



HAL
open science

Modélisation des transferts couplés masse-chaleur dans un matériau amylicé lors des hydrotraitements par haute pression : caractérisations physicochimiques et thermophysiques

Leila Aklouche

► **To cite this version:**

Leila Aklouche. Modélisation des transferts couplés masse-chaleur dans un matériau amylicé lors des hydrotraitements par haute pression : caractérisations physicochimiques et thermophysiques. Thermique [physics.class-ph]. Université de La Rochelle, 2019. Français. NNT : 2019LAROS025 . tel-03065830

HAL Id: tel-03065830

<https://theses.hal.science/tel-03065830>

Submitted on 15 Dec 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

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

Spécialité : Energétique, Génie des procédés

Par

Leila AKLOUCHE

**Modélisation des transferts couplés masse-chaleur dans un matériau
amylacé lors des hydrotraitements par haute pression: Caractérisations
physicochimiques et thermophysiques.**

Présentée le 11 Décembre 2019

Devant le Jury :

Najib Laraqi	President	Professeur des Universités, Université Paris Nanterre
Bernard Cuq	Rapporteur	Professeur des Universités, Montpellier SupAgro
Laurent Royon	Rapporteur	Professeur des Universités, Université Paris Diderot
Jean-Yves Monteau	Examineur	Maître de conférences (HDR), ONIRIS, Nantes
Amir Bahrani	Examineur	Maître de conférences, Institut Mines Telecom, Université de Lille
Zoulikha Maache-Rezzoug	Directrice de thèse	Maître de conférences (HDR), Université de La Rochelle
Sid-Ahmed Rezzoug	Co-directeur de thèse	Maître de conférences (HDR), Université de La Rochelle
Catherine Loisel	Invité	Invitée
	Invitée	Maître de conférences (HDR), ONIRIS, Nantes

Titre: Modélisation des transferts couplés masse-chaleur dans un matériau amylicé lors des hydrotraitements par haute pression: caractérisations physicochimique et thermophysique.

Mots clés: amidon de maïs, hydrotraitement, propriétés physicochimiques, propriétés thermophysiques, transfert couplé, analyse numérique.

Résumé: Cette thèse vise d'une part à la compréhension des modifications physicochimiques engendrées dans la structure interne d'un matériau biopolymère lors des hydrotraitements par haute pression et d'autre part à la modélisation des transferts couplé chaleur-masse. L'amidon de maïs standard a été choisi comme matériau modèle. Quatre procédés hydrothermiques ont été étudiés; DV-HMT (Direct Vapor-Heat Moisture Treatment), RP-HMT (Reduced Pressurized-HMT), IV-HMT (Intensive Vacuum-HMT) et FV-HMT (Final Vacuum-HMT). La prédiction de l'évolution de la température (T) et de la teneur en eau (W) au sein d'un matériau réactif est importante, vu que ces facteurs conditionnent la progression des réactions biochimiques et modifient les propriétés physiques et thermophysiques. L'analyse des transitions de phase et de la structure, liées aux principaux phénomènes impliqués (fusion des cristallites, formation des complexes amylose-lipides, rétrogradation) a été réalisée par calorimétrie, diffraction des rayons X et par spectroscopie (FTIR).

La modélisation des transferts dans le matériau a été abordée par une approche expérimentale et théorique. Dans l'approche expérimentale, les paramètres physiques (masse volumique apparente, masse volumique réelle et porosité) et thermophysiques (chaleur spécifique, conductivité et diffusivité thermique) ont été mesurées, tenant compte de la variation de W, de T et de la fusion des cristallites. Des modèles empiriques traduisant ces propriétés ont été déterminés et les valeurs implémentées dans les équations de transfert. Dans l'approche théorique, les équations couplées du modèle de transferts ont été discrétisées par éléments finies et résolues par COMSOL *Multiphysics*®. La résolution numérique des équations a permis de prédire la répartition spatiale des paramètres variables (T, W, ξ , λ , C_p ,...) en fonction du temps de traitement. Les courbes de ξ simulées numériquement par COMSOL® traduisent correctement les courbes expérimentales, validant ainsi les modèles théoriques.

Title: Simultaneous heat and mass transfers modelling in biomass materials by high-pressure hydrotreatments: physicochemical and thermophysical characterisation.

Keywords: Starch, hydrothermal treatment, physicochemical properties, thermal properties, Simultaneous transfers, numerical analysis.

Abstract: This thesis aims on the one hand to understand the physical changes generated in the internal structure of a biopolymer material submitted to high-pressure hydrotreatments and on the other hand to the modelling of coupled heat and mass transfers. In this work, standard maize starch was chosen as a model material and four processes were investigated; DV-HMT (Direct Vapor-Heat Moisture Treatment), RP-HMT (Reduced Pressurized-HMT), IV-HMT (Intensive Vacuum-HMT) and FV-HMT (Final Vacuum-HMT). As the progression of biochemical reactions is strongly affected by the temperature and water content that alter the physical and thermophysical properties of the reactive material, their prediction is very important. The analysis of phase transitions and structure, related to the involved phenomena (crystallites fusion, formation of amylose-lipids complexes, retrogradation) was performed by calorimetry, X-ray diffraction and by FTIR spectroscopy.

The transfers modelling has been advanced by an experimental and theoretical approaches. In the experimental approach, the physical (apparent density, bulk density and porosity) and thermophysical properties (specific heat, conductivity and thermal diffusivity) were measured by considering the variation of W , T and the crystallites fusion phenomenon. Empirical models expressing these properties have been determined and the values implemented in the transfer equations. In the theoretical approach, the coupled equations of the transfer model were discretised by the finite element method and resolved by COMSOL *Multiphysics*®. The numerical resolution allowed the prediction of the spatial repartition of variable parameters (T , W , ξ , λ , C_p ,...) according to treatment time. The curves of ξ numerically simulated by COMSOL® go through all experimental values, thus validating the theoretical models.

A mes parents,

A mes Sœurs

A mon époux

Et à tous ceux qui m'ont soutenue pendant ces années.

Remerciements

J'adresse mes profonds remerciements aux membres de mon jury, à M. Laurent Royon, professeur à l'Université de Paris Diderot et à M. Bernard Cuq, professeur à l'Université de Montpellier (SupAgro) qui ont eu l'amabilité d'accepter d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également M. Najib Laraqi, professeur à l'Université de Paris Nanterre et à M. Amir Bahrani, Maître de conférences à l'Université de Lille (Institut Mines Telecom) d'avoir accepté d'être examinateurs de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance tout d'abord à ma directrice de thèse Mme Zoulikha Maache-Rezzoug de m'avoir donné la possibilité de faire cette thèse et ensuite à M. Sid-Ahmed Rezzoug, co-directeur, pour son aide, les conseils et les différentes discussions que nous avons eu ensemble. Je les remercie pour leurs conseils appropriés et leur disponibilité tout au long de ces années de recherche.

Je remercie tout particulièrement Mme Catherine Loisel et M. Jean-Yves Monteau, Maîtres de conférences à ONIRIS de Nantes pour leur accueil bienveillant au sein de leur laboratoire pour réaliser de nombreuses analyses. Merci encore pour leurs soutiens et pour tous les conseils qu'ils m'ont prodigués à travers leurs collaborations amicales et probantes.

Je souhaite également remercier Mme Jamaa Bouhattate, Maître de conférences à l'Université de La Rochelle, pour ses conseils et l'intérêt qu'elle a porté à mon travail de thèse, précisément sur la partie analyse numérique.

Un grand merci à M. Bruno Pontoire, assistant ingénieur dans l'Équipe Interfaces et Systèmes Dispersés de l'INRA de Nantes, pour sa gentillesse, son aide précieuse et pour sa grande disponibilité dans la réalisation des essais de diffraction des rayons X. Sans oublier Mme Delphine Queveau, assistant ingénieure à ONIRIS, pour son aide précieuse et sa disponibilité pour les essais de DSC.

Un grand merci aux membres du LaSIE, particulièrement à Stéphane Cohendoz, ingénieur en physique, et à Luc Guihard ONIRIS pour leur aide respective sur les analyses physiques et thermophysiques des échantillons. Aussi, merci à Armelle Nouviaire, assistant ingénieure au LaSIE.

Au-delà des remerciements d'usage je voudrais exprimer très sincèrement ma profonde reconnaissance à tous ceux qui de près et de loin m'ont aidée à réaliser ce travail. La région Poitou-Charentes à qui j'adresse ici toute ma gratitude pour le soutien financier indispensable à la réalisation de cette thèse.

A mes parents qui m'ont inculqué toutes les valeurs de moralité et d'honnêteté et à mes deux sœurs pour leurs encouragements.

Le meilleur pour la fin, tout mon amour va à mon époux, qui m'a accompagné et soutenu tout au long de cette thèse.

Sommaire

NOMENCLATURE	VI
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1.....	4
CHAPITRE 2.....	67
CHAPITRE 3.....	93
CHAPITRE 4.....	149
CONCLUSION GENERALE.....	201
Valorisation Scientifique des Travaux Réalisés.....	206

Nomenclature

A	Facteur d'Arrhénius	
a_w	Activité de l'eau du matériau	
C	Coefficient empirique de condensation	(s. m ⁻²)
C_p	Capacité calorifique massique	(J.°C ⁻¹ .kg ⁻¹)
D_{eff}	Diffusivité massique effectif	(m ² .s ⁻¹)
E_a	Energie d'activation	(J.mol ⁻¹)
G	Gélatinisation	
hc	Coefficient d'échange thermique par convection forcée	(W. m ⁻² .K ⁻¹)
HRenv	humidité relative de l'air	
ΔH_G	Enthalpie de gélatinisation	(kJ.kg ⁻¹)
ΔH_{GN}	Enthalpie de gélatinisation de l'AMS à l'état natif	(kJ.kg ⁻¹)
ΔH_{GR}	Enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle	(kJ.kg ⁻¹)
ΔH_F	Enthalpie de fusion de la structure cristalline pendant l'hydrotraitement	(kJ.kg ⁻¹)
$\Delta H_{G t}$	Enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle après hydrotraitement	(kJ.kg ⁻¹)
ΔH_u	Enthalpie de fusion du monomère	(kJ.kg ⁻¹)
I	Taux de condensation de la vapeur d'eau	(kg.m ⁻³ .s ⁻¹)
J_j	Flux massique	(kg.m ⁻² .s ⁻¹)
k	Constante cinétique de la réaction de fusion	(s ⁻¹)
Lc	Chaleur latente de condensation	(J.kg ⁻¹)
$m_{éch}$	Masse de l'échantillon	(kg)
m_{ms}	Masse de la matière sèche	(g)
m_{eau}	Masse de l'eau	(g)
P	Pression	(Pa)
$P_v, éq$	Pression de vapeur au sein du produit	(Pa)
P_{sat}	Pression de saturation de la vapeur d'eau	(Pa)
P_v	Pression de vapeur dans le réacteur loin de la surface de produit	(Pa)
$\vec{\varphi}$	Densité du flux	(W.m ⁻²)
Q	Différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence	(J)
R	Largeur de l'endotherme	(°C)
RE	Pourcentage de la structure cristalline	
ΔS_{mb}	Variations d'entropie	(J.K ⁻¹)
t	Temps de traitement	(s)
T	Température	(°C)
T_g	Température de transition vitreuse	(°C)
T_m	Température de fusion	(°C)
T_0	Température de début de gélatinisation	(°C)
T_p	Température de pic de gélatinisation	(°C)
T_f	Température de fin de gélatinisation	(°C)
T_m^0	Température de fusion en l'absence de diluant,	(°C)
ΔT	Différence de température entre l'échantillon et la référence	(°C)
V_{ms}	volume occupé par la fraction sèche	(m ³)
V_{eau}	volume occupé par l'eau	(m ³)
$\frac{V_2}{V_1}$	Rapport des volumes molaires du monomère et du solvant	

v_1	Fraction volumique du diluant	
W	Teneur en eau	(kg H ₂ O/kg ms)
W_{bs}	Teneur en eau du produit en base sèche	(kg H ₂ O/kg ms)
W_{bh}	Teneur en eau du produit en base humide	(kg H ₂ O/kg ms)
χ	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins.	
λ	Conductivité thermique	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
γ	Diffusivité thermique	(m ² .s ⁻¹)
ρ_b	masses volumiques apparente	(kg.m ⁻³)
ρ_p	masses volumiques réelle	(kg.m ⁻³)
ε	Porosité	
ζ_{fondue}	Fraction massique de la réaction de fusion	
ζ_R	Fractions des enthalpies massiques de la structure résiduelle	
ζ_F	Fractions des enthalpies massiques de la structure fondue	

Abréviation

AED	Analyse Enthalpique Différentielle
AMF	Amidon de Maïs Fondu
AMS	Amidon de Maïs Standard
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DV	Direct Vapor
EDP	Equations aux Dérivées Partielles
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier
FV	Final Vaccum
HMT	Heat Moisture Treatment
HTST	High Temperature-Short Time
IV	Intensive Vacuum
PC	Perte de la structure Cristalline
PVS	Pression de Vapeur Saturante
RP	Reduced Pressurized
TEG	Terminal Extent of Gelatinization
VER	Volume Élémentaire Représentatif
WD	Water Demand

Introduction générale

Après la cellulose, l'amidon est la substance de réserve la plus répandue chez les végétaux supérieurs. C'est un polysaccharide semi cristallin synthétisé à partir de l'énergie solaire. Présent dans un grand nombre de matières premières agricoles (céréales, tubercules, légumineuses et dans certains fruits), l'amidon et ses dérivés sont utilisés dans presque toutes les branches de l'industrie agro-alimentaire, en tant qu'épaississant, gélifiant, liant, agglomérant, pour empêcher la cristallisation, etc... Il a aussi un large spectre d'application dans de nombreux secteurs industriels non alimentaires : l'industrie papetière, pharmaceutique, cosmétique, textile, matériaux de construction (laines d'isolation, plastification des sols utilisés dans les crèches et les hôpitaux etc...). L'amidon est devenu 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.

Dans le cadre de cette thèse, qui s'inscrit dans la thématique de développement de procédés durables, appliqués à la valorisation des agro-ressources, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'étude de l'intensification de traitements hydrothermiques appliqués à un biopolymère. L'amidon de maïs standard a été choisi, dans la continuité des précédents travaux, comme matériau modèle. En présence d'eau et de chaleur, l'amidon subit des transformations biochimiques et physiques complexes. Afin de comprendre les modifications qui se manifestent au sein du matériau pendant les traitements hydrothermiques, il est nécessaire d'étudier les phénomènes physiques impliqués et leurs incidences dans la transformation de la structure interne. Cette compréhension passe obligatoirement par la connaissance des transitions de phase et le suivi des structures résultantes. En effet, les températures de fusion/gélatinisation, de formation de complexes amylose lipides et de transition vitreuse dépendent fortement de la température (T), de la teneur en eau (W) et de la structure primaire des macromolécules. La prédiction de l'évolution de T et de W au sein de ce type de matériaux réactifs est importante, vu que ces deux paramètres conditionnent la progression des réactions biochimiques et modifient les propriétés physiques et thermophysiques. La modélisation des transferts couplés de chaleur et d'humidité dans le matériau a été abordée à l'aide d'une approche expérimentale et de modélisation.

Cette thèse a été soutenue par une bourse financée par la région-Poitou Charentes, et effectuée au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE, UMR 7356) de l'Université de La Rochelle. Les travaux réalisés au cours de la thèse résultent d'une

collaboration scientifique riche avec ONIRIS (Ecole National Vétérinaire, Agroalimentaire et de l'Alimentation, Nantes-Atlantique, UMR-CNRS 6144) et l'INRA de Nantes.

Dans ce contexte, l'objectif de la thèse était d'étudier le comportement de l'amidon de maïs standard, et de comprendre les modifications des propriétés physicochimiques engendrées dans la structure interne des granules par quatre procédés hydrothermiques, de type procédés HTST (High Temperature-Short Time); DV-HMT (Direct Vapor-Heat Moisture Treatment), RP-HMT (Reduced Pressurized-Heat Moisture Treatment), IV-HMT (Intensive Vacuum-Heat Moisture Treatment) et FV-HMT (Final Vacuum-Heat Moisture Treatment).

Pour ces quatre procédés, l'hydrotraitement est obtenu grâce à l'effet combiné de la température et de la teneur en eau. L'effet thermique repose sur l'utilisation des températures élevées, par contact direct du matériau amylicé 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 de 50 mbars du matériau avant l'injection de la vapeur d'eau, cas des procédés RP et IV-HMT, et d'une étape finale de détente vers une pression réduite, cas des procédés IV et FV-HMT. Le procédé DV-HMT, se caractérise par l'absence de ces deux modalités. L'intérêt de la comparaison entre ces différents procédés était de découpler les effets liés aux deux étapes précédant et suivant l'injection de la vapeur, du traitement thermique proprement dit.

La compréhension de la réorganisation de la structure interne après traitement thermique a été réalisée à l'aide de l'analyse des transitions de phase, liées aux principaux phénomènes impliqués dans cette restructuration (fusion, formation des complexes amylose-lipides, rétrogradation). Dans la partie des travaux consacrée à la modélisation des transferts couplés chaleur-masse dans le matériau amylicé, matériau polyphasique et hétérogène, les paramètres physiques (masse volumique apparente, masse volumique réelle et porosité) et thermophysiques (chaleur spécifique, conductivité et diffusivité thermique) ont été mesurés, tenant compte de la variation de W , de T et de la fusion des cristallites. Les équations discrétisées par éléments finis, ont été résolues à l'aide du logiciel COMSOL *Multiphysics*® par une modélisation 1D.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le chapitre 1 présente un état de l'art des connaissances nécessaires à la compréhension des phénomènes physiques présents lors des transformations hydrothermiques de l'amidon, principalement les transitions de phases des système amidon-eau (gélatinisation, transition

vitreuse, rétrogradation-gélification et formation des complexes amylose-lipides). Il couvre également les principaux procédés hydrothermiques cités dans la littérature (HMT et Annealing) ainsi que les modifications physicochimiques produites. Ce chapitre aborde dans sa dernière partie, les travaux de modélisation des transports dans les matériaux amylicés et donne l'état des connaissances sur les paramètres physiques et thermophysiques intervenant dans les équations de transferts.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit présente la description détaillée du matériel et des méthodes utilisées dans la partie expérimentale.

Les principaux résultats de l'étude des modifications de la structure interne du matériau suite à son hydrotraitement par les quatre procédés hydrothermiques sont donnés dans le troisième chapitre. Les résultats d'analyses de la structure à l'aide de méthodes calorimétrique (AED), de diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopique (FTIR) ont été donnés, montrant l'état d'organisation des macromolécules d'amidon dans la structure après hydrotraitement.

Le chapitre quatre a été consacré aux résultats de mesure des propriétés thermophysiques de l'amidon natif et hydrotraité, et à la modélisation des transferts couplés. Les équations de transferts dans le cas des différents procédés ainsi que les résultats de la résolution numérique par Comsol® ont été rassemblés et analysés dans cette partie.

Une conclusion générale est donnée et des perspectives proposées à la fin du manuscrit.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Table des matières

1.	Introduction	8
2.	L'amidon comme matériau biosourcé	8
3.	Composition et structure des granules d'amidon	9
3.1.	Composition chimique de l'amidon	10
3.1.1.	Amylose	10
3.1.2.	Amylopectine	11
3.2.	Organisation structurale d'un grain d'amidon.....	12
3.3.	Types polymorphiques des amidons.....	13
3.4.	Morphologie des granules d'amidon	14
3.5.	Relation structure-fonction des granules d'amidon	15
4.	Transformations hydrothermiques ; transitions de phase du système amidon-eau	16
4.1.	Gélatinisation.....	16
4.1.1.	Gélatinisation en excès d'eau.....	16
4.1.2.	Gélatinisation en conditions limitées en eau.....	18
4.2.	Transitions vitreuse et fusion.....	19
4.3.	Rétrogradation et gélification	21
4.4.	Formation des complexes amylose-lipides	22
5.	Principaux procédés hydrothermiques.....	23
5.1.	Procédé annealing	23
5.2.	Procédé HMT.....	23
6.	Modification des propriétés physicochimiques de l'amidon suite au traitement HMT	25
6.1.	La cristallinité	25
6.2.	La formation des complexes amylose-lipide.....	25
6.3.	Le comportement en gélatinisation	26
6.4.	L'empesage et rétrogradation des amidons hydrotraités.....	28
6.5.	La morphologie et les propriétés rhéologiques de l'amidon.....	28
7.	Propriétés thermophysiques des matériaux amy lacés.....	29
7.1.	Propriétés thermiques.....	30
7.1.1.	Conductivité thermique	30
7.1.2.	Chaleur spécifique	32
7.1.3.	Diffusivité thermique	33
7.1.4.	Effet de la température	34
7.2.	Propriétés physiques	35
7.2.1.	Masse volumique et porosité	35
7.2.2.	Diffusivité massique	36
7.2.3.	Estimation du degré de fusion/gélatinisation de la structure semi cristalline	38
8.	Modélisation des matériaux amy lacés.....	38
8.1.	Combinaison des physiques.....	40
8.2.	Aspects multi-échelles.....	41
8.2.1.	Echelle microscopique	41
8.2.2.	Echelle macroscopique.....	41
8.3.	Notion de volume élémentaire représentatif (V.E.R.).....	41
8.4.	Résolution numérique	42
8.5.	Modèles existants.....	42
8.5.1.	Modélisation des transports d'eau.....	43

8.5.2.	Modélisation du front de gélatinisation	45
8.5.3.	Modélisation de la déformation	46
9.	Conclusion	48
10.	Références bibliographiques.....	49

Liste des figures

Figure I.1 : Forme et structure des amidons de différentes origines.....	9
Figure I.2 : Origine botanique de l'amidon. D'après International.....	9
Figure I.3 : Structure chimique de l'amylose.....	11
Figure I.4 : Structure hélicoïdale du complexe amylose-iode (Hayashi et al., 1981).....	11
Figure I.5 : Structure chimique de l'amylopectine.....	12
Figure I.6 : Structure d'un grain d'amidon classique (Leveque, Haye et Belarbi, 2000).	12
Figure I.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins.	14
Figure I.8 : Distribution de taille des grains d'amidon de maïs natif et traité par IV-HMT [Amidons natif (ligne) et traité à 1 bar (ronde), 1,5 bar (carrée), 2 bar (triangle), 2,5 bar (losange) et 3 bar (étoile)] (Bahrani et al., 2012).	15
Figure I.9 : Observation des granules d'amidons de maïs natif par microscopie optique sous lumière polarisée (Bahrani et al., 2012).....	15
Figure I.10 : Evolution de transformations hydrothermique du grain d'amidon.	16
Figure I.11 : Endothermes de fusion-gélatinisation de l'amidon de maïs standard à différentes teneurs en eau (Maache-Rezzoug et al., 2008).....	19
Figure I.12 : Schéma représentatif des transformations au sein d'un matériau amylicé pendant le traitement hydrothermique (Bahrani, 2012).	39
Figure I.13 : Illustration de la notion de VER (Bear et Bachmat, 1990).....	42
Figure I.14 : Fonctions WD en fonction de la teneur en eau (base sèche) (Van Den Doel et al., 2009).....	45
Figure I.15 : Progression du front de gélatinisation au cours de la cuisson (Sayar, Turhan et Köksel, 2003).	46

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Composition chimique de différents types d'amidon.....	10
Tableau I.2 : Températures de gélatinisations et propriétés d'empois des amidons d'origines botaniques (Jane et al., 1999).	17
Tableau I.3 : Modèles empiriques de la conductivité thermique.....	31
Tableau I.4 : Modèles empiriques de la chaleur spécifique.	33
Tableau I.5 : Energie d'activation pour différents produits alimentaires.....	35

1. Introduction

La première partie de la synthèse des travaux antérieurs présente les notions de base relatives à la composition chimique de l'amidon et à son organisation structurale, qui impactent fortement les propriétés physicochimiques des granules lors des traitements hydrothermiques. L'application de ces traitements physiques aux amidons nécessite la connaissance des transitions de phase (fusion/gélatinisation) impliquées ainsi que les structures résultantes (phénomènes de complexation, rétrogradation,..).

