédé DIC. Dans ces conditions, le taux de cristallinité n'a pas pu être déterminé en raison de l'absence de standard cristallin de type V_h.

Deux types de spectres de diffraction des rayons X sont observables selon l'état d'hydratation de l'amylose complexé : les types cristallins hydraté (V_h) et anhydre (V_a) [Hublin, 1994]. L'apparition du type cristallin V_h pour les amidons hydrotraités permet de constater que les complexes amylose-lipides se sont formés pendant l'hydrotraitement, puisque cette structure n'existe pas à l'état cristallin dans les amidons natifs.

TAB. 4. 3 – Taux de cristallinité de l'AMS à l'état natif et hydrotraité.

Échantillon		*Type de spectre*	*Taux de cristallinité (%)*
Natif		Type A	25 $^{\pm 5}$
DV-HMT	1 bar	A	30
	1.5 bar	A	25
	2 bar	A	25
	2.5 bar	A+V_h	25
	3 bar	Type V_h	-
RP-HMT	1 bar	A	20
	1.5 bar	A	20
	2 bar	A+V_h	nd
	2.5 bar	V_h	-
	3 bar	V_h	-
DIC	1 bar	A	25
	1.5 bar	A	20
	2 bar	A+V_h	-
	2.5 bar	V_h	-
	3 bar	V_h	-

nd : non déterminé

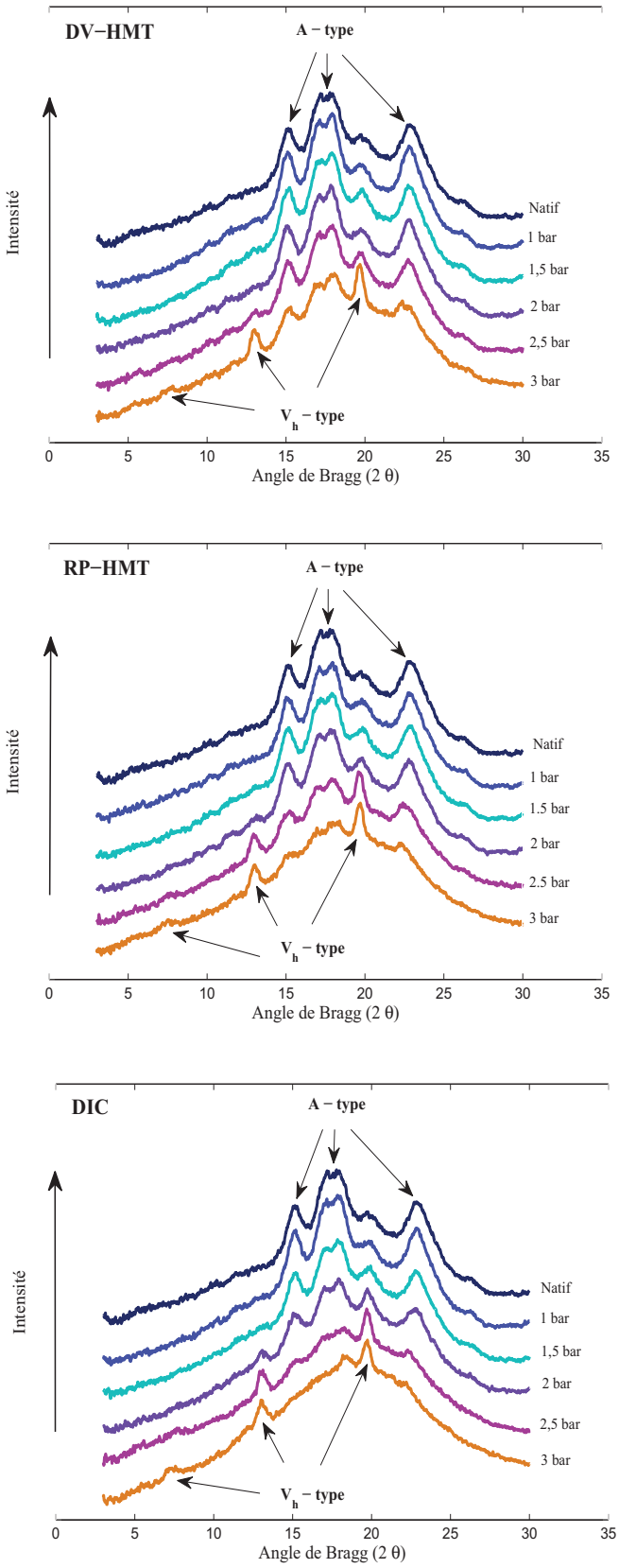


FIG. 4.1 – Spectres de diffraction des rayons X de l'AMS natif et traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin [Katz, 1930]. Les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes selon leur type de diagramme de diffraction. Le type A est caractéristique des amidons de céréales. Il a été démontré que pour les types cristallins A et B, les chaînes linéaires d'α-glucose s'organisent en doubles hélices comportant 2×6 unités glycosyl par tour. Chaque double hélice est disposée parallèlement à sa voisine avec un décalage d'un demi-pas selon l'axe de la double hélice. Cette structure est stabilisée par des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène. Ces doubles hélices s'organisent pour former des cristallites [Buléon et al., 1998b; Imberty et al., 1991; Zobel, 1988b; Imberty et Pérez, 1988a; Imberty et al., 1988b; Imberty et al., 1987; Wu et Sarko, 1978a, 1978b, 1977]. Selon Miao et al, [2009], les différences de cristallinité entre les amidons peuvent être attribuées à: (1) la taille des cristaux; (2) le nombre de régions cristallines qui sont influencées par la teneur en amylopectine, la longueur unitaire de chaîne et le degré de branchement; (3) l'orientation des doubles hélices et (4) le degré d'interaction entre les doubles hélices.

Gunaratne et Hoover [2002] ont utilisé la diffraction par rayons X pour étudier les effets du traitement HMT sur les phases cristallines de différents types d'amidon de tubercules (true yam, taro, new cocoyam, manioc, pomme de terre). Ils ont observé que le traitement HMT change le type de diagramme de diffraction (B vers A+B) pour les amidons de pomme de terre et de true yam. Pour les autres types d'amidon, le type de cristal reste inchangé après le HMT. Le changement de type de cristal de B en A+B peut être attribué à plusieurs phénomènes tels que, la déshydratation de l'amidon après le traitement, et aussi au mouvement d'une paire de doubles hélices au centre de la molécule qui était occupé au départ par les molécules d'eau évaporées. Ce mouvement au cours du traitement HMT pourrait désorganiser les cristallites et changerait leur orientation. Certains auteurs ont observé une augmentation de l'intensité de diffraction de l'amidon de maïs après traitement HMT [Hoover & Manuel, 1996]. L'augmentation de l'intensité de diffraction est due au déplacement des chaînes de doubles hélices dans la structure cristalline, ayant pour résultat une matrice cristalline plus ordonnée que celle du natif.

Zarguili [2006] a observé, après application du traitement hydrothermique DIC à quatre amidons (maïs standard, maïs cireux, blé et pomme de terre), des différences structurales. L'intensité des changements observés était étroitement liée aux conditions de traitement (température, teneur en eau et durée de traitement). Le taux de cristallinité des amidons a systématiquement diminué avec l'intensité du traitement. Pour les conditions les moins

élevées, le taux de cristallinité et le type cristallin des quatre amidons traités ont été conservés, quasiment identiques à celui de l'échantillon natif. Pour l'amidon de maïs, Zarguili [2006] a observé qu'à partir d'une pression de traitement de 2 bar les différences deviennent significatives, avec diminution de la cristallinité ainsi que l'intensité des pics caractéristiques du type A. De nouveaux pics de faible intensité sont apparus pour des conditions de traitement supérieures à 2 bar/15 min, caractéristiques d'une structure cristalline de type V_h, et spécifique à la formation de complexes amylose-lipides. Au fur et à mesure que les conditions de l'hydrotraitement s'intensifient, la cristallinité résiduelle de type A diminue au profit du type V_h, et à la pression de traitement de 3 bar/0,5 min, les deux types cristallins ont coexisté. En revanche, pour un traitement à 3 bar pendant 15 minutes, seule la cristallinité de type V_h est présente. La formation de ce complexe a été également observée pour l'amidon de blé à partir de conditions de traitement supérieures à 2 bar/90 min, où la cristallinité de type A avait disparu.

Zarguili [2006] a également montré, pour les faibles conditions de traitement DIC, que le type cristallin A et B ont été conservés pour l'amidon de maïs cireux et de pomme de terre. L'intensité des pics a diminué au fur et à mesure de l'augmentation des conditions de traitement, pour disparaître presque totalement pour 3 bar/10 minutes et à partir de la pression de 2 bar, pour l'amidon de maïs cireux et de pomme de terre, respectivement. Les spectres de diffraction étaient pour les deux amidons de type amorphe. Contrairement aux amidons de céréales, l'amidon de pomme de terre présentait une sensibilité plus importante au traitement.

Lim et al. [2001] ont traité par HMT du maïs standard contenant 25 et 30% de teneur en eau à 120 °C pendant 1h. Ils constatent que le spectre de diffraction des deux amidons présente des pics de diffraction de type A semblable à celui du natif. Cependant, les auteurs observent une légère diminution de l'intensité des pics pour l'amidon de maïs contenant 30% de teneur en eau par rapport à l'échantillon contenant 25%, avec l'apparition d'un petit pic, vers approximativement 13°, révélant la formation d'un complexe amylose-lipides pendant le traitement.

En conclusion, on peut souligner que l'hydrotraitement, quelle que soit sa modalité, induit l'apparition du type cristallin V_h, pour une teneur en eau en fin de traitement identique à la teneur en eau initiale, c'est-à-dire de l'ordre de 12,5%. Ce changement intervient pour une pression plus faible, de 2 bar, pour les modalités RP-HMT et DIC. Ceci suggère que la présence d'un vide initial, dans ces deux traitements, favorise la transformation du réseau

cristallin par l'intensification des phénomènes de transfert [Maache-Rezzoug et al., 2008]. L'analyse enthalpique différentielle va nous permettre de caractériser les modifications de structure intervenues au cours des traitements.

2.2 Analyse des transitions de phases

A. Gélatinisation

L'analyse enthalpique différentielle permet d'accéder aux caractéristiques de gélatinisation qui reflètent qualitativement l'importance de la cristallinité à travers l'enthalpie de changement d'état (ΔH), la taille des cristallites (T_f) et le degré d'hétérogénéité des cristallites dans le grain d'amidon par la largeur de l'endotherme (T_f - T_0=R) [Gunaratne et Hoover, 2002]. L'AMS à l'état natif et les amidons hydrotraités présentent un endotherme unique (Fig 4.2). L'ensemble des valeurs des températures caractéristiques et des enthalpies correspondantes est présenté dans le tableau (4.2), pour l'AMS natif et traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC pendant un temps de traitement fixe, égal à 20 minutes. Le domaine de gélatinisation de l'amidon natif est situé entre 56,4 °C (température de début de gélatinisation, T_o) et 78,1 °C (température de fin de gélatinisation, T_f), avec un pic maximum (T_p) à 66,9 °C.

Les endothermes de gélatinisation des amidons hydrotraités ont été décalés systématiquement vers des températures de transitions plus élevées (Fig 4.3), et le décalage est d'autant plus important que la pression de traitement appliquée était élevée. L'intensité des modifications produites par les procédés a été selon l'ordre suivant: DIC>RP-HMT>DV-HMT. Notons que pour le procédé DIC en condition de pression de 3 bar, aucune transition n'a pu être mesurée, le thermogramme enregistré est révélateur d'une structure résiduelle d'un amidon qui a complètement fondu pendant l'hydrotraitement. Maache-Rezzoug et al. [2008] ont observé, en maintenant fixe la pression lors du traitement de l'AMS par procédé DIC, que les températures de transitions ont augmenté avec le temps, traduisant une résistance thermique dans la structure résiduelle.

La largeur de l'endotherme de gélatinisation, représentée par la valeur de R = (T_f - T_0), montre un affinement de celui-ci, pour les amidons hydrotraités par comparaison à l'amidon natif. Les endothermes de gélatinisation de l'AMS traité à la pression de 1 bar par DV-HMT, RP-HMT et DIC sont quasiment superposables avec l'endotherme de l'amidon non traité, avec des valeurs de R proches (Fig 4.3). Ces résultats sont significatifs puisque les écart-types sur les mesures de températures (T_0 et T_f) sont de ± 0,37 et ± 0,12 °C.

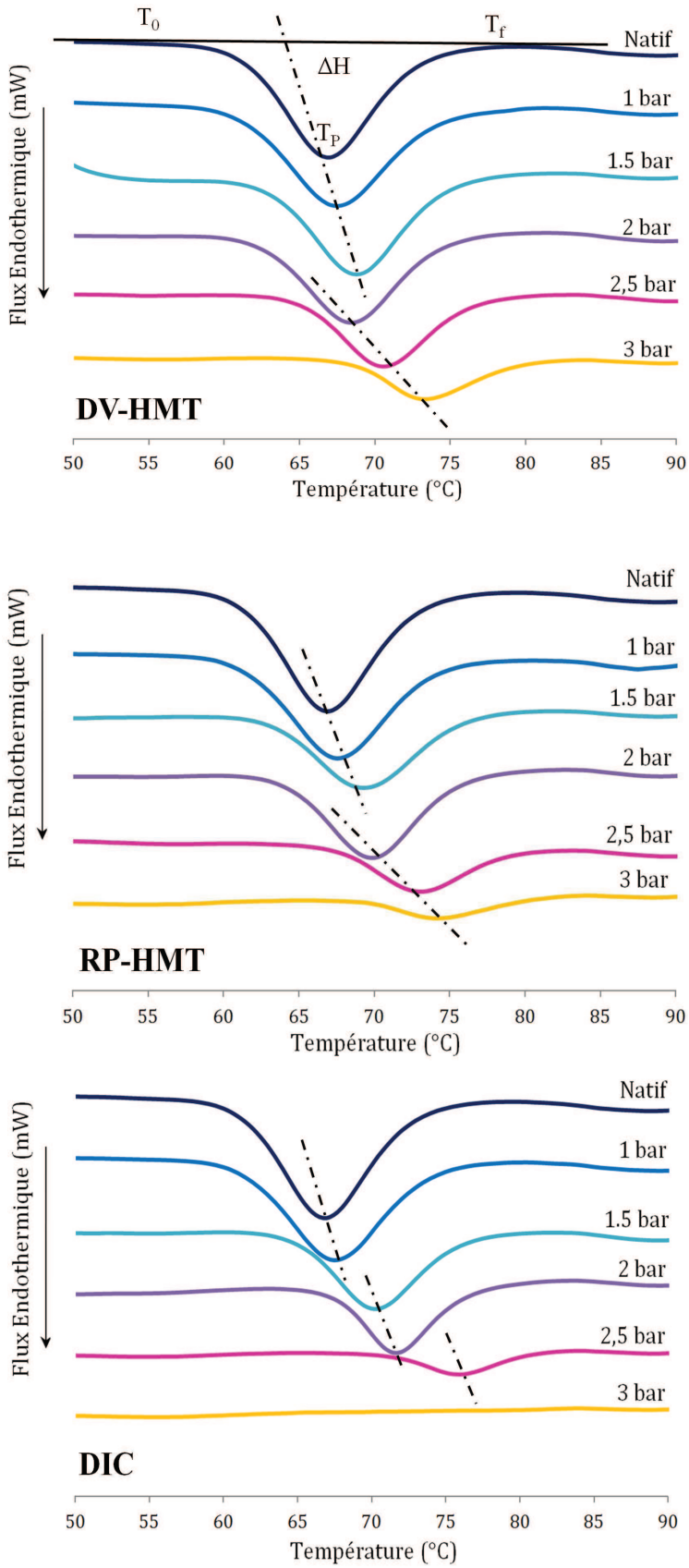


FIG. 4.2 – Endothermes de gélatinisation de l'AMS à l'état natif et hydrotraité par DV-HMT, RP-HMT et DIC.

Le rétrécissement du domaine des températures de transition devient très significatif par rapport à la valeur de l'amidon natif pour les trois procédés, à partir de la pression de traitement de 1,5 bar. Cependant à la pression de 2 bar, on observe des écarts importants entre les valeurs de *R* des amidons hydrotraités par RP-HMT et DIC d'une part, et par DV-HMT d'autres part. La tendance s'inverse à la pression de 2,5 bar, où la valeur de R obtenue par RP-HMT rejoint celle obtenue par DV-HMT. Pour cette condition de pression (2,5 bar), nous avons enregistré la réduction la plus importante du domaine des températures de gélatinisation, de 6,4 °C, avec l'AMS traité par DIC.

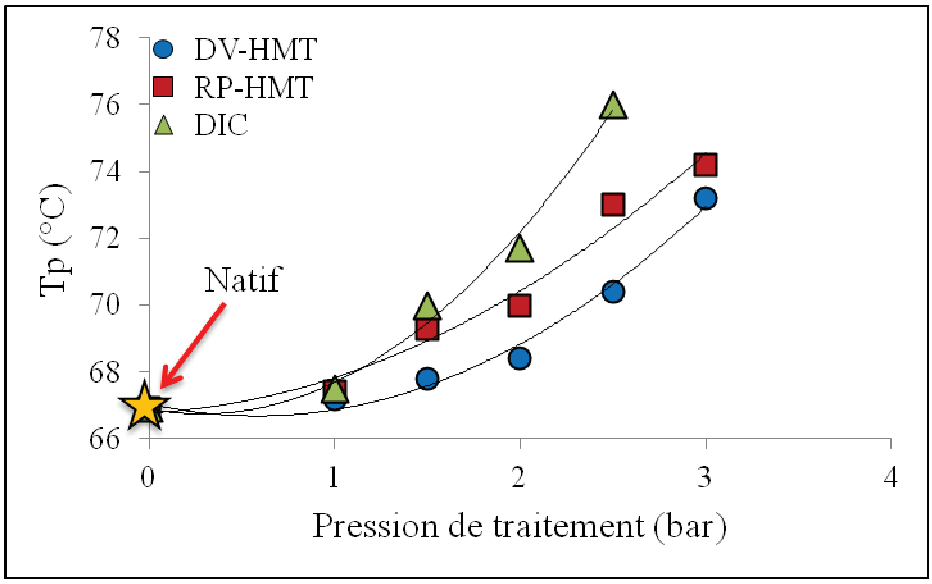


FIG. 4. 3 – Evolution de la température du pic de gélatinisation de l'AMS traité en fonction de la pression de traitement.

L'enthalpie de gélatinisation (ΔH) diminue de façon progressive lorsque les conditions de pression augmentent (Tab 4.2). ΔH passe de 12,2 J/g pour l'échantillon natif à 11,9, 10,5 et 9,6 J/g pour l'AMS traité par DV-HMT à 1, 1,5 et 2 bar, respectivement. La valeur de ΔH à 1 bar est quasiment identique à celle de l'amidon natif. Pour des conditions identiques de pression (1, 1,5 et 2 bar), les écarts d'enthalpie de changement d'état deviennent importants entre de l'AMS natif et traité par RP-HMT et DIC.

En se basant sur le taux d'enthalpie résiduelle (RE) calculé à partir de l'équation suivante :

$$RE(\%) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{natif}} \times 100 \qquad (4.\ 1)$$

Nous avons estimé le pourcentage de perte de la structure cristalline (PC) pendant les hydrotraitements par la relation ci-dessous :

$$PC = (100 - RE) \quad \% \qquad (4.2)$$

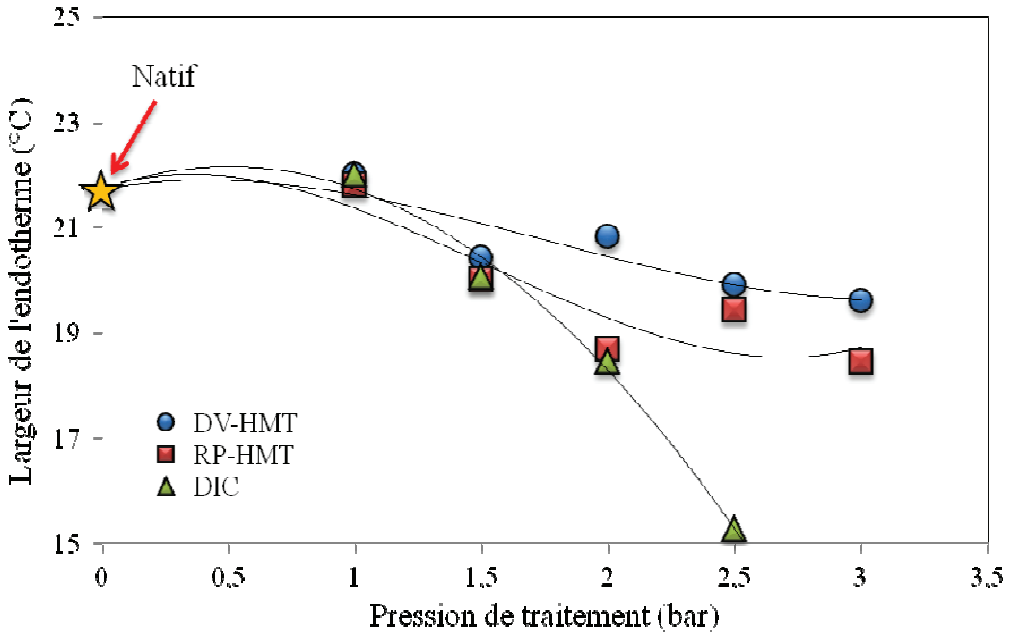


FIG. 4.4 – Evolution de la largeur de l'endotherme de gélatinisation en fonction de la pression appliquée lors des traitements par DV-HMT, RP-HMT et DIC.

La perte de cristallinité (PC) varie de 0% pour l'amidon natif à 100% pour les grains qui ont totalement fondus durant l'hydrotraitement. Dans la Figure (4.4) est présentée l'évolution de PC de l'AMS en fonction de la pression appliquée lors des trois traitements. Les résultats de calcul, montrent que la fusion des grains d'amidon pendant les différents hydrotraitements augmente progressivement avec l'intensité des conditions appliquées. Et pour une même condition, la progression du phénomène de fusion est conditionnée par le type de procédé selon l'ordre suivant: DIC>RP-HMT>DV-HMT. A la pression de 3 bar, une perte totale de la cristallinité de type A a été observée, traduisant la fusion totale des grains lors de l'hydrotraitement par le procédé DIC. Alors que pour les procédés RP-HMT et DV-HMT il s'est produit à cette même condition une fusion partielle, avec des valeurs de PC de 83,6 et 66,1%, respectivement.

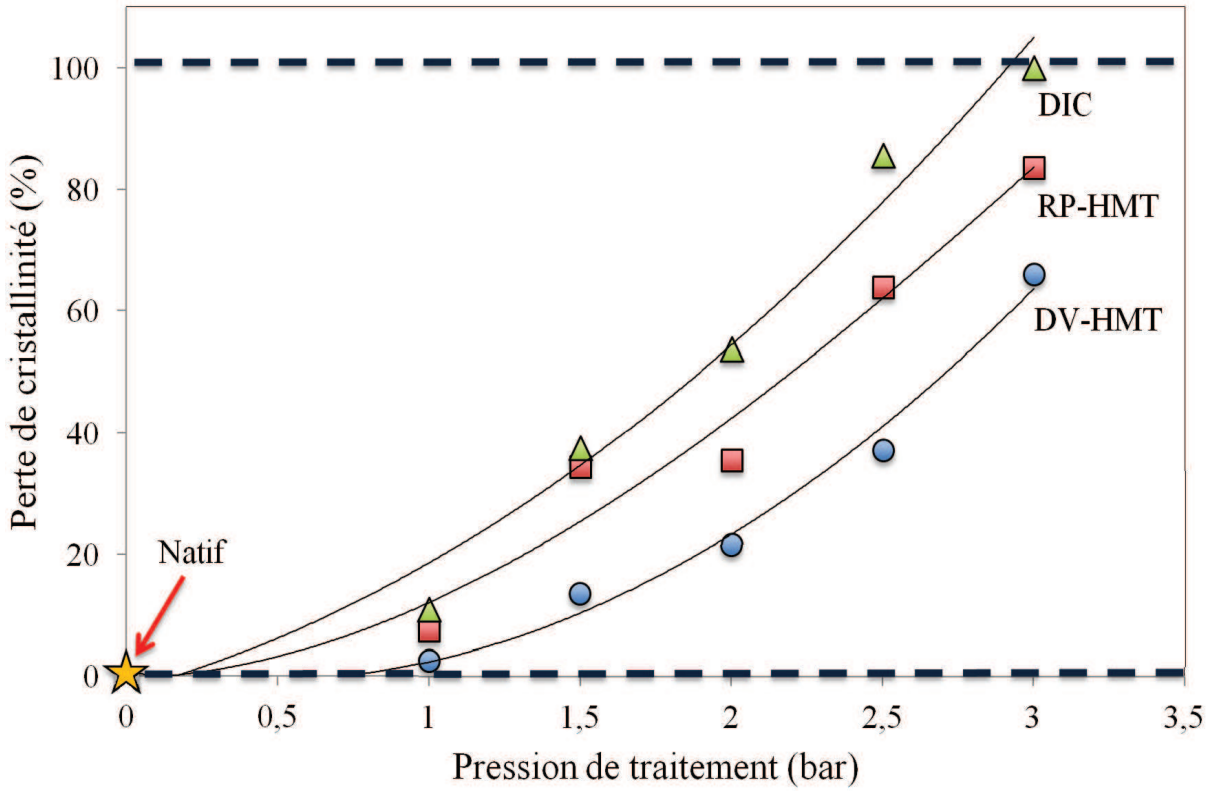


FIG. 4.5 – Perte de la cristallinité de l'AMS en fonction de la pression appliquée lors de l'hydrotraitement par les procédés DV-HMT, RP-HMT et DIC.

TAB. 4.4 – Températures de transition et enthalpies de gélatinisation et de fusion des complexes amylose-lipide de l'AMS à l'état natif et traité par les procédés DV-HMT, RP-HMT et DIC.

Échantillon		Gélatinisation						Complexe amylose-lipide		
		T_o (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	R (°C)	ΔH (J/g)	RE (%)	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/g)
Natif		$56,4^{\pm 0,37}$	$66,9^{\pm 0,01}$	$78,1^{\pm 0,12}$	$21,7^{\pm 0,18}$	$12,2^{\pm 0,03}$	100,0			
DV-HMT	1 bar	57,1	67,2	79,1	22,0	11,9	97,4			
	1,5 bar	59,6	67,8	80,0	20,4	10,5	86,3	$106,0^{\pm 0,81}$	$112,5^{\pm 0,07}$	$0,51^{\pm 0,01}$
	2 bar	58,7	68,4	79,5	20,8	9,56	78,3	104,7	112,3	0,97
	2,5 bar	61,3	70,4	81,2	19,9	77	62,8	100,5	112,0	1,54
	3 bar	63,7	73,2	83,3	19,6	4,1	33,9	101,8	113,2	2,30
RP-HMT	1 bar	56,9	67,4	78,8	21,8	11,3	92,5			
	1,5 bar	60,1	69,3	80,1	20,0	8,0	65,5	104,7	112,8	0,55
	2 bar	61,7	70,0	80,4	18,7	7,9	64,5	105,0	112,3	1,01
	2,5 bar	63,9	73,0	83,4	19,4	4,4	36,1	100,5	112,8	2,39
	3 bar	65,5	74,2	83,9	18,4	2,0	16,4	102,3	114,4	2,67
DIC	1 bar	56,6	67,5	78,6	22	10,9	89,0			
	1,5 bar	60,6	70,0	80,7	20,0	7,6	62,4	106,2	112,7	0,62
	2 bar	63,7	71,7	82,1	18,4	5,6	46,2	104,0	112,6	1,15
	2,5 bar	68,5	76,0	83,8	15,3	1,76	14,4	100,5	112,8	2,49
	3 bar	-	-	-	-	0,00	0,0	101,2	116,1	2,74

R, Domaine de température de gélatinisation ($R = T_0 - T_c$); ΔH, Enthalpie de gélatinisation; RE, Taux d'enthalpie résiduelle.