Dans la deuxième partie, les propriétés thermiques (capacité calorifique massique et la conductivité) et physiques (masse volumique, diffusivité) les plus importantes sont abordées, car elles interviennent dans les équations de bilans de masse et de chaleur. En effet, la capacité du matériau à s'échauffer ou à conduire de la chaleur détermine le gradient de température dans le produit et la diffusivité massique intervient dans le transfert de l'eau dans le produit. Aussi, ces propriétés qui dépendent de la teneur en eau évoluent au cours des transferts. Les deux phénomènes à l'origine des transferts sont ensuite décrits pour un matériau amylicé. La problématique liée à la modélisation des matériaux amylicés est non seulement le couplage des processus de transport mais aussi la réactivité de l'amidon, à travers le développement de réactions biochimiques dont les cinétiques sont corrélées à la température et à la teneur en eau.

Enfin, la dernière partie du chapitre fait un état de l'art sur le caractère dynamique de ces transferts couplés chaleur-masse, dans des modèles tenant compte du phénomène de gélatinisation aux cours de traitements hydrothermiques, ainsi que les techniques numériques associées à la résolution des équations.

2. L'amidon comme matériau biosourcé

Un matériau biosourcé est un matériau issu de la biomasse d'origine animale (laine de mouton, ...) ou végétale (bois, paille, amidon,...). Aujourd'hui, il n'existe pas de cadre normatif pour définir de façon exacte un produit biosourcé, que ce soit en termes de définition ou de détermination du contenu. L'une des méthodes les plus employées repose sur le calcul en pourcentage massique (ou volumique) des différents composants d'un produit, afin d'évaluer son contenu biosourcé. Il n'est donc pas nécessairement à 100% d'origine biologique et sans impact sur l'environnement. Il est fréquent d'avoir des produits mixant plusieurs origines (fossile, minérale, végétale ou encore animale), afin de bénéficier des avantages de chaque constituant. Le choix d'une matière repose sur son coût de production, sur l'obtention de nouvelles fonctionnalités et propriétés, mais aussi sur son empreinte environnementale.

L'amidon, biosynthétisé à partir de l'énergie solaire sous forme de grains dont la taille, la forme sphérique et la structure cristalline dépendent de son origine botanique (Buléon et al., 1998), est actuellement un des produits les plus utilisés, mais également un des plus étudiés, car il est le principal polysaccharide de réserve des végétaux supérieurs (Figure I.1).

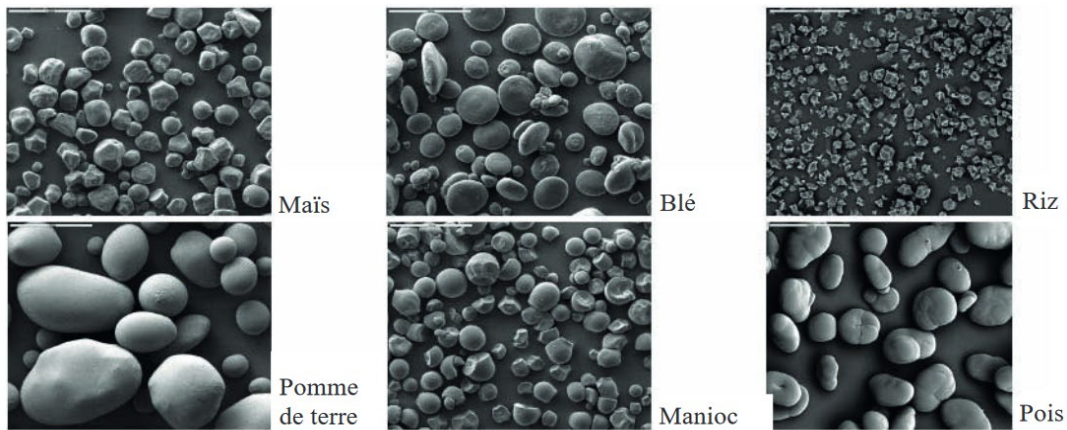


Figure I.1 : Forme et structure des amidons de différentes origines botaniques (MEB grossissement x 280) (Boursier, 2005).

Les principales sources d'amidon (Figure I.2) sont le maïs (82%), le blé (8%), les pommes de terre (5%) et le manioc (5%) (Ben Haj, 2015). L'amidon sous sa forme brute, n'ayant subi aucune modification de sa structure moléculaire, est appelé amidon natif. Les amidons natifs les plus utilisés sont la fécule de pomme de terre et l'amidon de maïs (Dupin, Cup, Malewiak, 1992). Celui-ci est souvent utilisé dans l'industrie alimentaire comme épaississant, stabilisant, rétenteur d'eau et gélifiant, mais son utilisation en tant que matériau est récente. Depuis peu, l'industrie non-alimentaire l'utilise pour répondre aux demandes de protection de l'environnement, comme dans celui de la substitution des sacs thermoplastiques d'origine pétrochimique (Leroy, 2014). Pour répondre à des caractéristiques spécifiques, nécessaires dans des applications alimentaires ou non alimentaires, l'amidon natif subit souvent des modifications chimiques et/ou physiques.

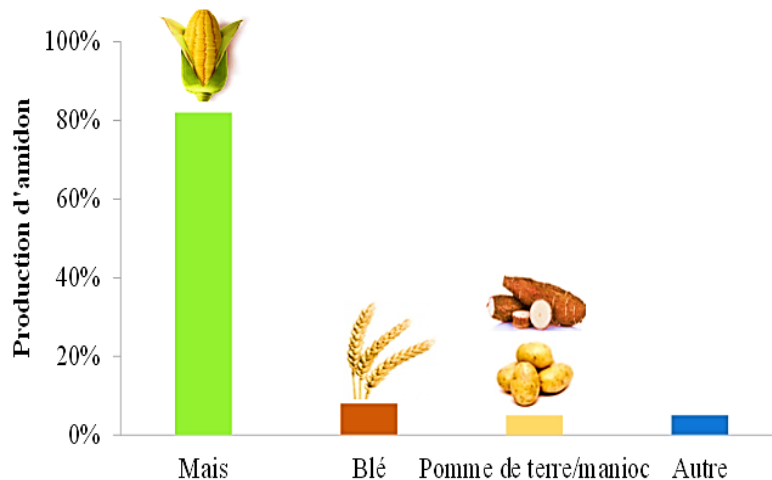


Figure I.2 : Origine botanique de l'amidon. D'après International Starch Institute (Leroy, 2014).

3. Composition et structure des granules d'amidon

L'amidon natif se présente sous la forme d'une poudre blanche, dont le diamètre macroscopique des grains varie entre 2 et 100 μm (Li, Berke, et Glover, 1994; Seetharaman et al., 2001; Sandhu, Singh et Malhi, 2005). La taille et la forme sphérique des granules diffèrent selon

l'origine botanique. Cette poudre est insoluble dans l'eau froide, et forme un gel le plus souvent opaque à des températures élevées ou à temps de cuissons prolongés.

3.1. Composition chimique de l'amidon

Les deux constituants macromoléculaires majeurs de l'amidon sont l'amylose, qui est une molécule linéaire, et l'amylopectine qui est une molécule ramifiée (Copeland et al., 2009). L'amidon est composé de 98 à 99% d'unités D-glucose dans la conformation chaise la plus stable, avec un pourcentage très faible (1-2%) de fraction non glucidique, qui peut modifier ses propriétés fonctionnelles, en particulier celle liée à la présence de lipides (Eliasson, 1983).

La proportion d'amylose et d'amylopectine varie non seulement avec l'espèce botanique mais aussi selon la variété. Seetharaman et al. (2001) ont rapporté des teneurs en amylose variant entre 16,1 et 23,3% après analyse de 35 variétés différentes de maïs. Aussi, Sandhu et al. (2004) ont observé des teneurs en amylose variant entre 15,3 et 25,1%. Les amidons de certaines variétés sont essentiellement composés d'amylopectine, tandis que d'autres sont beaucoup plus riches en amylose (Rahman et al., 2007). Le Tableau I.1 montre la composition chimique de différents types d'amidon (Stanojlovic-Davidovic, 2006). Les amidons dits "cireux", sont principalement constitués d'amylopectine et de 0 à 8% d'amylose. Les amidons "standards" en contiennent environ 75% (Duprat et al., 1980).

Tableau I.1 : Composition chimique de différents types d'amidon (Stanojlovic-Davidovic, 2006).

Source d'amidon	Amylose (%)	Amylopectine (%)	Lipides (%)	Protéines (%)	Taux d'humidité (%)
Maïs	26-28	72-74	0.63	0.3	12-13
Maïs cireux	1	99	0.23	0.1	-
Blé	26-27	73-74	0.63	0.3	13
Pomme de terre	20-25	75-80	0.03	0.05	18-19

3.1.1. Amylose

L'amylose est une molécule essentiellement linéaire, constituée d'unités D-glucose liées par des liaisons de types α (1 \rightarrow 4). L'origine botanique et les conditions d'extraction jouent un rôle sur la variation de la morphologie des cristaux d'amylose. Colonna et Mercier (1984) ont montré que l'amylose natif contient en moyenne 500 à 6000 unités glucosyl réparties en plusieurs chaînes (1 à 20) (Figure I.3). Son poids moléculaire varie entre 200 000 et 800 000 Dalton (1 Dalton = $1,6602 \times 10^{-24}$ g). L'amylose est responsable de plusieurs propriétés de l'amidon, notamment celle liée au phénomène de rétrogradation.

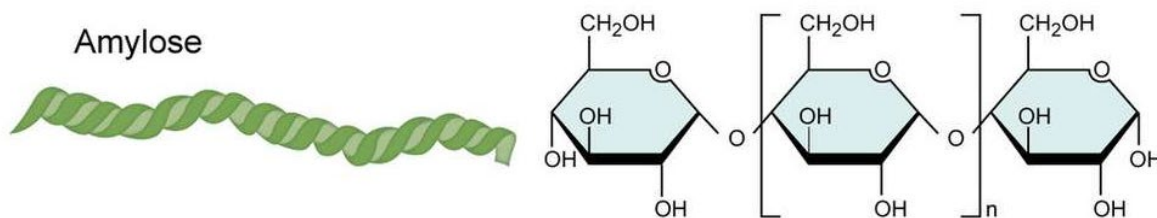


Figure I.3 : Structure chimique de l'amylose.

En raison de son caractère essentiellement linéaire et grâce à sa structure hélicoïdale, l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées, lipides) (Figure I.4). La quantification de la teneur en amylose dans l'amidon est possible en se basant sur la formation du complexe amylose-iode (Hayashi et al., 1981), qui conduit à l'apparition d'une couleur bleue. L'amylose est caractérisé par une capacité de fixation à l'iode de l'ordre de 20 mg pour 100 mg d'amylose, et d'un maximum d'absorption compris entre 620 et 640 nm (Buléon, 2001). Cette complexation est fondée sur une conformation hélicoïdale (6 glucoses/tour) dans laquelle tous les groupements hydrophiles (OH) de la chaîne sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes (H, CH₂OH) vers l'intérieur.

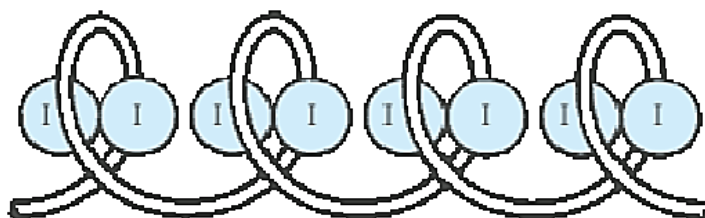


Figure I.4 : Structure hélicoïdale du complexe amylose-iode (Hayashi et al., 1981).

3.1.2. Amylopectine

L'amylopectine est le constituant principal des amidons (70-80%). Il est composé de dizaines de milliers d'unités glucose (Figure I.5), essentiellement reliées par des liaisons de type α -(1,4) et quelques liaisons de types α -(1,6). Cette dernière représente environ 5 à 6 % du nombre total de liaisons (Whistler et Daniel, 1984) et confère à l'amylopectine une structure très ramifiée (Figure I.5). Sa masse moléculaire est de l'ordre de 10^6 à 10^8 g/mol (Bello-Perez et al., 1999) et dépend de l'origine botanique, du cultivar et des conditions physiologiques lors de la synthèse (Banks et Greenwood, 1975).

Malgré sa masse molaire élevée, l'amylopectine possède une faible viscosité intrinsèque (120-190 ml/g), en raison de son caractère ramifié (Buléon et al., 1998). L'amylopectine se complexé également avec l'iode, mais qu'avec les chaînes externes pour donner une couleur variant du rouge au violet. Elle possède deux types de chaînes : chaînes courtes avec un degré de polymérisation d'environ 15 et chaînes longues avec un degré de polymérisation d'environ 45 (Rustgi et Rustgi, 1997). Contrairement à l'amylose, l'amylopectine est insoluble dans l'eau

bouillante, son haut degré de ramification ne lui permet pas de rétrograder rapidement lors du refroidissement. La propriété de pouvoir gélifier très lentement lui est donc attribuée (Frenot et Vierling, 2001).

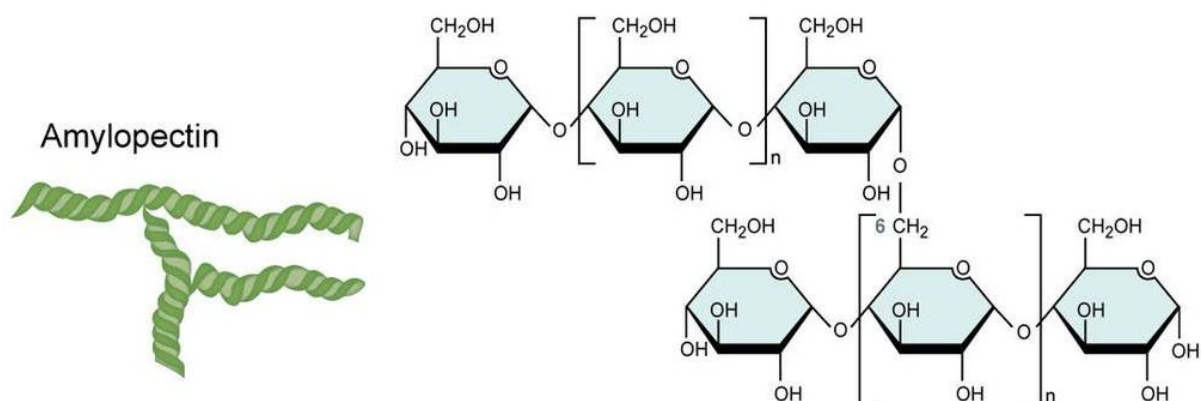


Figure I.5 : Structure chimique de l'amylopectine.

3.2. Organisation structurale d'un grain d'amidon

L'organisation structurale d'un grain d'amidon découle de l'agencement des zones cristallines et des zones amorphes disposées sous forme de structure lamellaire concentrique alternativement claires et sombres, entourant un centre plus foncé appelé « hile » (Figure I.6), et qui constitue le centre initial de croissance du grain.

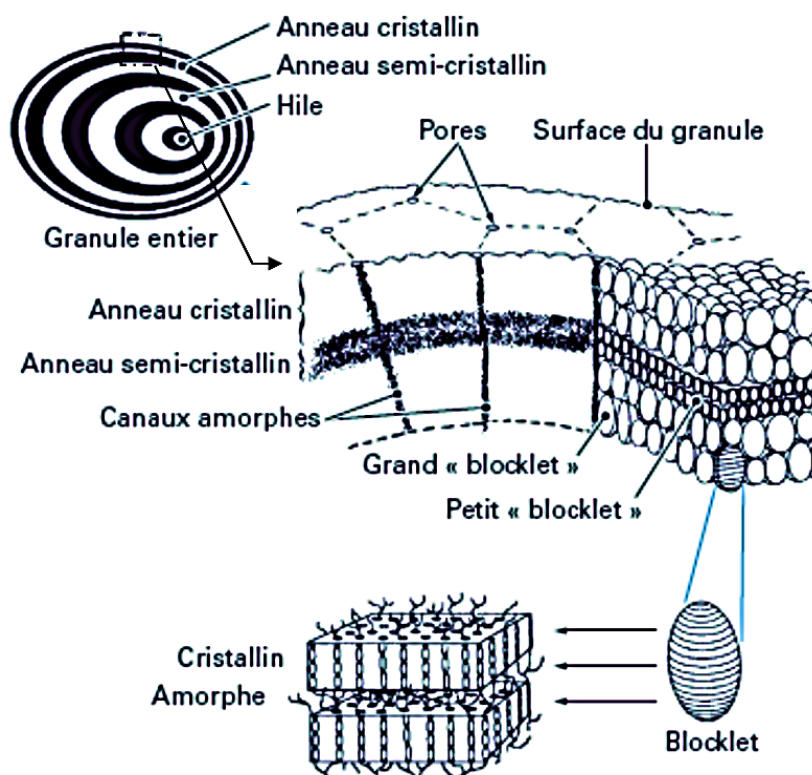


Figure I.6 : Structure d'un grain d'amidon à différents niveaux d'organisation (Gallant et al., 1997).

Les parties cristallines, dispersées dans une phase amorphe discontinue, sont constituées principalement de chaînes d'amylopectine organisées en double hélices, groupées densément et disposées de façon parallèle les unes aux autres. Alors que l'amylose et les points de ramifications des liaisons sont principalement localisés dans les parties amorphes du granule (Imberty et al., 1991; Jenkins et Donald, 1996). L'empilement des lamelles cristallines et amorphes forme des ensembles appelés blocklet, d'une taille comprise entre 300 et 500 nm, qui s'assemblent pour constituer les couches cristallines (Gallant, et al., 1997).

3.3. Types polymorphiques des amidons

La nature semi-cristalline des amidons natifs a été mise en évidence par Scherrer en 1920. Les cristallites diffractent les rayons X en donnant deux types principaux de diagrammes de diffraction. A l'aide d'un diagramme de diffraction par rayons X, les types des lamelles cristallines peuvent être identifiées et les travaux de Katz et Derksen (1933) ont conduit à une classification en trois types polymorphiques, A, B et C, voire quatre (VanSoest et al., 1996) (Figure I.7). Aussi, l'interprétation des spectres de diffraction d'amidons natifs est complexe, en raison de la faible taille des cristallites et de leur orientation multiple au sein du grain.

Le type cristallin A est caractéristique des amidons de céréales, avec une maille monoclinique qui peut contenir jusqu'à 8 molécules d'eau. Il est caractérisé par des pics intenses visibles sur les diffractogrammes à des angles de Bragg 2θ de 15° , 17° , 18° et 23° . Le type B est lui caractéristique des amidons de tubercules ou de céréales riches en amylose, avec une maille hexagonale qui peut contenir jusqu'à 36 molécules d'eau. Il est caractérisé par des pics intenses visibles à des angles 2θ de $5,6^\circ$, 17° , 22° et 24° . Le mélange des deux types cristallins A et B produit le troisième type appelé C, caractéristique des amidons de légumineuses. Ce type présente des propriétés intermédiaires entre les deux premiers types. Il est caractérisé par des pics visibles à des angles 2θ de $5,6^\circ$; $16,8^\circ$; $1,6^\circ$ et $22,6^\circ$.

Le dernier type appelé V «Verkleiterung» est caractéristique des formes cristallines dites complexées d'amylose, non présente dans une structure native. Le type V est observé lors de la formation de complexes entre l'amylose et une molécule complexante (iode, alcools, lipide, cyclohexane, acides gras...) (Zobel, Young, et Rocca, 1988). Il est caractérisé par des pics visibles sur les diffractogrammes à des angles de Bragg 2θ de $7,5^\circ$, 13° et $19,5^\circ$. Selon l'état d'hydratation de l'amylose complexée, il en existe deux types : cristallin hydraté (V_h) et cristallin anhydre (V_a). Kugimiya et al. (1980) et Zobel, al. (1988) ont montré par diffraction des rayons X la forme cristalline de ces complexes hélicoïdaux et ont montré que cette cristallinité peut être induite également par des traitements thermiques de l'amidon en présence d'acides gras. Pour certains amidons, en particulier ceux de céréales (maïs, blé, orge,...), il peut coexister les deux types de cristallinité (A et V_h) après traitement thermique (Zobel et al., 1988; Maache-Rezzoug et al., 2008).

Les complexes amyloses-lipides peuvent également être mis en évidence par analyse enthalpique différentielle (AED). Kugimiya et al. (1980) ont montré, sur des amidons de maïs avec ou sans extraction préalable des matières grasses par méthanol, l'existence du pic endothermique réversible attribuable à la formation du complexe d'inclusion entre l'amylose et

les lipides. 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. Les longues chaînes d'amylose favorisent la formation de complexes amylose-lipides et améliorent leur thermostabilité ([Gelders et al., 2004](#)).

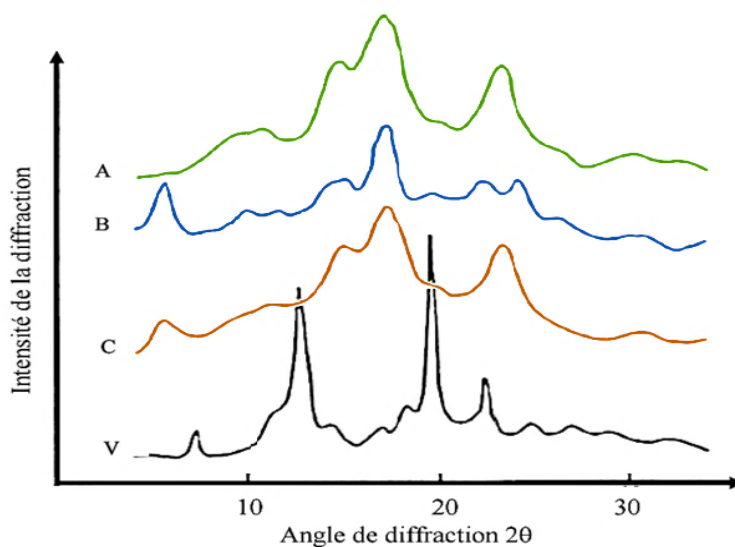


Figure I.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins. ([Zobel, Young, et Rocca, 1988](#)).

3.4. Morphologie des granules d'amidon

Les granules d'amidon de maïs, ayant une structure lamellaire ([French, 1984](#)), possèdent à l'état natif des micropores à leurs surfaces qui les rendent sensibles à l'hydrolyse, et un diamètre variant entre 1 et 20 μm , avec une moyenne de 13 μm ([Singh et al., 2003](#); [Bahrani et al., 2012](#)) (Figure I.8). Au microscope sous lumière polarisée, les granules d'amidon n'ayant pas de protéines adhérentes sur leurs surfaces, apparaissent comme des sphérocristaux illuminés par des croix noires, appelées croix de Malte (Figure I.9).

Les propriétés physicochimiques et fonctionnelles varient non seulement avec l'origine botanique de l'amidon ([Sandhu et Singh, 2007](#)) mais aussi avec la taille des granules. D'après [Sahai et Jackson \(1996\)](#), l'architecture interne des granules influence le degré de cristallinité et les indices de solubilité. Les granules ayant une grande taille sont plus sensibles aux traitements thermiques et à l'hydrolyse.

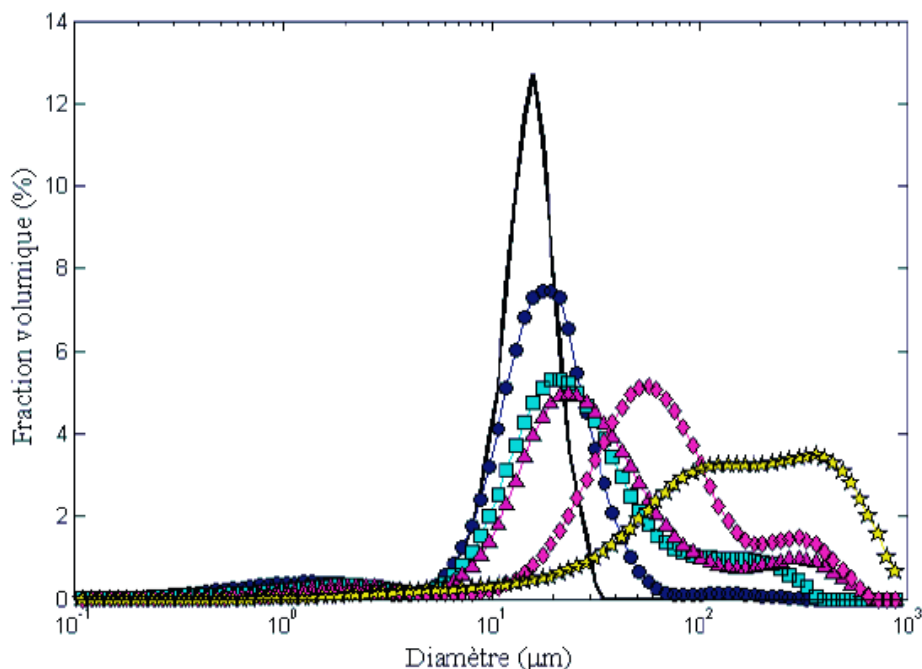


Figure I.8 : Distribution de taille des grains d'amidon de maïs natif et traité par IV-HMT [Amidons natif (ligne) et traité à 1 bar (ronde), 1,5 bar (carrée), 2 bar (triangle), 2,5 bar (losange) et 3 bar (étoile)] (Bahrani et al., 2012).

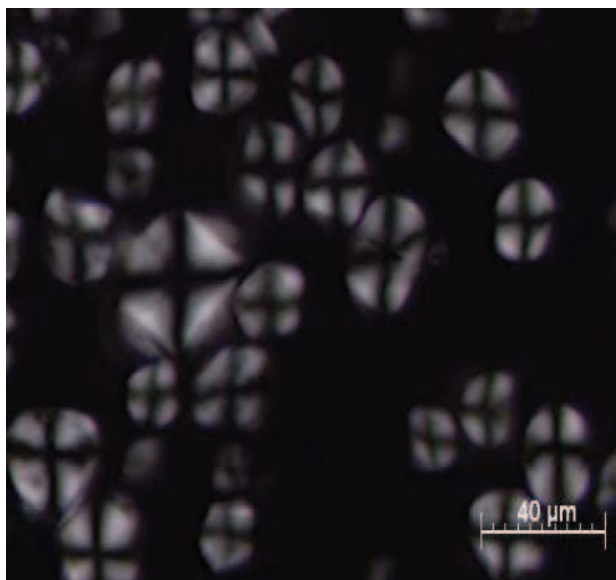


Figure I.9 : Observation des granules d'amidons de maïs natif par microscopie optique sous lumière polarisée (Bahrani et al., 2012).

3.5. Relation structure-fonction des granules d'amidon

La structure granulaire influence fortement les propriétés fonctionnelles de l'amidon. Le comportement thermique de l'amidon, pendant l'empesage et la formation des gels, est lié à la structure moléculaire de l'amylose et de l'amylopectine et aux propriétés fonctionnelles (Mua et Jackson 1997). Obtenir un gel visqueux ou ferme dépend du poids moléculaire des chaînes d'amylose. Les importantes rétrogradations, présentes lors de la conservation des gels sont

induites par l'amylopectine de haut degré de ramification. D'après [Mua et Jackson \(1998\)](#), le degré de fusion et de ramification de l'amylopectine ont un impact sur l'enthalpie de gélatinisation des amidons. Les pics de viscosité obtenues à des températures élevées pendant l'empesage, révèlent que l'amidon est riche en amylopectine de haut degré de ramification (>1.5), possédant de courtes chaînes (DP15-18) et un degré de cristallinité important ($>28\%$).

La taille des granules et leurs capacités à diffuser de l'amylose, dans un milieu continu pendant le chauffage, ont un effet direct et remarquable sur les propriétés rhéologiques des amidons ([Sandhu et Singh, 2007](#); [Nayouf, Loisel et Doublier, 2003](#); [Lu et al., 2008](#)). Certaines études ont montré que la résistance thermique et enzymatique des amidons dépend du rapport amylose/amylopectine ([Liu et al., 2007](#); [Sandhu, Singh, et Malhi, 2005](#)).

4. Transformations hydrothermiques ; transitions de phase du système amidon-eau

Dans le cas de polymères semi-cristallins comme l'amidon, tout chauffage conduit à des transitions de phase qui sont fonction de la température et de la teneur en eau (**Figure I.10**). A température ambiante, les grains d'amidon natifs sont insolubles dans l'eau. Les molécules d'eau se fixent sur le groupement hydroxyle à l'aide des liaisons hydrogènes, qui se traduit par le phénomène de sorption. Ce phénomène est réversible jusqu'à des températures de 40 – 50°C. Les faibles liaisons entre les fractions hydroxyle des unités D-glucose, sont cassées en présence de l'eau, et provoque une dilatation du réseau macromoléculaire ([David, 2017](#)).

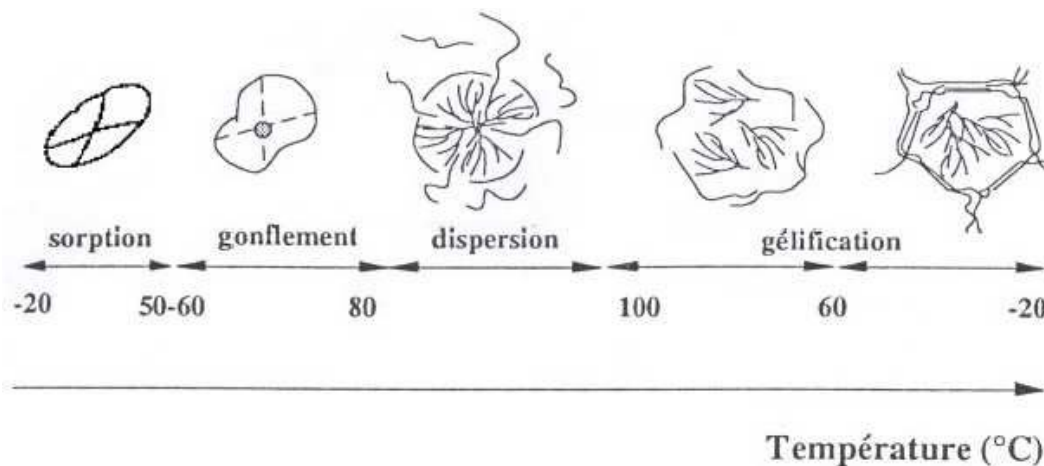


Figure I.10 : Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon ([Buléon et al., 1990](#)).

4.1. Gélatinisation

4.1.1. Gélatinisation en excès d'eau

La transformation la plus remarquable, que subissent les amidons lors d'un traitement thermique en présence d'eau est le phénomène de gélatinisation. Ce phénomène qui se produit en excès d'eau et à des températures supérieures à 60 °C, correspond à un gonflement irréversible et une solubilisation partielle du grain. Lors du chauffage, l'absorption d'eau dans les zones amorphes se traduit par un gonflement irréversible de ces zones, conduisant à la

rupture des liaisons hydrogènes dans les régions cristallines. Au fur et à mesure de la rupture de ces liaisons, le contenu granulaire de faible masse moléculaire (amylose, matériel intermédiaire) diffuse hors du grain (Atwell et al., 1988) et conduit à la destruction de la structure granulaire, correspondant à l'étape de l'empesage. Le phénomène de gélatinisation implique donc la fusion des phases cristallines, créées par l'assemblage ordonné des doubles hélices d'amylopectine structurées en lamelles, et la dispersion de l'amylose dans la phase continue (Waigh et al., 2000; Jane et al., 1999).

La température à laquelle commence le phénomène est appelée température de gélatinisation, qui dépend de l'origine botanique de l'amidon et de sa teneur en eau. En effet, l'eau, facteur déterminant, doit être en quantité suffisante dans le milieu pour hydrater les molécules d'amidon et permettre la gélatinisation (Biliadéris, 1992). Spigno et De Faveri (2004) ont montré que l'énergie d'activation de la réaction de gélatinisation diminue avec l'augmentation de la teneur en eau, pour se stabiliser à partir de 60% d'eau. La teneur en eau influence la température de gélatinisation, mais aussi la forme de l'endotherme observé en analyse enthalpique différentielle (Russell, 1987; Münzing, 1991) et l'enthalpie correspondante. Le Tableau I.2 proposé par Jane et al. (1999) présente les températures de gélatinisation pour différents types d'amidons.

Tableau I.2 : Températures de gélatinisation et propriétés d'empois des amidons d'origines botaniques (Jane et al., 1999).

Amidon	Gélatinisation			Rétrogradation	Empesage		
	T ₀ (°C)	R=T ₀ -T _f (°C)	ΔH _G (J/g)	(%)	T _E (°C)	Viscosité maximale	Viscosité finale
Type A							
Maïs normal	64,1	10,8	12,3	47,6	82,0	152	169
Maïs cireux	64,2	10,4	15,4	47,0	69,5	205	100
Riz normal	70,3	9,9	13,2	40,2	79,9	113	160
Ris cireux	56,9	13,4	15,4	5,0	64,1	205	100
Blé	57,1	9,1	10,7	33,7	88,6	104	154
Manioc	64,3	10,1	14,7	25,3	67,6	173	107
Type B							
Maïs cireux	71,5	25,7	22	61,6	83,2	162	190
Pomme de terre	58,2	9,5	15,8	43,4	63,5	702	231
Type C							
Racine de lotus	60,6	10,5	13,5	43,2	67,4	307	138
Banane verte	68,6	7,5	17,2	47,4	74,0	250	272
Chataigne d'eau	58,7	24,1	13,6	47,9	74,3	61	27

T₀ : température de début de gélatinisation

R : différence de température entre température finale et initiale

Le pourcentage de rétrogradation est calculé par le rapport $\Delta H_{\text{rétrogradation}} / \Delta H_{\text{Gélatinisation}}$.

Viscosité déterminée par viscoanalyseur rapide (RVA), utilisant 8% (m/m,bs) d'amidon dans l'eau (28g de la masse totale).

TE ; température d'empesage.

En 2008, [Maache-Rezzoug et al.](#) ont observé par analyse enthalpique différentielle (Figure I.11), un seul endotherme associé à la gélatinisation (G) de l'amidon de maïs standard en présence d'un excès d'eau (> 70%, base humide). Les températures du pic ainsi que l'enthalpie de gélatinisation ont été de 69,8 °C et 11,5 J.g⁻¹, respectivement. Pour des teneurs en eau intermédiaires, comprises 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 quasiment constante (70 °C).

4.1.2. Gélatinisation en conditions limitées en eau

A faible hydratation, l'amidon gélatinise à des températures beaucoup plus élevées ([Donovan, 1979](#); [Biliaderis, Maurice et Vose, 1980](#); [Zhong et Sun, 2005](#)) par rapport à milieu largement hydraté. A des teneur eau inférieures à 35%, [Maache-Rezzoug et al. \(2008\)](#) ont observé vers des températures plus élevées un second endotherme (M), associé au phénomène de fusion de la structure semi cristalline (Figure I.11). Au fur et à mesure de la baisse des teneurs en eau (26 à 11,5%), le pic de transition M s'est déplacé vers des températures plus élevées (140 à 184 °C) et son enthalpie a augmenté, contrairement au pic de gélatinisation qui s'est réduit pour disparaître complètement à 26% d'eau.

L'existence de ces deux endothermes, à faible et intermédiaire teneurs en eau, a été mise en évidence par plusieurs auteurs et pour 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 le milieu. En présence d'un excès d'eau (environ 70%), seul un endotherme de gélatinisation se produit dans un domaine de température constant, reflétant la perte de l'ordre cristallin. La fusion des phases cristallines des grains, constituées par l'empilement des doubles hélices d'amylopectine est facilitée par le gonflement des zones amorphes entourant les cristallites ([Donovan, 1979](#)). Aux teneurs en eau intermédiaires (de 70 à 35%), seulement une partie des cristallites est fondue, expliquant la diminution de l'enthalpie de gélatinisation. En revanche, pour les teneurs en eau inférieures à 40%, la fusion des cristallites s'effectue à des températures plus élevées selon la théorie de [Flory \(1971\)](#) qui évoque la relation d'interaction polymère-solvant.

Le phénomène de gélatinisation peut être suivi au travers des transformations :

- Morphologiques : par microscopie optique, l'observation de la transition peut être suivie en fonction de la température. En 1984, [French](#) a déterminé la température initiale et finale de polarisation correspondant, respectivement à la perte de 5 et 95% de biréfringence.
- Structurales : La transition se présente sous la forme d'une modification endothermique caractérisée par des températures critiques et par l'enthalpie de gélatinisation. L'analyse enthalpique différentielle met en évidence un endotherme correspondant à une transition thermique du premier ordre. Il s'agit d'une transition ordre-désordre, d'une structure semi-cristalline vers une structure amorphe.

- Comportementales, dites fonctionnelles liées à la modification de la viscosité. Ces propriétés peuvent être suivies tout au long d'un traitement hydrothermique, par des méthodes rhéologiques (mesures d'écoulement), ou viscosimétriques (Viscographe Brabender, Rapid-Visco-Analyser).

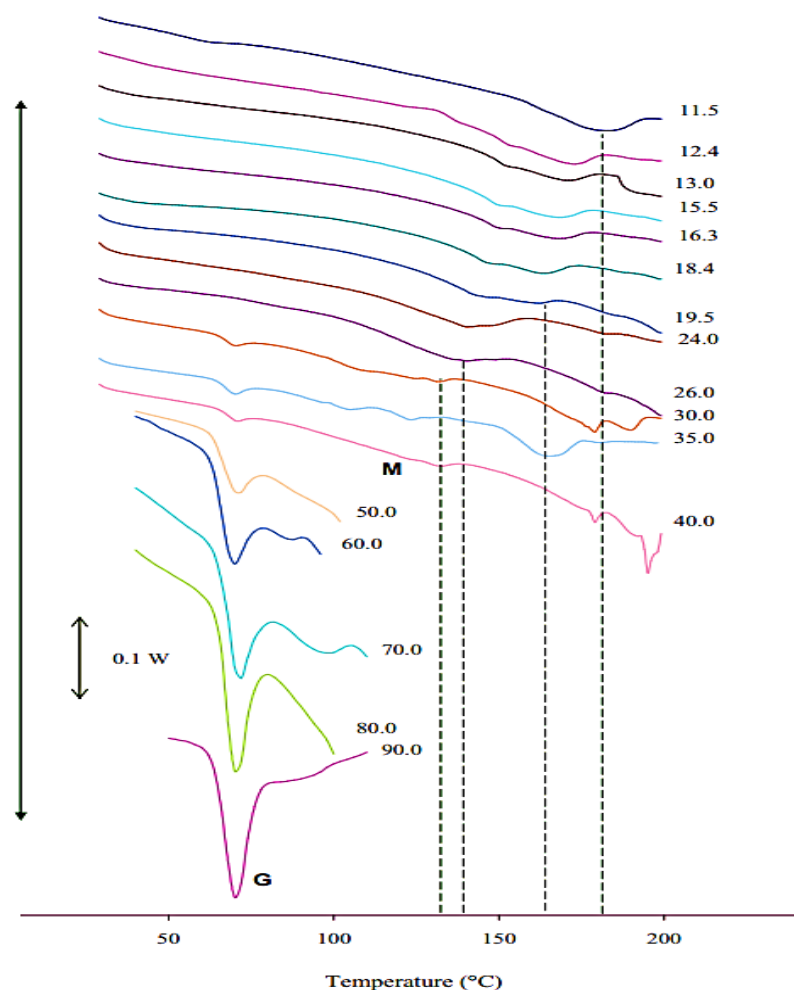


Figure I.11 : Endothermes de fusion-gélatinisation de l'amidon de maïs standard à différentes teneurs en eau (Maache-Rezzoug et al., 2008).

4.2. Transitions vitreuse et fusion

Au niveau structural, le traitement thermique des matériaux semi-cristallins induit des transitions de phase pour la phase cristalline et pour les phases amorphes. Les phases amorphes, essentiellement composées d'amylose et de lamelles amorphes regroupant essentiellement les zones de jonction de l'amylopectine, passent par une transition hydrothermique du second ordre, caractérisée par une température de transition vitreuse (T_g). Ce phénomène, affectant les zones amorphes, est souvent déterminé pour comprendre le comportement du matériau et cibler le domaine de son utilisation (Le Meste et Simatos, 1990). Aux basses températures, les molécules qui constituent les phases amorphes des granules d'amidon ont une faible mobilité et sont dans un état vitreux et (Zeleznak et Hosney, 1987). Lorsque la température augmente,

la mobilité des composants des phases amorphes s'accroît, rendant ces phases plus flexibles (viscoélastiques) (Roos, 1995).

Sous l'effet de la chaleur, tous les polymères solides amorphes passent d'un état vitreux à un état caoutchouteux (Flory, 1971). Ce changement d'état, constituant la transition vitreuse peut être vérifié par analyse enthalpique différentielle (Zelezak et Hoseney, 1987). Les températures caractérisant la transition vitreuse varient selon l'origine botanique de l'amidon (degré de polymérisation des constituants des phases amorphes) et sa teneur en eau (Simatos, 2002). Cependant, elles sont difficiles à déterminer pour l'amidon, car elles dépendent de la longueur des chaînes d'amylose dans la phase amorphe, des chevauchements des transitions thermiques, des conditions d'analyse et de la sensibilité de l'appareil (Hizukuri et al., 1981).

L'eau jouant un rôle de plastifiant (gonflement et réorganisation des liaisons hydrogène intermoléculaires) contribue à abaisser la température de transition vitreuse. Lim et al. (2001) ont observé pour l'amidon de maïs, contenant une teneur en eau de 15%, une transition à la température de 52,3 °C et en présence d'un excès d'eau les transitions ont été décalées à des températures négatives de l'ordre de -9,3 °C. Les pics endothermiques qui apparaissent à des températures légèrement plus faibles que celles des transitions vitreuses, représentent le phénomène de relaxation de la phase amorphe des granules à l'état vitreux. Cette relaxation est due aux réarrangements de la matrice amorphe solide à l'état métastable (Lim, Chang, et Chung, 2001), sans qu'il y ait une augmentation de la mobilité moléculaire de la phase amorphe.

Bien que la transition vitreuse ne concerne pas les phases cristallines des granules, elle joue un rôle dans la caractérisation des propriétés des amidons (Della Valle, Colonna et Vergnes, 2006). La transition vitreuse peut influencer le phénomène de gélatinisation en présence d'une réorganisation importante des phases amorphes (Kweon, Slade et Levine, 2008). La proportion dans le granule d'amidon des constituants amorphes augmente lorsque les phases cristallines fusionnent pendant la gélatinisation. Cette augmentation influence la mobilité moléculaire dans ces phases. En effet, l'origine de ces modifications est les interactions des chaînes d'amyloses, présentes dans les phases amorphes, avec les composés des phases cristallines des granules. D'après Marchant et al. (1978), la stabilité des cristallites d'amidon (couplage des chaînes amyloses avec les zones de jonction de l'amylopectine) et l'organisation moléculaire de l'amylose présente dans les phases amorphes, sont affectées par les transitions vitreuses et les phénomènes de relaxation.

Pour la phase cristalline, les cristaux denses n'autorisent pas l'accès de l'eau à basse température, les liaisons hydrogènes sont rompues par le chauffage : la fusion et l'hydratation des chaînes sont caractérisées par une température de fusion (T_m). La fusion, c'est le passage du polymère d'un état cristallin ordonné à un état liquide désordonné (T_m). Les polymères semi cristallins comme l'amidon, contiennent une partie amorphe qui représente en général entre 30 et 60% de la masse du polymère. De ce fait, ils possèdent à la fois une température de transition vitreuse (T_g) et une température de fusion. La partie amorphe subit uniquement une transition vitreuse et la partie cristalline subit seulement la fusion.

D'un point de vue théorique, la transition solide liquide qui a lieu à la température T_m , peut être abordée par les lois thermodynamiques des systèmes en équilibre, associant la variation de l'énergie libre au changement d'état solide-liquide (Bertolini et al., 2000). La température de fusion T_m d'un polymère est donnée par :

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

ΔH_m et ΔS_m , représentent, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie par unité de monomère. T_m augmente quand la chaleur de fusion est importante, c'est-à-dire quand les forces intermoléculaires deviennent intenses. Lorsque la température est supérieure à T_m , la mobilité des macromolécules est maximale. La présence d'eau réduit T_m , et cette dépendance de la température de fusion par la présence d'un diluant est décrite par l'équation de Flory-Huggins (Nunez et al., 2009).

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_2}{V_1} (v_1 - \chi_{12} v_1^2)$$

Où, v_1 est la fraction volumique du diluant, R la constante des gaz parfaits, $\frac{V_2}{V_1}$ correspond au rapport des volumes molaires du monomère et du solvant. T_m^0 , correspond à la température de fusion en l'absence de diluant, ΔH_u , l'enthalpie de fusion du monomère et χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. L'expression de Flory-Huggins montre que la mesure de la température de fusion par AED permet de construire le diagramme de phase du polymère en fonction de la teneur en diluant.

4.3. Rétrogradation et gélification

Lorsque le phénomène de gélatinisation est suivi par un refroidissement de l'amidon, un gel composite apparaît. La formation de gel révèle une réorganisation structurale (ou recristallisation) des macromolécules d'amylose et d'amylopectine, correspondant au phénomène de rétrogradation. Le refroidissement de l'amidon gélatinisé conduit à un passage d'un état solvate et amorphe à un état insoluble et cristallin (Borries-medrano et al., 2018). Ces réarrangements dans la structure des granules sont responsables du développement de la texture du gel (Malumba, et al., 2011). Il est à noter que la gélification de l'amylose est un processus cinétique dont la rapidité dépend de la concentration en amidon ainsi que de sa teneur en amylose. Le gel formé sera d'autant plus rigide que cette teneur sera importante. Les gels peuvent être assimilés à des matériaux composites dont la matrice est le gel d'amylose et les grains gonflés la charge de renfort. La composition de chacune des deux phases dépend principalement du degré de gélatinisation et du rapport amylose/amylopectine du grain d'amidon (Buléon et al., 1990 ; Leloup et al., 1991).

Le degré de rétrogradation de différent type d'amidons dépend de la quantité d'amylose libérée au cours du processus de gélatinisation, des interactions entre les chaînes amylose-amylose et amylose-amylopectine (Ambigaipalan et al., 2013). Il existe deux types de rétrogradation (Chen, Fu et Luo, 2015) : une rétrogradation à court terme qui se produit au début du stockage, et une rétrogradation à long terme provoquée par la cristallisation de l'amylopectine, suite à un

stockage de longue durée. D'après Thygesen et al. (2003), cette recristallisation résultant de la rétrogradation de l'amylose produit un amidon résistant, qui ne peut être digéré par les enzymes-amylase et absorbé dans l'intestin grêle. En effet, un amidon résistant arrive au gros intestin entièrement intact (Xie et Liu, 2004; Ambigaipalan et al., 2013) et sa consommation permet le contrôle glycémique (Keenan et al., 2015; Mahmood et al., 2017). Malgré l'effet bénéfique pour la santé, le phénomène est retardé par des additifs car la rétrogradation raccourcit la durée de conservation des produits amylicés (Yu et al., 2018).

De nombreux hydrocolloïdes (Chen, Fu et Luo, 2015) peuvent être utilisés pour retarder ce phénomène (Maphalla et Emmambux, 2016; Tang et al., 2013; Weber et al., 2009). Le choix de l'additif retardant dépend de l'origine botanique de l'amidon (Li et al., 2017). Aussi, des modifications chimiques (Adebowale et Lawal, 2003), enzymatiques (Li et al., 2016) ou physiques (Chen et al., 2017; Wang et al., 2017) peuvent être apportées à l'amidon pour retarder le phénomène de rétrogradation. Les modifications obtenues par des procédés physiques sont plus appropriées pour les applications industrielles (Yu et al., 2018), car elles altèrent moins le goût et provoquent moins de défauts de surface (Adebowale et Lawal, 2003).