B. Complexe Amylose-Lipide

La fusion des complexes amylose-lipide formés pendant les hydrotraitements a été mesurée par analyse enthalpique différentielle. Les endothermes des amidons modifiés par traitement DIC ont été comparés à celui de l'AMS à l'état natif (Fig 4.6). Les thermogrammes montrent deux endothermes : le premier, à faible température correspond à l'endotherme de gélatinisation de la structure cristalline intacte de l'amidon natif et la fusion des cristallites restants dans la structure résiduelle après les hydrotraitements. Le second endotherme, se produisant à des températures plus élevées, correspond à la fusion des complexes amylose-lipides formés pendant les hydrotraitements, comme l'a montré l'analyse de diffraction des rayons X. La fusion de ces complexes est connue pour avoir des transitions endothermiques à des températures largement supérieures aux températures de gélatinisation [Eliasson, 1988]. L'enthalpie de fusion reflète la quantité de complexes formés dans l'échantillon [Tufvesson et al., 2003].

Les températures caractéristiques et l'enthalpie de fusion du complexe amylose-lipide sont regroupées dans le tableau (4.2). On observe l'apparition d'un endotherme à des températures d'environ T_0=105 °C et T_p=112 °C, pour les conditions de pression de 1,5 et 2 bar, avec une enthalpie comprise entre 0,51 et 1,15 J/g. A partir de 2 bar l'enthalpie de fusion du complexe amylose-lipide devient plus élevée que celle de l'amidon natif ; elle varie de 1,54 à 2,30 J/g pour le traitement DV-HMT, de 2,39 à 2,67 J/g pour le traitement RP-HMT et de 2,49 à 2,74 J/g par le traitement DIC, à 2,5 et 3 bar, respectivement. Aussi, pour ces conditions les endothermes sont décalés vers des valeurs plus élevées ; les valeurs de T_0 sont de 113,2 °C, 114,4 °C et 116,1 °C pour les traitements DV-HMT, RP-HMT et DIC à la pression de 3 bar, respectivement.

Le Bail et al. [1999] ont montré que dans le cas d'un procédé à basse teneur en eau, la formation de complexes amylose-lipide est favorisée à l'intérieur des grains gonflés en raison d'une réduction de la solubilisation de l'amylose. A partir des résultats obtenus, et dans les conditions appliquées lors des trois procédés hydrothermiques (faible teneur eau W< 30%), nous amènent à conclure qu'il y a eu formation de complexes amylose/lipides à l'intérieur des grains pendant les traitements, résultats confirmés par les mesures de diffraction des rayons X.

En présence d'iode moléculaire I_2, l'amylose en solution forme un complexe d'inclusion de structure hélicoïdale dans lequel l'iode est piégé au centre de la cavité et stabilise la

conformation [Banks et Greenwood, 1975]. Les chaînes d'amylose adoptent une conformation hélicoïdale avec un pas d'hélice de 6 unités de glucose par tour. Tous les lipides monoacylés (acides gras libres, lysophospholipides monoglycérides d'acide-gras) peuvent complexer l'amylose. Ces complexes sont insolubles et ne se dissocient qu'à environ 100 °C [Szejtli et Banky-Elod, 1978]. Les amidons de céréales sont caractérisés par la présence d'acides gras libres et de lysophospholipides [Buléon et al., 1998a]. Ces composés sont connus pour former des complexes avec l'amylose contrairement aux lipides insaturés. Aucune étude n'a montré jusqu'à présent la susceptibilité des lipides à former des complexes avec l'amylopectine [Godet et al., 1995; Morrison et al., 1993].

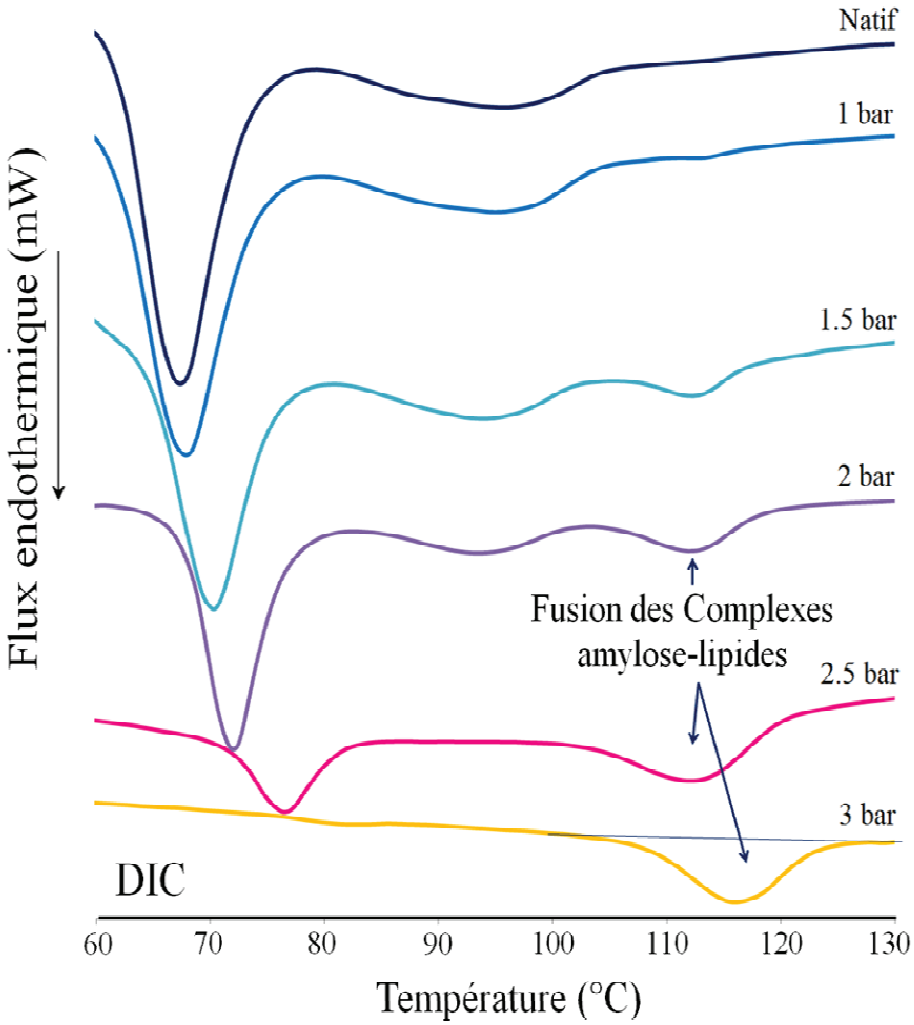


FIG. 4.6 –. Endothermes de fusion des complexes amylose-lipide formés pendant l'hydrotraitement DIC de l'AMS.

2.3 Discussion

Le comportement des amidons lors des traitements thermiques résulte des restructurations de l'architecture interne des granules. A l'état natif, le grain d'amidon comporte des zones cristallines et des zones amorphes, disposées sous forme de structures lamellaires concentriques [French, 1984]. Le granule d'amidon est constitué par l'empilement des doubles hélices en structures cristallines, principalement formées de chaînes d'amylopectine, et par la succession des phases amorphes et cristallines [Imberty et al., 1991; Van den Berg, 1981]. En fonction de l'arrangement des monomères de glucose présents dans les doubles hélices d'amylopectine, du nombre de molécules d'eau emprisonnées dans la structure, du degré de ramification de l'amylopectine et des interactions diverses entre les polymères présents, les phases cristallines des amidons présentent différentes formes [Imberty et al., 1988]. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que l'AMS à l'état natif présente un diagramme de diffraction de type de A, caractéristique des amidons de céréales.

La gélatinisation/fusion, les transitions vitreuses, la formation de complexes amylose-lipides et la rétrogradation sont des phénomènes largement étudiés. La gélatinisation est l'une des premières étapes que subissent les amidons pendant leurs traitements thermiques en milieu aqueux, et qui est commune à de nombreuses applications industrielles de l'amidon. Lors de la gélatinisation, les grains d'amidon natifs gonflent en présence de chaleur et d'eau. Ce gonflement irréversible s'accompagne d'une solubilisation partielle des granules, qui conduit à la rupture des liaisons hydrogène dans les zones cristallines et donc à la déstructuration du grain. Au fur et à mesure de la rupture des liaisons hydrogène, une libération progressive de molécules de petites masses moléculaires (amylose, matériel intermédiaire) a lieu hors du grain.

Le phénomène de gélatinisation implique la fusion des phases cristallines, constituées par l'empilement ordonné des doubles hélices d'amylopectine structurées en lamelle [Waigh et al., 2000; Jane et al., 1999; Jenkins et Donald, 1998; Cooke et Gidley, 1992; Tester et Morrison, 1990; Zobel et al., 1988a] et la solubilisation de l'amylose préalablement dispersé dans les phases amorphes. Pour Cooke et Gidley [1992] le phénomène de gélatinisation reflète principalement la perte de l'ordre moléculaire au niveau des doubles hélices plutôt que la perte de la structure cristalline. Waigh et al. [2000] suggère plutôt un scénario dans lequel il se produit simultanément lors de la gélatinisation de l'amidon, en présence d'un excès d'eau, la disparition de l'arrangement lamellaire des doubles hélices d'amylopectine (associé à la

perte de la cristallinité des granules) et la disparition de la structure des doubles hélices des chaines d'amylopectine. L'analyse enthalpique différentielle (AED, ou DSC) a permis de mettre en évidence un endotherme correspondant à cette transition thermique du premier ordre. Il s'agit d'une transition ordre (structure semi-cristalline)-désordre (structure amorphe), caractérisée par des températures spécifiques qui dépendent de l'origine botanique [Maache-Rezzoug et al., 2008] et de la teneur en eau [Vermeylen et al., 2006].

Malgré de nombreux travaux cités dans la littérature sur les modifications produites par les traitements hydrothermiques sur les propriétés physicochimiques des amidons, le mécanisme moléculaire provoqué par ces changements reste peu documenté. Les traitements hydrothermiques des amidons, principalement cités dans la littérature, sont l'annealing et Heat−Moisture Treatment (HMT) [Tukomane et al., 2007; Gunaratne et Corke, 2007; Vermeylen et al., 2006; Gunaratne et Hoover, 2002; Tester, et al., 2000; Collado et Corke, 1999; Jacobs et al., 1998; Hoover et Manuel, 1996; Kulp et Lorenz, 1981]. Les deux traitements modifient la structure semi cristalline sans rupture de la structure granulaire [Lim et al., 2001].

L'annealing implique l'incubation des grains d'amidon en excès d'eau (>60% w/w), ou à des teneurs en eau intermédiaires (40−55% w/w) pendant des durées très longues, à des températures au-dessus de la température de transitions vitreuse (Tg) et en dessous de la température de début de gélatinisation (T_0) [Tester et al., 2000; Jacobs et Delcour, 1998; Hoover et Vasanthan, 1994a]. Le traitement HMT est réalisé dans des conditions limitées en eau (18 à 30%), en présence de fortes températures (90 à 130 °C) pendant des temps de traitement à la vapeur d'eau allant de 1 h [Lim et al., 2001] à 16 h [Hoover et Manuel, 1996; Lorenz et Kulp, 1981] ou plus (de 16 à 24 h) [Chung et al., 2009a; Vermeylen et al., 2006; Lawal, 2005].

Aucun changement dans la taille et la forme des grains n'a été observé par les auteurs suite au traitement annealing, mais plutôt une faible réorganisation moléculaire dans la structure interne [Waduge et al., 2006; Hoover & Vasanthan, 1994b; Stute, 1992], avec comme conséquences, selon ces auteurs, une augmentation de la stabilité des granules ou l'amélioration de la perfection des cristallites déjà existants [Jayakody et Hoover, 2008; Hublin, 1994; Cooke et Gidley, 1992]. Globalement, les effets du traitement annealing sont une augmentation de la température de gélatinisation (de 2 à 5 °C par rapport à l'échantillon natif) [Chung et al., 2009a; Liu et al., 2009; Qi et al., 2005; Knutson, 1990], une réduction de

la largeur de l'endotherme [Waduge et al., 2006], et une augmentation [Chung et al., 2009a; Liu et al., 2009] ou une légère diminution de l'enthalpie de gélatinisation [Qi et al., 2005; Knutson, 1990].

Plusieurs auteurs ont observé l'influence du traitement HMT sur les températures caractéristiques (T_0, T_P *et* T_f) et sur l'enthalpie de gélatinisation (ΔH) des amidons. L'ampleur des modifications dépend des conditions appliquées, principalement de la teneur en eau et de la température [Vermeylen et al., 2006]. Certains auteurs ont observé une augmentation des températures caractéristiques de gélatinisation après traitement de l'amidon de maïs [Chung et al., 2009b; Malumba et al., 2009; Lim et al., 2001; Hoover et Manuel, 1996], de pomme de terre [Vermeylen et al., 2006; Gunaratne et Hoover, 2002], de blé [Hoover et Vasanthan, 1994b] et des amidons de pois et de lentille [Chung et al., 2009b]. Contrairement au traitement annealing, le domaine de l'endotherme de gélatinisation (T_c-T_0) a été élargi et les températures décalées vers des valeurs plus élevées (60-80 °C) par rapport à celle du natif (55-70 °C).

Les augmentations des températures ont été attribuées aux changements structuraux provoqués à l'intérieur du grain, impliquant principalement les interactions amylose-amylose et amylose-lipides [Hoover et Vasanthan, 1994a]. Ces interactions réduisent la mobilité dans les régions amorphes. Ji, et al. [2004] ont proposé que la température de début de gélatinisation (T_0) puisse être un indicateur du degré de perfection des cristallites de l'amidon, des cristallites moins parfaits présenteraient des valeurs de T_0 plus basses. Partant de cette hypothèse, Altay et Gunasekaran [2006] ont considéré que les grains non gélatinisés contenus dans la structure résiduelle après hydrotraitement pourraient avoir une structure cristalline plus parfaite que celle des grains gélatinisés durant le traitement.

La largeur de l'endotherme, représentée par la valeur de $R = (T_f - T_0)$, reflète, le degré d'hétérogénéité des cristallites dans le grain d'amidon [Gunaratne et Hoover, 2002]. Après traitement HMT, des auteurs ont observé un élargissement de l'endotherme de gélatinisation de l'amidon de maïs [Chung et al., 2009; Pukkahuta et al., 2008; Takaya et al., 2000; Hoover et Manuel, 1996]. D'après Hoover et Manuel [1996], cette élargissement, de 6°C par rapport à l'amidon natif, suggère que l'interaction amylose-lipide et amylose-amylose durant le traitement HMT peut mener à la formation de cristallites de différentes stabilités. Cependant, nos résultats montrent une tendance inverse, c'est-à-dire, une réduction de la largeur de l'endotherme, comme observée avec le traitement annealing [Hublin, 1994]. Des résultats

similaires ont été observés après traitement par DIC de l'AMS et cireux et de l'amidon de blé (Maache-Rezzoug et al., 2011, 2008). D'après Hublin [1994], la largeur de l'endotherme traduit l'intensité des contraintes existant entre les cristallites des grains d'amidon. Lorsque la largeur diminue, une plus forte cohésion existe entre les cristallites.

La synthèse des données des différents travaux, nous amène à considérer que la largeur de l'endotherme traduit le degré d'hétérogénéité des cristallites dans le grain d'amidon. Cette hétérogénéité nous l'associons non seulement à la taille mais aussi à l'intensité des forces de cohésion développées entre les cristallites. La réduction de *R* observée sur l'amidon de maïs standard traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC traduit le fait qu'il s'est produit d'abord la fusion des cristallites de faible taille et des cristallites de faible cohésion. Donc des cristallites qui impliqueraient des énergies de fusion plus faibles. En revanche, les cristallites restants dans la structure résiduelle après hydrotraitement ont des tailles plus grandes et présentent de fortes forces de cohésion, qui nécessiteraient afin de fondre des énergies plus élevées.

Les analyses thermiques, effectuées sur la structure résiduelle de l'AMS après hydrotraitement par les trois procédés, ont montré une augmentation systématique des températures de transition et une réduction des enthalpies, avec des intensités différentes selon le procédé appliqué ; DV-HMT<RP-HMT<DIC. Nos résultats sont en accord avec les données de la littérature sur le traitement HMT, excepté pour la largeur de l'endotherme de gélatinisation. On note clairement dans le cas des trois procédés, que les modifications ont été amplifiées par l'effet thermique provoqué par la présence du vide initial, dans le cas des traitements RP-HMT et DIC, mais aussi par l'effet mécanique présent uniquement dans le procédé DIC. Autant la présence du vide initial et son rôle dans l'intensification des phénomènes de transfert (chaleur et matière) est facile à corréler aux modifications produites à l'échelle de la structure du grain, autant l'effet mécanique est difficile à cerner.

Certains auteurs ont montré que l'enthalpie de gélatinisation des amidons de maïs [Hoover et Manuel, 1996] et de blé [Hoover et Vasanthan, 1994b] ne change pas avec le traitement HMT, et reste égale à celles des amidons natifs. Alors que pour les amidons de tubercule et de racine en général, l'enthalpie de gélatinisation diminue légèrement, d'environ 2 J/g après traitement HMT [Gunaratne et Hoover, 2002]. D'après ces auteurs, cette diminution est due à une destruction des doubles hélices présentes dans les régions cristallines ou non cristallines selon les conditions régnantes lors du traitement. Hormdok et Noomhorm [2007] proposent que la réduction de ΔH soit le résultat de la gélatinisation des molécules moins stables

d'amylose et d'amylopectine durant le chauffage par HMT. Lim et al. [2001] ont également observé une diminution de l'enthalpie de gélatinisation après traitement HMT, de 19 à 14 J/g pour l'AMS, résultats similaires à ceux de Takaya et al. [2000], obtenus par traitement HMT à l'aide de la vapeur saturée (température de 120 et 130°C pendant 20 minutes).

Zarguili [2006] a montré, lors du traitement DIC de l'AMS, que l'enthalpie de gélatinisation de l'amidon natif de 11,4 J/g, a diminué progressivement vers 11,0 ; 9,0 et 1,7 J/g lorsque l'amidon a été traité, respectivement, à 1, 2 et 3 bar pendant environ 10 minutes. Pour une pression fixe de 2 bar, et des durées de traitement de 12, 30, 60 et 180 minutes, l'enthalpie de gélatinisation a diminué par rapport à celle du natif à respectivement, 9; 8,2; 6,9 et 4,2 J/g. La diminution de ΔH après hydrotraitement implique que les cristallites d'amylopectine ont été dégradés pendant le procédé. D'après Miyoshi [2002], les cristallites de structure plus lâches sont susceptibles d'être influencés davantage par la dégradation thermique engendrée par l'hydrotraitement. Les cristallites thermiquement stables restent après le traitement, ce qui a pour conséquence, le déplacement des températures caractéristiques vers des valeurs plus élevées.

Maache-Rezzoug et al. [2008] ont suivi par analyse enthalpique différentielle les transitions de phase au cours du chauffage de l'amidon de maïs standard à l'état natif en présence de teneurs en eau variable. Ils ont observé pour une teneur en eau réduite, inférieure ou égale à 0,35 g H_2O/g ms (26% en base humide), l'apparition d'un seul endotherme, correspondant au processus de fusion des cristallites. En revanche, un double endotherme a été observé pour les teneurs en eau comprise entre 0,43 et 0,54 g H_2O/g ms (30 et 35%, en base humide), correspondant à l'endotherme de gélatinisation, visible au voisinage de 66 °C. L'effet de l'hydratation des amidons sur le processus de fusion-gélatinisation a été étudié par de nombreux auteurs [Cruz-Orea et al., 2002; Garcia et al., 1996; Hoseney et al., 1986; Biliaderis et al., 1980; Donovan, 1979].

Lors de l'hydrotraitement par les trois procédés étudiés, le contact direct de la vapeur d'eau saturée avec les grains d'amidon permet d'élever leur teneur en eau par absorption de vapeur d'eau condensée. La teneur en eau initiale est inférieure à la teneur en eau mise en jeu durant le traitement thermique. Lors de ses travaux de thèse, Zarguili [2006] a déterminé la valeur de la teneur en eau d'équilibre pour deux niveaux de pression lors du traitement DIC. La teneur en eau d'équilibre, correspondant à un plateau de saturation a été de 0,17 g H_2O/g ms à la pression de 1 bar et de 0,27 g H_2O /g à 2 bar, teneurs atteintes après respectivement 30 et 60

minutes. La gélatinisation de l'amidon qui s'opère en présence d'un excès d'eau s'effectue en deux étapes : gonflement des grains et dissolution des macromolécules [Buléon et al., 1998a]. Le terme de fusion est préféré dans le cas de la disparition de la structure cristalline par chauffage à teneur en eau basse ou intermédiaire. La limite d'existence d'eau intergranulaire se situe aux alentours de 50% de teneur en eau. Dans les conditions de teneurs en eau présentes lors des trois traitements étudiés, il se produit plutôt une fusion partielle ou totale des cristallites, selon l'intensité des conditions appliquées, et non la gélatinisation des grains.

Les mesures enthalpiques montrent que cette fusion est favorisée par l'application d'un vide initial (RP-HMT et DIC), contribuant à l'intensification des phénomènes de transfert, ainsi que par la détente vers une pression réduite après traitement (DIC), bien que ce dernier effet soit plus difficile à expliquer. Il est important de souligner qu'aucun des trois procédés n'entraîne une diffusion de l'amylose hors des grains d'amidon ; les transformations se font donc au sein du grain d'amidon.

3. Propriétés morphologiques et distribution de taille

3.1 Observations au microscope optique en lumière polarisée

Les figures de (4.7 à 4.10) présentent les résultats des observations obtenues par microscopie optique en lumière polarisée de l'amidon de maïs à l'état natif (A) et traité par les procédés hydrothermiques DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) pour quatre conditions de pression.

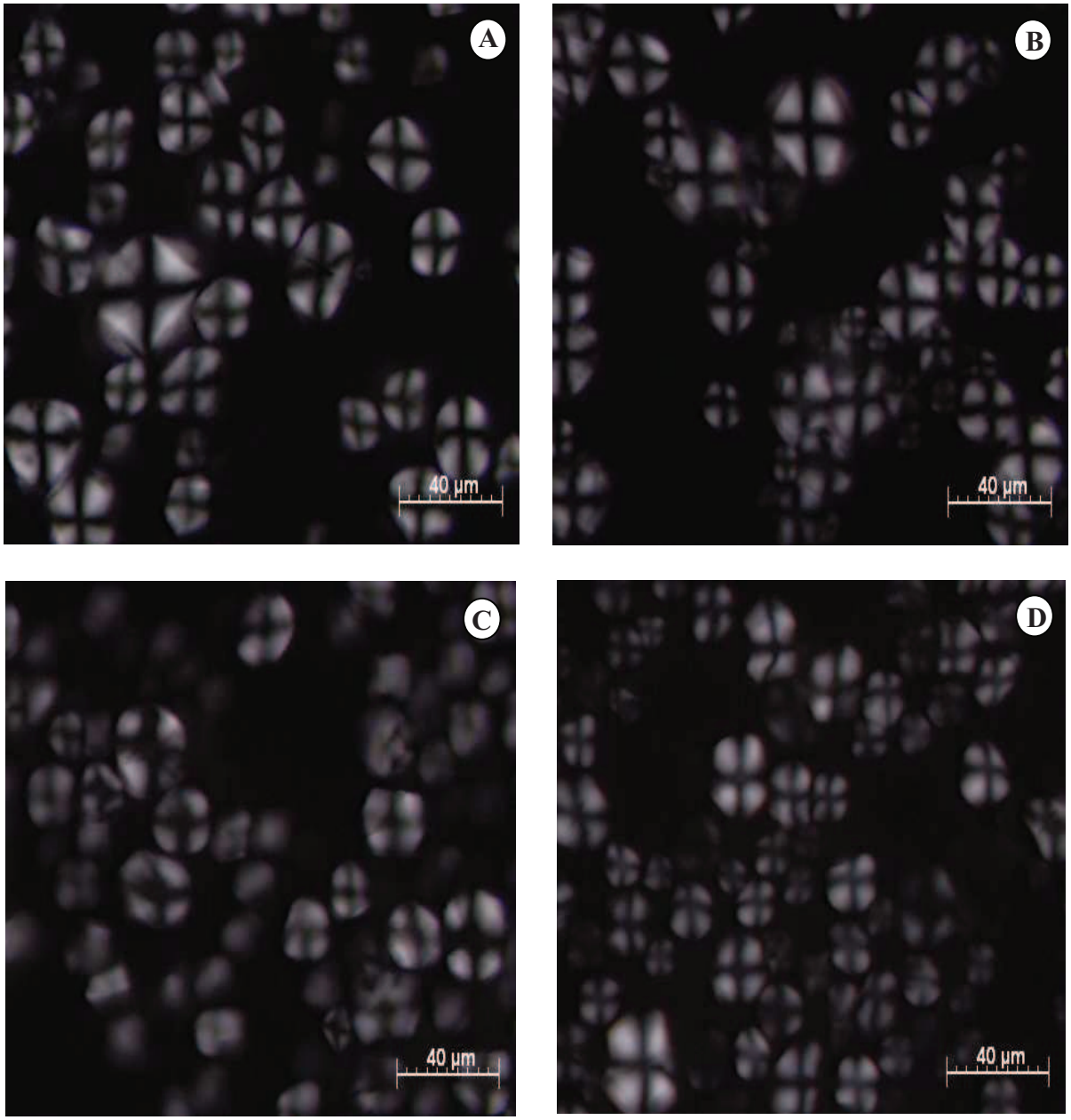


FIG. 4.7 – Observation au microscope optique sous lumière polarisée de l'AMS à l'état Natif (A), et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 1 bar.

Les images de microscopie optique en lumière polarisée, des grains natifs montrent la présence de la croix de Malte (Fig 4.7A). Après hydrotraitement dans les conditions peu intenses, pression appliquée de 1 bar (100 °C), les grains d'amidon restent entiers et la croix de Malte est bien visible sur les trois échantillons (Fig 4.7B, C et D). La présence d'une biréfringence, indique que les chaînes macromoléculaires ont encore une orientation radiale [French, 1972]. La conservation de cette organisation dans les grains est révélatrice de moindres modifications internes par rapport au grain natif.

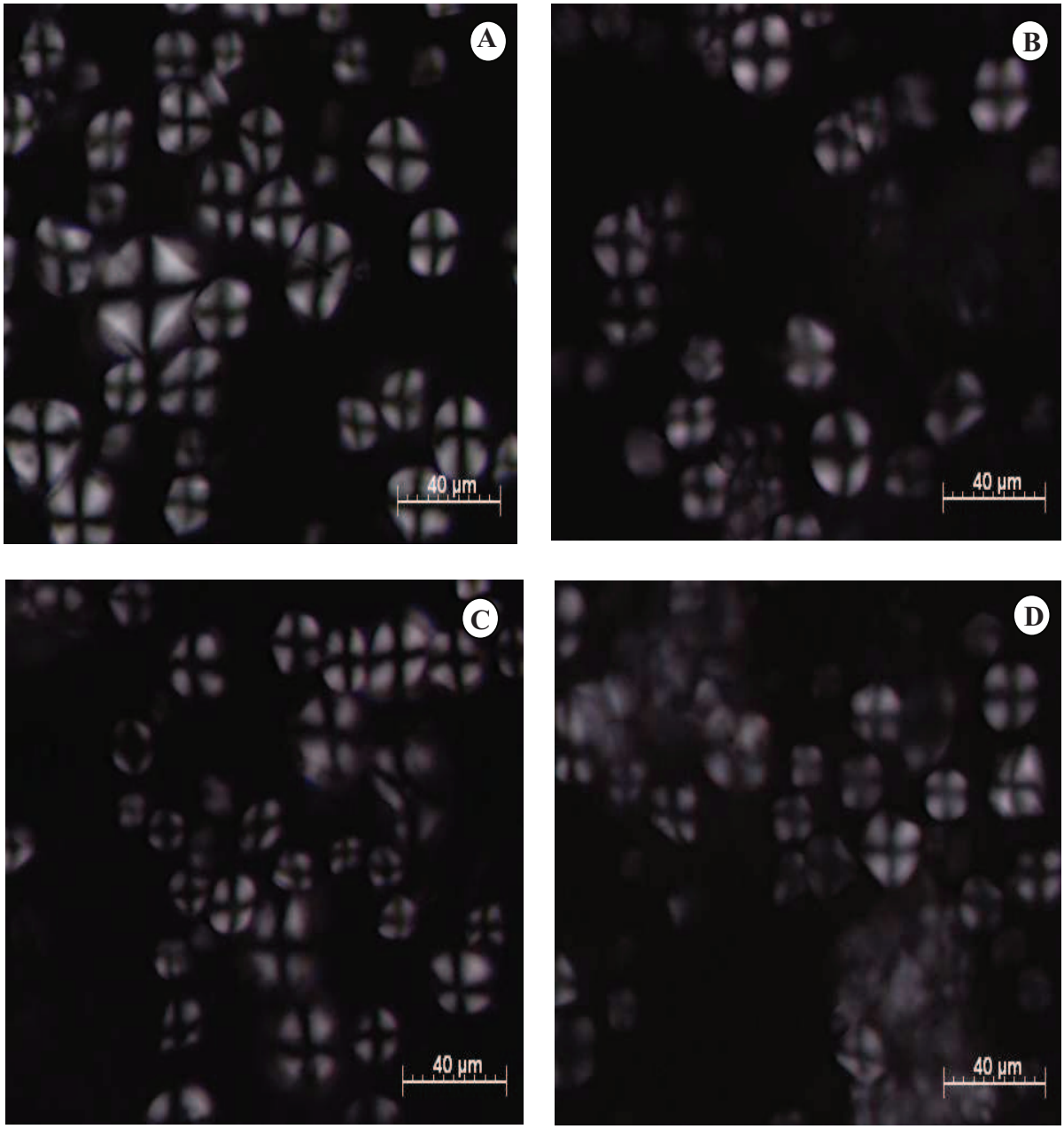


FIG. 4.8 – Observation au microscope optique sous lumière polarisée de l'AMS à l'état Natif (A), et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 1,5 bar.

Globalement, près hydrotraitement à la pression de 1,5 bar, nous avons observé peu de changements dans la capacité de biréfringence des grains hydrotraités par DV-HMT (Fig 4.8B) et RP-HMT (Fig 4.8C) par comparaison aux grains natifs. En revanche, sur l'image des grains traités par DIC à la même pression (Fig 4.8D), deux types de grains apparaissent : des grains entiers encore biréfringents avec une croix de Malte bien nette et des grains non biréfringents formant des agrégats.

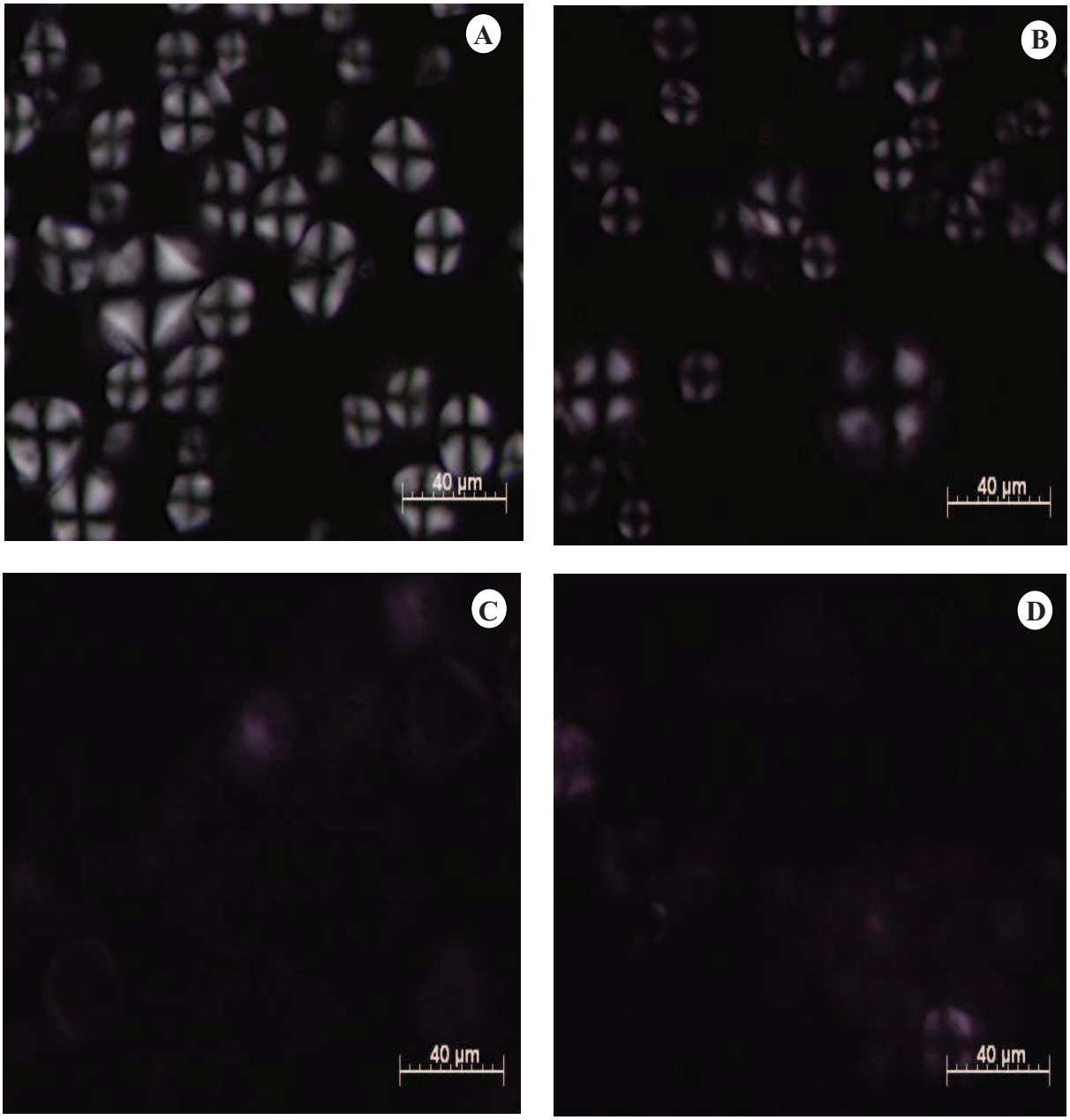


FIG. 4.9 – Observation au microscope optique sous lumière polarisée de l'AMS à l'état Natif (A), et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 2,5 bar.

Sur les images de microscopie optique des grains d'amidon traités par DV-HMT (Fig 4.9B) à 2,5 bar, la croix de Malte est encore visible. Ces observations semblent en contradiction avec les résultats obtenus par analyse enthalpique différentielle, où la perte de la cristallinité, calculée donne un taux de 37,2%, ce type de grain n'est pas clairement identifié sur l'image, bien que la croix de Malte paraisse moins nette sur quelques grains. Quant l'amidon traité par RP-HMT (Fig 4.9C) et DIC (Fig 4.9D) on n'observe quasiment plus de grains biréfringents, mais plutôt des fantômes de grains. En revanche, sur les grains d'amidon traités par DV-HMT

à 3 bar, la figure (4.10B) montre la présence de quelques grains encore biréfringents même si la croix de Malte a quasiment disparu pour un nombre assez important (PC = 66,1%).

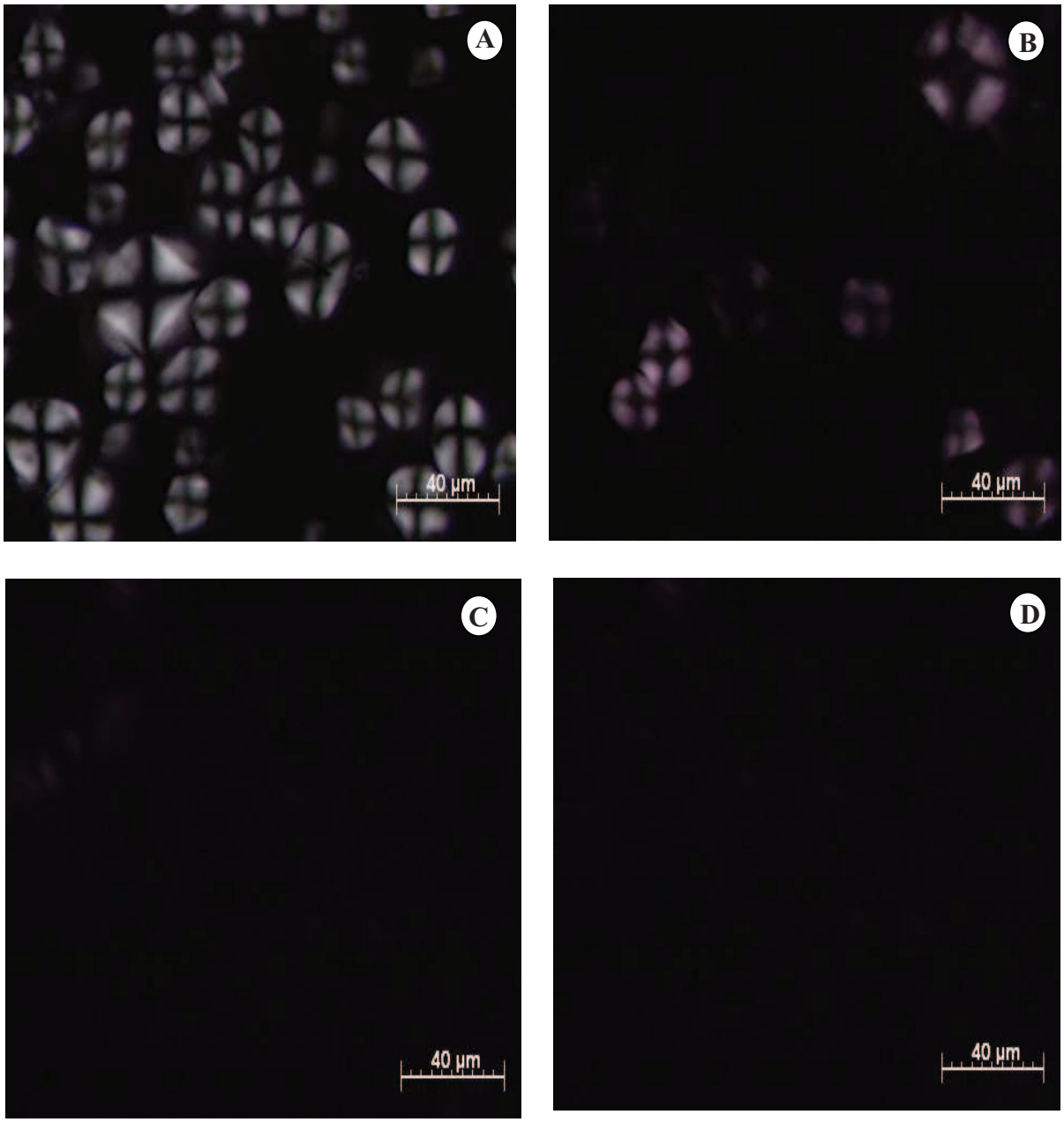


FIG. 4.10 – Observation au microscope optique sous lumière polarisée de l'AMS à l'état natif (A), et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 3 bar.

3.2 Distribution de la taille des particules

Les distributions de taille des grains d'amidon natif et traités par DV-HMT, RP-HMT et DIC obtenues avant et après empesage à l'aide d'un Viscographe Brabender sont présentées dans les figures (4.11 A, B, C) et (4.11 D, E, F), respectivement. L'analyse par granulométrie laser de l'amidon natif montre une distribution bimodale, confirmant la présence de deux populations centrées respectivement sur 1,4 et 13,7 µm. La distribution de la poudre native avant empesage, de taille plus resserrée (4 à 35 µm) que celle obtenue pour les amidons traités, présente un diamètre médian en volume ($D_{v,0.5}$) de 13,7 µm (Tab 4.3). Maache-Rezzoug et al. [2010] a observé une distribution similaire pour des grains d'amidons de maïs, avec un $D_{v,0.5}$ de 12,9 µm.

Les distributions de taille des grains traités avant cuisson au Brabender sont déportées vers des valeurs plus élevées, et ce décalage dépend du niveau de la pression appliqué mais aussi du type de traitement, selon l'ordre suivant : DV-HMT< RP-HMT< DIC. Le décalage, très modéré à faibles conditions de traitement, devient prononcé pour les conditions les plus intenses, principalement à 3 bar et quel que soit la modalité. Cet élargissement de la distribution est dû d'une part à la variation de la taille des grains, causée par le gonflement obtenu sous l'effet du traitement, et d'autre part à la présence d'agrégats.

En effet, avant la cuisson au Brabender, on observe une augmentation progressive de la valeur du diamètre médian avec l'augmentation du niveau de la pression de traitement (Tab 4.3). Lorsque les grains d'amidon ont été traités à la pression de 1 et 2,5 bar par DV-HMT, $D_{v,0.5}$ a varié de 15,5 à 21,7 µm. $D_{v,0.5}$ des granules traités par RP-HMT et DIC à 1 et 2 bar est passé de 15,9 à 17,8 µm et de 16,4 à 22,7, respectivement. En revanche, à partir de 2,5 bar les valeurs de $D_{v,0.5}$ obtenues pour les trois traitements suggèrent la formation d'agrégats (Fig 4.11A, B, C).Après empesage au Brabender des amidons traités, les analyses granulométriques montrent des distributions quasi similaires. Globalement, les courbes de distribution de taille des grains traités par DV-HMT à toutes les conditions, par RP-HMT aux conditions de 1, 1.5, 2 et 2.5 bar ainsi que par DIC aux conditions de 1, 1.5 et 2 bar se superposent à la distribution de l'amidon natif (Fig 4.11D, E et F).

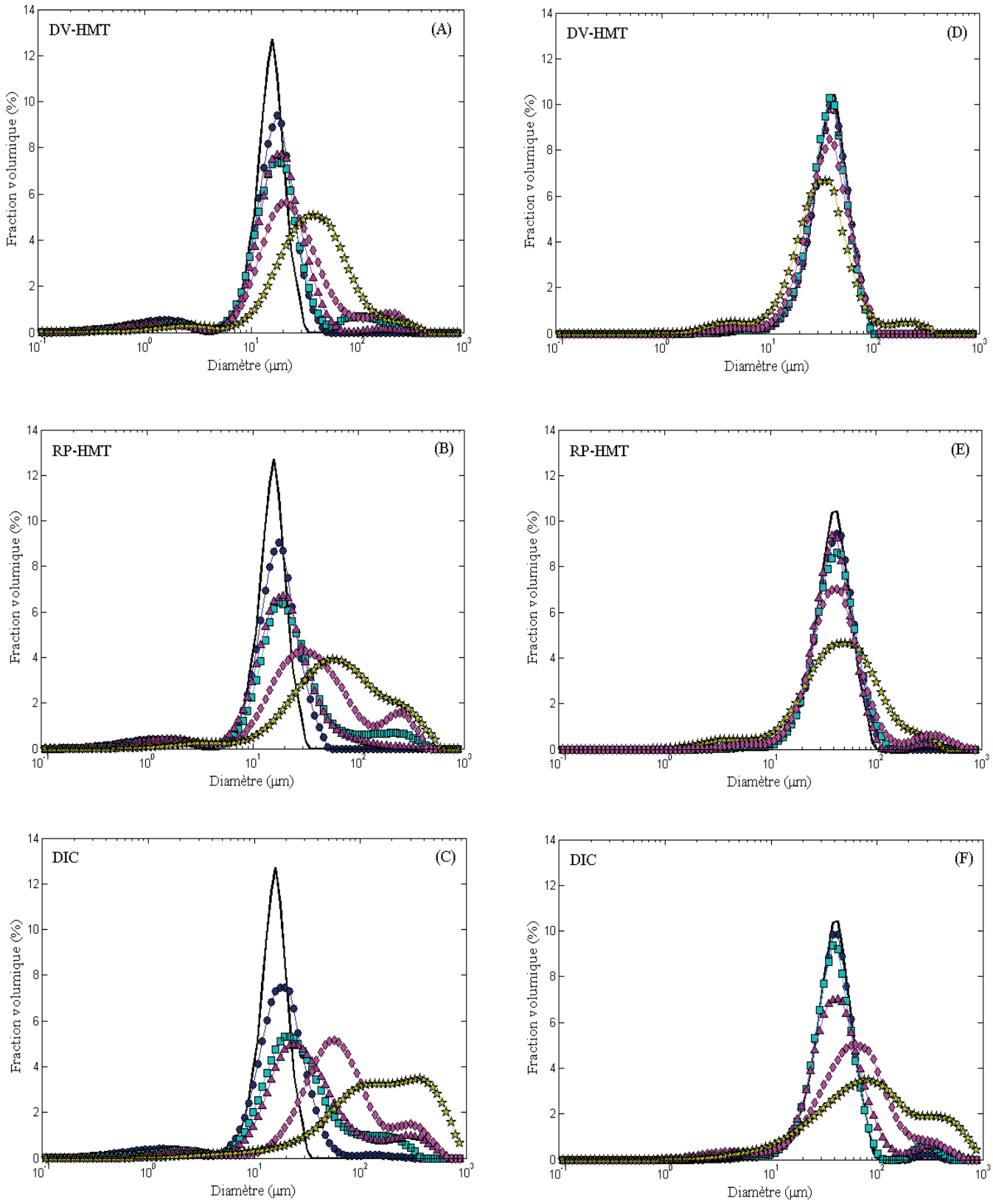


FIG. 4.11 – Distribution de taille des grains de l'AMS natif et traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC avant (A, B et C) et après (D, E et F) empesage au Brabender. Amidons natif (ligne) et traité à 1 bar (ronde), 1,5 bar (carrée), 2 bar (triangle), 2,5 bar (losange) et 3 bar (étoile).

À partir du diamètre médian, nous avons calculé le rapport de gonflement qui est défini par le rapport élevé au cube du diamètre médian des grains d'amidon ayant subi le processus hydrothermique (D), par celui des grains de l'amidon natif (D_0) selon la suggestion de Ziegler et al. [1993]:

$$Rapport\ \ de\ \ gonflement = \left(\frac{D}{D_0}\right)^3$$

Les valeurs du rapport de gonflement, mesurées avant empesage, sont présentées dans le Tableau 4.3. Les résultats montrent une augmentation progressive du rapport de gonflement avec l'intensification des conditions de traitement. Ce résultat doit être nuancé, car l'augmentation du diamètre médian est aussi due à la présence d'agrégats formés pendant les traitements et non seulement au gonflement des grains.

Herrera-Gómez et al. [2002] ont observé la formation d'agrégats de différentes tailles lors de la cuisson de l'amidon de maïs dans des conditions limitées en eau. Les mêmes auteurs ont étudié le mécanisme d'organisation de ces agrégats à partir de leurs cinétiques de destruction dans de l'éthanol [Herrera-Gómez et al., 2005]. A l'aide des observations par microscopie optique, ils ont remarqué que les agrégats sont formés d'un amas de particules, non fondus ou partiellement, collées entre elles par des granules fondus, caractérisés par l'absence de la croix de polarisation.

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que la perte de cristallinité (PC) augmente avec le niveau de pression appliqué, et que l'intensité de cette perte varie selon le procédé. A 3 bar une perte totale de la cristallinité des granules a été obtenue après leur traitement par le procédé DIC. En revanche pour la même condition, la fusion des granules était partielle par RP-HMT et DV-HMT, avec des valeurs de PC de 83,6 et 66,1%, respectivement.

En considérant les travaux de Herrera-Gómez et al. [2005] nous avons essayé de relier la perte de la cristallinité des granules par fusion à la formation des agrégats pendant les trois hydrotraitements étudiés. Dans la Figure (4.12) nous avons présenté la variation du diamètre médian en volume ($D_{v,0.5}$), avant cuisson au Brabender, en fonction du pourcentage de perte de la cristallinité, calculé à partir des données de l'analyse enthalpique différentielle. Les résultats montrent que l'étendue de la fusion a un impact direct sur la taille des agrégats formés pour les trois procédés. En dessous de 40% de perte de la structure cristalline, obtenue pour des pressions faibles à modérées ($P \leq 2$ bar), les valeurs de $D_{v,0.5}$ correspondent à une granulométrie de particules. Au-delà de 40%, les valeurs de $D_{v,0.5}$ traduisent une granulométrie d'agrégats.

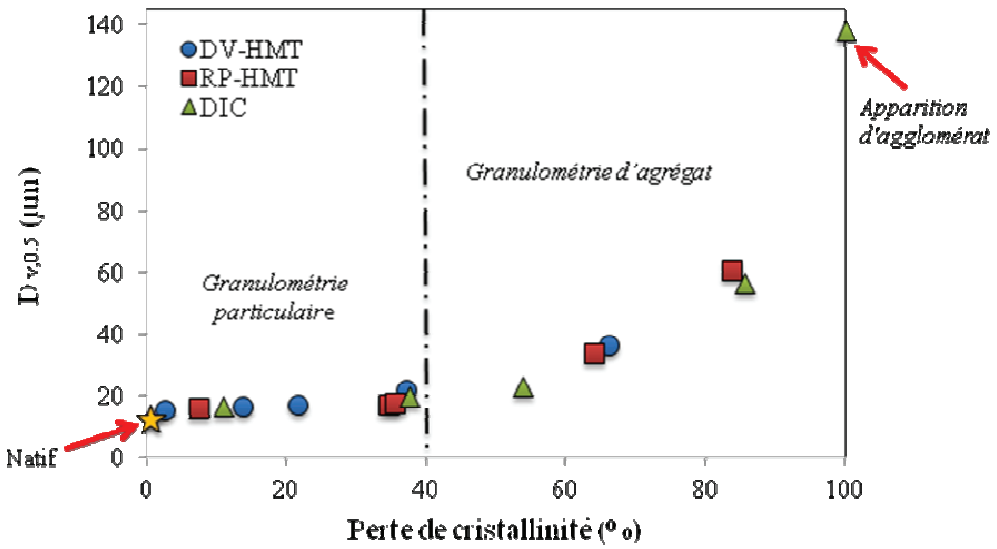


FIG. 4.12 – Evolution du diamètre médian des granules d'amidon de maïs, mesuré avant cuisson au Brabender, en fonction de la perte de leur cristallinité lors des trois traitements.

L'analyse de la distribution de taille des agrégats a permis à Herrera-Gómez et al. [2005] de définir 5 classes de tailles en fonction du degré de cuisson de l'amidon de maïs. Selon cette classification, la classe 0 correspond à une granulométrie particulaire équivalente à la taille des grains natifs. La classe 1 coïncide avec la présence de quelques grains gélatinisés, entourés par un nombre limité de grains partiellement ou non gélatinisés. La classe 2 est composée d'agrégats de plus grandes tailles correspondant à des agrégats de la classe 1 qui ont collés entre eux. Au-delà de la classe 2, le nombre de grains gélatinisés augmente ainsi que la taille des agrégats. Les auteurs ont proposé une relation, type loi de puissance, reliant la taille des agrégats (T) et le numéro de la classe de chaque taille. La relation est de type: $T \approx 18{,}1 \times 1{,}6^{n}$, où n est le numéro de la taille des agrégats de chaque classe. *n* égal à zéro, décrit une granulométrie particulaire avec absence d'agrégats.

A partir de la relation proposée par Herrera-Gómez et al. [2005], nous avons déterminé le numéro de classe de taille d'agrégats formés pendant les trois traitements. La figure (4.13) présente la répartition des classes de taille d'agrégats en fonction du pourcentage de perte de la cristallinité des granules. On observe, pour les pressions appliquées lors du traitement par DV-HMT et RP-HMT allant de 1 à 2 bar, et uniquement à 1 bar pour le traitement DIC, l'absence de formation d'agrégats (Classe 0). Notons également, un décalage systématique d'une classe de taille entre les trois procédés à partir de la pression de 2,5 bar. A cette pression, le numéro de classe est de 1, 2 et 3, pour les traitements DV-HMT, RP-HMT et DIC, respectivement, avec le traitement RP-HMT en position intermédiaire. Le même ordre à la pression de 3 bar est obtenu, où la classe de taille des agrégats est de 2, 3, 4.

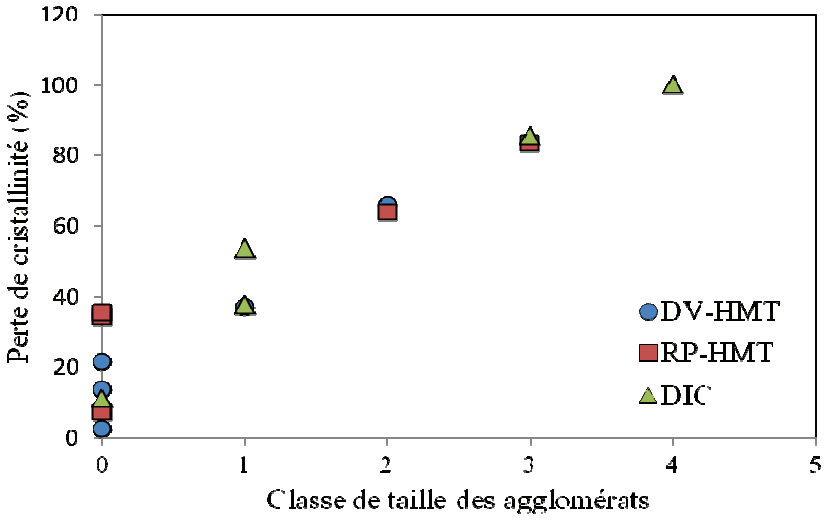


FIG. 4.13 – Répartition de la classe de taille des agrégats en fonction du pourcentage de perte de la cristallinité.