4.4. Formation des complexes amylose-lipides

La présence de lipides endogènes et/ou exogènes, même en quantités faibles, modifie le comportement thermique des amidons, avec apparition d'un endotherme réversible attribué à la complexation de l'amylose avec les acides gras (Zabar et al., 2009; Wang et al., 2017; Kawai et al., 2012; Tang et Copeland, 2007). Il existe deux types de lipides : les lipides internes composés de lysophospholipide et d'acides gras, et les lipides de surface composés principalement de triglycérides (Bahrani, 2012). La fraction lipidique varie selon le type botanique de l'amidon. D'après Hublin (1994), l'amidon de maïs se compose de 62% d'acide gras libre et de 38% de lysophospholipide. D'après Okumus et al. (2018), il existe deux types de complexes amyloses-lipides : complexes amorphes qui se forment à des températures variant de 25 à 60 °C et complexes cristallins qui se forment à des températures variant de 90 à 100°C. D'après Hasjim, Ai et Jane (2013), les complexes cristallins sont plus résistants à l'hydrolyse d'une enzyme amylytique, comparés aux complexes amorphes.

L'utilisation de la diffraction par rayon X, a permis de montrer que la nouvelle structure cristalline du complexe amylose-lipide, de type V_h est observable qu'après traitement thermique de l'amidon en présence d'acides gras (Kugimiya et al., 1980 ; Zobel et al., 1988), structure qui ne semble pas exister dans les amidons natifs (Bogracheva et al., 1998), ou dans les variétés d'amidons dépourvues d'amylose. Le bail et al. (1999) ont observé un pic endothermique à 90 °C qui a été attribué à la fusion des complexes amylose-lipide, formés au cours du chauffage de l'amidon lors de l'analyse enthalpique différentielle.

Quel que soit le type de traitement ; hydrothermique (Maache-Rezzoug et al., 2008; Chen et al., 2015), thermomécanique par extrusion (De Pilli et al., 2012), homogénéisation à haute pression (Meng et al., 2014), ou même par ultrasons (Liu et al., 2018), l'amidon forme des complexes avec les lipides. Ces complexes sont souvent à l'origine de changement des propriétés technologiques des amidons (Malumba et al., 2011). Le complexe amylose-lipide est stabilisé

par une interaction hydrophobe (Gernat et al., 1993; Chang et al., 2014) et est très affecté par plusieurs paramètres tels que la teneur en eau, la température de complexation, la taille et le type de molécules lipidiques, ainsi que la longueur de la chaîne d'amylose, (Wang et al., 2016). D'après Gelders et al. (2004), les longues chaînes d'amylose contribuent à la formation de plus de complexes amylose-lipide et améliorent leur thermo-stabilité.

5. Principaux procédés hydrothermiques

Les modifications de structure des amidons peuvent être réalisées en appliquant des traitements physiques, chimiques ou enzymatiques. Le degré de ces modifications diffère selon l'origine botanique de l'amidon, sa teneur en eau, l'organisation des chaînes d'amylose et d'amylopectine et les conditions appliquées lors du traitement. Parmi les procédés physiques les plus cités dans la littérature, permettant de conserver l'intégralité granulaire du grain d'amidon tout en apportant des modifications de structure, les procédés HMT (Heat Moisture Treatment) et annealing (Zavareze et Dias, 2011; Jacobs et Delcour, 1998). Ces deux traitements induisent des réarrangements moléculaires ou des cristallisations en plaçant les amidons dans les zones comprises entre les températures de transition vitreuse et les températures de fusion, sans rupture de la structure granulaire (Lim et al., 2001). La mise en œuvre de ces traitements nécessite le contrôle de la température, du taux d'humidité et de la durée du traitement, afin d'obtenir les modifications souhaitées. Le traitement annealing se réalise en présence d'un excès d'eau, contrairement au procédé HMT qui se réalise à des teneurs en eau inférieures à 35% (Jacobs et al., 1998).

5.1. Procédé annealing

Ce procédé physique appelé également « recuit » est réalisé par incubation des grains d'amidon en excès d'eau (>60% w/w), ou à des teneurs en eau intermédiaires (40–55% w/w), à des températures au-dessus de la température de transition vitreuse, et en dessous de celle de gélatinisation, pendant des durées allant de 12 à 24 h, selon le degré de modification souhaité (Jacobs et Delcour, 1998; Tester et Debon, 2000). La température de gélatinisation d'un amidon traité par annealing est supérieure à celle de l'amidon natif. 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, 1992).

5.2. Procédé HMT

Le procédé HMT (Heat Moisture Treatment), est un traitement hydrothermique qui consiste à chauffer un amidon contenant une faible teneur en eau (<35%), de sorte que sa température de traitement soit comprise entre celle de transition vitreuse et celle de gélatinisation/fusion (Sair et Fetzer, 1944). La durée du chauffage, le taux d'humidité et la température jouent un rôle important sur la structure finale obtenue. Les traitements appliqués par vapeur sous pression durent entre 20 à 60 minutes et celles appliqués par chauffage à l'air peuvent durer jusqu'à 24 heures (Lim, Chang et Chung, 2001; Chung, Hoover et Liu, 2009). L'effet du traitement HMT sur les modifications de la structure interne du granule, des propriétés physicochimiques ainsi que sur la capacité de gonflement et de gélatinisation du granule d'amidon a été largement cité dans la littérature (Hoover, 2010; Jyothi, Sajeev et Sreekumar, 2011; Kulp et Lorenz, 1981).

L'origine botanique de l'amidon (composition et organisation en amylose et amylopectine) influence fortement ces changements.

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 permet d'assurer un chauffage intense, par contact direct avec le matériau, et une distribution uniforme de la chaleur dans le matériau. Le procédé HMT par vapeur sous pression, appelé dans nos travaux Direct Vapor HMT (DV-HMT), a été amélioré par [Maruta et al. \(1994\)](#), en ajoutant une étape de mise sous pression réduite avant l'injection de la vapeur. L'intérêt de cette étape est de réduire la résistance de l'air, pour faciliter la pénétration de la vapeur d'eau au sein du produit et d'intensifier les phénomènes de transfert. Ce procédé a été désigné par ces auteurs par RP-HMT (Reduced-Pressurized-HMT).

Le traitement DV-HMT, ou sa variante RP-HMT sont des traitements physiques proches du traitement développé dans notre laboratoire ([Bahrani, 2012](#); [Zarguili, 2006](#)), traitement désigné par Intensive Vacuum-Heat Moisture Treatment (IV-HMT). Ce traitement se différencie des autres par la présence de deux étapes de mise sous pression réduite, avant et après l'injection de la vapeur d'eau. La détente vers la pression réduite, après l'injection de la vapeur saturée, provoque une autovaporisation d'une quantité d'eau présente dans le matériau, impliquant une transition d'un état de haute pression/haute température vers un état de basse pression/basse température. Cette transition fait souvent subir au matériau un ensemble de transformation pouvant aller du simple refroidissement à des modifications thermophysiques irréversibles des propriétés mécaniques, biologiques, texturales et fonctionnelles ([Bahrani, 2012](#)).

L'hydrotraitement par IV-HMT de l'amidon de différentes origines botaniques, à humidité résiduelle, et à des pressions inférieures à 5 bar, durant différents temps de traitement (de 30 s jusqu'à 180 min) a été réalisé par [Bahrani et al. \(2012\)](#); [Maache-Rezzoug et al. \(2011; 2010; 2009; 2008\)](#); [Loisel et al., 2006](#) et [Zarguili et al. \(2006\)](#). Les travaux ont montré que les principaux paramètres qui contrôlent l'hydrotraitement sont le niveau de la pression de la vapeur d'eau dans le réacteur (donc de la température), la durée de traitement et la teneur en eau du produit. L'épaisseur de la couche d'amidon influence quant à elle l'homogénéité du traitement. En effet, [Zarguili et al. \(2006\)](#) ont montré pour les épaisseurs importantes, la présence d'un gradient de température et d'humidité au sein de la couche d'amidon, gradient qui disparaît lorsque le temps de traitement augmente. Contrairement aux procédés HMT ou annealing, les amidons sont traités à humidité résiduelle, sans étape d'hydratation préalable. Leur teneur en eau augmente au cours du traitement. Cette augmentation qui est due à l'absorption de la vapeur d'eau condensée, s'arrête à la saturation lorsqu'un état d'équilibre s'établit entre le matériau et la vapeur d'eau. Dans cet état, et pour une pression donnée, seule la durée de traitement 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. Modification des propriétés physicochimiques de l'amidon suite au traitement HMT

6.1. 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 étudié 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). Après traitement HMT, ils ont observé par diffraction par rayons X le changement du type B vers A+B, pour les amidons de pomme de terre et de true yam, contrairement à l'amidon de manioc qui a conservé son type de cristal (B). Selon [Vermeulen, et al. \(2006\)](#), le changement de type de diagramme dépend des conditions de température et de teneur en eau utilisées pendant le traitement.

De nombreux auteurs ont observé une augmentation de la cristallinité pour l'amidon de maïs à des teneurs en eau variant de 18 à 30%, traité par HMT à 100 °C durant 16 heures, probablement due au déplacement des chaînes de doubles hélices, présentes dans les zones cristallines. Le déplacement et le réalignement de ces chaînes, entraînent une réorganisation de la structure et donc une configuration plus stable ([Adebowale et al., 2009](#); [Lan et al., 2008](#); [Zavareze et Dias, 2011](#)). En revanche, en présence de température de traitement une réduction de la cristallinité a été observée par certains auteurs. [Chung, Hoover et Liu, 2009](#); [Lim, Chang et Chung \(2001\)](#) ont observé une diminution de la cristallinité de l'amidon de maïs sans changement de polymorphisme, après un traitement HMT à 120 °C, pendant 1 heure et 16 heures et des teneurs en eau de 28 et 30%, respectivement

En 2006, [Zarguili](#) a observé sur des amidons de différentes origines botaniques (maïs standard, cireux, blé et pomme de terre) et traité par IV-HMT à différentes pressions de vapeurs d'eau (1, 2, 3 bar, correspondant aux températures de 100, 120 et 133 °C), des différences structurales, fonction de l'intensité des conditions de traitement appliquées (température, teneur en eau et durée de traitement). A faibles conditions de pression (1 bar), les quatre amidons étudiés ont conservé le type cristallin de l'amidon natif. En revanche, pour l'amidon de maïs et de blé, l'intensification des conditions de traitement a contribué à faire apparaître de nouveaux pics, caractéristiques d'une structure cristalline de type V_h , spécifique à la formation de complexes amylose-lipides. Pour ces amidons de céréales, la cristallinité résiduelle de type A a complètement disparu, au profit du type V_h , à la pression de traitement de 3 bars. Les types cristallins A et B des amidons de maïs cireux et de pomme de terre, respectivement, ont été conservés pour de faibles conditions de traitements pour disparaître totalement pour des pressions de 2 et 3 bars et donner des spectres de diffraction de type amorphe.

6.2. La formation des complexes amylose-lipide

L'apparition de nouveaux pics sur les diagrammes de diffractions par rayons X, relative à la formation de complexe amylose-lipide a été confirmée par [Bahrani \(2012\)](#), lors d'une étude sur un amidon de maïs standard traité par DV-HMT, RP-HMT et IV-HMT. La comparaison entre les diagrammes de diffraction de l'amidon natif avec ceux traités, a montré que, quelle que soit la modalité, l'hydrotraitement favorise la formation de complexes amylose-lipides, à partir de

d'une température de 120 °C, pour le procédé RP-HMT et IV-HMT et 133 °C (3 bars) pour DV-HMT. D'après [Maache-Rezzoug et al. \(2008\)](#), la présence du vide initial, dans les deux traitements, a contribué à accélérer la transformation du réseau cristallin due à l'intensification des phénomènes de transfert. Aussi, [Lim et al. \(2001\)](#) ont observé une diminution des pics de type A et l'apparition de nouveaux pics de type V_h , après traitement de l'amidon de maïs par HMT à 30% de teneur en eau, 120 °C pendant 1 heure.

L'utilisation de l'analyse enthalpique différentielle a permis de confirmer la présence de ces complexes amylose-lipide formés pendant les hydrotraitements. En effet, leur fusion est connue pour avoir des transitions endothermiques à des températures largement supérieures aux températures de gélatinisation ([Eliasson, 1988](#)) et l'enthalpie reflète la quantité de complexes formés dans l'échantillon ([Tufvesson et al., 2003](#)). [Takaya, Sano et Nishinari \(2000\)](#) et [Maache-Rezzoug et al. \(2008\)](#), ont observé suite à un traitement hydrothermique d'un amidon de maïs standard par HMT et IV-HMT, respectivement, une transition endothermique correspondant à la fusion de ces complexes, et dont l'enthalpie a progressé avec l'intensité des conditions de l'hydrotraitement.

Les propriétés fonctionnelles d'un empois d'amidon reflètent non seulement le gonflement des grains mais aussi la solubilisation du contenu granulaire. [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. La formation des complexes peut générer des modifications des propriétés fonctionnelles des amidons, puisque ce phénomène interfère avec celui du gonflement granulaire ([Tester et Morrison, 1990](#); [Vasanthan et Hoover, 1992](#)). Des auteurs ont confirmé que la formation des complexes amylose-lipides après traitement hydrothermique, réduit la solubilité et l'aptitude au gonflement des grains ([Hoover et Manuel, 1996](#); [Vasanthan et Hoover, 1992](#)).

6.3. Le comportement en gélatinisation

Les conditions du traitement hydrothermique, modifient fortement les températures caractéristiques de début (T_0), du pic (T_p) et de fin (T_f) de gélatinisation ainsi que l'enthalpie de changement d'état ([Takaya, Sano et Nishinari, 2000](#)). L'ampleur des modifications dépend du procédé hydrothermique et des conditions appliquées, principalement la teneur en eau et la température ([Vermeulen et al., 2006](#)). Certains auteurs ont observé une augmentation des températures caractéristiques de gélatinisation après traitement hydrothermique de l'amidon de maïs standard ([Hoover et Manuel, 1996](#) ; [Lim et al., 2001](#) ; [Chung et al., 2009b](#) ; [Malumba et al., 2009](#) ; [Bahrani et al., 2017](#)), de pomme de terre ([Gunaratne et Hoover, 2002](#); [Vermeulen et al., 2006](#) ; [Zarguili, 2006](#)), de blé ([Hoover et Vasanthan, 1994](#) ; [Zarguili, 2006](#)) et des amidons de pois et de lentille ([Chung et al., 2009b](#)). Les analyses thermiques, effectuées sur la structure résiduelle de l'amidon de maïs standard après hydrotraitement par trois procédés par [Bahrani et al. \(2017\)](#), ont montré une augmentation systématique des températures de transition et une réduction des enthalpies, avec des intensités différentes, selon l'ordre suivant: DV-HMT<RP-HMT<IV-HMT. Les différences ont été amplifiées non seulement par l'effet thermique,

provoqué par la présence du vide initial dans le cas des traitements RP-HMT et IV-HMT, mais aussi par l'effet mécanique produit par la détente brutale vers le vide, dans le procédé IV-HMT.

D'après Hoover et Vasanthan (1994), l'augmentation des températures de gélatinisation est due aux complexes amylose-lipides, formés durant l'hydrotraitement, et aux interactions entre les chaînes d'amylose. Ces interactions réduisent la mobilité dans les régions amorphes. Ji, et al. (2004) ont proposé que la température de début de gélatinisation (T_0) peut être un indicateur du degré de perfection des cristallites des granules d'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, restés intacts dans la structure résiduelle après hydrotraitement pourraient avoir une structure cristalline plus parfaite que celle des grains qui ont gélatinisé 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, de nombreux auteurs ont observé un élargissement de l'endotherme de gélatinisation de l'amidon de maïs (Hoover et Manuel, 1996; Takaya, Sano et Nishinari 2000; Pukkahuta et al., 2008).

Les travaux réalisés sur les amidons traités à humidité résiduelle par vapeur sous pression par Bahrani et al. (2012); Maache-Rezzoug et al. (2011; 2010; 2009; 2008); Loisel et al., 2006 et Zarguili (2006) ont montré une tendance inverse, c'est-à-dire, une réduction de la largeur de l'endotherme, principalement pour les procédés RP-HMT et IV-HMT, comme observé avec le traitement annealing (Hublin, 1994). D'après Stute (1992); Hoover et Vasanthan (1994); Waduge et al. (2006), le procédé annealing provoque une faible réorganisation moléculaire dans la structure interne qui a comme conséquences, une augmentation de la stabilité des granules ou l'amélioration de la perfection des cristallites déjà existants (Cooke et Gidley, 1992; Hublin, 1994; Jayakody et Hoover, 2008). Maache-Rezzoug et al. (2009) ont considéré également que la largeur de l'endotherme traduit le degré d'hétérogénéité des cristallites dans le grain d'amidon. Les auteurs ont associé cette hétérogénéité non seulement à la taille mais aussi à l'intensité des forces de cohésion développées entre les cristallites. La réduction du domaine de gélatinisation, observée sur l'amidon de maïs traités par les procédés IV-HMT, RP-HMT et DV-HMT, traduit le fait qu'il s'est produit d'abord la fusion des cristallites de faible taille et de faible cohésion. Donc des cristallites qui impliqueraient des énergies de fusion plus faibles. En revanche, les cristallites restantes dans la structure résiduelle après hydrotraitement ayant des tailles plus grandes et de fortes forces de cohésion, nécessitent pour fondre des énergies plus élevées.

Les traitements HMT contribuent à la diminution de l'enthalpie de gélatinisation (ΔH_G) des amidons et le degré de réduction dépend de l'intensité des conditions appliqués (Chung, Hoover et Liu, 2009; Takaya, Sano et Nishinari, 2000). Zarguili (2006) a montré, lors du traitement IV-HMT, que l'enthalpie de gélatinisation de l'amidon de maïs natif diminue progressivement par rapport à celle du natif. La diminution de ΔH_G après hydrotraitement implique que les cristallites d'amylopectine ont été dégradés pendant le procédé. 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. Les cristallites de structure plus lâches, selon Miyoshi (2002) et Hormdok et Noomhorm (2007), 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.

6.4. L'empesage et rétrogradation des amidons hydrotraités

L'empesage par Brabender permet de suivre le comportement des amidons à travers l'évolution de la viscosité des dispersions diluées au cours d'un cycle de chauffage-refroidissement. Cette mesure reflète non seulement le gonflement des grains mais aussi la solubilisation du contenu granulaire. En effet, le développement de la viscosité durant le chauffage des amidons est 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).

Une diminution de viscosité Brabender et une augmentation des températures caractéristiques d'empesage ont été observées sur des amidons de maïs et de pomme de terre traités par HMT (Chung, Hoover et Liu, 2009; Svegmarm et al., 2002). Les mêmes modifications ont été observées par Olayinka et al. (2008) lors du traitement HMT de l'amidon de sorgho blanc. Des résultats similaires ont été observés sur des amidons de différentes origines botaniques traités par IV-HMT par Maache-Rezzoug et al. (2009) et sur de l'amidon de maïs par Loisel et al. (2006). Pour ces amidons traités, l'augmentation des conditions de traitement (température et teneur en eau) ont eu comme conséquences lors de l'empesage, un accroissement des températures caractéristiques et la réduction des viscosités. D'après Chung et al. (2009), ces modifications sont dues au renforcement des forces de liaisons inter et intragranulaires en raison des associations entre les chaînes d'amylose et la formation des complexes amylose-lipide dans le grain pendant l'hydrotraitement HMT, dont les conséquences sont la diminution de la solubilité et la capacité de gonflement des grains en phase dispersée.

La réduction de la diffusion de l'amylose après traitement HMT, a pour répercussion la diminution de la rétrogradation de l'amidon. Ce phénomène résulte de la réorganisation des macromolécules d'amylose et d'amylopectine après refroidissement, phénomène influencé par la quantité d'amylose relarguée, la taille des grains, et la présence de grains intacts gonflés (Lan et al., 2008).

6.5. La morphologie et les propriétés rhéologiques de l'amidon

L'analyse par granulométrie laser de l'amidon natif donne une distribution bimodale, contenant deux populations granulométriques centrées respectivement sur 1,4 et 13,7 μm (Zarguili (2006). Après hydrotraitement par trois procédés, Bahrani (2012) a observé que les distributions de taille des grains se sont déportées vers des valeurs plus élevées, dont l'intensité dépend du niveau de la pression appliquée mais aussi du type de traitement, selon l'ordre suivant : DV-HMT < RP-HMT < IV-HMT. Le décalage, très modéré à de faibles pressions de traitement, devient prononcé à 3 bars et quel que soit le procédé appliqué. L'élargissement de la distribution est dû, selon Bahrani et al. (2017), 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'agglomérats. Ces agrégats formés durant les hydrotraitements, sont constitués d'un amas de particules intacts ou partiellement fondus collées entre elles par des granules fondus, se caractérisant par l'absence de la croix de polarisation. [Herrera-Gómez et al. \(2002\)](#) ont également observé la formation d'agglomérats de différentes tailles lors de la cuisson de l'amidon de maïs standard dans des conditions limitées en eau. Les mêmes auteurs ont étudié le mécanisme d'agrégation à partir de des cinétiques de désagrégation dans de l'éthanol ([Herrera-Gómez et al., 2005](#)). [Kawabata et al. \(1994\)](#) et ont observé des fissures à la surface des grains d'amidons de maïs et de pomme de terre traité hydrothermiquement, ainsi que la présence d'une cavité à l'intérieur du grain. Une étude a été menée par [Zavareze et al. \(2010\)](#) sur l'effet du traitement HMT sur la morphologie des grains d'amidon de riz, à différentes teneurs en amylose. Les résultats ont montré un faible effet sur des amidons à forte teneur en amylose contrairement des amidons à faible teneur qui ont perdu leur intégrité granulaire.

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](#)). A faible concentration, 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. 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 al., 2002](#)).

Les propriétés rhéologiques d'un gel d'amidon dépendent de l'effet thermique ([Nayouf et al., 2003](#); [Tattiyakul et 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 hydrothermique 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 gênant la gélification de l'amylose ([Bahrani et al., 2012](#); [Doublier et al., 1987, 2002](#)). Aussi, comme précisé précédemment (4.4.), dans le cas d'un hydrotraitement à basse teneur en eau, la formation des complexes avec les lipides endogènes à l'intérieur de granules limite la solubilité de l'amylose, phénomène inhibant le gonflement granulaire ([Tester et Morrison, 1990](#)).

7. Propriétés thermophysiques des matériaux amylacés

Les propriétés thermophysiques des matériaux sont des grandeurs qui caractérisent leur comportement lorsqu'ils sont soumis à une variation de température. La connaissance des paramètres physiques intervenant dans les équations permet de modéliser les équations de transferts de chaleur et de matière et de prédire les profils temps-température et temps-teneur en eau ([Sun et al., 2018](#); [Bahrani, 2012](#), [Lanoisele, 2018](#)). Les équations mathématiques, mettant en jeu ces grandeurs physiques, reposent sur le principe de conservation de l'énergie (bilan d'énergie) et de la masse (bilan de masse).

D'une manière générale, mesurer les propriétés thermophysiques des matériaux amyliques représente un enjeu important pour le contrôle des procédés agroalimentaire (production, conservation et cuisson des aliments, etc...). Procédés qui modifient les propriétés physicochimiques du produit de façon importante. Pour un matériau donné, les propriétés thermophysiques dépendent de sa nature, de sa composition chimique et de la température. Des modèles mathématiques ont été développés pour la prédiction de ces propriétés, généralement basés sur la composition de l'aliment.

Il existe différentes méthodes de métrologie thermique pour déterminer les propriétés thermophysiques d'un corps, ou plus globalement du système assimilé, méthodes basées sur l'analyse d'une perturbation thermique créée dans le milieu. Cette perturbation peut être sous la forme d'un flux de chaleur ou de température imposée, stationnaire ou non fonction de la méthode employée.

7.1. Propriétés thermiques

7.1.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique (λ) est une grandeur thermophysique représentant l'aptitude d'un produit à transmettre de la chaleur par conduction. Cette propriété varie selon la composition chimique et la structure du produit, l'état de la substance et la température (Sakiyama et al., 1993; Cremers, 1981). De nombreux travaux traitant de méthodes expérimentales de détermination de la conductivité thermique sont cités dans la littérature, pour des matériaux alimentaires et non alimentaires, en régime stationnaire ou transitoire. (Wang et al., 2018; Mohsenin, 1980; Nesvadba, 1982; Miles, Beek et Veerkamp, 1983; Kent et al., 1984; Sweat, 1986).