Après cuisson au Brabender, les grains d'amidon natif gonflent. La distribution de taille est comprise entre 10 et 100 µm, avec un diamètre médian de 36,16 µm après cuisson, soit une augmentation 3 fois supérieure de la valeur de $D_{v,\ 0.5}$ (13,7) (Tab 4.3). La valeur de $D_{v,\ 0.5}$ après cuisson est similaire aux valeurs obtenues par Nayouf, et al. [2003] et Tecante et Doublier [1999]. En comparant les valeurs de $D_{v,\ 0,5}$ après cuisson des grains traités à celle de l'amidon natif, nous pouvons constater que l'empesage au Brabender a permis la désintégration des agrégats formés pendant les trois traitements. Le cisaillement engendré par l'agitation lors de la cuisson des grains a permis de casser les agrégats de Classe 1 et 2 en faveur de granules gonflés et isolés. Les modifications de $D_{v,\ 0,5}$ après cuisson décrivent donc un processus concomitant de gonflement et de désintégration des agrégats.

Après traitement, on note une diminution du gonflement des amidons hydrotraités, traduite par des valeurs du rapport de gonflement mesuré après empesage, plus faibles que celle du natif, à l'exception des échantillons traités à 1 bar par les trois procédés, où les granules présentent un gonflement légèrement supérieur à celui des particules natives. Les valeurs élevées de $(D/D_0)^3$ des amidons traités à 3 bar par RP-HMT et à 2,5 et 3 bar par DIC ne traduisent pas le gonflement des grains, mais plutôt des tailles de grains agrégés que le cisaillement a réduit sans pouvoir les casser. Ces agrégats correspondant aux Classes 3 et 4.

TAB. 4.5 – Diamètre médian et rapport de gonflement des grains d'AMS natif et traités avant et après cuisson au Brabender.

Echantillon		Avant cuisson au Brabender		Après cuisson au Brabender	
		$D_{v,\,0.5}$	$(D/D_0)^3$	$D_{v,\,0.5}$	$(D/D_0)^3$
	Natif	$13,7^{\pm1,1}$	1,0	$36,2^{\pm0,13}$	1
DV-HMT	1 bar	$15,5^{\pm0,07}$	1,4	$36,8^{\pm0,06}$	1,0
	1,5 bar	$16,5^{\pm0,06}$	1,7	$35,5^{\pm0,31}$	0,9
	2 bar	$16,9^{\pm0,12}$	1,9	$36,6^{\pm0,07}$	1,0
	2,5 bar	$21,7^{\pm0,16}$	3,9	$34,8^{\pm0,5}$	0,9
	3 bar	$36,2^{\pm0,45}$	18,3	$29,5^{\pm0,83}$	0,5
RP-HMT	1 bar	$15,9^{\pm0,14}$	1,5	$38,9^{\pm0,15}$	1,2
	1,5 bar	$17,3^{\pm0,07}$	2,0	$37,5^{\pm0,6}$	1,1
	2 bar	$17,8^{\pm0,49}$	2,2	$37,2^{\pm0,13}$	1,1
	2,5 bar	$33,7^{\pm0,53}$	14,8	$39,2^{\pm0,07}$	1,3
	3 bar	$60,6^{\pm0,15}$	86,1	$43,9^{\pm0,78}$	1,8
DIC	1 bar	$16,4^{\pm0,1}$	1,7	$36,85^{\pm0,11}$	1,1
	1,5 bar	$19,9^{\pm0,3}$	3,0	$37,05^{\pm0,16}$	1,1
	2 bar	$22,7^{\pm0,6}$	4,5	$38,42^{\pm0,15}$	1,2
	2,5 bar	$56,4^{\pm0,8}$	69,2	$54,98^{\pm0,8}$	3,5
	3 bar	$138,3^{\pm3,8}$	1022	$82,23^{\pm1,7}$	11,8

3.3 Microscopie électronique à balayage

Les photographies prises en microscopie électronique à balayage des amidons sont présentées dans les Figure (4.14) aux conditions de traitement de 1,5, 2,5 et 3 bar. Les analyses morphologiques des grains natifs montrent des particules de forme sphériques et régulière comme pour les granules traités par les trois procédés à la pression de 1,5 bar. Les particules individuelles présentent des surfaces lisses, sans cavités, de forme régulière (Fig 4.13A). Selon Herrera-Gómez et al. [2002], la forme sphérique régulière est spécifique au granule non gélatinisé tandis que la forme irrégulière indique que le granule a été gélatinisé, au moins partiellement. À partir des conditions de 2,5 bar (Fig 4.15 et 4.16) la forme des grains paraît irrégulière avec des amas de particules collées, particulièrement pour les grains traités par DIC, confirmant la présence d'agrégats. Sur les images des particules d'amidon traitées à 3 bar on peut remarquer le caractère hétérogène des hydrotraitements, caractérisés par la présence de particules encore individuelles et d'amas de particules, essentiellement pour le procédé DV-HMT (Fig 4.16B) et RP-HMT (Fig 4.16C). Alors que pour le procédé DIC (Fig

4.16D) on note la dominance de particules agglomérées de différentes tailles, totalement fragmentés avec des cavités plus importantes[1].

En résumé, les procédés hydrothermiques provoquent des modifications morphologiques, et le degré de ces modifications dépend du niveau appliqué de la pression mais aussi du type de traitement. En effet, à partir des résultats obtenus par les observations par microscopie et les mesures de distributions de taille des grains, il apparaît que le traitement DIC provoque un effet plus prononcé que les deux autres traitements.

[1] Voir photographies en Annexe B

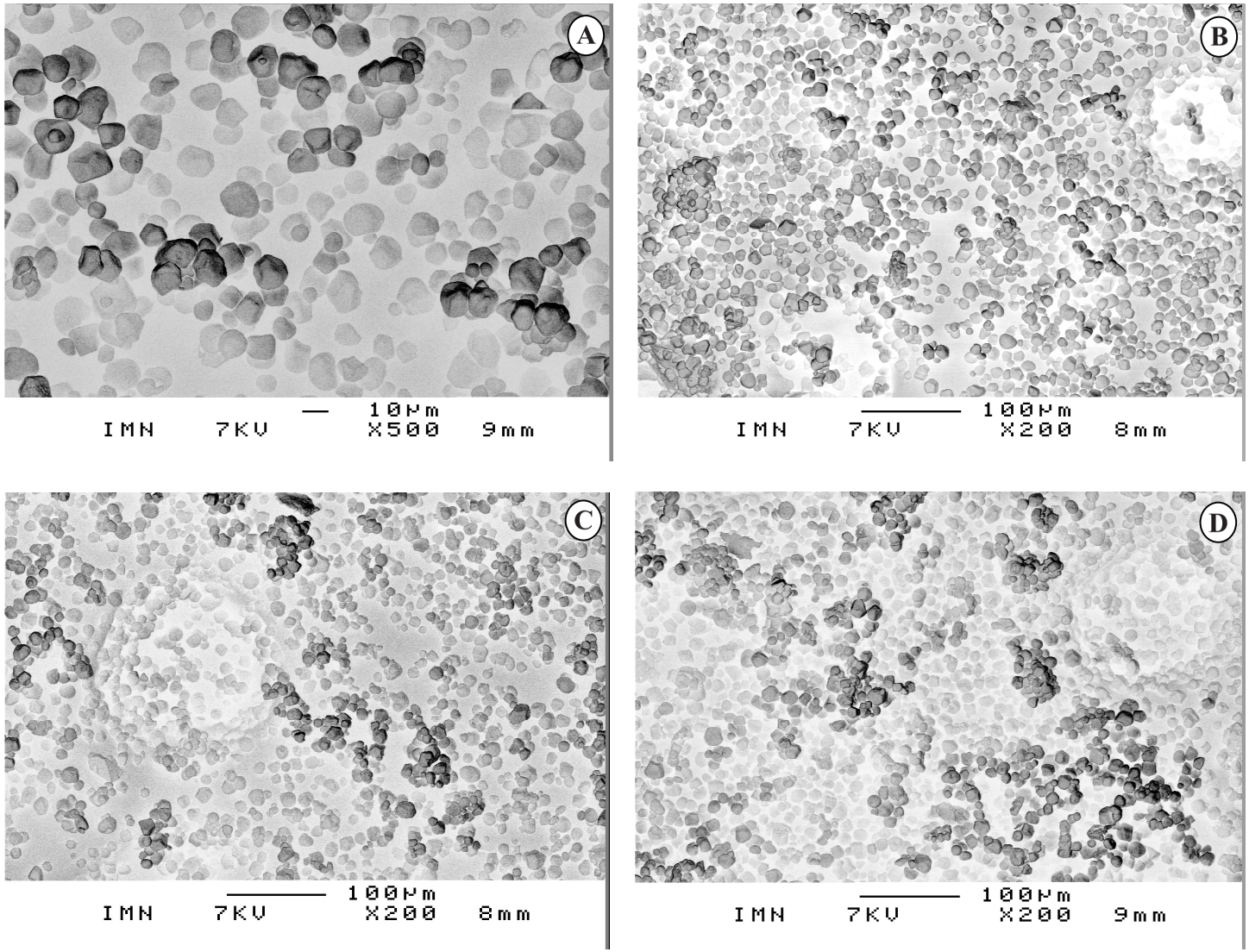


FIG. 4.14 – Microscopie électronique à balayage de l'amidon natif (A) et traité par les procédés DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 1,5 bar.

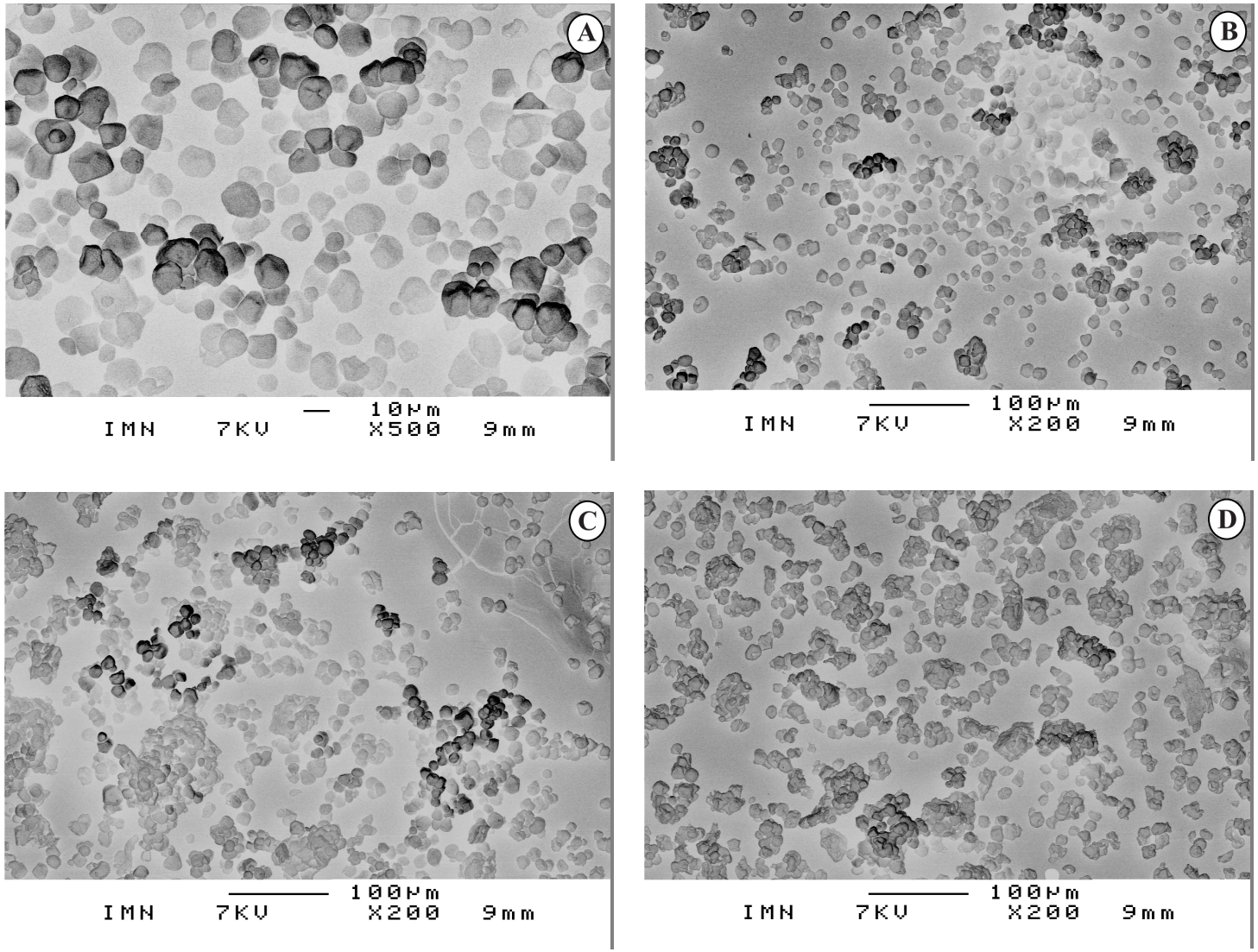


FIG. 4.15 – Microscopie électronique à balayage de l'amidon natif (A) et traité par les procédés DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 2,5 bar.

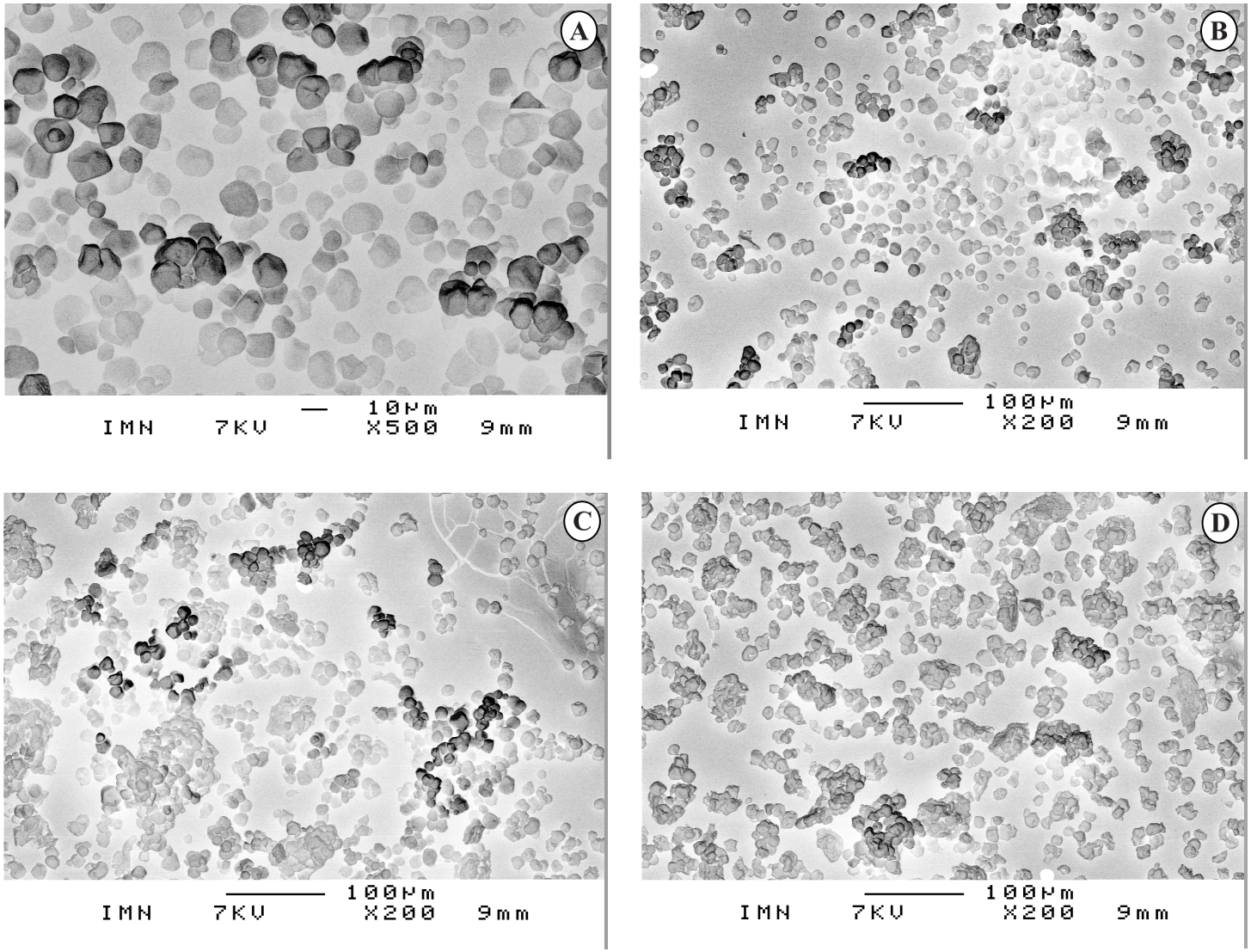


FIG. 4.16 – Microscopie électronique à balayage de l'amidon natif (A) et traité par les procédés DV-HMT (B); RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression 3 bar.

4. Propriétés rhéologiques

4.1 Empesage au Brabender

L'empesage par Brabender permet de suivre le comportement des amidons pendant le chauffage-refroidissement lorsqu'ils sont soumis à une force de cisaillement. Les résultats enregistrés sous forme d'une courbe de variation de la consistance en fonction de la température en unités Brabender sont donnés dans la figure (4.17). Les résultats montrent systématiquement, pour les échantillons traités à 1 bar, des consistances maximales avec des valeurs de viscosités, lors du maintient à la température de 95°C, légèrement supérieures à celle du natif. Le développement de la viscosité durant le chauffage des amidons a été attribué à la quantité d'amylose qui diffuse hors du grain, au gonflement des particules et à l'intensité des frottements entre les granules gonflés [Jacobs et al., 1995].

Nous avons attribué le léger développement de la viscosité, observé sur les amidons traités à la pression de 1 bar lors des trois procédés, au gonflement des grains. Résultats confirmés par les valeurs du rapport de gonflement, mesuré après empesage et calculée à partir des mesures du diamètre médian. En revanche, à 1,5 et 2 bar, une décroissance de la consistance des empois est observée pour les trois traitements. Le maintien de la viscosité au plateau à la température constante de 95 °C pour ces conditions, suggère que l'intégrité granulaire est préservée et que les grains empesés résistent au cisaillement. Aux valeurs élevées de pression, la viscosité de la suspension d'amidon décroît jusqu'à atteindre une complète fluidisation, observée à 3 bar pour le procédé DV-HMT, et à 2,5 et 3 bar pour les procédés RP-HMT et DIC. La fluidisation de l'empois est caractérisée par un profil plat du viscoamylogramme, traduisant la perte totale de la consistance de la suspension. Ce phénomène, peut être attribué à la rupture des grains durant le chauffage dans le viscographe. Ainsi, l'application de conditions sévères lors de l'hydrotraitement, fragiliserait le granule d'amidon, le rendant moins résistant au chauffage et au cisaillement.

A partir des courbes d'empesage, où les effets liés au type de traitement et à l'intensité des conditions opératoires ont été très visibles, nous avons déterminé quatre paramètres. La température de début de gonflement ou température d'empesage (T_0) de l'amidon natif est de 81,6 °C. Cette température atteint une valeur maximale (T_P) de 94,1 °C lorsqu'un pic de viscosité de l'empois (PV), de 888 UB, est enregistré. Lors du maintien du cisaillement à température constante, on note une chute de la consistance, la différence avec la valeur maximale (PV) nous donne la valeur de « Breakdown » ou chute de viscosité (BD), de 208

UB pour l'amidon natif. Plus la valeur de BD est faible et plus les grains résistent au cisaillement durant l'empesage, sous réserve d'avoir présenté un gonflement au moment du chauffage.

TAB. 4.6 – Caractéristiques d'empesage au Brabender de l'amidon natif et traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC.

Echantillon		Propriétés d'empesage			
		T_0 (°C)	T_P (°C)	PV (BU)	BD (BU)
Native		$81,6^{\pm 0,4}$	$94,1^{\pm 0,06}$	$888^{\pm 8,4}$	$208^{\pm 1,1}$
DV-HMT	1 bar	84,8	94,8	918	168
	1,5 bar	86	95,8	738	98
	2 bar	87	96	555	57
	2,5 bar	87,5	97,5	212	-
	3 bar	-	-	30	-
RP-HMT	1 bar	85,5	95	893	173
	1,5 bar	86,4	95,7	717	91
	2 bar	87,3	97	472	31
	2,5 bar	-	-	30	-
	3 bar	-	-	30	-
DIC	1 bar	86	95,5	885	150
	1,5 bar	88,5	97	321	3
	2 bar	90	98,7	175	-
	2,5 bar	-	-	30	-
	3 bar	-	-	30	-

Les trois procédés hydrothermiques modifient les paramètres caractéristiques des suspensions d'amidon, Les traitements appliqués ont eu pour effet d'accroître les températures caractéristiques (T_0 *et* T_P) et de diminuer les viscosités (PV et BD) lorsque les conditions de traitement ont augmenté (pression > 1 bar). Des résultats similaires ont été observés après traitement DIC par Maache-Rezzoug et al. [2009] sur des amidons de différentes origines botaniques et par Loisel et al. [2006] sur l'amidon de maïs, ainsi que par Chung et al. [2009a] et Hoover et Manuel [1996] pour un traitement HMT. Selon Watcharatewinkul et al. [2009], cité par Zavareze et Dias [2011], l'augmentation des températures d'empesage et la diminution de la viscosité maximale (PV), de la viscosité finale et de la chute de viscosité (BD), de l'amidon de canna après traitement HMT (dans les conditions de teneur en eau de 15, 18, 20, 22, et 25%) à la température de 100 °C pendant 16 h, sont dus aux associations entre

les chaînes dans les régions amorphes du granule ainsi qu'aux changements de cristallinité provoqués pendant le traitement hydrothermique.

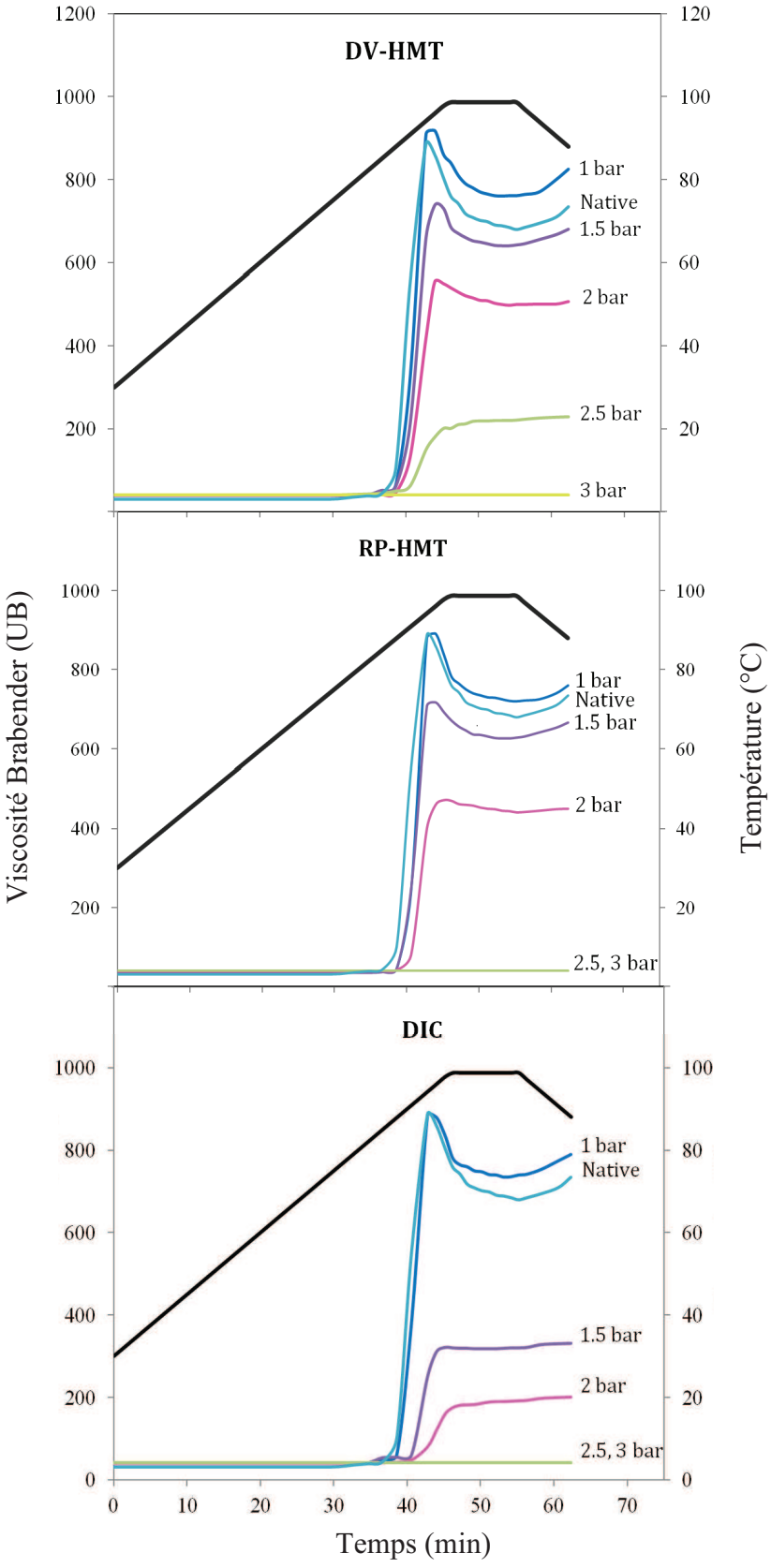


FIG. 4.17 – Viscoamylogrammes de l'amidon natif et traité.

Les variations du pic de viscosité (PV) en fonction de la pression de vapeur d'eau sont illustrées dans la Figure (4.18). L'évolution de PV peut être répartie en trois domaines, liés à l'effet thermique induit par la présence d'une pression réduite lors de l'étape initiale de l'hydrotraitement, et à l'effet mécanique obtenu lors de la détente rapide vers le vide.

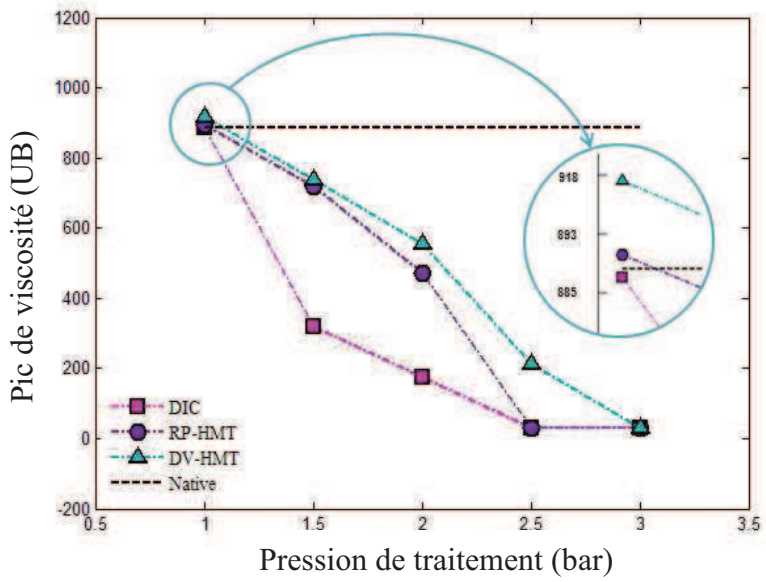


FIG. 4.18 – Variations du pic de viscosité en fonction de la pression de la vapeur d'eau.

- **A faible pression de vapeur (1 bar)**

  On constate une augmentation significative du pic de viscosité pour la suspension d'amidon traitée par DV-HMT et aucune différence entre les suspensions d'amidons traités par RP-HMT et DIC avec celle de l'amidon natif. La différence entre le traitement DV-HMT et RP-HMT est due uniquement à la présence de l'étape du vide avant l'injection de la vapeur saturée. Des conditions de chauffage moins intenses lors du traitement DV-HMT, semblent favoriser la capacité de gonflement des granules restés intacts. La comparaison entre les traitements RP-HMT et DIC (Fig 4.17) montre que l'effet mécanique induit par la détente pendant le traitement DIC est négligeable. Le gradient de pression (de 1 bar à 50 mbar) n'est pas suffisant pour provoquer un effet significatif.

- **Aux conditions intermédiaires de pression de vapeur (1,5 et 2 bar)**

  Les trois traitements ont contribué à abaisser la valeur du pic de viscosité (PV) par rapport à celle de l'amidon natif. On peut remarquer que l'effet mécanique est devenu significatif alors que l'effet thermique, est négligeable. La valeur de PV de la suspension

d'amidon traité par DIC est la plus faible alors que celles des suspensions amidons traités par DV-HMT et RP-HMT sont quasiment égales. La détente brusque vers le vide rend les granules plus fragiles et ainsi plus sensibles au chauffage et au cisaillement appliqués pendant l'empesage, provocant ainsi la perte de la viscosité.

- **Aux conditions de pression de vapeur intenses (2,5 et 3 bar)**

A ces conditions, on observe une diminution drastique de PV pour tous les traitements. Une fluidification complète des suspensions est obtenue, en raison de la rupture des granules d'amidon, la viscosité atteint des valeurs proches de celle de l'eau. Aucune différence n'est relevée entre les trois traitements, les deux effets sont masqués par le niveau élevé de pression.

En conclusion, le comportement de la suspension au viscographe Brabender caractérise l'aptitude technologique de l'amidon, dans des conditions de température et de cisaillement normalisées. Les viscogrammes nous montrent les effets des étapes qui différencient les trois procédés : vide initial, (comparaison DV-HMT et RP-HMT) la différence apparaît à 2,5 bar et détente instantanée vers le vide en fin de traitement, (RP-HMT et DIC), l'effet mécanique est visible à 1,5 bar. Pour les pressions supérieures à 1,5 bar, les trois traitements induisent une fragilisation des grains qui provoque une chute de consistance de l'empois d'amidon.

4.2 Propriétés d'écoulement

Les propriétés d'écoulement des suspensions d'amidon ont été mesurées à la température de 60 °C; deux cycles linéaires aller-retour de 0 à 660 s^{-1}, suivis d'une descente logarithmique de 660 à 0,01 s^{-1} ont été appliqués. La concentration de l'empois d'amidon lors des mesures rhéologique a été fixée à 6% pour tous les échantillons. Dans la figure (4.19) sont présentées les courbes d'écoulement des solutions d'amidon traités par DIC, pendant 20 minutes avec de la vapeur saturée à différents niveaux de pression.

Les courbes d'écoulement montrent pour toutes les suspensions un comportement non newtonien avec une différence bien marquée en fonction des conditions de pression mais aussi du procédé appliqué. Le rhéogramme de la solution préparée à partir de grains natifs de maïs présente un comportement rhéofluidifiant thixotrope. La propriété de thixotropie a été attribuée dans le cas de suspensions d'amidon à un réarrangement de l'entassement des grains qui se désagrègent au cours du cisaillement ; ce qui explique la diminution de la viscosité sur la courbe retour [Nayouf et al., 2003]. Ce caractère thixotrope s'affaiblit avec la pression pour

disparaître à 3 bar. De même pour le caractère rhéofluidifiant des empois qui n'est plus perceptible à la même pression.

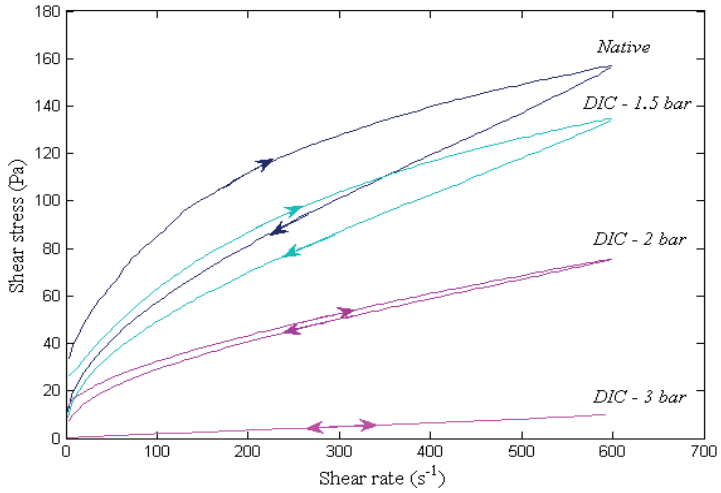


FIG. 4.19 – Courbes d'écoulement de l'amidon de maïs natif et traité par le procédé DIC (température de mesure de 60 °C).

Afin d'éliminer le comportement thixotropique, et obtenir une courbe univoque sans aire d'hystérésis, deux cycles de charge (cisaillement croissant) suivi d'une décharge (cisaillement à vitesse de déformation décroissante) ont été appliqués (Fig 4.20). Les courbes d'écoulement à l'état d'équilibre sont obtenues en cordonnées logarithmique, pour les différents amidons étudiés (Fig 4.21).

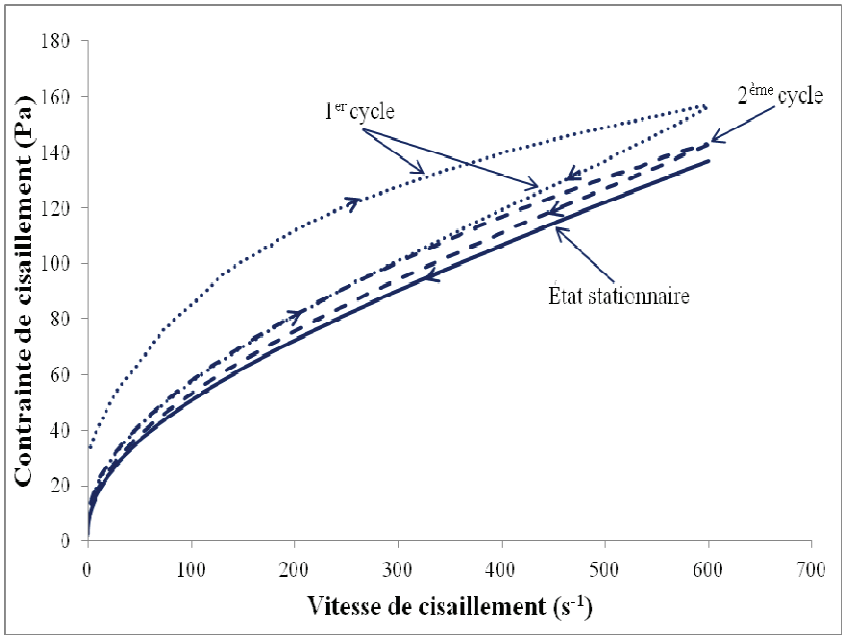


FIG. 4.20 –Test de charge et décharge de la suspension d'amidon natif à la température de 60 °C et 6% de concentration.

On retrouve des propriétés rhéologiques typiques d'un comportement rhéofluidifiant, pour l'amidon natif et les amidons traités. Cependant, un fléchissement systématique des propriétés rhéologiques des suspensions d'amidons traités par rapport au natif est observé, avec l'accroissement du niveau de pression, sauf pour la condition de 1 bar. Toutes ces modifications sont provoquées par les trois traitements avec des intensités différentes, et selon le même ordre déjà observé avec les analyses précédentes. Le modèle d'Herschel-Buckley a été appliqué aux courbes d'écoulement obtenues à l'état d'équilibre pour les ajuster et déterminer des paramètres caractéristiques. Le modèle permet de décrire de façon satisfaisante les courbes selon l'équation suivante:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \tag{4. 3}$$

Où τ est la contrainte de cisaillement (Pa), $\dot{\gamma}$, la vitesse de cisaillement (s^{-1}), τ_0, le seuil d'écoulement (Pa), k, l'indice de consistance ($Pa.s^n$) et n, l'indice d'écoulement.

Les paramètres du modèle (τ_o, K et n) ainsi que la viscosité apparente (η) calculée pour une vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) de 600 s^{-1} sont donnés dans le tableau (4.5) pour l'amidon natif et ceux traités par les trois procédés.

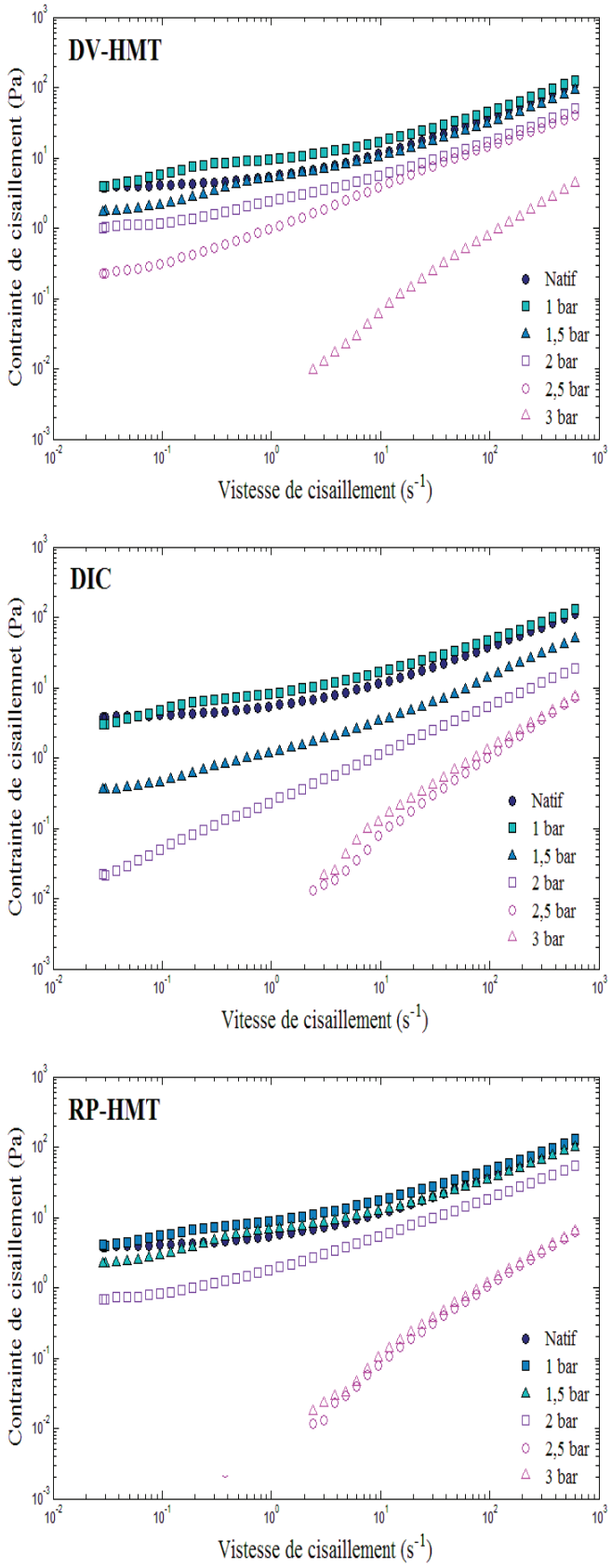


FIG. 4.21 – Courbes d'écoulement à l'état d'équilibre (en cordonnée logarithmique) de suspensions d'amidon natif (●) et traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC aux conditions de traitement de 1 bar (■), 1,5 bar (▲), 2 bar (□), 2,5 bar (○) et 3 bar (Δ). La température de mesure est de 60 °C.

On peut observer à partir des données regroupées dans le tableau (4.5), un comportement rhéofluidifiant (n<1) avec un seuil d'écoulement pour les conditions faibles et intermédiaires, jusqu'à la pression de 2 bar pour les traitements DV-HMT et RP-HMT, et jusqu'à 1,5 bar pour le traitement DIC. Pour des conditions d'hydrotraitement plus élevées, on note d'abord la disparition du seuil d'écoulement avec maintien du comportement rhéofluidifiant. Ensuite une évolution des propriétés rhéologiques des suspensions, traitées par les trois procédés, a été observée vers un comportement newtonien avec un indice de comportement (*n*) proche de l'unité ; à 3 bar pour le traitement DV-HMT et 2,5 et 3 bar pour RP-HMT et DIC.

TAB. 4.7 – Paramètres du modèle d'Herschel-Bulkley et viscosité apparente (η) calculée pour une vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) de 600 s^{-1} des suspensions d'amidons à la concentration de 6 %.

Conditions de traitement		Propriétés rhéologiques (60°C)			
		τ_o *(Pa)*	*K (Pa.s^n)*	*n*	$\dot{\gamma} = 600\ s^{-1}$ η *(mPa.s)*
Amidon natif		$3,23^{\pm 0,2}$	$2,59^{\pm 0,3}$	$0,59^{\pm 0,01}$	$193^{\pm 2,7}$
DV-HMT (bar)	1	5,63	2,96	0,58	211
	1,5	2,4	1,58	0,62	143
	2	1,22	1,02	0,6	81,0
	2,5	0,00	0,83	0,63	77,8
	3	0,00	0,009	0,95	6,5
RP-HMT (bar)	1	5,3	3,13	0,57	208,8
	1,5	3,69	2,09	0,59	157,9
	2	0,69	1,14	0,6	89,4
	2,5	0,00	0,014	0,94	9,5
	3	0,00	0,01	0,92	6,00
DIC (bar)	1	4,60	3,05	0,57	202,5
	1,5	0,55	0,49	0,71	77,6
	2	0,00	0, 23	0, 68	29,7
	2,5	0,00	0,00	1,08	-
	3	0,00	0,00	0,96	-

Le comportement rhéologique des empois d'amidon est connu pour être le résultat de deux caractéristiques principales : la viscosité de la phase continue et la fraction volumique de la phase dispersée [Doublier et al., 1987]. La concentration de l'empois d'amidon lors des mesures rhéologiques a été fixée à 6 % pour tous les échantillons. Pour ces concentrations, les modifications du comportement rhéologique sont liées essentiellement à la modification de la viscosité de la phase continue, constituée par l'amylose soluble, ainsi qu'à la capacité de gonflement des grains.

La viscosité apparente des suspensions d'amidons diminue pour tous les traitements lorsque la pression de vapeur d'eau augmente (Fig 4.22). La variation de la viscosité apparente semble suivre la même tendance que le pic de viscosité, mesuré par viscographe Brabender (Fig 4.18). Les viscosités apparentes des suspensions d'amidon traité à la pression de 1 bar, par les trois procédés, sont supérieures à celle du natif. Comme pour l'évolution de PV, il apparaît sur la variation de la viscosité apparente, dans les conditions intermédiaires de pression (1,5 et 2 bar), que l'effet mécanique, obtenu lors de la détente rapide vers une pression du vide, est plus significatif que l'effet thermique, lié à la présence de l'étape initiale de mise sous vide. En effet, les valeurs de viscosité de l'amidon traité par DV-HMT et RP-HMT à la pression de 1,5 et 2 bar sont quasiment identiques (143 - 81 mPa.s et 157,9 -89,4, respectivement) alors que par DIC les valeurs sont plus faibles (77,6 – 29,7 mPa.s). Dans les conditions de pression plus élevées (2,5 et 3 bar) on observe une diminution très importante de la viscosité et à 3 bar et quel que soit le traitement, aucun développement de viscosité n'a été observé.

La diminution de la viscosité de l'empois d'amidon est cohérente avec la diminution de la solubilité et de la capacité de gonflement des grains en phase dispersée après les traitements thermiques subis. Lors de ses travaux de thèse, Zarguili [2006] a montré que des conditions peu intenses appliquées lors de l'hydrotraitement DIC, n'affectent pas la solubilité et le gonflement des granules d'AMS. Mais pour des conditions supérieures à 2bar/30 min, la solubilité et le gonflement des grains baissent. Cette diminution est certainement due à la présence des complexes amylose/lipides formés pendant l'hydrotraitement, observés par l'auteur sur l'AMS traité à 2 bar pendant 60 min. D'après Tester et Morrison [1990], les lipides endogènes des amidons de céréales inhibent le gonflement des grains d'amidon à partir de 90 °C, à cause de la présence du complexe amylose/lipides. Hoover et Manuel [1996] ont observé une diminution du taux de gonflement des amidons de maïs standard et cireux traités par HMT.

Plusieurs auteurs ont observé une diminution de la viscosité apparente des suspensions d'amidon lorsque les conditions de traitement étaient intenses, par annealing [Jacobs & Delcour, 1998], par HMT [Chung et al., 2009a; Hoover et Manuel, 1996 et par DIC [Maache-Rezzoug et al., 2009; Loisel et al., 2006].

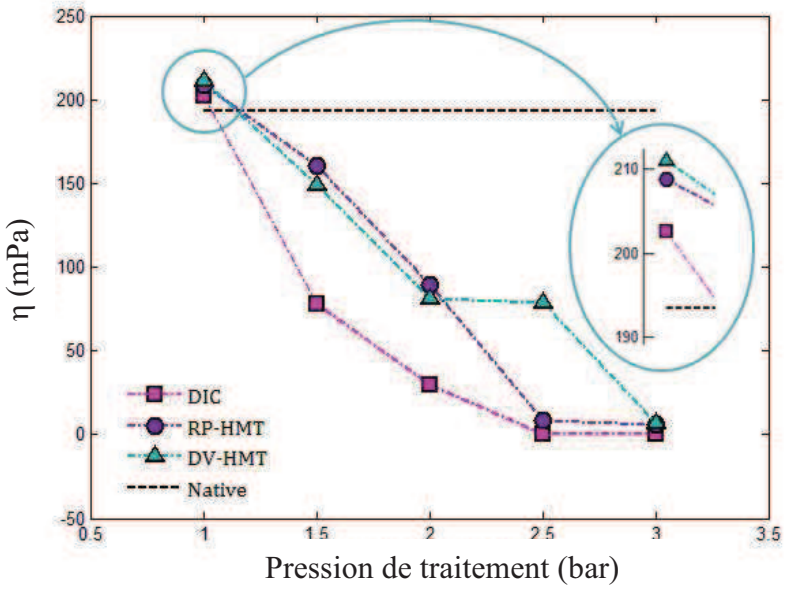


FIG. 4.22 – Variations de la viscosité apparente calculée pour $\dot{\gamma}$ de 600 s^{-1} en fonction du niveau de pression de la vapeur appliquée lors des trois procédés.

Pour une suspension de particules solides en concentration suffisamment élevée, l'existence d'un seuil d'écoulement est liée à l'organisation des particules au sein du fluide et dépend de la compétition entre les interactions particule – particule. Au voisinage du seuil d'écoulement, les fluides à seuil de contrainte se déforment par un phénomène profondément collectif. Un déplacement local de l'ordre de la taille d'une particule implique généralement des déplacements d'ensemble d'un nombre plus ou moins grand d'autres particules.

L'analyse des propriétés rhéologiques de la suspension d'amidon obtenue à partir des grains de maïs natif a mis en évidence la présence d'un seuil d'écoulement de 3,23 Pa. Cette valeur de seuil a augmenté vers 5,63, 5,30 et 4,60 Pa pour les suspensions obtenues à partir d'amidons hydrotraités à 1 bar par DV-HMT, RP-HMT et DIC, respectivement. Nous pouvons attribuer les valeurs du seuil de contrainte plus élevées aux interactions plus importantes entre les particules du fait de l'augmentation de leur gonflement à la pression de traitement de 1 bar. La fraction volumique des grains gonflés étant plus élevée, produit des frottements mutuels entre particules qui conduisent à un comportement de type solide [Nayouf, 2003].

On peut remarquer le lien entre la viscosité apparente des suspensions d'amidon et les valeurs du seuil d'écoulement (Fig 4.23). Pour certaines conditions, lorsque la contrainte seuil disparaît ou devient négligeable, la valeur de la viscosité des suspensions est d'environ 80

mPa.s. Cette valeur peut traduire l'absence de gonflement des grains observé sur les amidons traités à partir de 2,5, 2 et 1,5 bar par DV-HMT, RP-HMT et DIC, respectivement.

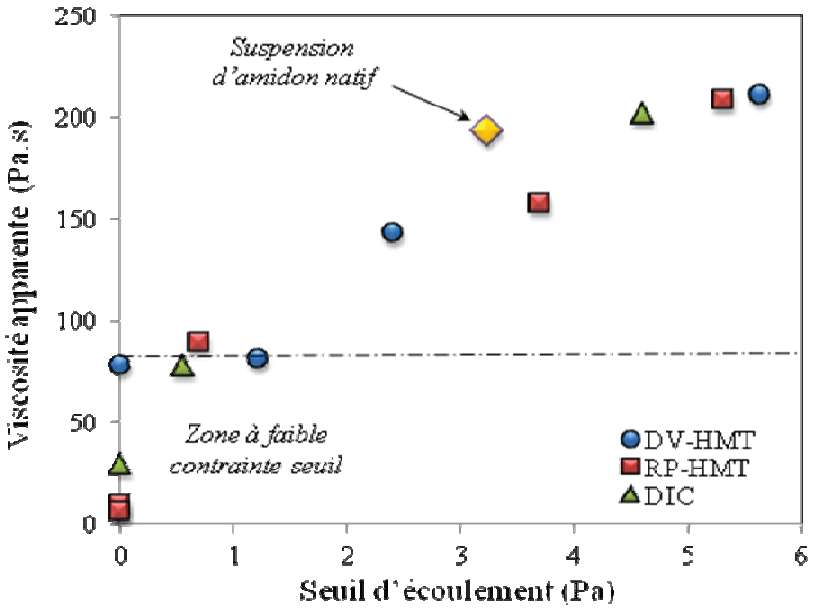


FIG. 4.23 – Viscosité apparente des suspensions d'amidon pour $\dot{\gamma}$ de 600 s^{-1} en fonction du seuil de d'écoulement.

4.3 Viscoélasticité

A. Spectres mécaniques et balayage en temps

Le comportement viscoélastique décrit en régime harmonique des empois d'amidon à l'état natif et traité par les procédés DIC, RP-HMT et DV-HMT est illustré dans la figure (4.24). Les mesures du spectre mécanique des empois à concentration de 6% ont été réalisées à la température de 60 °C de manière à éviter la gélification de l'amylose. Pour une meilleure lisibilité, certaines conditions de traitement ne figurent pas sur la courbe.

Nous constatons que les suspensions obtenues à partir de l'amidon natif et traité aux conditions faibles (1 et 1,5 bar) et intermédiaire (2 bar) présentent un comportement d'un gel suffisamment structuré: le module de stockage (G') est nettement plus élevé que le module de perte (G'') ($G'>4G''$ *et* $G'>7G''$, respectivement), et sont pratiquement indépendant de la fréquence. Les mêmes tendances ont été observées par Loisel et al. [2006] et par Maache-Rezzoug et al. [2011, 2010] après traitement DIC d'amidons de différentes origines botanique. Pour ces conditions, les valeurs de G', largement supérieures à celle de G'', sont typiques d'un comportement solide viscoélastique, dont la structure est organisée par l'entassement de grains d'amidon gonflés, chacun d'eux pouvant être considéré comme un

microgel [Nayouf, 2003]. Cet entassement est connu pour être le facteur déterminant du comportement viscoélastique des suspensions de microgels [Tecante et Doublier, 1999].

En revanche, pour les conditions intenses (2,5 et 3 bar), le comportement est celui des solutions diluées, avec un module de viscosité supérieur au module d'élasticité et qui augmente avec la fréquence d'oscillation. Ces résultats reflètent bien une diminution de la rigidité des grains jusqu'à une perte totale due à la fluidification des empois. Résultats en tous points similaires aux propriétés d'écoulement : diminution importante de la viscosité apparente et perte du seuil d'écoulement.

Les valeurs du module d'élasticité (G'), du module de viscosité (G'') et de la tangente de l'angle de perte (tan δ) calculées pour une fréquence de 6,3 rad.s^{-1} à la température de 60 °C sont présentées dans le tableau (4.6).

TAB. 4.8 – Module d'élasticité et de viscosité des empois d'amidon, mesuré à 60 °C pour une fréquence de 6,3 rad.s^{-1}.