Parmi ces méthodes, celle de la plaque chaude gardée et celle du fil chaud (Sweat, 1986) qui représente une technique courante pour mesurer la conductivité thermique. La méthode de la plaque chaude, technique en régime stationnaire, est adaptée pour la mesure de la conductivité thermique de matériaux denses et peu poreux. La méthode nécessite des échantillons de grandes tailles et des temps de mesure longs pour atteindre le régime établi (Aghahadi, 2019). Cette technique est mal adaptée aux matériaux alimentaires en raison du risque de variation de la propriété du produit pendant la mesure, contrairement des techniques en régime transitoire, plus rapides (Lobo et Cohen, 1990). La méthode du fil chaud est l'une des méthodes les plus utilisées pour des mesures en régime transitoire (Sweat, 1986) en raison de la simplicité de sa mise en œuvre et la courte durée des mesure. Aussi, la méthode a été adaptée aux matériaux alimentaires en concevant des sondes de petites tailles (Monteau, 2008).

La conductivité thermique dépend de la température, de la teneur en eau, et de la porosité du lit de particule (Otero et al., 2010; Park et Jun, 2015). Elle augmente avec l'élévation de la température et de la teneur en eau, et diminue avec l'augmentation de la porosité. Des auteurs ont déterminé la conductivité thermique de l'amidon de maïs (Drouzas et al., 1991, Drouzas et Saravacos, 1988, Rahman, Chen et Perera, 1997), de pomme de terre (Halliday et al., 1995), de

farine de soja (Azadbakht et al., 2013, Wallapapan et Sweat, 1982, Wallapapan et al., 1984) et d'amioca (Drouzas et Saravacos, 1988, Maroulis, Shah et Saravacos, 1991).

Tableau I.3 : Modèles empiriques de la conductivité thermique.

Références	Type de matériau	Conditions	Equations
Mattea et al. (1986)	Pomme de terre	W= 0-50%	$\lambda = 0,5963 - \frac{0,1931}{W} + \frac{0,0301}{W^2}$
Maroulis et al. (1991)	Amidon gélatinisé	T= 30-70 °C W= 1-4(kg eau/kg solide)	$\lambda = 0,210 + 0,410 * 10^{-3}T$
Wang et Brennan (1992)	Pomme de terre	T= 40-70 °C W= 1-5(kg eau/kg solide)	$\lambda = a + b \log(W)$
Halliday et al. (1995), Bahrani et al. (2011)	Amidon de maïs	T= 30-100 °C W=10-60%	$\lambda = -0,207 + 0,00276T + 0,0127W$
Rahman et al. (1997)	Amidon de maïs	T= 22-100 °C W= 33-81% $\epsilon_{air} < 6\%$	$\lambda = \epsilon_{air}\lambda_{air} + \alpha[(1 - \epsilon_{air} - \epsilon_{eau}) \cdot \lambda_{ms} + \epsilon_{eau} \cdot \lambda_{eau}]$ $\alpha = \left[\left(1 - \epsilon_{air} + \frac{\lambda_{air}}{\lambda_{eau_{ref}}} \right) \cdot 0,996 \cdot \left(\frac{T_{abs}}{T_{ref}} \right)^{0,713} \cdot W^{0,285} \right]$
Monteau (2008)	Pain de sandwich	T= 250-400K W= 0-80%	$\lambda = 4,8382 \cdot 10^{-3}TW + 7,304 \cdot 10^{-4}T - 1,3678W - 0,1926$
Otero et al. (2010)	Pomme de terre	$0 < f^* < 1$	$\lambda(P, T) = \frac{1}{\left(\frac{1-f}{\lambda_{pa}(P,T)} + \frac{f}{\lambda_{se}(P,T)} \right)}$
Azadbakht et al. (2013)	Gousse de soja	T= 50-350 °C W= 5-35%	$\lambda = 0,039W + 0,044T + 1,120$
Park et Jun (2015)	Pomme de terre	T= 25 °C	$\lambda = 0,588 + 3,63 \cdot 10^{-4}P - 5,8 \cdot 10^{-8}P^2$
Sun et al. (2018)	Farine de blé	P= 0,1-400 Mpa T=25-55 °C	$\lambda = 0,421 + 4,24 \cdot 10^{-4}P + 1,22 \cdot 10^{-3}T - 5,13 \cdot 10^{-7}P^2$

*f: paramètre de pondération

Bahrani, (2012) a observé une augmentation linéaire de la conductivité thermique apparente de l'amidon de maïs, de 0,09 à 0,38 W.m⁻¹.K⁻¹, mesurée à l'aide de la méthode du fil chaud dans un intervalle de température allant de 25 à 120 °C, pour de l'amidon ayant les caractéristiques suivantes : 14% (g H₂O/g ms) de teneur en eau, 649,9 kg.m⁻³ de masse volumique apparente et 59,5 % de porosité. Aussi, Drouzas et Saravacos (1988) ont montré, sur des amidons riches en amylopectine (Amioca) et en amylose (Hylon), que λ augmente avec la température, de 0,065 à 0,220 W.m⁻¹.K⁻¹ dans un domaine allant de 25 à 70 °C, des teneurs en eau variant de 0 à 40% et des masses volumiques apparentes de 500 à 800 kg.m⁻³.

De nombreux modèles sont proposés dans la littérature, exprimant la conductivité thermique en fonction principalement de la teneur en eau (W) et/ou de la température (T). Le Tableau I.3 présente quelques modèles pour des matériaux alimentaires, dont les équations ont été vérifiées pour les conditions de validité.

7.1.2. Chaleur spécifique

La chaleur massique ou chaleur spécifique qui est aussi appelée capacité thermique massique (C_p), est définie comme la quantité d'énergie qu'il faut fournir à une masse d'un kilogramme d'un corps pour élever d'un degré sa température. Elle s'exprime en $J.g^{-1}.^{\circ}C^{-1}$. On parle de chaleur spécifique apparente lorsqu'il se produit des changements de phase dans le produit, dans l'intervalle de température impliqué. La chaleur spécifique apparente est mesurée habituellement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), dont le principe repose sur la mesure d'une différence de flux de chaleur reçu par l'échantillon et la référence, au cours d'une rampe de montée en température.

La chaleur spécifique est très sensible à la nature du matériau, et varie avec la température (Kaletunç, 2007) et la teneur en eau (Azadbakht et al., 2013). En 1892, Siebel a proposé une équation empirique pour calculer la capacité calorifique des aliments, sous la forme d'une somme des chaleurs spécifiques de l'eau, de l'air et de la matière sèche. Freeman (1943) a montré que l'équation proposée par Siebel n'était pas satisfaisante pour les faibles teneurs en eau, dû au fait que la chaleur spécifique de l'eau liée est supérieure à celle de l'eau libre. Résultats confirmés par Rahman, (1995); Mohsenin, (1980); Sweat, (1986). D'autres auteurs ont proposé, pour le calcul de C_p , des équations basées sur le modèle de sommation des composants présents dans le produit pondérée par leurs fractions massiques (Sahin et Sumnu, 2006; Heldman, 2001; Heldman et Singh, 1981). Cependant, la sous-estimation de l'effet de la température sur cette propriété donne des valeurs éloignées de la réalité. Choi et Okos (1986) ont proposé une équation qui tient compte de chaque composant pur ainsi de la température.

Aussi, cette propriété thermophysique peut être liées à d'autres facteurs, comme les interactions intermoléculaires (Caleman et al., 2012; Cooper, 2000), la stabilité de phase (Ladbrooke et Chapman, 1969; Tripathy et al., 2015), et les changements de structure dus aux phénomènes de gélatinisation (Stitt et Kennedy, 1944) ou fusion de l'amidon. Phénomènes présents dès que l'amidon est en contact avec de l'eau et de la chaleur. Des modèles empiriques ont été proposés, pour des domaines de validité spécifiques, pour prédire la chaleur spécifique de la farine de blé (Gupta, 1990; Wheelock et Lancaster, 1970), de l'amidon de pomme de terre (Riedel, 1978; Wang et Brennan, 1993) et de l'amidon de maïs (Hwang et al., 1999). Kaletunç (2007) a proposé une équation polynomiale, valable à des températures et des teneurs en eau variant respectivement entre 20 et 100 °C et de 0 et 70%, pour comparer la variation de la chaleur spécifique de la farine de blé, de maïs et de riz. Les auteurs ont montré que le changement de structure, dû à la gélatinisation, entraîne une augmentation de cette propriété thermophysique. Hughes et al. (2018) ont étudié expérimentalement l'effet de la composition du mélange (amidon modifié/saccharose) ainsi que la teneur en eau sur la variation de la chaleur spécifique. Le Tableau I.4 présente des équations empiriques proposées dans la littérature, donnant la chaleur spécifique des matériaux alimentaires en fonction de la température (T), de la teneur en

eau (W_m), de la teneur en protéine (W_p), de la teneur en glucide (W_c) et de la teneur en cendre (W_a), de la fraction massique d'amidon granulaire (W_n) et de la fraction massique d'amidon gélatinisée (W_g), de la fraction massique d'eau (W_w) et aussi de la chaleur spécifique apparente des mélanges d'amidon (C_{pa}), de la chaleur spécifique de l'amidon gélatinisé (C_{pg}), de la chaleur spécifique de l'eau (C_{pw}).

Tableau I.4 : Modèles empiriques de la chaleur spécifique.

Références	Type de matériau	Conditions	Equations
Siebel (1892)	Matériaux alimentaires		$C_p = 1,424W_c + 1,549W_p + 1,675W_f + 0,873W_a + 4,187W_m$
Wheelock et Lancaster (1970)	Farine de blé	$W = 0-25\%$ $T = 0-60 \text{ }^\circ\text{C}$	$C_p = 1,23 + 0,0023T + 0,018W - 0,00048(W)^2$
Riedel (1978)	Amidon de pomme de terre	$W = 0-40\%$ $\alpha = 0,34$ $\beta = 0,06$	$C_p = 4,187\{W + (\alpha + 0,001T)(1 - W) - \beta \exp(-43W^{2.3})\}$
Choi et Okos (1986)	Matériaux alimentaires		$C_{p \text{ mix}}(T) = \sum_{i=1}^n C_{pi}(T) W_i$
Gupta (1990)	Farine de blé	$W = 0,1-80\%$ $T = 52-62 \text{ }^\circ\text{C}$	$C_p = 2476,56 - 3,79T + 23,56W$
Wang et Brennan (1993)	Amidon de pomme de terre	$W = 0-4,13\%$ $T = 40-70 \text{ }^\circ\text{C}$	$C_p = 0,406 + 0,00146T + 0,203W - 0,0249(W)^2$
Hwang et al. (1999)	Amidon de maïs	$W_n = 13,4-79,1\%$ $T = 30-100 \text{ }^\circ\text{C}$	$C_p = C_{pw}W_w + C_{pa}W_n + C_{pg}W_g$ $W_n = (1 - DG)(1 - W_n)$ $W_g = DG(1 - W_n)$
Kaletunç (2007)	Farine de blé, maïs, riz	$T = 20-100 \text{ }^\circ\text{C}$ $W_m = 0-70\%$	$C_p = 1,056 + 0,0058T + 3,71W_m - 2,34(W_m)^2 + 0,62W_p$
Azadbakht et al. (2013)	Gousse de soja	$T = 50-350 \text{ }^\circ\text{C}$ $W = 5-35\%$	$C_p = 1,120 + 0,529T + 0,256W$

7.1.3. Diffusivité thermique

La diffusivité thermique qui est une propriété dynamique d'un matériau, représente la vitesse de propagation de la chaleur intervenant lors des transferts en régime instable (Mohamed et Babucurr, 2015; Rahman et Al-Saidi, 2009). Elle est souvent déterminée pour prévoir les profils de température et suivre ainsi les comportements traitements des matériaux. Cette propriété thermophysique peut être déterminée par mesure indirecte, à partir des valeurs de la conductivité thermique, de la chaleur spécifique et de la densité (Rahman et Al-Saidi, 2009), ou par mesure directe par une méthode en régime transitoire (Muramatsu et al., 2017). La

méthode de mesure directe est peu utilisée car elle nécessite des bancs thermiques complexes et coûteux, d'où le recours le plus souvent à la modélisation numérique pour prédire les valeurs de la diffusivité thermique (Nesvadba, 1982).

La diffusivité thermique de différents matériaux alimentaires a été mesurée par plusieurs auteurs (Rahman et Al-Saidi, 2009; Saravacos et Maroulis, 2001; Singh, 1992). Parmi les méthodes qui existent pour la détermination de la diffusivité thermique: l'utilisation des données de pénétration de la chaleur (Larkin et Steffe, 1982), l'utilisation de diagrammes Temps-Température (Kumcuoglu et Tavman, 2007), et l'utilisation de solutions analytiques (Demirkol, Erdogdu et Palazoglu, 2006). Muramatsu et al. (2017) ont utilisé la méthode inverse pour estimer la diffusivité thermique des aliments de faible teneur en eau (farine d'amande, farine de maïs, farine de blé, fudge au chocolat et beurre d'arachide).

La diffusivité thermique a été déterminée par méthodes numérique pour différents produits tel que des produits pâteux et de la pulpe de tomate stockés dans des boîtes cylindriques (Ukrainczyk, 2009), de la viande (Silva et Gibbs, 2012), de la pâte feuilletée et de pizza (Huang, 2007), banane (Kurozawa et al., 2008), carotte (Mariani, Barbosa de Lima et Coelho, 2008) ou des biscuits (Carciofi et al., 2002). La diffusivité thermique dépend principalement de la température et de la composition du produit (Singh, 1992; Kurozawa et al., 2008; Mariani, Do Amarante, et Coelho, 2009; Silva et Gibbs, 2012). Azadbakht et al. (2013) ont proposé une relation exprimant la diffusivité thermique de la gousse de soja en fonction de la température et de la teneur en eau. Par ailleurs, il existe peu de travaux dans la littérature, sur la diffusivité thermique de l'amidon.

7.1.4. Effet de la température

Afin d'étudier l'effet de la température sur les modifications des propriétés thermophysiques, causées par les phénomènes présents lors des traitements hydrothermiques, l'énergie d'activation dans de nombreuses études est calculée à partir d'une loi de type Arrhenius de la forme : $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$.

Avec k : Paramètre thermophysique étudié (C_p , λ , γ).

T : Température (K).

A : Facteur d'Arrhénius.

R : Constante des gaz parfaits 8,314 (J.mol⁻¹.K⁻¹).

E_a : Energie d'activation (J.mol⁻¹).

L'énergie d'activation a été calculée pour différents rapports eau:amidon de riz et différentes vitesses de chauffage par Spigno et De Faveri (2004). Ces auteurs ont montré que l'énergie d'activation lors de la réaction de gélatinisation diminuent avec l'augmentation de la teneur en eau, pour se stabiliser à partir de 60% d'eau. Breton-Dollet et Maingonnat (1997) ont observé, pour des températures variant de 20 à 75 °C, une augmentation de l'énergie d'activation calculée lors de la gélification des empois d'amidon de maïs. Au-delà de cet intervalle de température, l'énergie d'activation diminue. Les auteurs expliquent ce changement par la

présence de deux phases de gélification: une phase rapide liée à la rétrogradation de l'amylose extra-granulaire et une phase lente pour la recristallisation de la structure de l'amylopectine.

Ramachandran, Paliwal et Cenkowski, (2018) ont étudié l'énergie d'activation à partir de la diffusivité effective des grains de maïs lors d'un séchage par vapeur surchauffée. Ils ont observé, pour une teneur en eau comprise entre 25-83%, que l'énergie d'activation variait de 21 à 44,05 (kJ.mol⁻¹), et qu'elle augmente avec l'élévation de la température, de la vitesse de séchage et de la fraction massique de la matière soluble. Ces résultats confirment ceux obtenus par Khanali, Banisharif et Rafiee (2016) lors d'une étude sur le séchage des grains de riz.

Le Tableau I.5 présente les valeurs des énergies d'activation calculées pour différents produits alimentaires, sous différentes conditions.

Tableau I.5 : Energie d'activation pour différents produits alimentaires.

Références	Type de matériau	Conditions	Valeurs d'énergie d'activation (kJ/mol)
Amiri Chayjan et al. (2013)	Courge	50 < T < 80 °C D _{eff} = 0,16.10 ⁻⁹ - 0,55.10 ⁻¹⁰ (m ² /s)	E _a = 0,906V + 29,7
Koukouch et al. (2017)	Grignon d'olive	W= 28-65% D _{eff} = 1,6.10 ⁻⁸ -34,7.10 ⁻⁸ (m ² /s)	E _a = 29,06
Ramachandran, Paliwal et Cenkowski, (2018)	Grains de maïs	W= 25-83%	21 < E _a < 44.05
Khanali, Banisharif et Rafiee (2016)	Grains de riz	50 < T < 70 °C 2,3 < V < 2,8 (m/s)	E _a = 101,27V ² - 524,68V + 715,37
Spigno et De Faveri (2004)	Amidon de riz	W= 20-90%	124 < E _a < 240

7.2. Propriétés physiques

7.2.1. Masse volumique et porosité

L'amidon est un matériau poreux réactif, connu par sa capacité à modifier sa structure lorsqu'il subit un traitement en présence d'eau et de chaleur. Cette modification de structure entraîne des variations de masse volumique et de porosité. Deux types de masse volumique ont été définies, la masse volumique apparente (*Bulk density*) qui est le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume global, et la masse volumique réelle ou pycnométrique (*Particle density*), calculée par le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume global à l'exclusion des pores ouverts, occupés par l'air (Mayor et Sereno, 2004 ; Zogzas, Maroulis et Marinos-Kouris, 1994). La porosité est définie par le rapport entre le volume des vides et le volume apparent de la poudre (Lozano, Rotstein et Urbicain, 1980).

Bahrani et al. (2014) ont comparé les valeurs des masses volumiques apparente (ρ_b) et réelle (ρ_p) déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium, ainsi que la porosité (ϵ) de l'amidon natif avec celles d'amidons hydrotraités par vapeur saturée, à la pression de 1, 2 et 3 bar. Aucun changement significatif de ρ_p n'a été observé entre les amidons hydrotraités et le natif, dont la masse volume réelle était de 1,493 (g/cm³). En revanche, pour les amidons traités à 3 bar (133 °C) les valeurs de ρ_b ont été plus élevées que celle du natif. La mesure de la masse volumique apparente étant une mesure globale, l'augmentation a été liée par les auteurs à la formation d'agrégats, observés par analyse granulométrique. Des auteurs ont proposé des relations, valables dans un intervalle de température précis, pour exprimer la masse volumique apparente en fonction de la teneur en eau (Lozano, Rotstein et Urbicain, 1980; Sobral, Lebert et Bimbenet, 2001). Ils ont conclu que la loi d'additivité des volumes n'est pas satisfaisante.

Lors d'un traitement thermique, du fait des variations du volume d'eau lors des changements de phase, le passage de la vapeur de l'intérieur vers la surface du produit, modifie la structure du matériau et par conséquent sa porosité (Monteiro, Carciofi et Laurindo, 2016; Porciuncula, Segura et Laurindo, 2016; Zotarelli, Porciuncula et Laurindo, 2012). La porosité est un paramètre incontournable dans les matériaux poreux et est présente dans les équations de transfert. Elle dépend de la température, de la teneur en eau, de la pression de gaz et des propriétés rhéologiques de la matrice. La porosité de différents aliments frais a été mesurée et comparée avec celles des produits séchés tel que : banane, pomme, carotte, pomme de terre, (Krokida et Maroulis, 1997; Joardder et al., 2015; Karunasena et al., 2015) citrouille (Garcia, Mauro et Kimura, 2007; Monteiro et al., 2018). Krokida et Maroulis (1997) ont remarqué que la mise sous vide de la banane et la pomme séchées provoque une élévation de la porosité de 25% à 70%, tandis que la porosité des carottes et des pommes de terre séchées enregistre une diminution de 75% à 25% et ont conclu que la porosité du produit final peut être contrôlée.

Dans la littérature, il existe peu de corrélations exprimant la porosité d'un amidon en fonction des certains paramètres. L'amidon, sensible à la température et à la teneur en eau, est souvent ajouté à d'autres matériaux industriels non alimentaires, afin d'améliorer la porosité du matériau produit (Yang et Tsai, 2008; Topateş et al., 2013; Majouli et al., 2012). Dans la céramique, un des matériaux les plus étudiés, l'amidon est ajouté pour améliorer sa porosité sans le modifier. Lorente-Ayza et al. (2015) ont étudié la porosité générée par différents types d'amidons (pomme de terre, maïs et pois) mélangés avec la céramique de microfiltration. Ils ont conclu que seuls les amidons de diamètre supérieur à 50 μm , ont un effet significatif sur les propriétés de la membrane et ont pu trouver une relation entre la perméabilité de celle-ci et la porosité du matériau produit.

7.2.2. Diffusivité massique

Le coefficient de diffusion effectif regroupe les différents modes de diffusion ; diffusion en phase liquide, diffusion en phase adsorbée (de surface), diffusion de Knudsen, écoulement capillaires et la diffusion de vapeur d'eau due aux gradients de pression de vapeur (Iribe-Salazar et al., 2018). La diffusivité de l'eau dépend de plusieurs facteurs tel que la température, la teneur en eau et le temps de traitement (Seth et Sarkar, 2004). Sa dépendance à la température est

souvent décrite par la loi d'Arrhenius (Ramachandran, Paliwal et Cenkowski, 2018), et celle de la teneur en eau est donnée dans de nombreux travaux 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). Différentes méthodes ont été utilisées pour estimer le coefficient de diffusion de l'eau en résolvant la seconde loi de Fick. Afin d'obtenir une solution analytique, le coefficient de diffusion est souvent considéré comme étant constant et indépendant de la teneur en eau (Xu et Kerr, 2012; Vega-Gálvez et al., 2010). Les estimations de la diffusivité dans ces conditions, représentent une propriété globale de transport de l'eau dans le produit qu'on qualifie d'effectif (D_{eff}).

De nombreux procédés impliquant des traitements hydrothermiques de matériaux amylacés (étuvage, cuisson, extrusion,...) conduisent à des modifications structurales plus ou moins importantes, selon le niveau de teneur en eau et de température. Ces traitements sont souvent accompagnés de réactions biochimiques (Turhan et Sağol, 2004). L'analyse des transferts dans ces systèmes est importante car la progression de la température et la diffusion de l'eau contrôle les cinétiques réactionnelles, et influence la diffusivité de l'eau au sein du matériau. Des travaux cités dans la littérature font état de modélisation des transferts simultanés de masse et de chaleur dans des matériaux amylacés, où la diffusion de l'eau est associée au phénomène de gélatinisation de l'amidon ; on peut citer comme exemple 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). La migration de l'eau dans ces matériaux est habituellement analysée à l'aide de la loi de Fick relative à la diffusion moléculaire (Ruan et al., 1991 et Saravacos, 1986). Celle-ci est généralement résolue avec la supposition d'un coefficient de diffusivité constant et indépendant de la teneur en eau. En revanche, peu de 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, des conditions dans lesquelles des transformations physico-chimiques ont lieu dans le produit (gélatinisation et fusion de l'amidon, réactions de Maillard et etc).