Echantillons		Balayage en fréquence ω = 6,3 (rad.s^{-1}) T= 60 °C		
		G' (Pa)	G'' (Pa)	tan δ
Natif		$94,1^{\pm 7,2}$	$18,79^{\pm 0,78}$	$0,19^{\pm 0,01}$
DV-HMT (bar)	1	117	17	0,14
	1,5	99,9	13,3	0,13
	2	66,1	9,24	0,12
	2,5	1,21	1,53	1,26
	3	0,00	0,06	-
RP-HMT	1 bar	133,4	18,14	0,14
	1,5 bar	110,7	14,1	0,12
	2 bar	25,2	7,21	0,28
	2,5 bar	0,00	0,11	-
	3 bar	0,13	0,47	-
DIC	1 bar	124,5	18,08	0,14
	1,5 bar	114,3	26,17	0,23
	2 bar	30,1	7,43	0,25
	2,5 bar	0,00	0,24	-
	3 bar	-	-	-

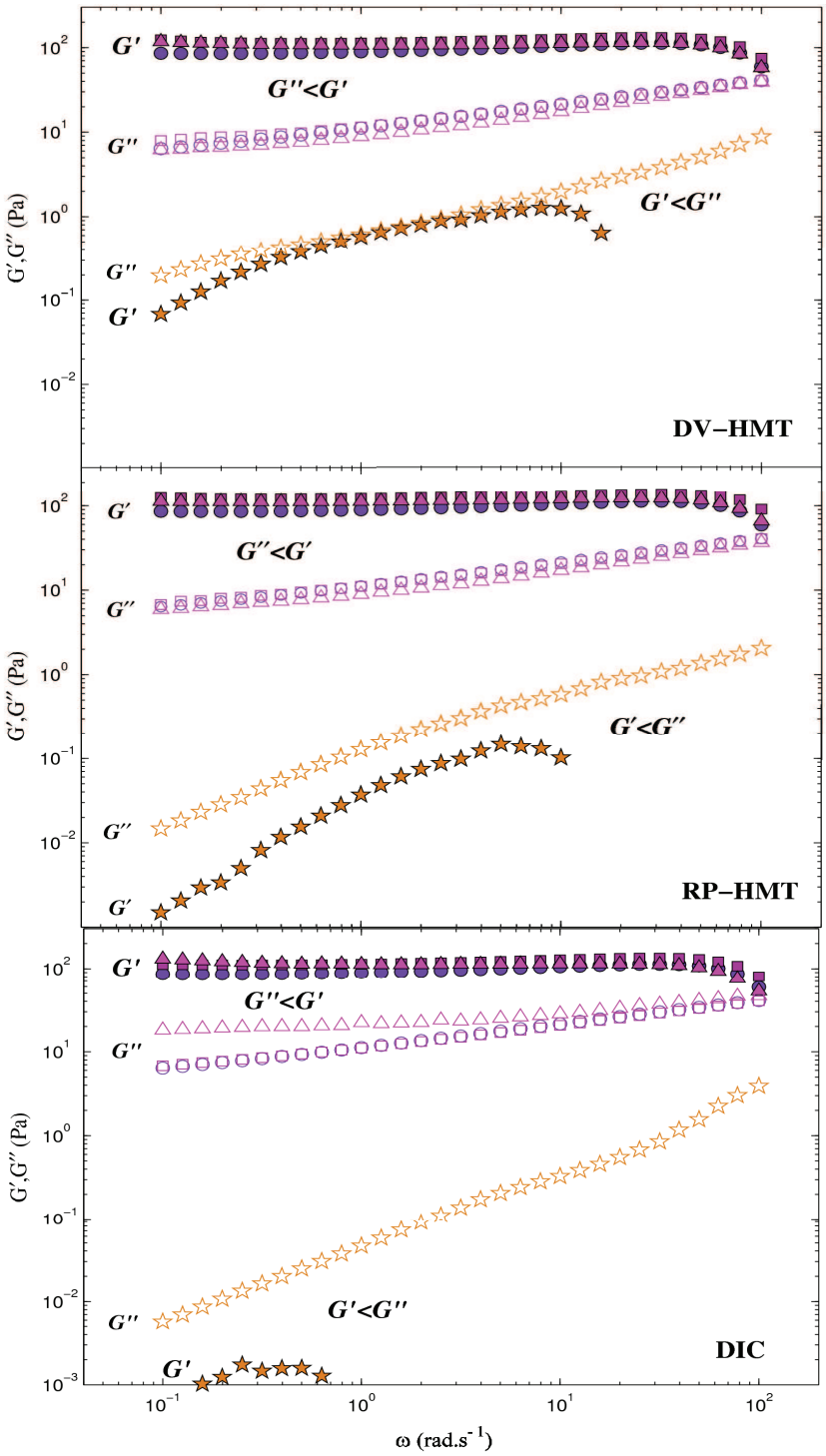


FIG. 4.24 – Spectres mécaniques à 60 °C de l'empois d'amidon natif (ronde) et traité à 1 bar (carrée), 1,5 bar (triangle) et 2,5 bar (étoile).

A partir des résultats regroupés dans le tableau (4.6), on peut remarquer que le module d'élasticité des suspensions d'amidon traité à 1 bar est supérieur à celui de l'amidon natif quel que soit la modalité. Les valeurs de G' ont diminué lorsque les conditions de traitement ont été intensifiées. Comme pour les essais d'écoulement, l'ampleur des modifications dépend du procédé selon l'ordre suivant : DIC>RP-HMT>DV-HMT.

Afin de suivre le phénomène de gélification de l'amylose, principalement localisé dans la phase continue, un test de vieillissement des suspensions a été réalisé sur une période de temps assez longue (10 h), à la température de 25 °C et pour une fréquence de 6,3 rad.s^{-1}. La figure (4.25) montre l'évolution du module de stockage G' au cours du temps pour les différents empois d'AMS.

Aux faibles et intermédiaires conditions d'hydrotraitement, la gélification de l'amylose est attestée par l'augmentation des valeurs de G' au cours du temps, pour l'amidon natif et traités. Ces conditions traduisent la capacité de l'amylose à diffuser dans la phase continue, où le polymère forme un réseau tridimensionnel, emprisonnant en leur sein l'eau et les résidus des granules éclatés. Par contre, aucune gélification de l'amylose n'est observée pour les conditions de traitement de 2,5 et 3 bar par RP-HMT et DIC et de 3 bar par DV-HMT. Cette réduction de l'élasticité (valeur de G' proche de 0) de la phase continue, peut être reliée à l'incapacité des suspensions à former un gel dans la phase continue [Loisel et al., 2006].

La gélification comporte des réarrangements qui impliquent principalement des modifications structurales de l'amylose. Ces modifications qui ont lieu au cours du refroidissement des empois sont responsables du développement de la texture du gel. Pour ces mêmes conditions (2,5 et 3 bar par RP-HMT et DIC et de 3 bar par DV-HMT) il y a eu pendant les trois hydrotraitements, formation de complexes amylose-lipides. De nombreux auteurs associent la diminution de la solubilité et de l'aptitude au gonflement des granules d'amidons à la formation de ces complexes [Olayinka et al., 2008; Nakazawa et Wang, 2004; Kaur et Singh, 2000; Hoover & Manuel, 1996].

La formation du complexe observée pour les conditions de traitement intenses, serait responsable de la diminution de la capacité de gonflement des amidons. Par conséquent, la consistance des empois mesurée au Brabender et la viscosité apparente ont diminué, jusqu'à obtenir des empois avec une consistance proche de celle de l'eau. Les gels des suspensions d'amidon présentent un comportement de solutions diluées. Zarguili [2006] au cours de ses travaux de thèse a observé la diminution de la rétrogradation des amidons dans les conditions de traitement DIC pour lesquelles il y a eu formations de complexes amylose-lipides.

La même tendance est observée avec les valeurs de la tangente de l'angle de perte (δ), qui est présentée pendant la gélification des suspensions dans la figure (4.26). Les valeurs de tanδ, qui est égale au rapport de G'' sur G', sont toujours très inférieures à 1. Tanδ varie de 0,19 à

0,05 sur toute la gamme du temps de vieillissement, pour les conditions de traitements faibles et intermédiaires ; traduisant un comportement solide viscoélastique. En revanche, pour des conditions plus intenses, on note une nette augmentation de l'angle de perte, caractéristique d'un comportement liquide viscoélastique, tendant vers un comportement visqueux newtonien.

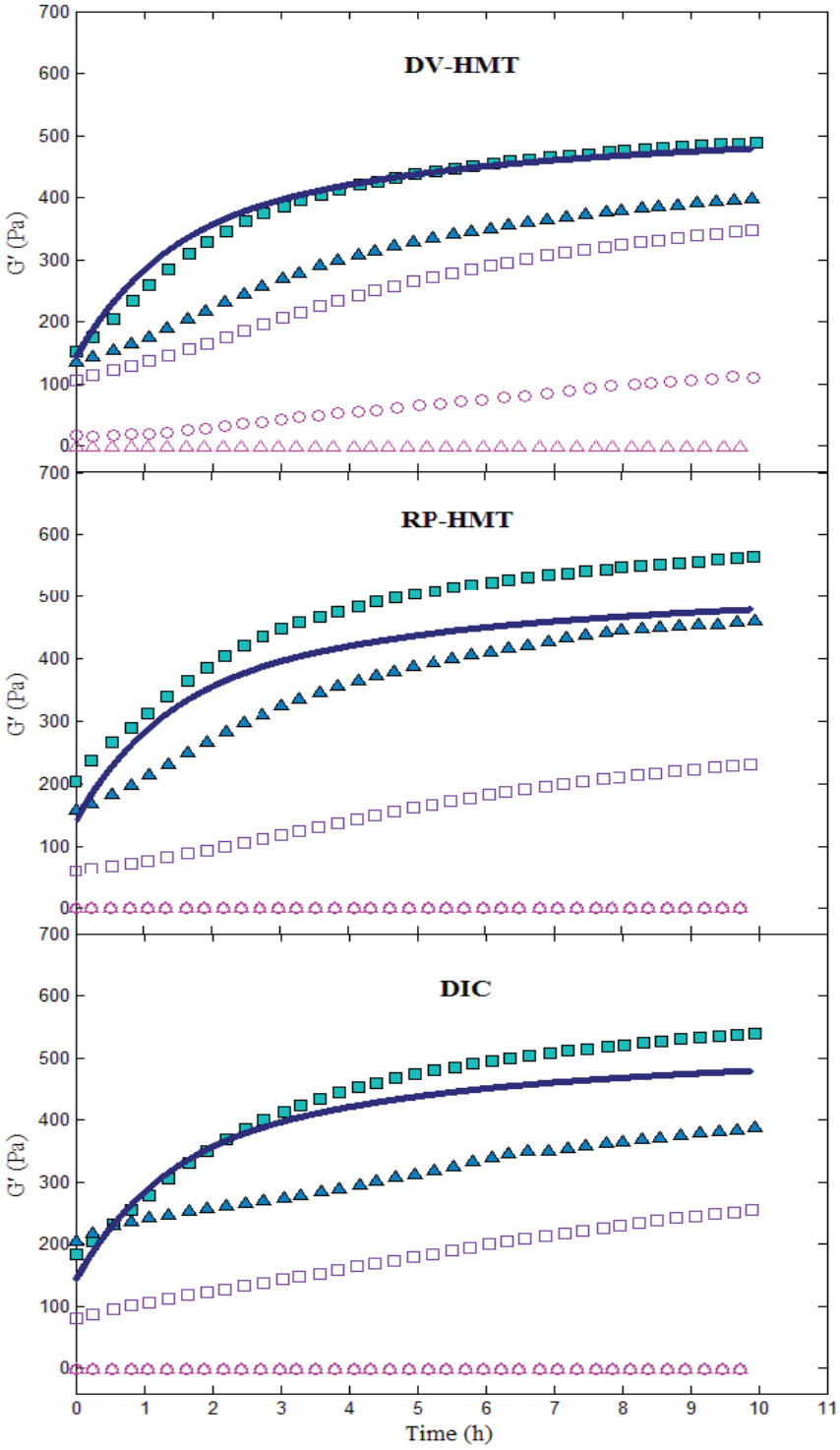


FIG. 4.25 – Evolution du module d'élasticité (*G'*) au cours de la gélification à 25 °C de l'empois d'amidon natif (▬) et traité à 1 bar (■), 1,5 bar (▲), 2 bar (□), 2,5 bar (○) et 3 bar (Δ).

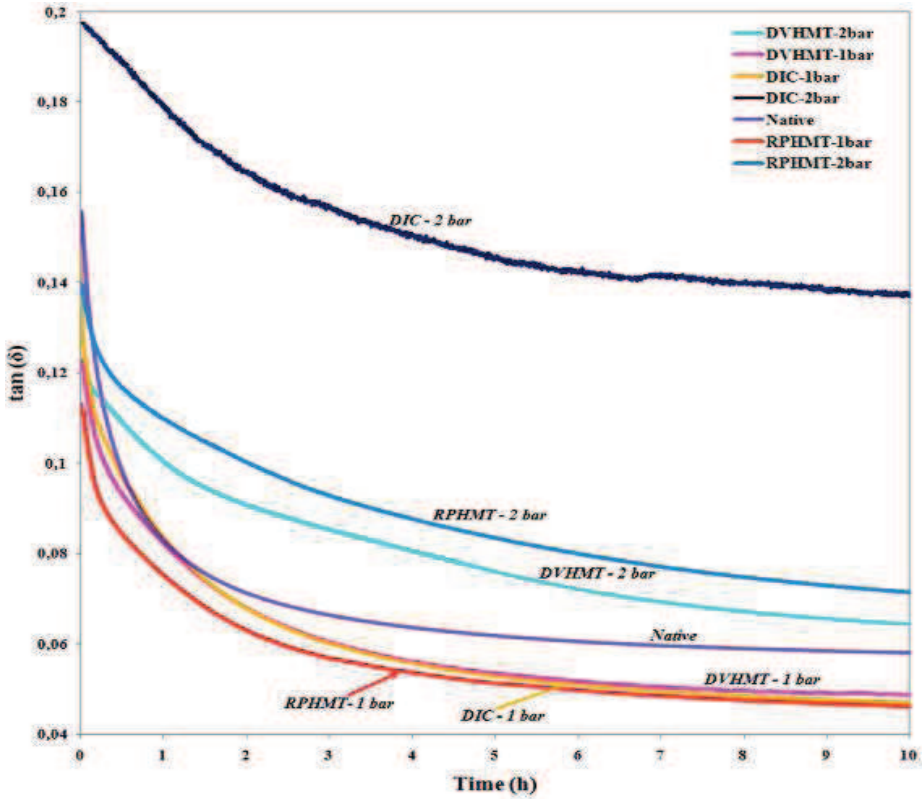


FIG. 4.26 – Evolution de la tangente de l'angle de pertes (δ) au cours de la gélification à 25 °C des empois de l'amidon natif et traité à 1 et 2 bar.

B. Spectres de relaxation

Les propriétés viscoélastiques des suspensions d'amidon ont été analysées à l'aide d'un test de relaxation, qui consiste à appliquer une déformation, dans la zone linéaire, maintenue constante au cours de temps. Les résultats des mesures dynamiques ont été décrits par le modèle de Maxwell généralisé, couramment utilisé pour l'analyse du comportement de matériaux viscoélastiques. Le modèle de Maxwell généralisé est composé d'une suite de N modèles de Maxwell assemblés en parallèle. Une branche supplémentaire est ajoutée au modèle, composée d'un ressort, afin de représenter l'état d'équilibre d'un solide viscoélastique.

Chaque élément de Maxwell est caractérisé par un temps de relaxation propre. L'ensemble des temps de relaxation forme un spectre, définit par une fonction continue $H(\lambda)$ de distribution de temps de relaxation (λ). Le spectre des temps de relaxation $H(\lambda_i)$ est une propriété importante en viscoélasticité, elle a été utilisée par certains auteurs [Ptaszek et al., 2011, 2009, 2007; Sodhi et al., 2010] pour caractériser des gels à base d'amidon. Pour déterminer le spectre des temps de relaxation, les relations de la viscoélasticité linéaire du modèle de Maxwell généralisé doivent être résolues:

$$G(\omega) = G_e + \int_0^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{(\lambda\omega)^2}{1+(\lambda\omega)^2} d\lambda + i \int_0^{+\infty} H(\lambda) \cdot \frac{\lambda\omega}{1+(\lambda\omega)^2} d\lambda \qquad (4.4)$$

G_e (Pa) étant le module d'équilibre, égale à zéro lorsque le comportement est liquide viscoélastique, $H(\lambda)$ représente l'intensité des spectres de relaxation (Pa), λ le temps de relaxation (s) et ω est la fréquence angulaire (*Hz*).

A partir des données expérimentales des modules dynamiques $G'(\omega)$ *et* $G''(\omega)$, la résolution numérique du Modèle de Maxwell généralisé a permis de déterminer les paramètres du modèle. Les spectres de relaxation des gels d'AMS obtenus à partir de granules natifs et traités à 2 bar par les procédés DV-HMT, RP-HMT et DIC sont présentés dans la figure (4.25).

TAB. 4.9 – Paramètres estimés à partir du modèle de Maxwell généralisé.

Échantillon	G_e *(Pa)*	$H(\lambda)$ *(Pa)*
Natif	70	105
DV-HMT	60	80
RP-HMT	56	60
DIC	34	43

La distribution continue des spectres de relaxation de la suspension d'amidon natif et traités montre l'existence de quatre pics répartis sur quatre décades de temps de relaxation. L'intensité la plus élevée des suspensions analysées est située à des temps caractéristiques compris entre 6 et 25×10^{-3} s. La valeur de l'intensité du spectre de relaxation $H(\lambda)$ calculée pour l'amidon natif est de 105 Pa (Tab 4.7). $H(\lambda)$ décroît vers 80, 60 et 33 Pa pour les suspensions d'AMS traité par DV-HMT, RP-HMT et DIC, respectivement, traduisant une perte de la rigidité du matériau suite à l'hydrotraitement. Les valeurs de $H(\lambda)$ montrent que les modifications de la structure du gel dépendent du type de traitement appliqué, les modifications les plus importantes ont été obtenues avec le procédé DIC. D'après Sodhi et al. [2010] la réduction de $H(\lambda)$ du gel d'amidon peut être attribuée à la perte de sa stabilité au cisaillement. On observe une fluidification des empois d'amidons après traitements hydrothermiques. Les valeurs du module d'équilibre (G_e) de 70 Pa pour le gel d'amidon natif diminue à 60, 56 et 43 Pa après traitement par DV-HMT, RP-HMT et DIC, respectivement (Tab 4.7). Cette décroissance révèle que les gels d'amidons traités tendent à perdre leur rigidité pour atteindre un comportement liquide viscoélastique, sachant que G_e=0 correspond au comportement visqueux newtonien [Ferry, 1980].

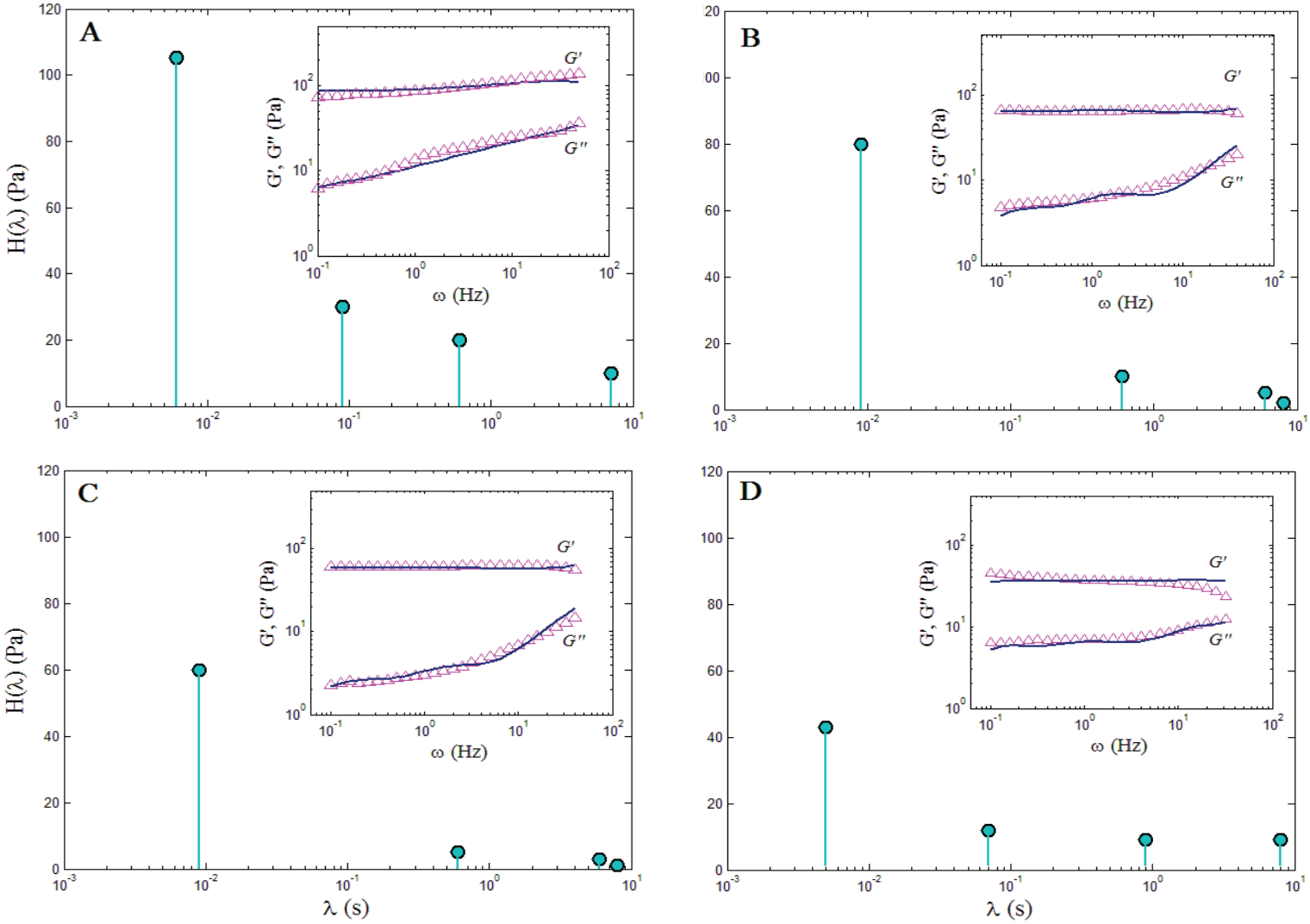


FIG. 4.27 – Spectres mécaniques et de relaxation obtenus à 60 °C, de gel d'amidon (6%) natif (A) et traités par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à la pression de 2 bar.

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats consacrés à l'étude des modifications des propriétés physico-chimiques de l'amidon de l'AMS hydrotraité par trois procédés (DV-HMT, RP-HMT et DIC), dans différentes conditions de pression de vapeur d'eau, pendant 20 minutes. Les résultats obtenus ont montré que les modifications engendrées dans le matériau dépendent fortement des conditions d'hydrotraitement (température à travers le niveau de la pression de vapeur saturée et de la teneur en eau) et de la modalité de traitement. Les modifications générées à l'échelle de la structure du grain ont été intensifiées non seulement par la présence de l'étape de mise sous vide du matériau avant le début du traitement, c'est le cas des procédés RP-HMT et DIC, mais aussi par la détente rapide vers la pression réduite après la fin du maintien à haute pression, particularité du procédé DIC. Malgré des conditions de traitement identiques, le procédé RP-HMT, ne possédant qu'une seule étape a été systématiquement en position intermédiaire entre les deux autres procédés au niveau de l'ampleur des modifications produites.

Les changements des caractéristiques structurales ont eu systématiquement des conséquences sur les propriétés thermiques, morphologiques ainsi que fonctionnelles des amidons traités. Les mesures granulométriques ont montré une augmentation de la taille des grains, traduisant le gonflement sous l'effet de l'hydrotraitement pour les conditions faibles de pression, avec des tailles de populations formées principalement de particules individuelles. En revanche, pour les conditions de pression supérieures, la coexistence de particules individuelles avec des particules agrégées a été observée, favorisées par l'étendue de la fusion des grains pendant l'hydrotraitement. Ces agrégats, visibles en microscopie électronique à balayage, seraient formés d'amas de particules, collées entre elles par des grains fondus. Les mesures viscosimétriques par Brabender et rhéologiques ont également montré l'effet de la présence des deux étapes de mise sous vide. La viscosité apparente des suspensions d'amidon, mesurée par test d'écoulement, a suivi la même tendance que le pic de viscosité, mesuré par viscographe Brabender. Les viscosités apparentes des suspensions obtenues par les trois procédés étaient supérieures à celle du natif pour la pression de 1 bar. En revanche, pour les pressions de vapeur plus élevées, nous avons observé une baisse importante de la viscosité, et à 3 bar et quel que soit la modalité, aucun développement de viscosité n'a pu être mesuré. Cette diminution est directement liée à la réduction de la solubilité et de la capacité de gonflement des grains en phase dispersée après les traitements thermiques subis.

6. Références bibliographiques

Katz, J. 1930 Über die Anderungen im Röntgenspektrum der Stärke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes, Z. Physik. Altay, F. & Gunasekaran, S. **2006** Influence of drying temperature, water content, and heating rate on gelatinization of corn starches. *J. Agric. Food Chem*. 54, 4235–4245.

Banks, W. et Greenwood, C.T. **1975** Starch and starch Components". Edinburgh University Press: Edinburgh, England. 270–273.

Biliaderis, C. G., Maurice, T. J. et Vose, J. R. **1980** Starch gelatnisation phenomena studied by differential scanning calorimetry. Journal of Food Science. 45, 1669–1680.

Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S. **1998a** Starch granules: structure and biosynthesis. *Int. J. Biol. Macromol*. 23(2), 855–112.

Buléon, A., Gerard, C., Riekel, C., Vuong, R., Chanzy, H. **1998b** Details of the crystalline ultrastructure of C-starch granules revealed by synchrotron microfocus mapping. *Macromolecules*. 31(19), 66055–6610.

Chung, H.- J., Hoover, R., Liu, Q. **2009a** The impact of single and dual hydrothermal modifications on the molecular structure and physicochemical properties of normal maize starch. *Int. J. Biol. Macromol*. 44, 203–210.

Chung, H.J., Liu, Q., Hoover, R. **2009b** Impact of annealing and heat-moisturetreatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. *Carbohydr. Polym*. 75, 436–447.

Collado, L. S., & Corke, H. **1999** Heat-moisture treatment effects on sweet potato starches differing in amylose content. *Food chemistry*. 65, 329–346..

Donovan, J. W. **1979** Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymes*. 18, 263–275.

Cooke D., & Gidley, M. J. **1992** Loss of cryistallinne and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition. *Carbohydr. Res*. 227, 13–112.

Cruz-Orea, A., Pitsi, G., Jamee, P. et Thoen, J. **2002** Phase transitions in the starch-water system studied by adiabatic scanning calorimetry. *J. Agric. Food Chem*. 50, 1335–1344.

Doublier, J.- L., Llamas, G., Meur, M. **1987** A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. *Carbohydr. Polym*. 7, 251–275.

Eliasson, A.-C. **1988** Physical and chemical characteristics of legume starches. *Animal Plant Sci*. 1, 89–94.

Ferry, J. D. **1980** Viscoelastic properties of polymers. Wiley, New York.

French, A. D. **1984** Organisation of starch granules. In: Whistler R.L., Bemiller J.N. & Paschall E.F., eds. Starch: chemistry and technology. 2nd ed. New York, USA: Academic Press Inc.

French, A. D. **1972** Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.* 19, 8–25.

Garcia, V., Colonna, P., Lourdin, D., Buléon, A., Bizot, H. et Ollivon, M. **1996** Thermal transitions of cassava starch at intermediate water contents. Journal of Thermal Analysis. 47, 1213–1228.

Godet, M. C., Bizot, H. et Buléon, A. **1995** Crystallization of amylose-fatty acid complexes prepared with different amylose chain lenghts. *Carbohyd. Polym*. 27, 47–52.

Gunaratne, A., & Corke, H. **2007** Influence of unmodified cycloheptaamylose (*β*-cyclodextrin) on transition parameters of amylose-lipid complex and functional properties of starch. *Carbohydr. Polym*. 68, 226–234.

Gunaratne, A. et Hoover, R. **2002** Effect of heat treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydr. Polym*. 49, 425–437.

Herrera-Gómez, A., Canónico-Franco, M. & Ramos, G. **2005** Aggregate formation and segregation of maize starch granules cooked at reduced moisture conditions. *Starch/Stärke*. 57, 301–309.

Herrera-Gómez, A., Canónico-Franco, M. & Ramos, G. **2002** Aggregation in cooked maize starch. *Carbohydr. Polym.* 50, 387-392.

Hoover, R. & Manuel, H. **1996** The effect of heat heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylomaize starches. *J. Cereal Sci*. 23, 153–162.

Hoover, R. & Vansanthan, T. **1994a** Effect of annealing on the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches. *Journal of Food Biocheistry*. 17, 303–325.

Hoover, R. et Vasanthan, T. **1994b** Effect of Heat-Moisture Treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, tuber, and legume starches. *Carbohydr. Res*. 252, 33–53.

Hormdok, R. and Noomhorm, A. **2007** Hydrothermal treatments of rice starch for improvement of rice noodle quality. *LWT*. 40, 1723–1731.