Bahrani et al. (2011) ont calculé le coefficient de diffusivité de l'eau de l'amidon de maïs, en exploitant les données de teneur en eau, obtenues lors de l'hydrotraitement par deux procédés (DV-HMT et RP-HMT) aux températures de 100, 110 et 120 °C. La résolution analytique de la seconde loi de Fick, couplée à un terme tenant compte de la réaction de fusion, partielle ou totale de la structure semi-cristalline lors de l'hydrotraitement, a permis, à l'aide d'une régression non linéaire (algorithme de Levenberg-Marquardt) de déterminer la constante cinétique k (s^{-1}) et le coefficient D_{eff}

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

Les auteurs ont obtenus des valeurs de D_{eff} ($1,19 \cdot 10^{-10}$, $1,98 \cdot 10^{-10}$ et $2,25 \cdot 10^{-10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et k ($4,75 \cdot 10^{-4}$, $5,42 \cdot 10^{-4}$ et $6,10 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}), pour l'AMS hydrotraité par RP-HMT, pour les trois températures, respectivement. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que celles citées dans la littérature pour les matériaux amylacés. D_{eff} a été estimé par Karathanos et al. (1991) pour l'amidon d'amioca, à 25 et 140 °C à $0,3 \cdot 10^{-10}$ et $30 \cdot 10^{-10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement. Les constantes cinétiques (k) mesurées pour l'amidon de pois chiche hydraté de 20 à 100 °C ont

varié de 10^{-6} à 10^{-4} s⁻¹ (Sayar et al. (2001)) et pour l'amidon de riz hydraté de 25 à 90 °C, de $2,29.10^{-10}$ à $3,72.10^{-5}$ s⁻¹ (Bello et al., 2007). La même tendance pour le procédé DV-HMT a été observée, avec des valeurs de D_{eff} et k inférieures à celle du procédé RP-HMT, avec un rapport de quasiment 10 entre les deux valeurs à la température de 100 °C (Bahrani et al., 2011). Cette différence est due à l'intensification des échanges dans le cas du procédé RP-HMT et leur conséquence sur l'accélération du phénomène de fusion de la structure semi-cristalline.

7.2.3. Estimation du degré de fusion/gélatinisation de la structure semi cristalline

Dans la plupart des applications industrielles, la gélatinisation de l'amidon est une exigence. En revanche, il est nécessaire de maîtriser le degré de gélatinisation/fusion selon les critères des procédés industriels. Lorsque l'amidon est soumis à des traitements modérés, sa structure est préservée par les liaisons fortes des régions cristallines, et se rompt lorsqu'il est soumis à des conditions plus intenses.

Le degré de fusion/gélatinisation dépend de l'origine botanique de l'amidon et des conditions de traitement appliquées (Nasehi et Javahero 2012). Bauer et Knorr (2005) ont observé que le degré de fusion/gélatinisation de la fécule de pomme de terre augmente avec la pression de vapeur d'eau au cours de la première heure de traitement. Au-delà de 1 heure, le degré de gélatinisation varie peu. Le degré de fusion de la structure semi cristalline de l'amidon pendant l'hydrotraitement a été exprimée analytiquement par Bakshi et Singh (1980) et Cabrera et al. (1984), en fonction d'une constante cinétique de réaction de fusion et du temps de traitement selon la forme suivante :

$$\ln(1-D_m)=-k.t$$

Avec,

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

k : constante cinétique de la réaction de fusion (s⁻¹).

t : temps de traitement (s).

Bahrani (2012) a utilisé cette résolution analytique pour déterminer le degré de fusion de la structure semi cristalline d'un amidon de maïs standard traité hydrothermiquement par deux procédés (RP-HMT et DV-HMT) et pour trois températures de traitement (100, 110 et 120°C). Il a conclu que le degré de fusion est étroitement lié à la quantité d'eau présente dans le produit ainsi qu'à sa température.

8. Modélisation des matériaux amylicés

Les matériaux amylicés sont connus pour leurs porosité et réactivité, soumis à des traitements thermiques en présence d'eau, leurs structures subissent des modifications physico-chimiques dont l'ampleur dépend des conditions appliquées. Un milieu poreux est constitué d'une matrice solide consolidée (squelette), ou non consolidée (amas de grains, fibres, particules non soudées) et de cavités appelées pores interconnectés, contenant un ou plusieurs phases fluides (Peczalski et Laurent, 2000). L'amidon, matériaux poreux granulaires, est constitué d'une phase solide discontinue qui canalise les écoulements et joue un rôle important dans les transferts internes

et le développement des liaisons physiques avec la phase fluide. 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, ainsi que la diffusion de la chaleur qui a lieu aussi, principalement dans la phase solide. La nature et l'intensité de ces transferts sont liées aux propriétés thermophysiques du matériau utilisé et des conditions du traitement qu'il subit.

Lors du transport d'humidité et de chaleur, des réactions biochimiques et physiques ont lieu simultanément dans le matériau. En effet, la migration d'eau dans la matrice solide, due au gradient d'humidité, interagit avec les molécules d'amidon par l'intermédiaire des liaisons hydrogène, provoquant un gonflement réversible des grains. Au-delà de 60 °C, ce gonflement devient irréversible à cause des réactions de fusion/gélatinisation de la structure semi-cristalline, dont les cinétiques sont également corrélées à la teneur en eau et à la température. Les modifications biochimiques au sein d'un matériau amylacé lors d'un traitement hydrothermique, sont schématisées dans la Figure I.12; gonflement irréversible du grain dû à la rupture des liaisons hydrogène, solubilisation du contenu granulaire et perte de la structure semi-cristalline.

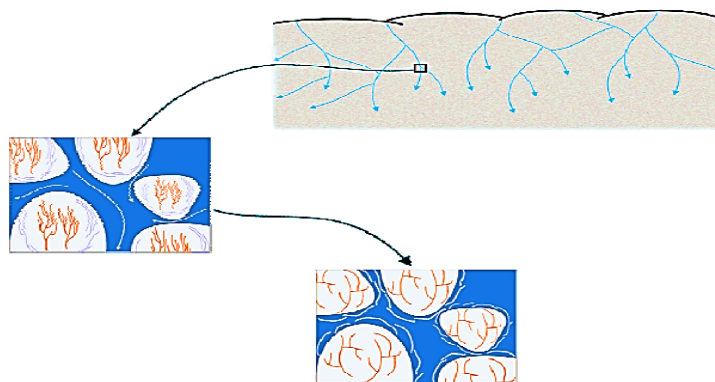


Figure I.12: Schéma représentatif des transformations au sein d'un matériau amylacé pendant le traitement hydrothermique (Bahrani, 2012).

Deux mécanismes sont impliqués lors de la migration de l'eau pendant les traitements hydrothermiques de matériaux amylacés: le premier est contrôlé par l'avancement du phénomène de fusion dans la structure cristalline, phénomène qui débute lorsque la température du matériau est en dessous de celle de gélatinisation. Le deuxième mécanisme est la diffusion de l'eau dans la structure, qui se produit au-dessus de la température de fusion (Bahrani, 2012). La complexité de l'étude des transferts dans ce type de matériaux est liée au fort couplage entre les phénomènes de transfert et la réactivité physicochimique du matériau, mais aussi aux difficultés d'instrumentation pour suivre en temps réel l'avancement de ces réactions.

De nombreux modèles phénoménologiques de transports dans les matériaux amylacés ont été proposés dans la littérature, décrivant les différents processus liés au gonflement de la matrice, au transport d'eau, à l'avancement du front de gélatinisation et aux transferts de matière soluble ou insoluble de la matrice vers l'eau de cuisson (Mcguinness et McGowan, 2000; Cafieri et al.,

2008; Zhu, Mukherjee et Dhall, 2011; Fasano, Primicerio et Tesi, 2011; Perez, Tanaka et Uchino, 2012)

8.1. Combinaison des physiques

Le milieu étudié est constitué de trois phases : la phase solide, la phase liquide (eau) et la phase gazeuse, composée de vapeur d'eau. Pour modéliser les phénomènes de transfert couplés de chaleur et de masse, il est nécessaire de décrire au mieux les mécanismes physiques se déroulant au sein du matériau. Les principaux mécanismes font intervenir les phénomènes de diffusion (sous forme liquide et vapeur), les phénomènes de transfert par capillarité et le transport dû aux gradients de température. Le transfert hydrothermique, sous-entend transfert de chaleur et transfert de matière, et pour ce dernier, il s'agit principalement de transfert d'eau. Ces deux types de transfert sont souvent décrits par les lois dynamiques basées sur des équations de conservation de la masse et de l'énergie, complétées par les lois de diffusion.

- La loi de Darcy stipule que le transport d'eau dans les matériaux poreux, dû à la condensation capillaire dans les pores, s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression capillaire. Ce type de transfert se produit généralement pour des humidités relatives élevées, lorsque la phase liquide est continue. La densité de flux liquide s'exprime par la relation suivante :

$$\vec{q} = K(h) \cdot \vec{\nabla} H \quad (8)$$

Avec,

\vec{q} : Densité de flux ($m^3/m^2/s = m/s$).

$K(h)$: Tenseur donnant la conductivité hydraulique du milieu poreux en fonction de la charge matricielle (kg/m^3).

h : Potentiel matriciel par unité de poids (m).

H : La charge totale de l'eau par unité de poids (sans unité).

- Loi de Fourier exprime le transfert de chaleur par conduction, le transfert dans le matériau se fait de proche en proche au niveau moléculaire. Le flux de chaleur par unité de volume est calculé à l'aide de l'équation de chaleur, pour un corps homogène et isotrope et pour une conductivité thermique constante :

$$\vec{\varphi} = -\lambda \cdot \overrightarrow{grad} T \quad (9)$$

Avec,

$\vec{\varphi}$: Densité du flux (W/m^2)

λ : Conductivité thermique ($W/m.K$)

T : Température (K)

- Loi de Fick décrit le transport de matière par diffusion. L'équation généralisée de la diffusion, basée sur l'équation de conservation de la matière sur un élément de volume est donnée par :

$$J_j = -\rho \cdot D_{ij} \cdot \nabla C_j \quad (10)$$

Avec,

J_j : Flux massique (kg/m².s)

ρ : Masse volumique (kg/m³)

D_{ij} : Coefficient de diffusion binaire (m²/s)

C_j : Fraction massique (sans unité)

8.2. Aspects multi-échelles

Le bon choix de l'échelle d'étude est primordial lors du développement d'un modèle numérique. Dans la littérature (Gili et al., 2018; Costa, Fusco et Gândara, 2018), la modélisation des transferts de chaleur et de masse dans les milieux poreux, se fait sous deux types d'échelles : microscopique et macroscopique.

8.2.1. Echelle microscopique

Cette échelle apporte une représentation élémentaire de la matière (atomes, molécules), les milieux poreux possèdent une structure complexe et très hétérogène. Elle est souvent utilisée pour expliquer les lois de la thermodynamique en mécanique statistique. 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 méconnaissance des distributions géométriques des milieux poreux du fait des fortes hétérogénéités qui existent rendent leur description difficile, voire impossible. D'où le recours à une description macroscopique qui permet d'intégrer l'hétérogénéité et la complexité de ces milieux poreux, à l'aide de lois macroscopiques à une échelle globale.

8.2.2. Echelle macroscopique

Cette échelle apporte à un milieu polyphasique et hétérogène une représentation continue sur un Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R) (Nicolas, 2003). Cette approche permet à l'aide de la thermodynamique classique de modéliser les phénomènes de transfert, en utilisant les valeurs moyennes définies à partir de paramètres microscopiques.

8.3. Notion de volume élémentaire représentatif (V.E.R)

La géométrie des milieux poreux est complexe, à cause de la distribution aléatoire des pores de dimension irrégulière. Dans ce type de matériaux, les lois de conservation régissant les phénomènes physiques ne sont pas applicables. Il s'avère nécessaire d'adopter un modèle au sein duquel les grandeurs mesurées, variant dans le temps et dans l'espace sont remplacées par leurs moyennes. Le modèle adopté souvent dans différents travaux est celui du volume élémentaire représentatif (V.E.R), longuement étudié par Bear et Bachmat (1990). Le volume élémentaire correspond à une zone du milieu poreux, contenant aussi bien des vides que du solide. Ses dimensions caractéristiques sont grandes par rapport à la taille réelle des pores, mais

petites par rapport à celles de la matrice solide. Le milieu poreux est donc défini comme étant un ensemble de VER (Figure I.13). Dans cette nouvelle échelle du volume élémentaire, les grandeurs physiques sont des valeurs moyennées. On associe à chaque V.E.R une valeur unique de ces propriétés. La variation des grandeurs moyennées est alors régulière dans le temps et dans l'espace.

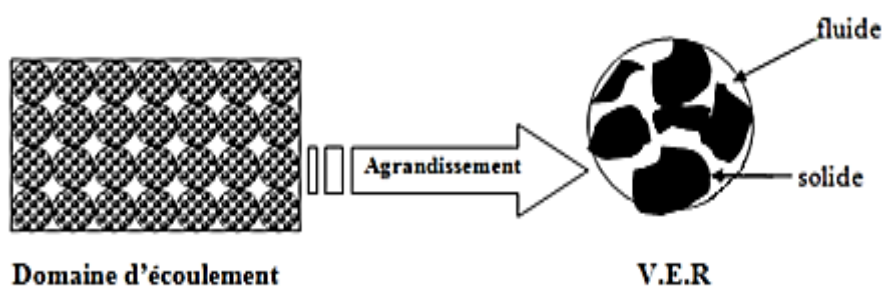


Figure I.13 : Illustration de la notion de VER (Bear et Bachmat, 1990).

8.4. Résolution numérique

Le couplage des deux équations de transferts (système d'équations non linéaires), la réactivité du matériau en présence de la chaleur et de l'humidité ainsi que la dépendance des propriétés thermophysiques à ces conditions, rendent la résolution des équations complexe. L'utilisation des solutions analytiques réservée à des problèmes relativement simples (homogène, géométrie simple, ...) ne peut être envisagée. Très souvent, les équations sont résolues par discrétisation numérique, des modèles couplés dans les matériaux amylacés. Le choix de la méthode se fait après la détermination des lois physiques de conservation ainsi que des conditions aux limites choisies pour le modèle. Il existe différentes méthodes de discrétisation pour des géométries irrégulières pour lesquelles la méthode des éléments finis ou des volumes finis sont souvent utilisées (Zhu et al., 2018 ; Gopalakrishna, Jaluria et Karwe, 1992). Pour des géométries régulières c'est la méthode des différences finies qui est le plus souvent utilisée (Ranjan, Irudayaraj et Jun, 2002).

La résolution numérique des équations de transferts couplés est réalisée à l'aide d'un algorithme général, Comsol Multiphysics® qui est un logiciel généraliste de simulation multiphasique, dont le programme offre de nombreuses possibilités dans le couplage des lois des phénomènes physiques (Zimmerman, 2006). Ce logiciel utilise la méthode des éléments finis, qui permet de trouver des solutions approximatives des équations aux dérivées partielles (EDP). A l'aide de cette méthode, un maillage connecté par des nœuds est appliqué au matériau à discrétiser en sous ensemble (éléments). Les fonctions définies sur chaque élément représentent le matériau étudié.

8.5. Modèles existants

Différents modèles mathématiques ont été proposés dans la littérature, décrivant la migration d'eau dans les milieux poreux engendrée par des gradients de concentration et de température, vu le vaste domaine d'application de ces matériaux (mécanique, chimie, agroalimentaire, etc.). Des études réalisées dans le domaine des fortes teneurs en eau sur des matériaux poreux,

montrent que les approches macroscopiques et phénoménologiques décrivent relativement bien le transport en phase liquide, lorsque les teneurs en eau sont 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). Des travaux de modélisation tenant compte des transferts simultanés en phases liquide et vapeur et de leurs effets d'interaction dans la matrice poreuse ont été réalisés par un certain nombre d'auteurs (Krischer et Kroll, 1978; Luikov, 1966). La présence du phénomène de condensation de la vapeur d'eau complique le suivi du transfert de chaleur, étant donné que ce transfert est associé simultanément au transfert de masse et au changement de phase, avec comme conséquence un nombre de facteurs intervenant dans le transfert de chaleur sensiblement plus grand.

Les matériaux amylicés réactifs tel que l'amidon, sont connus par l'évolution de leurs propriétés physicochimiques et fonctionnelles en présence d'eau et de température (Turhan et Sagol, 2004). Ces modifications, responsables des changements de la structure dépendent des cinétiques de progression des réactions de fusion/gélatinisation au sein du produit (Fang et Chinnan, 2004). Neményi et al. (2000) et Gastón et al. (2004) se sont intéressés à la modélisation des transferts simultanés de masse et de chaleur lors du séchage des grains de maïs et de blé, en appliquant la loi de Fick pour exprimer la diffusion moléculaire. Des auteurs ont associé le phénomène de gélatinisation de l'amidon à leur modèle de transfert couplé lors de traitement thermique comme pour l'étuvage des grains de riz (Bakshi et Singh, 1980; Briffaz et al., 2014), la cuisson de la pâte de farine de blé (Fukuoka, Mihori et Watanabe, 2000) ou lors des opérations de friture et séchage des bananes (Karim et Hawlader, 2005; Bassama et al., 2012).

Aghahadi et al. (2018) ont proposé une modélisation physique du transfert simultané de chaleur et d'humidité pour des matériaux isolants biosourcés humides, permettant d'estimer la conductivité thermique de l'échantillon isolant en tenant compte de l'influence de l'humidité.

8.5.1. Modélisation des transports d'eau

A. Sans prise en compte du phénomène de gélatinisation

Diverses formulations empiriques et mécanistiques de modèles exprimant les transports d'eau, sont citées dans la littérature. Il en existe deux types:

- Modèles qui expriment explicitement l'évolution de la teneur en eau moyenne de la matrice en fonction du temps de cuisson, soit par des lois exponentielles (Yadav et Jindal, 2007), soit par distribution de Weibull (Cunningham et al., 2007). Yadav et Jindal (2007) ont exprimé à l'aide d'une régression multiple le transfert d'eau au sein des grains de riz, lors de la cuisson, en fonction de la teneur en amylose. Les auteurs ont observé que le modèle sous-estimait les teneurs en eau mesurées.
- Modèles qui proposent un potentiel d'échange global relatif à l'écart entre la teneur en eau moyenne du système et la teneur en eau de saturation (Dutta, Chanda et Chakraborty, 2008).

L'inconvénient des approches empiriques est que l'extrapolation sur d'autres matériaux ne peut pas se faire car les équations sont basées sur des constantes sans signification physique. En revanche, l'extrapolation peut se faire sur les approches mécanistiques car elles sont basées sur des forces motrices avec une signification physique.

Lorsque le transfert d'eau s'effectue en absence de gélatinisation, la force motrice se présente soit par un gradient de concentration tel qu'exprimé par la loi de Fick (Perez, Tanaka et Uchino, 2012; Elbert, Tolaba et Suarez, 2001; Aguerre, Tolaba et Suarez, 2008; Cafieri et al., 2008; Bakalis et al., 2009; McGuinness et McGowan, 2000; Stapley, Fryer et Gladden, 1998; Takeuchi et al., 1997), soit par un gradient de pression tel qu'exprimé par la loi de Darcy (Davey et al., 2002). Certains travaux ont pris en compte la porosité du produit, et ont combiné les deux types de gradients pour décrire les transports d'eau (Davey et al., 2002; Fasano, Primicerio et Tesi, 2011), et dans le cas de faibles porosités la loi de Darcy a pu être négligée (Bakalis et al., 2009).

B. Avec prise en compte du phénomène de gélatinisation

Les démarches théoriques couplant transports de matière et réaction restent limitées. En effet, peu de travaux ont concerné des modèles de couplage de transport de matière et d'énergie ayant intégré la dynamique des réactions biochimiques aux cours de traitements hydrothermiques. Lorsqu'ils existent, les modèles de transfert proposés sont basés sur des propriétés physiques et thermophysiques des produits supposés homogènes mais rarement hétérogènes et variables, telles qu'elles se développent au sein d'aliments au cours des transformations. Des modèles de transport d'eau et d'énergie ont été couplés à la réaction de gélatinisation de l'amidon lors de cuisson à l'eau de riz ou de blé par Bakshi et Singh, (1980) et Stapley (1998), respectivement.

Les coefficients apparents de diffusion, coefficients phénoménologiques qui contrôlent le transport d'eau et qui dépendent fortement de la teneur en eau et de la température dans les matrices (Zhu, Mukherjee et Dhall, 2011; Fasano, Primicerio et Tesi, 2011; Bahrani, 2012; Monteau, 2008; Takeuchi et al., 1997; Shittu et al., 2012; Thakur et Gupta, 2006), sont largement affectés par le développement de cette réaction biochimique (Bahrani et al. 2014). Fasano, Primicerio et Tesi (2011) ont estimé nécessaire d'ajouter un terme « puits » à l'équation de transport de matière dans le modèle de couplage pour tenir compte de cette réaction.

Fukuoka, Mihori et Watanabe (2000) ont intégré pour la cuisson de la pâte de blé, la notion de force motrice dans les équations de transports d'eau dans les matrices gélatinisables, liée à la demande en eau « Water Demand (WD) » nécessaire au développement du front de gélatinisation. Cette méthode traduit l'écart entre la teneur en eau de saturation de l'amidon et son degré de gélatinisation, appelé « TEG, Terminal Extent of Gelatinization ». Contrairement au transport d'eau généré par un gradient de teneur en eau, la méthode WD est construite sur le concept de migration de l'eau vers des potentiels croissant. Van Den Doel et al. (2009), ont proposé de nombreuses fonctions empiriques de WD en fonction de la teneur en eau (Figure I.14). La prise d'eau d'un amidon natif à basse température (<60°C) ou d'un amidon gélatinisé à haute température (>60°C), ne peut pas être décrite par cette approche à cause du choix empirique des fonctions WD et du domaine étroit de validité de la fonction TEG (Van Den Doel et al., 2009).

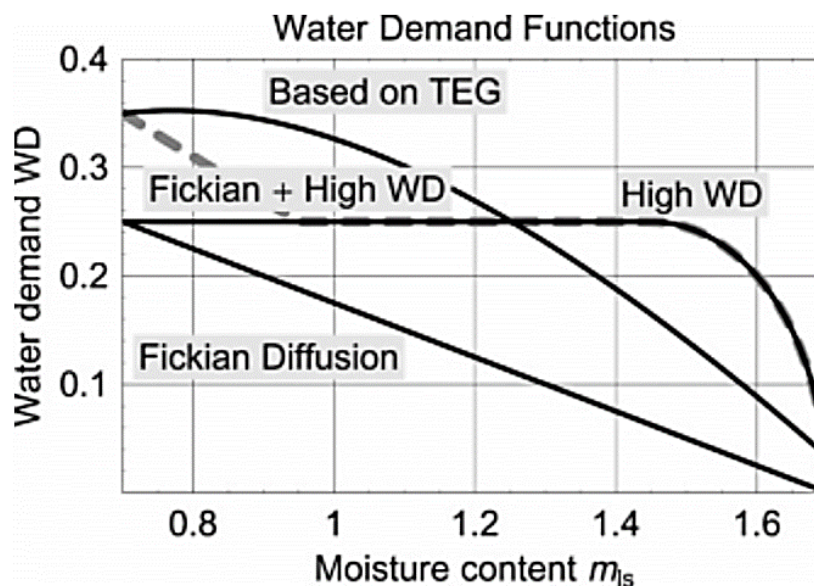


Figure I.14 : Fonctions WD en fonction de la teneur en eau (base sèche) (Van Den Doel et al., 2009).

Le concept de Water Demand a été développé par Watanabe et al. (2007), sous la forme de « Relative Water Demand » qui est exprimée par un rapport entre la teneur en eau de l'amidon et la teneur en eau maximale que l'amidon peut absorber en fonction de son degré de gélatinisation local.

Dans le cas, où la matrice est multiphasique, chaque phase est séparée par un coefficient de partition et a son propre potentiel d'équilibre. Watanabe et al. (2007) ont repris l'étude de Fukuoka, Mihori et Watanabe (2000), mais malgré l'amélioration des résultats obtenus, le choix arbitraire du coefficient de partition rend cette approche discutable. En présence d'une teneur en eau suffisante pour provoquer la gélatinisation de l'amidon, certains auteurs (Fasano, Primicerio et Tesi, 2011; Stapley, Fryer et Gladden, 1998), ont étudié l'impact de la gélatinisation sur le transport d'eau, et ce en augmentant brutalement le coefficient phénoménologique, dans l'objectif de déterminer les fronts de diffusion d'eau. Fukuoka, Mihori et Watanabe (2000) et Watanabe et al. (2007) ont proposé une relation reliant directement le coefficient de diffusion de l'eau avec le degré de gélatinisation, propriété responsable de la modification de la force motrice.