Hoseney, R. C., Zeleznak, K. et Lai, C. S. **1986** Wheat gluten: A glassy polymer. *Cereal Chem*. 63, 285–286.

Hublin, L. **1994** Influence des caractéristiques structurales des amidons natifs sur leur réactivité chimique. PhD dissertation, Université de Nantes. France.

Imberty, A., Buléon, A., Tran, V., & Perez, S. **1991** Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch/ Stärke*. 43, 375–384.

Imberty, A., et Pérez, S. **1988a** A revisit to three dimensional structure of B-type starch. *Biopolymers*. 27, 1205–1221.

Imberty, A., Chanzy, H., Pérez, S., Buléon, A., Tran, V. **1988b** The double-helical nature of the crystalline part of A-starch. *J. Mol. Biol.* 201, 365– 378.

Imberty, A., Chanzy, H., Pérez, S., Buléon, A., Tran, V. **1987** New threedimensional structure for A-starch. *Macromolecules*. 20(10), 26345–2636.

Jacobs, H., Mischenko, N., Koch, M. H. J., Eerlingen, R. C, Delcour. J. A., & Reynaers, H. **1998** Evaluation of the impact of annealing on gelatinisation at intermediate water content of wheat and potato starches: A differential scanning calorimetry and small angle X-ray scattering study. *Carbohydr. Res*. 306, 1–10.

Jacobs, H. & Delcour, J. **1998** Hydrothermal modifications of granular starch with retention of the granular structure: A review. *J. Agric. Food Chem*. 46, 2895–2905.

Jacobs, H., Eerlingen, R. C., Clauwaert, W., Delcour, J. A. **1995** Influence of Annealing on the Pasting Properties of Starches from Varying Botanical Sources. *Cereal Chem.* 32, 480–487.

Jane, J., Chen, Y. Y., Lee, L. F., Mcpherson, A. E., Wong, K. S., Radosavljevic, M., Kasemsuwan, T. **1999** Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting of starch. *Cereal Chem*. 76(5), 629–637.

Jayakody, L. & Hoover, R. **2008** Effect of annealing on the structure and physico-chemical properties of starches from different botanical origins: Areview. *Carbohydr. Polym*. 74, 691–703.

Jenkins, P. J. & Donalds, A. M., **1998** Gelatinisation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. *Carbohydr. Res*. 308, 133–147.

Ji, Y., Ao, Z., Han, J.-A., Jane, J.-L., BeMiller, J. N. **2004** Waxy maize starch subpopulations with different gelatinization temperatures. *Carbohydr. Polym*. 57, 177–190.

Katz, J. **1930** Über die Anderungen im Röntgenspektrum der Stärke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes, *Z. Physik. Chem.* 150, 37–59.

Kaur, K. & Singh, N. **2000** Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour. *Food Chem*. 71, 511–517.

Knutson, C. A. **1990** Annealing of maize starches at elevated temperatures. *Cereal Chemistry*. 67(4), 376–384.

Kulp, K., & Lorenz, K. **1981** Heat-moisture treatment of starches. I- Physicochemical properties. *Cereal Chem*. 58, 46–48.

Lawal, O.S., **2005** Studies on the hydrothermal modifications of new cocoyam (Xanthosoma sagittifolium) starch. *Int. J. Biol. Macromol*. 37 (5), 268–277.

Le Bail, P., Bizot, H., Ollivon, M., Keller, G., Bourgaux, C. et Buléon, A. **1999** Monitoring the crystallization of amylose-lipid complexes during maize starch melting using synchrotron X-ray diffraction. *Biopolymers*. 50, 99–110.

Lim, S. T., Chang, E. H. et Chung, H. J. **2001** Thermal transition characteristics of heat–moisture treated corn and potato starches. *Carbohydr. Polym*. 46, 107–115.

Liu, H., Yu, L., Simon, G., Dean, K. & Chen, L. **2009** Effects of annealing on gelatinization and microstructures of corn starches with different amylose/amylopectin ratios. *Carbohydr. Polym*. 77, 662–669.

Loisel, C., Maache-Rezzoug, Z., Esneault, C. **2006** Effect of hydrothermal treatment on the physical and rheological properties of maize starches. *J. Food Eng.* 73, 45–543.

Lorenz, K., Kulp, K. **1981** Heat moisture treatment of starches. II. Functional properties and baking potential. *Cereal Chem*. 58, 49–52.

Maache-Rezzoug, Z., Zarguili, I., Loisel, C., Doublier, J.- L., Buléon, A. **2011** Investigation on structural and physicochemical modifications of standard maize, waxy maize, wheat and potato starches after DIC treatment. *Carbohydr. Polym*. 86, 328–336.

Maache-Rezzoug, Z., Zarguili, I., Loisel, C., Doublier, J.- L. **2010** Study of DIC hydrothermal treatment effect on rheological properties of standard maize (SMS), waxy maize (WMS), wheat (WTS) and potato (PTS) starches. *J. Food Eng.* 99, 452–458.

Maache-Rezzoug, Z., Maugard, T., Zarguili, I., Bezzine, E., Marzouki, M. N. et Loisel, C. **2009** Effect of DIC hydrothermal treatment on physicochemical properties of wheat, waxy and standard maize starches. *J. Cereal Sci.* 49, 346–353.

Maache-Rezzoug, Z., Zarguili, I., Loisel, C., Queveau, D., & Buléon, A. **2008** Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after D.I.C. hydrothermal treatment. *Carbohydr. Polym*. 74 (4), 802–812.

Malumba, P., Massaux, C., Deroanne, C., Masimango, T., Bera, F. **2009** Influence of drying temperature on functional properties of wet-milled starch granules. *Carbohydr. Polym*. 75, 299–306.

Miao, M., Jiang, B., Zhang, T. **2009** Effect of pullulanase debranching and recrystallization on structure and digestibility of waxy maize starch. *Carbohydr. Polym*. 76, 214–221.

Miyoshi, E. **2002** Effects of heat-moisture treatment and lipids on gelatinisation and retrogradation of maize and potato starches. *Cereal Chem*. 79, 72–77.

Morrison, W.R., Law, R. et Snape, C. **1993** Evidence for inclusion complexes of lipids with V-amylose in maize, rice and oat starches. *J. Cereal Sci*. 18, 107–110.

Nayouf, M., Loisel, C. & Doublier, J.-L. **2003** Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy maize starch. *J. Food Eng*. 59, 209–219.

Nakazawa, Y. & Wang, Y.-J. **2004** Effect of annealing on starch-palmitic acid interaction. *Carbohydr. Polym*. 57, 327–335.

Olayinka, O. O., Adebowale, K. O. & Olu-Owolabi, B. I. **2008** Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch. *Food Hydrocolloids*. 22(2), 225–230.

Ptaszek, P., Lukasiewicz, M., Ptaszek, A., Grzesik, M., Skrzypek, J., Kulawska, M. **2011** Viscoelastic properties of highly concentrated maize starch solutions in DMSO. *Starch/Stärke.* 63, 181–189.

Ptaszek, A., Berski, W., Ptaszek, P., Witczak, T., Repelewicz, U., Grzesik, M. **2009** Viscoelastic properties of waxy maize starch and selected non-starch hydrocolloids gels. *Carbohydr. Polym*. 76, 567–577.

Ptaszek, P., & Grzesik, M. **2007** Viscoelastic properties of corn starch and guar gum gels. *J. Food Eng.* 82, 227–237.

Pukkahuta, C., Suwannawat, B., Shobsngob, S., Varavinit, S. **2008** Comparative study of pasting and thermal transition characteristics of osmotic pressure and heat–moisture treated maize starch. *Carbohydr. Polym*. 72, 527–536.

Qi, X., Tester, R. F., Snape, C. E. & Ansell, R. **2005** The effect of annealing on structure and gelatinization of maize starches with amylose dosage series. Progress in Food Biopolymers Research. 1, 1–27.

Sodhi, N. S., Sasaki, T., Lu, Z.-H. & Kohyama, K. **2010** Phenomenological viscoelasticity of some rice starch gels. *Food Hydrocolloids*. 24, 512–517.

Stute, H. **1992** Hydrothermal modification of starches: the difference between annealing and heat-moisture treatment. *Starch/Stärke*. 44, 205–214.

Szejtli, J., Bánky-Elöd, E. **1978** Bestimmung der Dissoziationskonstanten für Amylose-Einschlußverbindungen. *Starch/ Stärke*. 30, 85–91

Takaya, C. S. et Nishinari, K. **2000** Thermal studies on the gelatinisation and retrogradation of heat–moisture treated starch. *Carbohydr. Polym*. 41, 97–100.

Tecante, A. et Doublier, J.-L. **1999** Steady flow and viscoelastic behaviour of crosslinked waxy corn starch-kappa-carrageenan pastes and gels. *Carbohydr. Polym.* 40, 221–231.

Tester, R. F. et Morrison, W. R. **1990** Swelling and gelatinisation of cereal starches. I .Effects of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chem.* 67, 551–557.

Tufvesson, F., Wahlgren, M., Eliasson, A.-C. **2003** Formation of amylose-lipide complexes and effects of temperature treatment. Part 2. fatty acids. *Starch/ Stärke*. 55, 138–149.

Tukomane, T., Leerapongnum, P., Shobsngob, S., & Varavinit, S. **2007** Preparation and characterization of annealed-enzymatically hydrolyzed tapioca starch and the utilization in tableting. *Starch/Stärke*, 59(1), 33–45.

Van den Berg, C. **1981** Vapour sorption equilibria and other water starch interactions: a physico-chemical approach. PhD thesis: Agricultural University Wageningen (The Netherlands).

Vermeylen, R., Goderis, B., & Delcour, J.A. **2006** An X-ray study of hydrothermally treated potato starch. *Carbohydr. Polym*. 64, 364–375.

Waduge, R.N., Hoover, R., Vasanthan, T., Gao, J. & Li, J. **2006** Effect of annealing on the structure and physicochemical properties of barley starches of varying amylose content. *Food Research*. 39(1), 59–77.

Waigh, T. A., Gidley, M. J., Komanshek, B. U. & Donald, A. M. **2000** The phase transitions in starch during gelatinization: a liquid crystalline approach. *Carbohydr. Res.* 328, 165–176.

Wakelin, J. H., Virgin, H. S., Crystal, E. **1959** Development and comparison of two X-ray methods for determining the crystallinity of cotton cellulose. Journal of Applied Physics. 30, 1654–1662.

Watcharatewinkul, Y., Puttanlek, C., Rungsardthong, V., Uttapap, D. **2009** Pasting properties of a heat-moisture treated canna starch in relation to its structural characteristics. *Carbohydr. Polym*. 75, 505–511.

Wu, H.C.H. et Sarko, A. **1978a** The double helical molecular structure of crystalline B-amylose. *Carbohydr. Res*. 60(2), 7–25.

Wu, H.C.H. et Sarko, A. **1978b** The double helical molecular structure of crystalline A-amylose. *Carbohydr. Res*. 60(2), 27–40.

Wu, H.C.H. et Sarko, A. **1977** The crystal structure of A-starch: is it double helice. *Carbohydr. Res*. 54(1), 125–138.

Zarguili, I. **2006** Etude de l'effet de l'hydrotraitement DIC sur les propriétés structurales et fonctionnelles des amidons de différentes origines botaniques. PhD thesis, Universit of La Rochelle. France.

Zavareze, E., Dias., A.R.G. **2011** Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. *Carbohydr. Polym*. 83, 317–328.

Ziegler, G. R., Thompson, D. B., Casanovas, J. **1993** Dynamic measurement of starch granule swelling during gelatinization. *Cereal Chem*. 30, 247–251.

Zobel, H. F., Young, S. N. et Rocca, L. A. **1988a** Starch gelatinization: an X-ray diffraction study. *Cereal Chem*. 65, 443–446.

Zobel, H. F. **1988b** Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch/Stärke*. 40, 1–7.

Conclusion et Perspectives

Ce travail constitue une contribution à la compréhension des modifications engendrées au cours des traitements hydrothermiques de l'amidon de maïs standard. L'hydrotraitement est obtenu grâce à l'effet combiné de la température et de la teneur en eau, par trois procédés: DIC (Détente Instantanée Contrôlée), RP-HMT (Reduced Pressurized-Heat Moisture Treatment) et DV-HMT (Direct Vapor-Heat Moisture Treatment). L'effet thermique repose sur l'utilisation des températures élevées, par contact direct du matériau amylacé avec de la vapeur saturée sous pression, et l'effet hydrique par diffusion de la vapeur d'eau au sein du produit. Ces procédés diffèrent par la présence d'une étape de mise sous vide du matériau avant injection de la vapeur d'eau (RP-HMT) ou d'une étape supplémentaire de détente vers le vide (DIC), le procédé DV-HMT se caractérisant par l'absence de ces deux modalités. L'étude comparative a permis de découpler les effets liés aux deux étapes précédant et suivant l'injection de la vapeur du traitement thermique proprement dit.

Les résultats ont montré que les modifications des caractéristiques structurales, générées par les différents traitements et leurs conséquences sur les propriétés thermiques et fonctionnelles, ont été intensifiées non seulement par la mise sous vide du matériau, étape présente dans les procédés RP-HMT et DIC, mais aussi par la détente rapide vers la pression réduite, étape présente uniquement dans le procédé DIC. Pour les mêmes conditions de traitement thermique, le procédé RP-HMT, ne possédant qu'une seule étape, a été systématiquement en position intermédiaire entre les procédés DIC et DV-HMT.

Le comportement de l'amidon suite aux différents traitements, résulte des réarrangements de la structure interne des grains, qui dépendent des principaux paramètres : le niveau de la pression de vapeur d'eau (donc de la température), la teneur en eau du produit et la durée de traitement. L'épaisseur de la couche de matériau influence quant à elle l'homogénéité du traitement. Les principales modifications, selon l'intensité des niveaux appliqués de pression, se retrouvent à trois échelles :

- A l'échelle de l'organisation cristalline

L'application des trois procédés a provoqué des différences structurales et l'intensité des changements observés était étroitement liée aux spécificités propres de chaque traitement. Globalement et pour les trois traitements, en présence de conditions moins intenses de pression, le taux de cristallinité et le type cristallin (A) des amidons traités sont restés quasiment identiques aux valeurs du natif. Pour les conditions d'hydrotraitement plus élevées, la cristallinité et l'intensité des pics du type A ont baissé, avec l'apparition de nouveaux pics, caractéristiques d'une structure cristalline de type V_h, associé à la formation des complexes amylose-lipides. Soulignons que, quelle que soit la modalité, l'hydrotraitement a induit la perte de la cristallinité et l'apparition du type cristallin V_h. Ce changement est intervenu dès la pression de 2 bar pour les procédés RP-HMT et DIC, et à 2,5 bar pour le procédé DV-HMT. Ce qui suggère que la présence du vide initial a favorisé la transformation du réseau cristallin, dans les deux procédés, par l'intensification des phénomènes de transferts.

La mise sous vide du réacteur de traitement, avant l'injection de la vapeur sous pression, non seulement réduit considérablement la résistance de l'air et facilite la diffusion de la vapeur d'eau au sein du matériau, mais contribue aussi à générer plus de vapeur condensée. Par conséquent, la teneur en eau mise en jeu durant le traitement thermique est plus élevée. Les résultats ont montré que l'accélération des échanges thermiques, par la présence de cette étape a permis de diviser par un facteur 10, le temps pour atteindre la température d'équilibre de la vapeur saturée. L'effet mécanique provoqué par la détente rapide vers le vide après traitement thermique, a lui aussi contribué à accélérer la perte de la cristallinité. C'est uniquement avec le procédé DIC (3 bar) qu'a été observée une fusion complète. Autant la présence du vide initial et son rôle dans l'intensification des phénomènes de transferts est facile à corréler aux modifications produites à l'échelle de la structure du grain, autant l'effet mécanique est difficile à expliquer.

Les analyses thermiques par DSC, effectuées sur la structure résiduelle de l'AMS après hydrotraitement, ont montré une augmentation systématique des températures de transition et une réduction des enthalpies, avec des intensités différentes selon le procédé appliqué ; DV-HMT<RP-HMT<DIC. On note clairement, que les modifications ont été amplifiées par l'effet thermique provoqué par la présence du vide initial (RP-HMT et DIC) mais aussi par l'effet mécanique présent dans le procédé DIC. Aucune transition de phase n'a pu être mesurée pour l'AMS traité à 3 bar par le procédé DIC, le thermogramme enregistré est révélateur d'une structure résiduelle d'un amidon qui a totalement fondu pendant l'hydrotraitement.

Contrairement au traitement HMT classique, où de nombreux auteurs ont observé un élargissement de l'endotherme de gélatinisation des amidons traités, nous avons observé avec les trois procédés, un rétrécissement systématique de la largeur de l'endotherme de gélatinisation par rapport au domaine de l'amidon natif. Nos résultats suivent la même tendance que celle observée après traitement annealing [Hublin, 1994, Vermeylen et al., 2006]**.** Le rétrécissement était significatif à partir de la pression de traitement de 1,5 bar : la réduction la plus importante du domaine des températures de transition (6,4 °C) a été enregistrée pour l'AMS, traité à 2,5 bar par DIC. Cette valeur paraît être la condition optimale traduisant les effets simultanés thermique et mécanique.

La synthèse des données de différents travaux, nous amène à considérer que la largeur de l'endotherme traduit le degré d'hétérogénéité des cristallites dans le grain d'amidon. Cette hétérogénéité nous l'associons non seulement à la taille mais aussi à l'intensité des forces de cohésion développées entre les cristallites. La réduction de la largeur de l'endotherme de gélatinisation, lors des hydrotraitements, traduit le fait qu'il s'est produit d'abord la fusion des cristallites de faible taille et de faible cohésion, qui impliqueraient des énergies plus réduites. En revanche, les cristallites restants dans la structure résiduelle, de tailles plus grandes et présentant de fortes forces de cohésion, nécessiteraient afin de fondre des énergies plus élevées.

- A l'échelle microscopique et granulométrique

La distribution granulométrique de l'amidon natif de forme bimodale est constituée par deux tailles de population, centrées respectivement sur 1,4 et 13,7 µm. Les mesures granulométriques effectuées avant la cuisson au Brabender ont montré une augmentation progressive du diamètre médian ($D_{v,0.5}$) des grains, dont l'intensité est fonction du niveau de la pression et du type de procédé. Pour ces conditions de traitement par DV-HMT (1, 1,5, 2 et 2,5 bar), RP-HMT (1, 1,5 et 2 bar) et par DIC (1 et 1,5 bar) l'augmentation de $D_{v,0.5}$ traduit un gonflement sous l'effet de l'hydrotraitement, avec deux tailles de populations principalement formées de particules individuelles. La répartition granulométrique pour les conditions supérieures (2,5 bar par DV-HMT, 2 bar par RP-HMT et 1,5 bar par DIC) montre la coexistence de particules individuelles avec des particules agrégées, réparties dans deux populations de taille distincte.

La formation des agrégats ainsi que leur taille a été favorisée par l'étendue de la fusion des grains pendant l'hydrotraitement. Ces agrégats seraient formés d'un amas de particules, collées entre elles par des grains fondus, créant des zones de jonction, nettement visibles en

microscopie électronique. Cette explication est corroborée par les résultats d'analyse enthalpique différentielle qui ont montré une perte totale de la cristallinité des grains d'amidons hydrotraités par le procédé DIC à 3 bar. Alors que pour la même condition, la fusion des grains était partielle par RP-HMT (83.6) et DV-HMT (66.1%).

Au cours de la cuisson au Brabender les agrégats formés pendant les hydrotraitements se sont désagrégés et ont retrouvés leur état de particules individuelles, mis à part l'échantillon traité à 3 bar par le procédé DIC où les agrégats ont résisté. A cette condition, le choc mécanique induit par la détente crée des collisions importantes entre les particules primaires, contribuant à renforcer les forces d'adhésion entre les grains.

- A l'échelle des propriétés rhéologiques

Le comportement des suspensions empesées au viscographe Brabender a permis également de dissocier les effets liés à la présence du vide initial et final, entre les procédés DV-HMT et RP-HMT d'une part et RP-HMT et DIC d'autre part.

Une augmentation significative du pic de viscosité a seulement été obtenue pour la suspension d'amidon traitée par DV-HMT à 1 bar. Malgré le gonflement des grains aux conditions intermédiaires de pression de vapeur (1,5 et 2 bar), la viscosité des empois a baissé de façon drastique sous l'effet mécanique de la détente alors que l'effet thermique, lui semble modéré. A 3 bar, une fluidification complète des suspensions est obtenue, en raison de la rupture des granules d'amidon, la viscosité atteint alors des valeurs proches de celle de l'eau. Aucune différence n'est relevée entre les trois traitements, les deux effets sont masqués par le niveau élevé de température. La même tendance a été observée avec la viscosité apparente des suspensions d'amidons mesurée par écoulement. Après une augmentation de la viscosité apparente à 1 bar pour les trois procédés, on observe une fluidification qui s'accentue avec l'instauration du vide initial, et dès 1,5 bar pour le procédé DIC.

Les propriétés rhéologiques des empois d'amidon sont déterminées par les propriétés de la phase dispersée (taille et distributions de taille, gonflement modifiant la rigidité ou la déformabilité des grains) mais aussi par celle de la phase continue (quantité d'amylose et d'amylopectine qui diffusent hors des grains). Malgré le gonflement observé après traitement dans les conditions intermédiaires, la baisse de la viscosité observée est due certainement à la faible diffusion de l'amylose hors des grains, d'ailleurs confirmée par la baisse de la gélification. La réduction de la solubilisation de l'amylose est peut être liée à la formation pendant l'hydrotraitement de complexes amylose-lipides à l'intérieur des grains. Les mesures

de viscoélasticité ont montré que la rigidité des empois décroît aussi de façon considérable après hydrotraitement, comme le montre l'évolution du module de conservation G'. Le comportement des empois d'amidons, obtenus dans les conditions intenses (2.5 et 3 bar), est celui des solutions diluées, avec un module de viscosité largement supérieur au module d'élasticité. L'empois d'amidon à 6% peut être décrit comme un entassement de grains gonflés, dont la déformabilité joue un rôle majeur dans les propriétés viscoélastiques. La baisse de rigidité peut donc être attribuée à une déformabilité accrue des grains d'amidon, voire la disparition de leur résistance au cisaillement, déjà observée lors des essais d'écoulement.

Les deux étapes de l'hydrotraitement favorisent la perte de viscosité des suspensions, la détente finale étant un prolongement de la fusion. En effet, les mesures enthalpiques ont montré que la fusion est favorisée par l'application du vide initial (RP-HMT et DIC) ainsi que par la détente vers la pression réduite par traitement (DIC). Il est important de souligner qu'aucun des trois procédés n'entraîne une diffusion de l'amylose hors des grains; les transformations se font au sein du grain d'amidon qui conserve intégralement sa structure granulaire.

Au cours de ces travaux, nous avons développé un modèle phénoménologique permettant de décrire les phénomènes physiques à l'origine des transferts de masse et de chaleur se produisant lors de l'hydrotraitement de l'amidon de maïs par DV-HMT et RP-HMT. Pendant l'hydrotraitement de matériaux amylacés, des modifications biochimiques ont lieu en présence d'eau et de chaleur. Le modèle de transferts couplés tient compte des réactions de fusion qui se produisent pendant l'hydrotraitement, dont les cinétiques sont étroitement liées à la progression de la température et de l'eau au sein du matériau. Un terme source lié à la quantité de chaleur absorbée par l'amidon pendant ce changement d'état a été intégré dans l'équation de bilan d'énergie. Dans le cas du procédé RP-HMT, un autre terme source a été ajouté à l'équation de bilan, représentant le potentiel de gain de chaleur, dû à la présence du vide initial.

Les résultats obtenus par résolution numérique, à l'aide de la méthode des éléments finis, ont permis de définir la répartition spatiale des paramètres variables (température, teneur en eau), dans la couche d'amidon lors des deux procédés, en fonction du temps de traitement appliqué. Les résultats ont montré un écart significatif entre les deux procédés, résultant principalement de la présence de l'étape de mise sous vide.

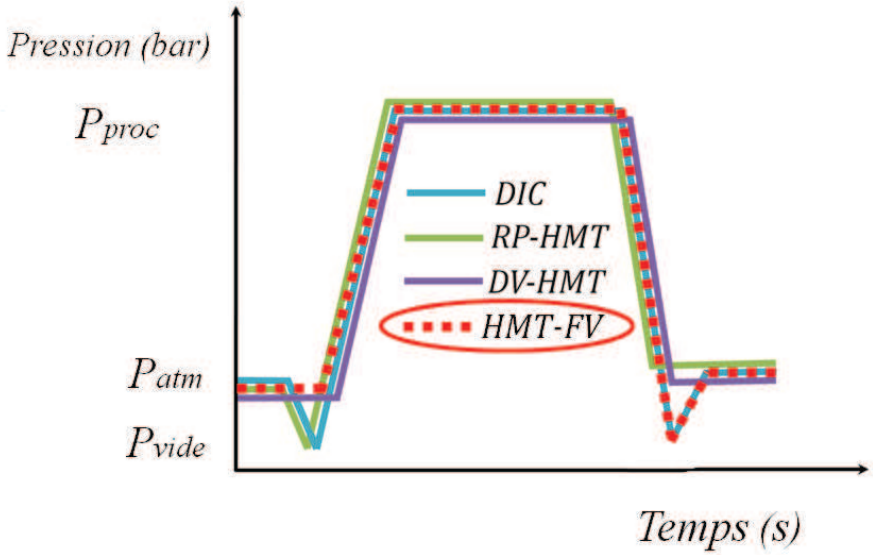
De forts gradients de température ont été observés, entre la surface et le fond du produit au début du traitement RP-HMT. Ces gradients se sont réduits rapidement, pour s'annuler au bout de 20 secondes, lorsque la température d'équilibre a été atteinte, et après 150 secondes pour le procédé DV-HMT. Les teneurs en eau à l'équilibre, obtenues par analyse numérique pour l'AMS traité par DV-HMT et RP HMT sont de 20 et 24% (kg H_2O/kg ms, respectivement, résultats en accord avec les mesures expérimentales. De plus, la comparaison des valeurs obtenues par le modèle numérique avec le pourcentage de perte de cristallinité pendant l'hydrotraitement, confirme la position du procédé RP-HMT entre les deux procédés (DV-HMT et DIC).

L'ensemble des résultats fournit une base de compréhension des phénomènes physiques qui se produisent pendant les traitements hydrothermiques. Un certain nombre de perspectives peuvent être dégagées, permettant l'amélioration de la problématique des transferts couplés dans les matériaux d'origine biologique. Dans une perspective d'une meilleure prédiction du modèle phénoménologique, il serait intéressant de tenir compte de la variation des propriétés thermophysiques du matériau poreux au cours de l'hydrotraitement. En effet, il serait utile d'intégrer dans la caractérisation des paramètres thermophysiques de l'amidon, l'évolution de la teneur en eau ainsi que les changements de la structure, liés à la progression du phénomène de fusion. Ceci permettrait d'en déduire le coefficient de diffusion (ou diffusivité) de l'eau avec une meilleure précision. Cette propriété physique importante, est étroitement liée à la structure du matériau et intervient dans la répartition spatio-temporelle de l'humidité et de la température.