8.5.2. Modélisation du front de gélatinisation

Des travaux ont été menés sur le suivi des cinétiques de fronts de gélatinisation des graines amyliées ou des matrices céréalières lors de la cuisson. Sayar, Turhan et Köksel, (2003) ont étudié la progression du front de gélatinisation d'une graine sphérique amyliée, au cours de la cuisson, observable par biréfringence (Figure I.15). La prédiction du front de gélatinisation se fait, d'après Briffaz et al. (2014), par deux principales approches :

- Approche mécanistique qui tient compte d'une teneur en eau critique, à partir de laquelle le phénomène de gélatinisation apparaît. A partir du bilan de conservation de l'eau dans le

système, la vitesse de propagation de la gélatinisation est établie. Cette approche a été utilisée pour décrire la progression de la gélatinisation au cours de la cuisson du spaghetti et grain de riz par McGuinness et McGowan (2000), Fasano, Primicerio et Tesi (2011) et Davey et al. (2002). D'après Briffaz et al. (2014), malgré la prise en compte du seuil de teneur en eau pour la gélatinisation (Eliasson, 1980), ces types de modèles sont peu utilisables car ils ne proposent que des solutions asymptotiques, qui supposent un régime pseudo-stationnaire des transports d'eau dans la zone gélatinisée.

- Approche empirique qui considère que la vitesse du front de gélatinisation est contrôlée à l'interface, par une constante de vitesse de transformation de l'amidon natif pour former un amidon gélatinisé (Sayar, Turhan et Köksel, 2003). Briffaz et al. (2014), considèrent que le front de gélatinisation peut être remplacé par un front d'eau qui progresse dans la matrice, étant donné que le phénomène de gélatinisation dépend fortement de la teneur en eau et de la température.

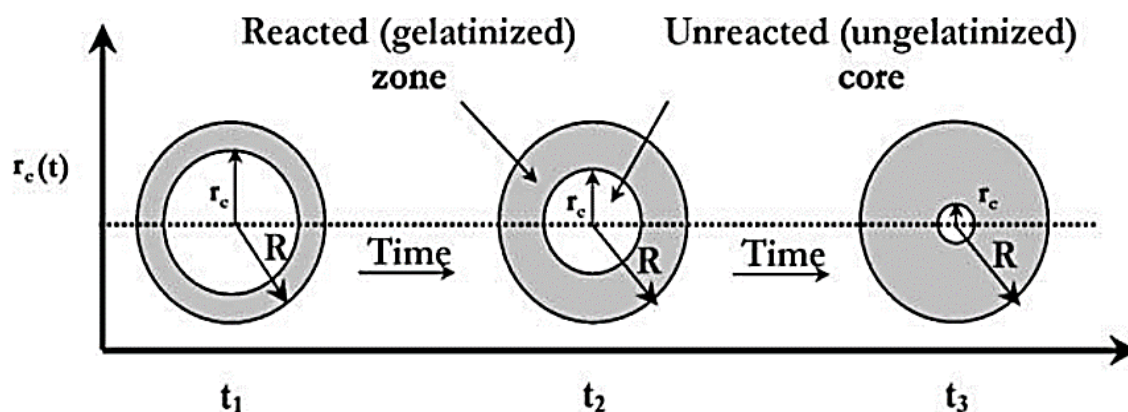


Figure I.15 : Progression du front de gélatinisation au cours de la cuisson (Sayar, Turhan et Köksel, 2003).

8.5.3. Modélisation de la déformation

Un gonflement de grain se produit lors de l'absorption de l'eau pendant le traitement (cuisson). Cette déformation de matrice solide s'établit selon des approches empiriques ou mécanistiques. Pour ce faire, les dimensions du système peuvent être exprimées soit en fonction de la teneur en eau moyenne (Bakalis et al., 2009), soit en fonction du temps (Cheevitsopon et Noomhorm, 2011), soit en fonction de la vitesse à l'interface, proportionnelle à la densité de flux de matière (Lamberti, Galdi et Barba, 2011). Ces approches estiment la déformation globale et non pas locale. La déformation de la matrice du grain au cours de la cuisson peut se présenter par plusieurs méthodes :

- En utilisant la loi de conservation de l'eau pour exprimer mathématiquement la vitesse à l'interface. Cette méthode permet de déterminer la déformation de l'interface de la matrice au sein du grain (Bello et al., 2010; Aguerre, Tolaba et Suarez, 2008; Davey et al., 2002).

- En utilisant la loi de Hooke (loi mécanique d'élasticité linéaire) pour exprimer la déformation en fonction de la contrainte et la teneur en eau locale. Cette méthode n'est applicable que dans le cas de faibles déformation (<20% (v/v)) et nécessite un nombre important de paramètres expérimentaux difficiles à déterminer comme le coefficient de dilatation hydrique et le module de Young (Perez, Tanaka et Uchino, 2012).
- En utilisant la transformée d'Euler-Lagrange, adaptable aux systèmes en mouvement. Le repère Lagrangien présente la vitesse de la matrice solide, et le repère Eulérien présente le mouvement réel observé (Fasano, Primicerio et Tesi, 2011; Zhu, Mukherjee et Dhall, 2011). Cette méthode, qui combine entre les deux repères, permet de déterminer la déformation locale au sein du grain, car elle nécessite une mise à jour des nœuds du maillage utilisés dans le calcul des gradients de concentration (Donea et al., 2004).

D'après Roca et al. (2008) et Zhu, Mukherjee et Dhall (2011), les coefficients de diffusion peuvent être erronés si la modélisation effectuée ne prend pas en compte la déformation qui a eu lieu lors du transfert de matière.

9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini l'amidon comme matériau biosourcé, dont l'utilisation dépend des performances du produit, liées directement à ses qualités d'usage. La synthèse bibliographique a permis de constater que le domaine d'utilisation de l'amidon est très vaste et touche à de nombreux domaines alimentaires et non-alimentaires.

La structure physique et chimique d'un grain d'amidon dépend de son origine botanique (dimension, pourcentage d'amylose et d'amylopectine). Les amidons de céréales de type A sont plus stables thermiquement, comparés aux amidons de tubercules de type B. De nombreux travaux sont cités dans la littérature sur ce type de matériau réactif, traitant des modifications obtenues lorsqu'ils sont soumis à un traitement chimique, thermique ou enzymatique. Les procédés HMT et Annealing sont les procédés les plus cités dans la littérature. Appliqués aux amidons, ils mènent à des changements structuraux qui ont des conséquences sur leurs propriétés fonctionnelles, physicochimiques, thermophysiques et mécaniques.

Les propriétés thermophysiques de l'amidon sont fortement liées à sa température, sa teneur en eau, sa structure granulaire et à sa composition chimique. Les deux phases (solide et liquide) qui le composent, jouent un rôle important dans les transferts lors d'un traitement hydrothermique. Dans la littérature, il existe peu de travaux qui tiennent compte de l'évolution des réactions biochimiques, comme les réactions de gélatinisation et formation des complexes amylose-lipides, sur les propriétés thermophysiques de matériaux amylicés lors des traitements hydrothermiques par vapeur sous pression, et donc de leur prise en compte dans la modélisation des transferts couplés.

Cette synthèse a permis de dégager des pistes d'études pour nos travaux, regroupées autour des objectifs suivants :

- Etude de l'effet de l'intensité des traitements hydrothermiques (temps et température) sur les propriétés physicochimiques et thermophysiques de l'amidon de maïs.
- Compréhension et suivi de la variation des propriétés thermophysiques et physicochimiques de l'amidon hydrotraité par différents procédés et pour différentes conditions.
- Détermination de relations mathématiques, exprimant la variation des propriétés thermophysiques en fonction des variables clés ; teneur en eau, température et changement de structure.
- Etude des transferts simultanés de chaleur et de masse pendant des procédés hydrothermiques tenant compte du changement de la structure.
- Proposition d'un modèle de transfert qui tient compte de la variation des propriétés thermophysiques et du degré de fusion de la structure semi-cristalline.

10. Références bibliographiques

- Adebowale, K.O.; Henle, T.; Schwarzenbolz, U. and 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(7), 1947–1957.
- Adebowale, K.O. & Lawal, O.S.. **2003**. Functional Properties and Retrogradation Behaviour of Native and Chemically Modified Starch of Mucuna Bean (*Mucuna Pruriens*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 83, 1541–46.
- Aghahadi. M.; Padayodi. E.; Abboudi. S and Bahrani, S.A.. **2018**. Physical modeling of heat and moisture transfer in wet bio-sourced insulating materials”. *Review of Scientific Instruments*, AIP Publishing, 89 (10).
- Aguerre, R. J.; Tolaba, M. and Suarez, C.. **2008**. Modeling Volume Changes in Food Drying and Hydration. *Latin American Applied Research*. 38 (4), 345–49.
- Altay,F. & Gunasekaran, S.. **2006**. Influence of Drying Temperature, Water Content, and Heating Rate on Gelatinization of Corn Starches. *Journal of Agricultural and food chemistry*. 54, 4235–4245.
- Ambigaipalan, P.; Hoover, R.; Donner, E. and Liu, Q.. **2013**. Retrogradation Characteristics of Pulse Starches. *Food Research International*. 54, 203–212.
- Andrieu, J.; Jallut, C.; Stamatopoulos, A. and Zafiroopoulos 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.
- Atwell, W.A.; Hood, L.; Lineback, D.; Varriano-Marston, E. and Zohel, H.. **1988**. The Terminology Associated with Basic Starch Phenomena. *Cereal Foods World* .33, 306–11.
- Azadbakht, M.; Khoshtaghaza, M.H.; Ghobadian, B. and Minaei. S.. **2013**. Thermal Properties of Soybean Pod as a Function of Moisture Content and Temperature. *American Journal of Food Science and Technology*. 1, 9–13.
- Bahrani, A.S.. **2012**. Modification Des Proprietes Physico-Chimiques de l'Amidon Par Procèdes Hydrothermiques : Contribution a l'etude des transferts couples. PhD thesis University of La Rochelle. France
- Bahrani, A.S.; Loisel, C.; Monteau, J.Y.; Rezzoug, S.A. and Maache-Rezzoug, Z.. **2011**. Estimation of Effective Moisture Diffusivity in Starchy Materials Following Hydrothermal Treatments. *Defect and Diffusion Forum Journal*. 312-315, 364-369.
- Bahrani, S. A.; Loisel, C.; Rezzoug, S.A.; Doublier, J.L. and 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 Polymers*. 89 (3), 810–820.
- Bahrani, S.A.; Monteau, J.Y.; Rezzoug, S.A.; Loisel, C. and Maache-Rezzoug, Z.. **2014**. Physics-based modeling of simultaneous heat and mass transfer intensification during vacuum steaming processes of starchy material. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85, 216–226.
- Bahrani, S. A.; Loisel, C.; Rezzoug, S.A.; Cohendoz, S.; Buleon, A. and Maache-Rezzoug, Z.. **2017**. Physicochemical and crystalline properties of standard maize starch hydrothermally treated by direct steaming. *Carbohydrate Polymers*. 157, 380–90.

- Bakalis, S.; Kyritsi, A.; Karathanos, V.T. and Yanniotis, S.. **2009**. Modeling of rice hydration using finite elements. *Journal of Food Engineering*. 94, 321–25.
- Bakshi, A.S. & Singh, R.P.. **1980**. Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *Journal of Food Science*. 45, 1387–92.
- Banks, W. & Greenwood, C.T.. **1975**. *Starch and Its Components*. Edinburgh University Press.
- 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.
- Bassama, J.; Brat, P.; Boulanger, R.; Günata, Z. and Bohuon, P.. **2012**. Modeling deep-fat frying for control of acrylamide reaction in plantain. *Journal of Food Engineering*. 113,156–66.
- Bauer, B.A. & Knorr, D.. **2005**. The impact of pressure, temperature and treatment time on starches: pressure-induced starch gelatinisation as pressure time temperature indicator for high hydrostatic pressure processing. *Journal of Food Engineering*. 68 (3):329–334.
- Bear, J. & Bachmat, Y.. **1990**. *Introduction to Modeling of Transport Phenomena in Porous Media*.
- Bello, M.O.; Tolaba, M.P. and Suarez, C.. **2007**. Water absorption and starch gelatinization in whole rice grain during soaking. *LWT- Food Sci. Tech*. 40, 313–318.
- Bello, M.; Tolaba, M.P.; Aguerre, R.J. and Suarez, C.. **2010**. Modeling water uptake in a cereal grain during soaking. *Journal of Food Engineering*. 97, 95–100.
- Bello-Perez, L.A.; Agama-Acevedo, E.; Sanchez-Hernandez, L. and Paredes-Lopez, O.. **1999**. Isolation and partial characterization of banana starches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47, 854–857.
- Ben Haj, S.. **2015**. Nanoparticules d’amidon : préparation, pouvoir renforçant et utilisation comme agent de stabilisation. PhD thesis University of Grenoble Alpes. France
- Bertolini, A.C.; Mestres, C. and Colonna, P.. **2000**. Rheological properties of acidified and UV-irradiated starches. *Starke*. 52, 340– 344.
- 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.
- Biliaderis, C.G.. **1992**. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*. 46, 98–145.
- Biliaderis, C.G.; Maurice, T.J. and Vose, J.R.. **1980**. Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry. *Journal of Food Science* 45, 1669–1674.
- Bogracheva, T.Y.; Morris, V.J.; Ring, S.G. and Hedley, C.L.. **1998**. The granular structure of C-Type pea starch and its role in gelatinization. *Biopolymers*. 45, 323–332.
- Bories, S.. **1988**. Recent advances in modelisation of coupled heat and mass transfer in capillary-porous bodies. *International Drying Symposium*.
- Borries-medrano, E.V.; Jaime-fonseca, R.M.; Aguilar-Mendez, M.A. and García-cruz, I.H.. **2018**. Food hydrocolloids addition of galactomannans and citric acid in corn starch processed by extrusion : Retrogradation and resistant starch studies. *Food Hydrocolloids* . 83, 485–469.

- Breton-Dollet, V.; Korolczuk, J. and Maingonnat, J.F.. **1997**. Cinétique de gelification et propriétés rhéologiques de gels d'amidon/proteines Laitières. *Les Cahiers de Rhéologie* XV.
- Briffaz, A.; Bohuon, P.; Méot, J.M.; Dornier, M. and Mestres, C.. **2014**. Modelling of water transport and swelling associated with starch gelatinization during rice cooking. *Journal of Food Engineering*. 121, 143–151.
- Boursier, B. **2005** Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. *Techniques de l'Ingénieur*, F4600.
- Buléon, A.; Colonna, P. and Leloup, V.. **1990**. Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *IAA*. juin, 515–532.
- Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V. and Ball, S.. **1998**. Starch Granules: Structure and Biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*. 23, 85–112.
- Buléon, A.. **2001**. Caractéristiques structurales des amidons.
- 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 Nixtamalization. In: B.M. McKenna, Editor, *Engineering and food engineering science in the food industry* vol. 1, Elsevier, London, UK. 117–125.
- Cafieri, S.; Chillo, S.; Mastromatteo, M.; Suriano, N. and Del Nobile, M.A.. **2008**. A mathematical model to predict the effect of shape on pasta hydration kinetic during cooking and overcooking. *Journal of Cereal Science*. 48, 857–62.
- Caleman, C.; Maaren, P.J.V.; Hong, M.; Hub, J.S.; Costa, L.T. and Spoel, D.V.D.. **2012**. Force field benchmark of organic liquids: density, enthalpy of vaporization, heat capacities, surface tension, isothermal compressibility, volumetric expansion coefficient, and dielectric constant. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 8, 61–74.
- Carciofi, B.A.M.; Faistel, J.; Aragão, G.M.F. and Laurindo, J.B.. **2002**. Determination of thermal diffusivity of mortadella using actual cooking process data. *Journal of Food Engineering*. 55, 89–94.
- Chang, F.; He, X.; Fu, X.; Huang, Q. and Jane, J. L.. **2014**. Effects of heat treatment and moisture contents on interactions between lauric acid and starch granules. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* . 62, 7862–68.
- Cheevitsopon, E. and Noomhorm A.. **2011**. Effect of paraboiling and fluidized bed drying on the physicochemical properties of germinated brown rice. *Int J Food Sci Technol*. 46, 2498–504.
- Chen, X.; He, X.; Fu, X. and Huang, Q.. **2015**. In Vitro Digestion and Physicochemical Properties of Wheat Starch/Flour Modified by Heat-Moisture Treatment. *Journal of Cereal Science*. 63,109–15.
- Chen, H.H.; Qin, F.M.; Wang, Y.S. and Yu, Z.. **2017**. Effect of complexation temperature on thermal properties and enzymatic hydrolysis of starch-oleic acid complexes. *Cereal Chemistry* . 94, 237–41.
- Chen, H.M.; Fu, X. and Luo, Z.G.. **2015**. Effect of Gum Arabic on Freeze-Thaw Stability, Pasting and Rheological Properties of Tapioca Starch and Its Derivatives. *Food Hydrocolloids*. 51, 355–60.
- Choi, Y., & Okos, M.R.. **1986**. Effects of Temperature and Composition on Thermal Properties

- of Foods. Food Engineering and Process Applications London. 1, 93–103.
- Chung, H.J.; Liu, Q. and Hoover, R.. **2009**. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. *Carbohydr. Polym.* 75, 436–447.
- Chung, H.J.; Hoover, R. and Liu, Q.. **2009**. The Impact of Single and Dual Hydrothermal Modifications on the Molecular Structure and Physicochemical Properties of Normal Corn Starch. *International Journal of Biological Macromolecules.* 44 (2), 203–10.
- Colonna, P., & C. Mercier.. **1984**. Macromolecular Structure of Wrinkled- and Smooth-Pea Starch Components. *Carbohydrate Research* .126, 233–47.
- Cooke D., & Gidley, M.J.. **1992**. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition. *Carbohydr. Res.* 227, 13–112.
- Cooper, A.. **2000**. Heat Capacity of Hydrogen-Bonded Networks: An Alternative View of Protein Folding Thermodynamics. *Biophysical Chemistry.* 85, 25–39.
- Copeland, L.; Blazek, J.; Salman, H. and Tang, M.C.. **2009**. Form and functionality of starch. *Food Hydrocolloid.* 23, 1527–34.
- Costa, R.; Fusco, F. and Gândara, J.F.M.. **2018**. Mass Transfer Dynamics in Soaking of Chickpea. *Journal of Food Engineering.* 227, 42–50.
- Cremers, C.J.. **1981**. Thermal Properties of Foods and Agricultural Materials. In *Nuclear Technology.* 55, 732.
- Cunningham, S.E.; McMinn, W.A.M.; Magee, T.R.A. and Richardson, P.S.. **2007**. Modelling Water Absorption of Pasta during Soaking. *Journal of Food Engineering.* 82 (4), 600–607.
- Davey, M.J.; Landman, K.A.; McGuinness, M.J. and Jin, H.N.. **2002**. Mathematical Modeling of Rice Cooking and Dissolution in Beer Production. *AIChE Journal.* 48 (8), 1811–26.
- David, A.. **2017**. Etude de Dérivés d'Amidon : Relation Entre La Structure et Le Comportement Thermomécanique. PhD thesis University of Lille. France
- De Pilli, T.; Derossi, A.; Talja, R.A.; Jouppila, K. and Severini, C.. **2012**. Starch lipid complex formation during extrusion-cooking of model system (rice starch and oleic acid) and real food (rice starch and pistachio nut flour). *Eur. Food Res. Technol.* 234, 517-525.
- Demirkol, E.; Erdog̃du, F. and Palazog̃lu, T.K.. **2006**. Analysis of mass transfer parameters (changes in mass flux, diffusion coefficient and mass transfer coefficient) during baking of cookies. *Journal of Food Engineering.* 72(4), 364–371.
- Donea, J.; Huerta, A.; Ponthot, J.P. and Rodriguez-Ferran, A.. **2004**. Arbitrary Lagrangian–Eulerian Methods. 413–33.
- Donovan, J.W.. **1979**. Phase Transitions of the Starch–water System. *Biopolymers.* 18, 263-75.
- Doublier, J. L.; Llamas, G. and Le Meur, M.. **1987**. Hr Consultants: Enabling Small Business Leaders To Establish Sustainable Competitive Advantage. *Carbohydrate Polymers.* 7, 251-75.
- Doublier, J. L.; & Thibault, J. F.. **2002**. Agents épaississants et gélifiant de nature glucidique. In. *Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaire.* Multon, J.L. (ed), Lavoisier Tec. Et Doc., Paris. 387-421.

- Drouzas, A.E.; Maroulis, Z.B.; Karathanos, V.T. and Saravacos, G.D.. **1991**. Direct and Indirect Determination of the Effective Thermal Diffusivity of Granular Starch. *Journal of Food Engineering*. 13, 91–101.
- Drouzas, A.E., & Saravacos, G.D.. **1988**. Effective Thermal Conductivity of Granular Materials. *Journal of Engineering Physics*. 53, 1795–99.
- Dupin, H.; Cup, J.L., & Malewiak, M.I.. **1992**. Amidon. *Alimentation et Nutrition Humaine*. Paris-France : ESF éditeur, 127–262 .
- Duprat, F.; Gallant, D.; Guilbot, A.; Mercuer, C. and Robin, J.P.. **1980**. L'amidon Dans Les Polymères Végétaux. Ed. B. Monties, Gauthier-Villars, 176–231.
- Dutta, A.; Chanda, A. and Chakraborty, R.. 2008. A Linear Driving Force (LDF) Approximation of Moisture Diffusion Kinetics in White Rice. *International Journal of Food Engineering*. 4 (8).
- Elbert, G.; Tolaba, M.P. and Suarez. C.. **2001**. Model application: Hydration and gelatinization during rice parboiling. *Applied Mathematics E - Notes*. 3, 571–81.
- Eliasson, A.C.. **1980**. Effect of Water Content on the Gelatinization of Wheat Starch. *Starch/Starke*. 32 (8), 270–72.
- 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.
- Eliasson, A.C.. **1988**. Physical and chemical characteristics of legume starches. *Animal Plant Sci.* 1, 89–94.
- Evans, I.D. & Haisman, D.R.. **1982**. The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch. *Starch/Stärke*. 34, 224–231.
- Fang, C., and Chinman. M.S.. **2004**. Kinetics of Cowpea Starch Gelatinization and Modeling of Starch Gelatinization during Steaming of Intact Cowpea Seed. *LWT - Food Science and Technology*. 37, 45–54.
- Fasano, A.; Primicerio, M. and Tesi. A.. **2011**. A Mathematical Model for Spaghetti Cooking with Free Boundaries. *Networks and Heterogeneous Media*. 6 (1), 37–60.
- Flory, P.. **1971**. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, NY, USA; London: Cornell University Press.
- Franco, C.M.L.; Ciacco, C.F. and Tavares D.Q.. **1995**. Effect of the Heat-Moisture Treatment on the Enzymatic Susceptibility of Corn Starch Granules. *Starch - Stärke*. 47 (6), 223–28.
- Freeman, M.E.. **1943**. Heat Capacity and Bound Water in Starch Suspension. In *Archives of Biochemistry*. 27–39.
- French, D.. **1984**. Organization of Starch Granules. *Starch: Chemistry and Technology*. Second Edi. ACADEMIC PRESS.
- Frenot, M. & Vierling. E.. **2001**. *Biochimie Des Aliments. Diététique Du Sujet Bien Portant*. Doin Éditeurs,. Cndp. 2ème
- Fukuoka, M.; Mihori, T. and Watanabe. H.. **2000**. MRI Observation and Mathematical Model Simulation of Water Migration in Wheat Flour Dough During Boiling. *Food Engineering and*

- Physical Properties. 65, 1343–48.
- Gallant, D. J.; Bouchet, B. and Baldwin. P.M.. **1997**. Microscopy of Starch: Evidence of a New Level of Granule Organization. *Carbohydrate Polymers*. 32, 177–91.
- Garcia, V.; Colonna, P.; Lourdin, D.; Buléon, A.; Bizot, H. and Ollivon, M.. **1996**. Thermal transitions of cassava starch at intermediate water contents. *Journal of Thermal Analysis*. 47, 1213–1228.
- Garcia, C.C.; Mauro, M.A. and Kimura, M.. **2007**. Kinetics of Osmotic Dehydration and Air-Drying of Pumpkins (*Cucurbita Moschata*). *Journal of Food Engineering*. 82, 284–91.
- 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. *Biosystems Engineering*. 88, 175–85.
- Gernat, C.; Radosta, S.; Anger, H. and Damaschun. G.. **1993**. Crystalline Parts of Three Different Conformations Detected in Native and Enzymatically Degraded Starches. *Starch - Stärke*. 45 (9), 309–14.
- Gili, R.D.; Torrez Irigoyen, R.M.; Penci, M.C.; Giner, S.A. and Ribotta. P.D.. **2018**. Wheat Germ Thermal Treatment in Fluidised Bed. Experimental Study and Mathematical Modelling of the Heat and Mass Transfer. *Journal of Food Engineering*. 221, 11–19.
- Gopalakrishna, S.; Jaluria, Y. and Karwe. M.V.. **1992**. Heat and Mass Transfer in a Single Screw Extruder for Non-Newtonian Materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 35, 221–37.
- Gunaratne, A., and Hoover. R.. **2002**. Effect of Heat-Moisture Treatment on the Structure and Physicochemical Properties of Tuber and Root Starches. *Carbohydrate Polymers*. 49 (4), 425–37.
- Gupta, T. R.. **1990**. Specific heat of indian unleavened flat bread (chapatz) at various stages of cooking. *Journal of Food Process Engineering*. 13, 217–27.
- Halliday, P.J.; Parker, R.; Smith, A.C. and Steer. D.C.. **1995**. The Thermal Conductivity of Maize Grits and Potato Granules. *Journal of Food Engineering*. 26, 273–88.
- Hasjim, J.; Ai, Y. and Jane. J.L.. **2013**. Novel Applications of Amylose-Lipid Complex as Resistant Starch Type 5. In *Sources, Applications and Health Benefit*. 79–94.
- Hayashi, A.; Kinoshita, K.; Miyaka, Y. and Cho. C.H.. **1981**. Conformation of Amylose in Solution. *Polymer Journal*. 13, 537–41.
- Heldman, D.R., and Singh, R.P.. **1981**. *Food Process Engineering*. (2nd ed.)
- Heldman, D.R.. **2001**. Prediction of Models for Thermophysical Properties of Foods. Chap. 1. In J. Irudayaraj (Ed.), *Food Processing Operation Modeling: Design and Analysis*.
- Herrera-Gómez, A.; Canónico-Franco, M. and Ramos, G.. **2002**. Aggregation in cooked maize starch. *Carbohydr. Polym.* 50, 387-392.
- Herrera-Gómez, A.; Canónico-Franco, M. and Ramos, G.. **2005**. Aggregate formation and segregation of maize starch granules cooked at reduced moisture conditions. *Starch/Stärke*. 57, 301–309.