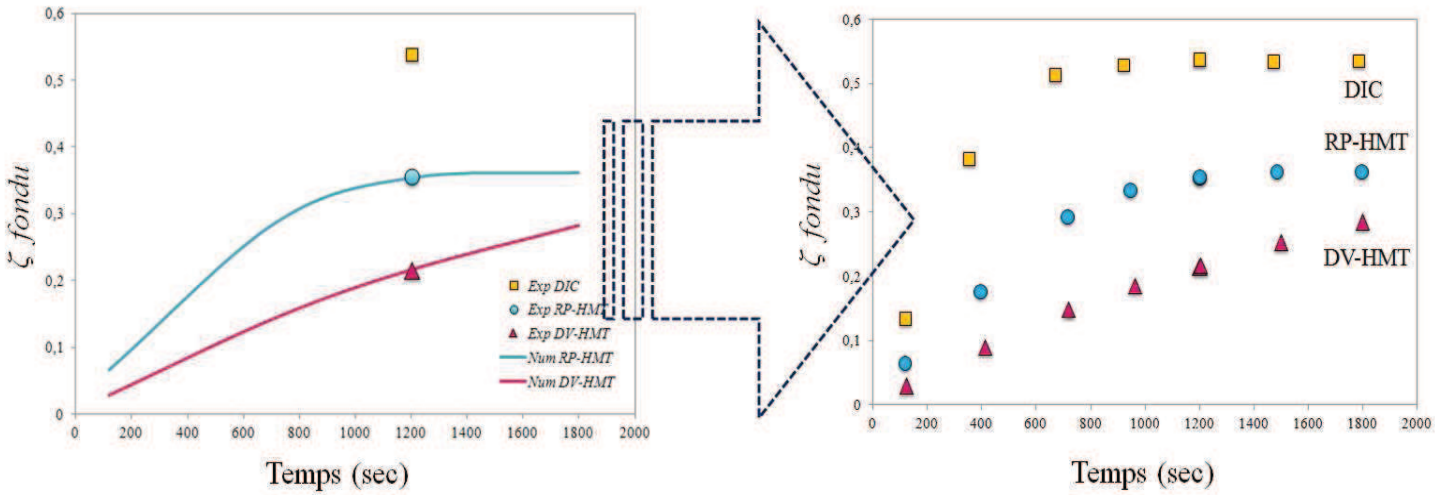
Aussi, il serait judicieux de trouver des techniques de mesure en ligne, sous des conditions de pression, qui nous permettront de suivre non seulement la répartition de l'humidité dans la couche du matériau mais aussi d'effectuer une cartographie expérimentale de la température dans les couches internes, et en particulier près des parois et de l'interface (entre la phase liquide et solide), c'est-à-dire au niveau des couches limites. Ces mesures in situ contribueraient à affiner l'évaluation des coefficients de transfert, à intégrer plus facilement des épaisseurs de couches de poudre plus importantes et à quantifier le degré de non homogénéité de l'hydrotraitement.

Dans la perspective de mieux découpler les effets thermique et mécanique, dus à la présence des deux étapes de mise sous pression, il serait intéressant d'étudier un procédé complémentaire, dépourvu de l'étape initiale de mise sous vide (effet thermique) mais présentant une étape finale de détente vers le vide (effet mécanique) selon le schéma ci-

dessous. Ce procédé que l'on peut appeler HMT-FV (Heat Moisture Treatment-Final Vacuum), peut contribuer à mieux isoler l'effet mécanique provoqué par la décompression brutale.



Au cours de ces travaux la validation du modèle de transfert n'a pu être réalisée que pour une durée de traitement fixe de 20 minutes et pour deux procédés (DV-HMT et RP-HMT). Une validation expérimentale du modèle de transfert dans un domaine plus large reste à effectuer. Ainsi, le modèle permettrait de pouvoir obtenir en temps réel l'estimation de ζ_{fondu} selon la figure ci-dessous. Enfin proposer un modèle de transfert plus général afin de pouvoir l'étendre aux différentes modalités, en intégrant un terme source dans l'équation de bilan qui tient compte de l'effet de la dépression brutale vers les pressions réduites, comme dans le cas du procédé DIC.



Valorisation Scientifique des Travaux Réalisés

➢ Publications dans des revues à comité de lecture

1. **S. A. Bahrani**, C. Loisel, J-L. Doublier, S-A. Rezzoug, Z. Maache-Rezzoug. **2012** Role of vacuum steps added before and after steaming treatment of maize starch. Impact on pasting, morphological and rheological properties. *Carbohydrate polymer*. 89, 810-820.

2. **S. A. Bahrani**, C. Loisel, J-Y. Monteau, S-A.Rezzoug, Z. Maache-Rezzoug. **2011** Estimation of Effective Moisture Diffusivity in Starchy Materials Following Hydrothermal Treatments. *Defect and Diffusion Forum Journal*. 312-315, 364-369.

➢ Communications nationales et internationales avec actes

1. **S. A. Bahrani**, J-Y. Monteau, Z. Maache-Rezzoug, C. Loisel, S-A.Rezzoug, Numerical modelling of simultaneous heat and mass transfers in starchy material following hydrothermal processes, (*International Symposium on Discrete Element Modelling of Particulate Media* ***2012***), Birmingham, UK.

2. I. Zarguili, **S. A. Bahrani**, A. Nouviaiare, S.A. Rezzoug, Z. Maache-Rezzoug, Compression and morphological characteristics of native and pretreated maize starch, (*EuroCereal Conference* ***2011***), Gloucestershire, UK.

3. **S. A. Bahrani**, C. Loisel, D. Della valle et Z. Maache-Rezzoug, Étude des propriétés rhéologiques de suspensions d'amidon de maïs modifiés par trois traitements hydrothermiques, (*46ème congrès annuel du Groupe français de Rhéologie* ***2011***), Nancy, France.

4. **S. A. Bahrani**, C. Loisel, J-L. Doublier, Z. Maache-Rezzoug, Comparative study of the rheological properties of treated standard maize starch by three hydrothermal treatments: DV-HMT, RP-HMT and DIC, (*6th International CIGR Technical Symposium* ***2011***) Nantes, France.

5. **S. A. Bahrani**, C. Loisel, J-Y Monteau, S-A.Rezzoug, Z. Maache-Rezzoug, Estimation of Effective Moisture Diffusivity in Starchy Materials Following Hydrothermal Treatments, (*6th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids* ***2010***), Paris, France.

Annexe A

Modèles isotherme BET

Cette théorie a été proposée par Brunauer, Emmett et Teller en 1938 pour le calcul de la surface spécifique par traitement analytique de l'isotherme d'adsorption.
Les hypothèses de base du modèle BET sont :

- Surface homogène,
- Le modèle considère plusieurs couches d'adsorption (Multicouche),
- Une $n^{ième}$ couche peut se déposer avant que le remplissage de la 1^{ière} ne soit terminé,
- la chaleur de sorption pour la première couche de molécules adsorbées par le solide est constante et égale à la somme de la chaleur de vaporisation des molécules adsorbées et de la chaleur due aux interactions avec les sites d'adsorption,
- la chaleur de sorption pour toutes les couches de molécules adsorbées au-delà de la monocouche est égale à la chaleur de vaporisation des molécules adsorbées,

L'équation de Brunauer, Emmett et Teller s'écrit sous la forme :

$$W_{ads} = \frac{w_m C_B P_v}{(P_{v(sat)} - P_v)\left[1 + (C_B - 1)\frac{P_v}{P_{v(sat)}}\right]} \qquad \text{(A.1)}$$

W_{ads} : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression P

$P_{v(sat)}$: Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience

w_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant

C_B : Constante caractéristique du système gaz-solide avec $C_B = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$

E_1 : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

E_L : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée

R : Constante des gaz parfaits

T : Température absolue

Suivant les valeurs de C_B et de w_m introduites, on obtient les isothermes d'adsorption.
Dans le cas que la pression de gaz est faible ($P_v \ll P_{v(sat)}$, L'équation (A.1) simplifiée sous la forme:

$$W_{ads} = \frac{w_m C_B \left(\frac{P_v}{P_{v(sat)}}\right)}{1+(C_B-1)\left(\frac{P_v}{P_{v(sat)}}\right)} \tag{A.2}$$

Qui est une forme particulière de l'équation de Langmuir. En effet, pour de basses pressions, il n'y a pas assez de gaz pour former plus d'une seule couche sur la surface, ce qui correspond à l'hypothèse de Langmuir.

L'équation (A.1) peut être simplifiée sous la forme:

$$\frac{1}{W_{ads}\left[\left(\frac{P_{v(sat)}}{P_v}\right)-1\right]} = \frac{1}{w_m C_B} + \frac{C_B-1}{w_m C_B}\frac{P_{v(sat)}}{P_v} \tag{A.3}$$

Cette forme est appelée BET plot (Fig A.1). A partir de l'équation (A.3), on détermine graphiquement la quantité de $\frac{1}{W_{ads}\left[\left(\frac{P_{v(sat)}}{P_v}\right)-1\right]}$ en fonction de $\frac{P_v}{P_{v(sat)}}$.

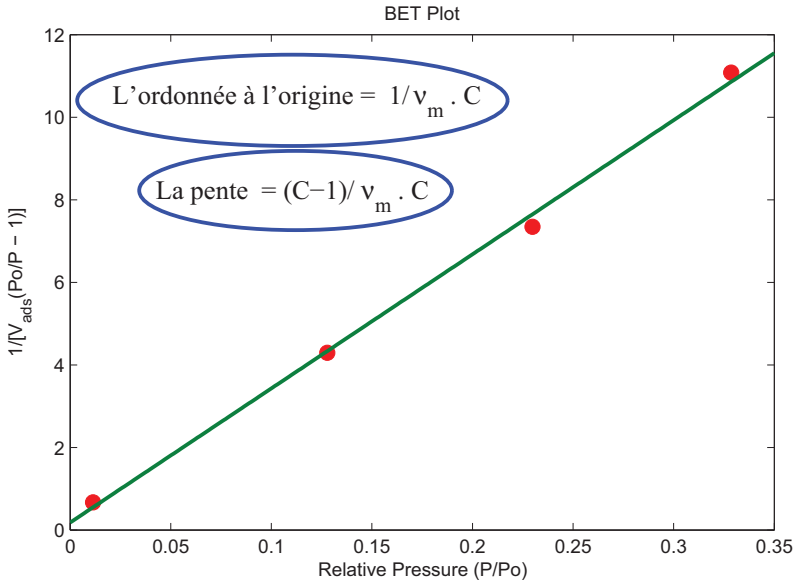


FIG. A.1 – Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77 K.

On obtient une droite du type $\boldsymbol{y = \alpha x + \beta}$, avec la pente $\boldsymbol{\alpha = \frac{C_B - 1}{w_m C_B}}$ et l'ordonnée à l'origine $\boldsymbol{\beta = \frac{1}{w_m C_B}}$.

En Connaissant $\boldsymbol{w_m}$, on peut alors déterminer la surface spécifique $\boldsymbol{S_{BET}}$ avec la relation suivante:

$$\boldsymbol{S_{BET} = \sigma \frac{w_m N}{V_m}} \qquad \text{(A.4)}$$

$\boldsymbol{\sigma}$: Surface occupée par une molécule de vapeur

$\boldsymbol{N}$: Nombre d'Avogadro

$\boldsymbol{V_m}$: Volume molaire

On peut calculer la surface spécifique par l'expression suivant:

L'azote (77°K)

$\boldsymbol{\sigma}$ = 0,1620 (nm^2)

N = 6,025 ×10^{23} (mol^{-1})

$\boldsymbol{V_m}$= 13,540 (L/mol).

Annexe B

Microscopie électronique à balayage à

À l'échelle du pore

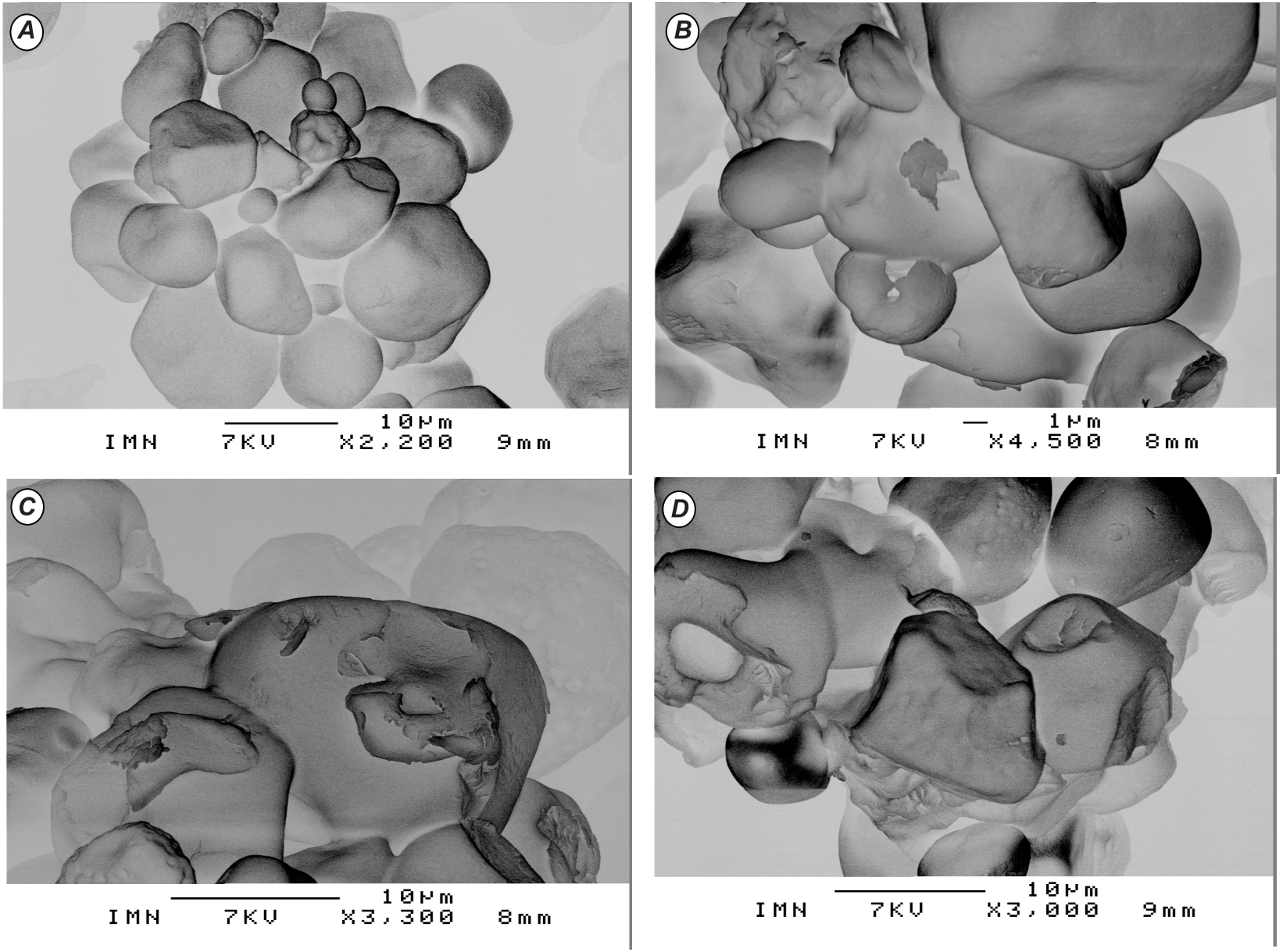


FIG. B.1 – Microscopie électronique à balayage de l'amidon natif (A) et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à 1,5 bar.

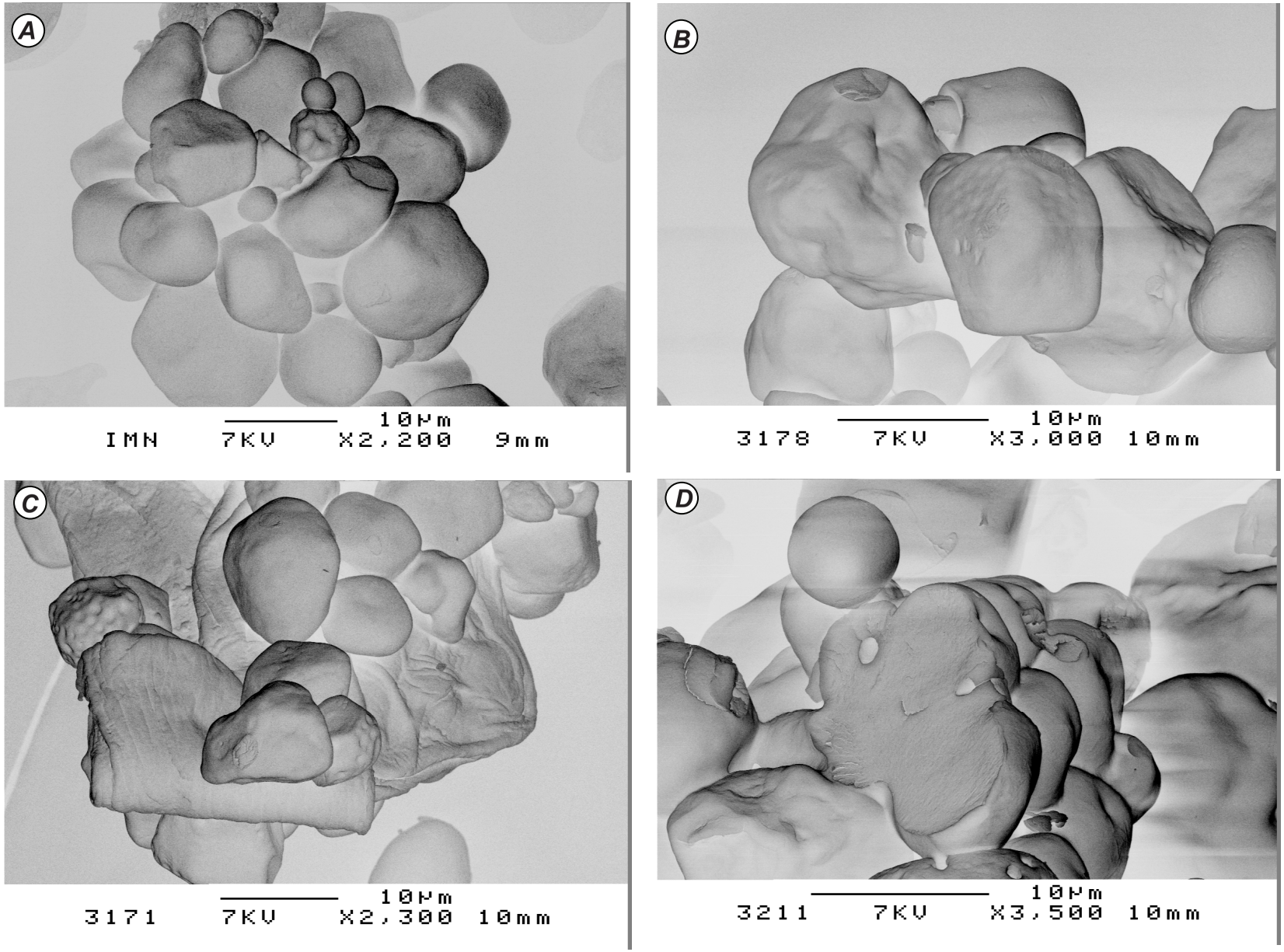


FIG. B.2 – Microscopie électronique à balayage de l'amidon natif (A) et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à 2 bar.

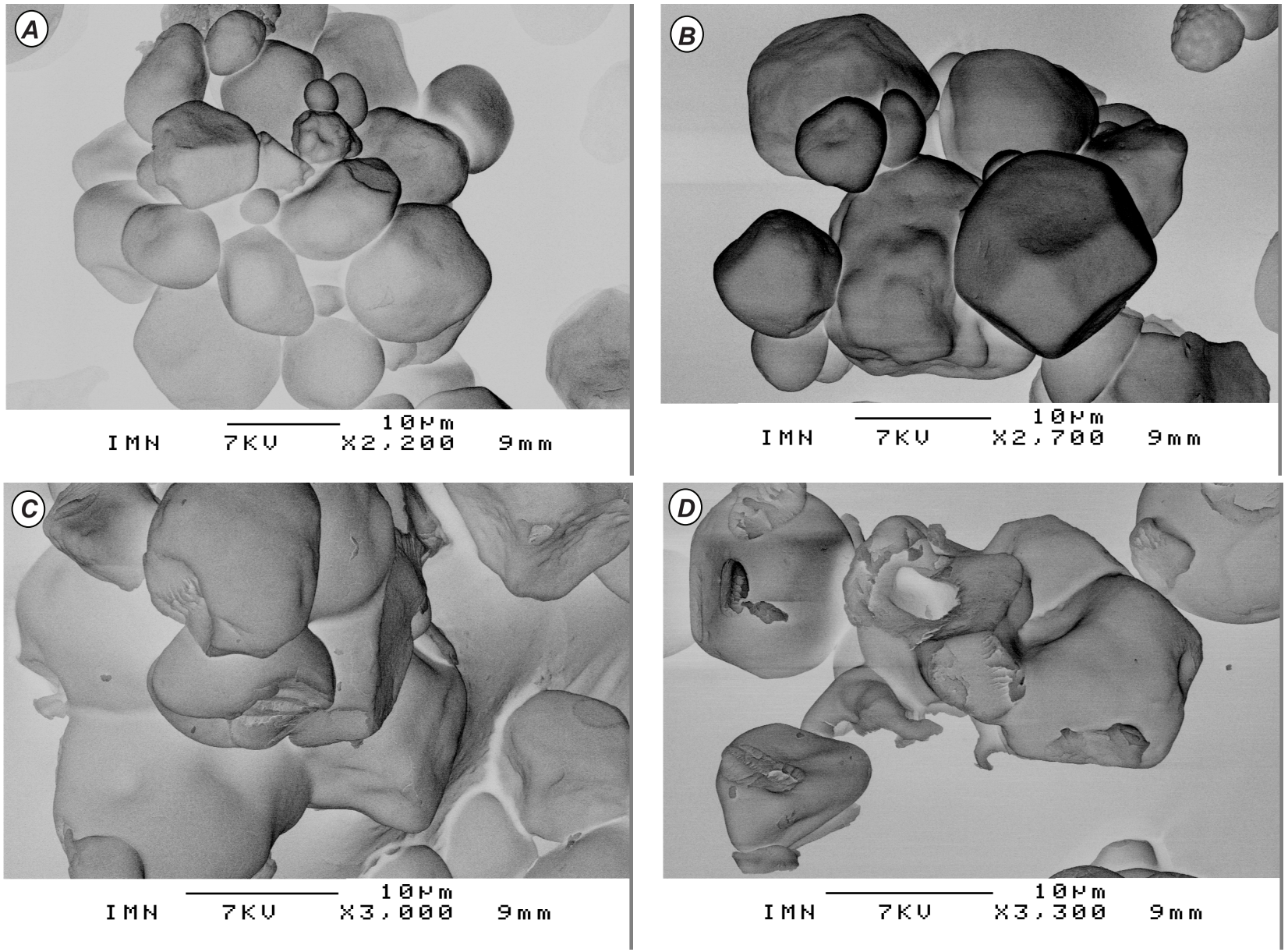


FIG. B.3 – Microscopie électronique à balayage de l'amidon natif (A) et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à 2,5 bar.

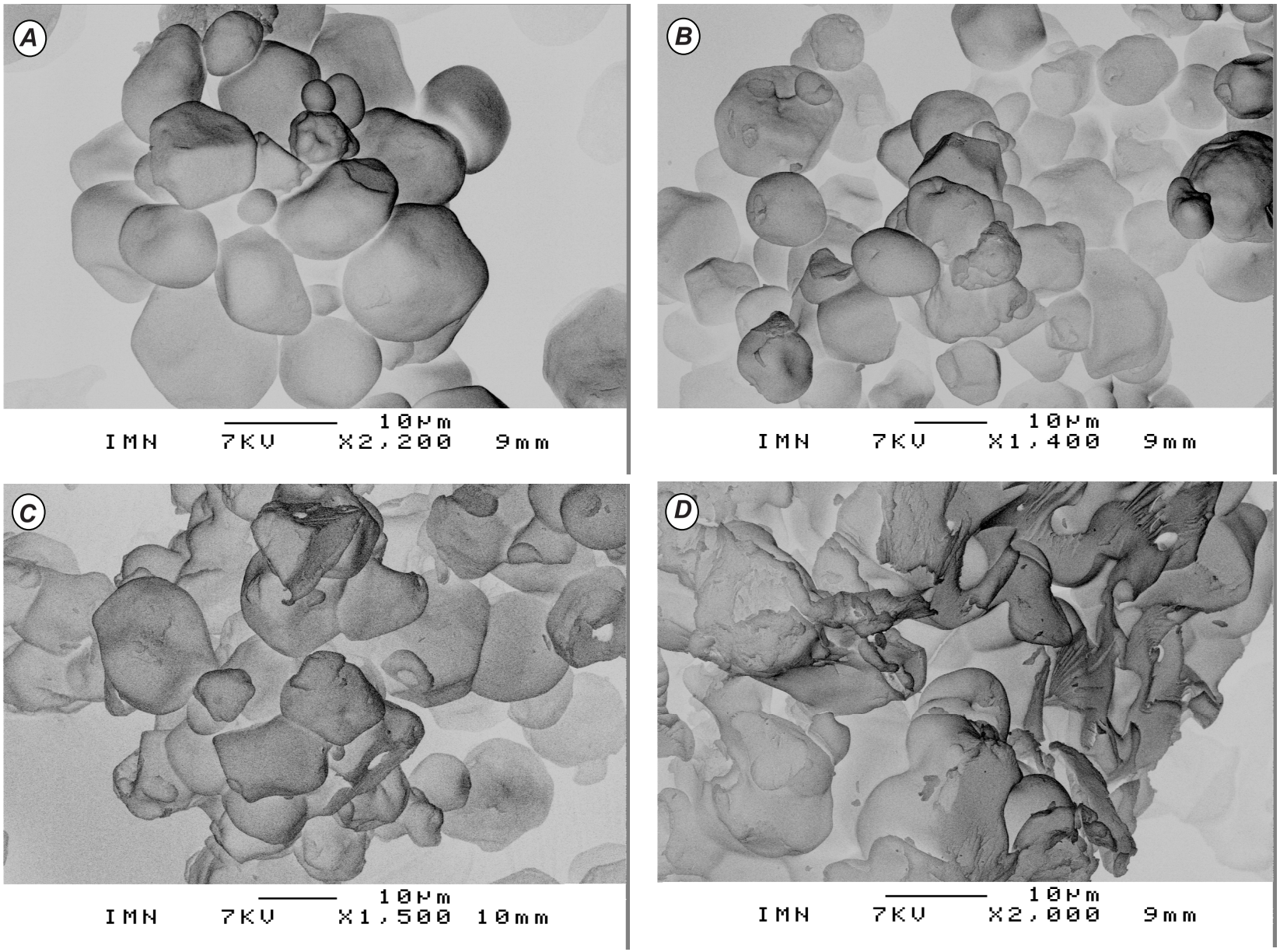


FIG. B.4 – Microscopie électronique à balayage de l'amidon natif (A) et traité par DV-HMT (B), RP-HMT (C) et DIC (D) à 3 bar.