- Hizukuri, S.; Yasuhito, T.; Michiko, Y. and Ayako, S.. **1981**. Multi-Branched Nature of Amylose and the Action of Debranching Enzymes. *Carbohydrate Research*. 94 (2), 205–13.
- Hoover, R., and Manuel. H.. **1996**. Effect of Heat-Moisture Treatment on the Structure and Physicochemical Properties of Normal Maize, Waxy Maize, Dull Waxy Maize and Amylomaize V Starches. *J of Cereal Sci*. 23, 153–62.
- Hoover, R, and Thavaratnam, V.. **1994**. Effect of Heat-Moisture Treatment on the Structure and Physicochemical Properties of Cereal, Legume, and Tuber Starches. *Carbohydrate Research*. 252, 33–53.
- Hoover, R.. **2010**. The Impact of Heat-Moisture Treatment on Molecular Structures and Properties of Starches Isolated from Different Botanical Sources. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 50 (9), 835–47.
- Horndok, R., and Athapol, N.. **2007**. Hydrothermal Treatments of Rice Starch for Improvement of Rice Noodle Quality. *LWT - Food Science and Technology*. 40 (10), 1723–31.
- Huang, L.. **2007**. Computer Simulation of Heat Transfer during In-Package Pasteurization of Beef Frankfurters by Hot Water Immersion. *Journal of Food Engineering*. 80, 839–49.
- Hublin, L.. **1994**. Influence Des Caractéristiques Structurales Des Amidons Natifs Sur Leur Réactivité Chimique. Nantes
- Hughes, D.J.; Bönisch, G.B.; Zwick, T.; Schäfer, C.; Tedeschi, C.; Leuenberger, B. and Martini, F.. **2018**. Phase Separation in Amorphous Hydrophobically Modified Starch–sucrose Blends: Glass Transition, Matrix Dynamics and Phase Behavior. *Carbohydrate Polymers*. 199, 1–10.
- Hwang, C.H.; Heldman, D.R.; Chao, R.R. and Taylor. T.A.. **1999**. Changes in Specific Heat of Corn Starch Due to Gelatinization. *Journal of Food Science*. 64, 141–44.
- Imberty, A.; Buleon, A.; Tran, V. and Rerez. S.. **1991**. Recent advances in Knowledge of Starch. *Starch*. 43, 375–84.
- Iribe-Salazar, R.; Gutiérrez-Dorado, R.; Ríos-Iribe, É.; Carrasco-Escalante, M.; Vázquez-López, Y.; Hernández-Calderón, Ó. and Caro-Corrales. J.. **2018**. Modeling of Effective Moisture Diffusivity in Corn Tortilla Baking. *Journal of Food Science*. 83, 2167–75.
- Jacobs, H.; Eerlingen, R.C.; Clauwaert, W. and Delcour, J.A.. **1995**. Influence of Annealing on the Pasting Properties of Starches from Varying Botanical Sources. *Cereal Chem*. 32, 480–487.
- Jacobs, H.; Mischenko, N.; Koch, Mi.H.J.; Eerlingen, R.C.; Delcour, J.A. and 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. *Carbohydrate Research*. 306 (1–2), 1–10.
- Jacobs, H.; and Delcour. J.A.. **1998**. Hydrothermal Modifications of Granular Starch, with Retention of the Granular Structure: A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46 (8), 2895–2905.
- Jane, J.; Chen, Y.Y.; Lee, L.F.; McPherson, A.E.; Wong, K.S.; Radosavljevic, M. and Kasemsuwan. T.. **1999**. Effects of Amylopectin Branch Chain Length and Amylose Content on the Gelatinization and Pasting Properties of Starch. *Cereal Chemistry*. 76, 629–37.

- Jayakody, L. & Hoover, R.. **2008**. Effect of annealing on the structure and physico-chemical properties of starches from different botanical origins: A review. *Carbohydr. Polym.* 74, 691–703.
- Jenkins, P.J. & Donald, A.M.. **1996**. Application of Small-Angle Neutron Scattering to the Study of the Structure of Starch Granules. *Polymer.* 37, 5559–68.
- Ji, Y.; Ao, Z.; Han, J.A.; Jane, J.L. and BeMiller, J.N.. **2004**. Waxy maize starch subpopulations with different gelatinization temperatures. *Carbohydr. Polym.* 57, 177–190.
- Joardder, M.U.H.; Brown, R.J.; Kumar, C. and Karim, M.A.. **2015**. Effect of Cell Wall Properties on Porosity and Shrinkage of Dried Apple. *International Journal of Food Properties.* 18, 2327–37.
- Jyothi, A.N.; Sajeev, M.S. and Sreekumar, J.. **2011**. Hydrothermal Modifications of Tropical Tuber Starches - Effect of ANN on the Physicochemical, Rheological and Gelatinization Characteristics. *Starch/Stärke.* 63 (9), 536–49.
- Kaletunç, G.. 2007. Prediction of Specific Heat of Cereal Flours: A Quantitative Empirical Correlation. *Journal of Food Engineering.* 82, 589–94.
- Karathanos, V.T.; Vagenas, G.K. and Saravacos, G.D.. **1991**. Water diffusivity in starches at high temperatures and pressures. *Biotechnol. Prog.* 7, 178–184.
- Karathanos, V.T.; Villalobos, G. and Saravacos, G.D.. **1990**. Comparison of two methods of estimation of the effective moisture diffusivity from drying data. *J. Food Sci.* 55, 218–223.
- Karim, M.A., & Hawlader, M.N.A.. **2005**. Drying Characteristics of Banana: Theoretical Modelling and Experimental Validation. *Journal of Food Engineering.* 70, 35–45.
- Karunasena, H.C.P.; Gu, Y.T.; Brown, R.J. and Senadeera, W.. **2015**. Numerical Investigation of Plant Tissue Porosity and Its Influence on Cellular Level Shrinkage during Drying. *Biosystems Engineering.* 132, 71–87.
- Katz, J.. **1930**. Über Die Änderungen im Röntgenspektrum Der Stärke beim Backen und beim Altbacken werden Des Brotes. *Z. Physik. Chem.* 150.
- Kawabata, A.; Naoaki, T.; Emako, M.; Shigeru, S.; Toshiaki, K. and Kenichi, K.. **1994**. Microscopic Observation and X-Ray Diffractometry of Heat/Moisture-Treated Starch Granules. *Starch - Stärke.* 46 (12), 463–69.
- Kawai, K.; Takato, S.; Sasaki, T. and Kajiwara, K.. **2012**. Complex Formation, Thermal Properties, and in-Vitro Digestibility of Gelatinized Potato Starch-Fatty Acid Mixtures. *Food Hydrocolloids.* 27, 228–34.
- Keenan, M.J.; Zhou, J.; Hegsted, M.; Pelkman, C.; Durham, H.A.; Coulon, D.B. and Martin, R.J.. **2015**. Role of Resistant Starch in Improving Gut Health, Adiposity, and Insulin Resistance. *American Society for Nutrition.* 6, 198–205.
- Kent, M.; Christiansen, K.; van Haneghem, I.A.; Holtz, E.; Morley, M.J.; Nesvadba, P. and Poulsen, K.P.. **1984**. Cost 90 Collaborative Measurements of Thermal Properties of Foods. *Journal of Food Engineering.* 3, 117–50.
- Khanali, M.; Banisharif, A., and Raiee, S.. **2016**. Modeling of moisture diffusivity, activation energy and energy consumption in fluidized bed drying of rough rice. *Heat Mass Transf.* 52(11), 2541–2549

- Krischer, O. & Kroll, K.. **1978**. *Technique Du Séchage*. Centre Technique Des Industries Aérouniques et Thermiques.
- Krokida, M.K. & Maroulis. Z.B.. **1997**. Effect of drying method on shrinkage and porosity. *Drying Technology*. 15, 2441–58.
- Kugimiya, M.; Donovan, J.W. and Wong, T.Y.. **1980**. Phase transitions of amylose-lipid complexes in starches: A calorimetric study. *Starch/Stärke*. 32, 265–270.
- Kulp, K. & Lorenz. K.. **1981**. Heat-Moisture Treatment of Starches.I. Physicochemical Properties. *Cereal Chem*.
- Kumcuoglu, S., & Tavman, S.. **2007**. Thermal diffusivity determination of pizza and puff pastry doughs at freezing temperatures. *Journal of Food Processing and Preservation*. 31, 41–51.
- Kurozawa, L.E.; El-Aouar, A.A.; Simoes, M.R.; Azoubel, P.M.; and Murr. F.E.X.. **2008**. Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Papaya (*Carica Papaya L.*) and Cashew Apple (*Anacardium Occidentale L.*). *Braz. J. Food Technol*. 11, 78–85.
- Kweon, M.; Slade, L. and 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. *Carbohydrate Polymers*. 72 (2), 293–99.
- Ladbrooke, B.D., & Chapman. D.. **1969**. Thermal Analysis of Lipids, Proteins and Biological Membranes a Review and Summary of Some Recent Studies. *Chemistry and Physics of Lipids*. 3, 304–56.
- Lamberti, G.; Galdi, I. and Barba. A.A.. **2011**. Controlled Release from Hydrogel-Based Solid Matrices. A Model Accounting for Water up-Take, Swelling and Erosion. *International Journal of Pharmaceutics*. 407 (1–2), 78–86.
- Lan, H.; Hoover, R.; Jayakody, L.; Liu, Q.; Donner, E.; Baga, M.; Asare, E.K.; Hucl, P. and Chibbar, R.N.. **2008**. Impact of Annealing on the Molecular Structure and Physicochemical Properties of Normal, Waxy and High Amylose Bread Wheat Starches. *Food Chemistry*. 111 (3), 663–75.
- Larkin, J.W. & Steffe, J.F.. **1982**. Error analysis in estimating thermal diffusivity from heat penetration data. *Journal of Food Process Engineering*. 6, 135–58.
- Le Bail, P.; Bizot, H.; Ollivon, M.; Keller, G.; Bourgaux, C. and Buléon, A.. **1999**. Monitoring the crystallization of amylose-lipid complexes during maize starch melting using synchrotron X-ray diffraction. *Biopolymers*. 50, 99–110.
- Le Meste, M. & Simatos, D.. **1990**. La transition vitreuse : incidences en technologie alimentaire. *Ind. Aliment. Agric*. 107, 5-12.
- Leloup, V.M.; Colonna, P. and Ring, S.G.. **1991**. α -Amylase adsorption on starch crystallites. *Biotechnology and Bioengineering*. 38, 127-134.
- Leroy, L.. **2014**. Structure et Comportements Thermomécaniques de Matériaux à Base d'Amidon. Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1. France
- Li, W.; Li, C.; Gu, Z.; Qiu, Y.; Cheng, L.; Hong, Y. and Li. Z.. **2016**. Retrogradation Behavior of Corn Starch Treated with 1,4- α -Glucan Branching Enzyme. *Food Chemistry*. 203, 308–13.

- Li, Q. Q.; Wang, Y.S.; Chen, H.H.; Liu, S. and Li, M.. **2017**. Retardant Effect of Sodium Alginate on the Retrogradation Properties of Normal Cornstarch and Anti-Retrogradation Mechanism. *Food Hydrocolloids*. 69, 1–9.
- Li, J.; Berke, T.G. and Glover, D.V.. **1994**. Variation for Thermal Properties of Starch in Tropical Maize Germ Plasm. *Cereal Chemistry*.
- Lim, S., Chang, E. and Chung, H.. **2001**. Thermal Transition Characteristics of Heat±moisture Treated Corn and Potato Starches. *Carbohydrate Polymers*. 46, 107–15.
- Liu, X.; Ogawa, H.; Ando, R.; Nakakuki, T.; Kishida, T. and Ebihara. K.. **2007**. Heat-Moisture Treatment of High-Amylose Corn Starch Increases Dietary Fiber Content and Lowers Plasma Cholesterol in Ovariectomized Rats. *Journal of Food Science*. 72 (9).
- Liu, P.; Wang, R.; Kang, X.; Cui, B. and Yu, B.. **2018**. Effects of Ultrasonic Treatment on Amylose-Lipid Complex Formation and Properties of Sweet Potato Starch-Based Films. *Ultrasonics Sonochemistry*. 44, 215–22.
- Lobo, H. & Cohen, C.. **1990**. Measurement of Thermal Conductivity of Polymer Melts by the Line-source Method. *Polymer Engineering & Science*. 30, 65–70.
- Loisel, C.; Maache-Rezzoug, Z. ; Esneault, C. and Doublier. J.L.. **2006**. Effect of Hydrothermal Treatment on the Physical and Rheological Properties of Maize Starches. *Journal of Food Engineering*. 73, 45–54.
- Lorente-Ayza, M.M.; Orts, M.J.; Pérez-Herranz, V. and Mestre. S.. **2015**. Role of Starch Characteristics in the Properties of Low-Cost Ceramic Membranes.” *Journal of the European Ceramic Society*. 35, 2333–41.
- Lozano, J. E.; Rotstein, E. and Urbicain. M.J.. **1980**. Total Porosity and Open-Pore Porosity in the Drying of Fruits. *Journal of Food Science*. 45,1403–7.
- Lu, T. J.; Chi, S. D.; Jheng, H. L., and Yung, H. C.. **2008**. Effect of Granular Characteristics on the Viscoelastic Properties of Composites of Amylose and Waxy Starches. *Food Hydrocolloids*. 22 (1), 164–73.
- Luikov, A.V.. **1966**. Heat and Mass Transfer in Capillary-Porous Bodies. In *Academy of Sciences*, 482.
- Maache-Rezzoug, Z.; Zarguili, I.; Loisel, C.; Queveau, D. and Buléon. A.. **2008**. Structural Modifications and Thermal Transitions of Standard Maize Starch after DIC Hydrothermal Treatment. *Carbohydrate Polymers*. 74, 802–12.
- Maache-Rezzoug, Z.; Zarguili, I.; Loisel, C. and 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. *Journal of Food Engineering*. 99 (4), 452–58.
- Maache-Rezzoug, Z.; Zarguili, I.; Loisel, C.; Doublier, J.L. and Buléon. A.. **2011**. Investigation on Structural and Physicochemical Modifications of Standard Maize, Waxy Maize, Wheat and Potato Starches after DIC Treatment. *Carbohydrate Polymers*. 86 (1), 328–36.
- Mahmood, K.; Kamilah, H.; Shang, P.L.; Sulaiman, S.; Ariffin, F. and Alias. A.K.. **2017**. A Review: Interaction of Starch/Non-Starch Hydrocolloid Blending and the Recent Food Applications. *Food Bioscience*. 19, 110–20.
- Majouli, A.; Tahiri, S.; Alami Younssi, S.; Loukili, H. and Albizane. A.. **2012**. Elaboration of

- New Tubular Ceramic Membrane from Local Moroccan Perlite for Microfiltration Process. Application to Treatment of Industrial Wastewaters. *Ceramics International*. 38, 4295–4303.
- Malumba, P.; Janas, S.; Deroanne, C.; Masimango, T. and Béra, F.. **2011**. Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 15, 315–326.
- Malumba, P.; Massaux, C.; Deroanne, C.; Masimango, T. and Bera, F.. **2009**. Influence of drying temperature on functional properties of wet-milled starch granules. *Carbohydr. Polym.* 75, 299–306.
- Maphalla, T.G. & Emmambux. M.N.. **2016**. Functionality of Maize, Wheat, Teff and Cassava Starches with Stearic Acid and Xanthan Gum. *Carbohydrate Polymers*. 136, 970–78.
- Marchant, J.L. & Blanshard. J.M.V.. **1978**. Studies of the Dynamics of the Gelatinization of Starch Granules Employing a Small Angle Light Scattering System. *Starch*. 30 (8), 257–64.
- Mariani, V.C.; Barbosa de Lima, A.G. and Coelho, L.d.S.. **2008**. Apparent Thermal Diffusivity Estimation of the Banana during Drying Using Inverse Method. *Journal of Food Engineering*. 85, 569–79.
- Mariani, V.C.; Do Amarante, Á.C.C. and Coelho, D.S.L. **2009**. Estimation of Apparent Thermal Conductivity of Carrot Purée during Freezing Using Inverse Problem. *International Journal of Food Science and Technology*. 44, 1292–1303.
- Maroulis, Z.B.; Shah, K.K. and Saravacos. G.D.. **1991**. Thermal Conductivity of Gelatinized Starches. *Journal of Food Science*. 56, 773–76.
- Maruta, I.; Kurahashi, Y.; Takayano, R.; Hayashi, K.; Yoshino, Z.; Komaki, T. and Hara. S.. **1994**. Reduced-Pressurized Heat-Moisture Treatment: A New Method for Heat-Moisture Treatment of Starch. *Starch/Stärke*. 46, 177–181.
- Mayor, L. & Sereno. A.M.. **2004**. Modelling Shrinkage during Convective Drying of Food Materials: A Review. *Journal of Food Engineering*. 61, 373–86.
- Mcguinness, M.J., & McGowan. P.Ü.. **2000**. Modelling the Wetting and Cooking of a Single Cereal Grain. *Journal of Mathematics Applied in Business and Industry*. 11, 49–70.
- Meng, S.; Ma, Y.; Cui, J. and Sun. D.W.. **2014**. Preparation of Corn Starch-Fatty Acid Complexes by High-Pressure Homogenization. *Standardization News*. 66, 809–17.
- Miles, C.A., Beek, V.G. and Veerkamp, C.H.. **1983**. Calculation of Thermophysical Properties of Foods. Edited by W.E.L. Spiess & G. Vos. eds R. Jowitt, F. Escher, B. Hallstrom, H. F. Th. Meffert. *Physical Properties of Foods*, Applied Science Publishers. London.
- Miyoshi, E.. **2002**. Effects of Heat-Moisture Treatment and Lipids on Gelatinization and Retrogradation of Maize and Potato Starches. *Cereal Chemistry*. 79 (1), 72–77.
- Mohamed, I.O. & Babucurr, J.. **2015**. Effect of date syrup on pasting, rheological, and retrogradation properties of corn starch gels. *Starch/Stärke*. 67, 709–715.
- Mohsenin, N.N.. **1980**. *Thermal Properties of Foods and Agricultural Materials*.
- Monteau, J.Y.. **2008**. Estimation of Thermal Conductivity of Sandwich Bread Using an Inverse Method. *Journal of Food Engineering*. 85, 132–40.
- Monteiro, M.K.S.; Oliveira, V.R.L.; Santos, F.K.G.; Barros Neto, E.L.; Leite, R.H.L.;

- Aroucha, E.M.M.; Silva, R.R. and Silva, K.N.O.. **2018**. Incorporation of Bentonite Clay in Cassava Starch Films for the Reduction of Water Vapor Permeability. *Food Research International*. 105.
- Monteiro, R.L.; Carciofi, B.A.M. and Laurindo, J.B.. **2016**. A Microwave Multi-Flash Drying Process for Producing Crispy Bananas. *Journal of Food Engineering*. 178, 1–11.
- Mua, J.P. & Jackson, D.S.. **1998**. Retrogradation and gel textural attributes of corn starch amylose and amylopectin fractions. *J Cereal Sci*. 27, 157–66.
- Mua, J.P. & Jackson, D.S.. **1997**. Relationships between Functional Attributes and Molecular Structures of Amylose and Amylopectin Fractions from Corn Starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 45(10), 3848–54.
- Münzing, K.. **1991**. DSC studies of starch in cereal and cereal products. *Thermochemica Acta*. 193, 441–448.
- Muramatsu, Y.; Greiby, I.; Mishra, D.K. and Dolan, K.D.. **2017**. Rapid Inverse Method to Measure Thermal Diffusivity of Low-Moisture Foods. *Journal of Food Science*. 82, 420–28.
- Nayouf, M.; Loisel, C. and Doublier, J.L.. **2003**. Effect of Thermomechanical Treatment on the Rheological Properties of Crosslinked Waxy Corn Starch. *Journal of Food Engineering*. 59 (2–3), 209–19.
- Neményi, M.; Czaba, I.; Kovács, A. and Jáni, T.. **2000**. Investigation of Simultaneous Heat and Mass Transfer within the Maize Kernels during Drying. *Computers and Electronics in Agriculture*. 26, 123–35.
- Nesvadba, P.. **1982**. Methods for the Measurement of Thermal Conductivity and Diffusivity of Foodstuffs. *Journal of Food Engineering*. 1, 93–113.
- Nicolas, M.. **2003**. Ecoulements Dans Les Milieux Poreux.
- Núñez, M.; Sandoval, A.J.; Müller, A.J.; Della Valle, G., and Lourdin, D.. **2009**. Thermal ~ characterization and phase behavior of a ready-to-eat breakfast formulation and its starchy components. *Food Biophysics*. 4, 291–303.
- Ogawa, T.; Kobayashi, T. and Adachi, S.. **2011**. Water Sorption Kinetics of Spaghetti at Different Temperatures. *Food and Bioproducts Processing*. 89 (2), 135–41.
- Okumus, B.N.; Tacer-Caba, Z.; Kahraman, K. and Nilufer-Erdil, D.. **2018**. Resistant Starch Type V Formation in Brown Lentil (*Lens Culinaris Medikus*) Starch with Different Lipids/Fatty Acids. *Food Chemistry*. 240, 550–58.
- Olayinka, O.O.; Adebowale, K.O. and Olu-Owolabi, B.I.. **2008**. Effect of Heat-Moisture Treatment on Physicochemical Properties of White Sorghum Starch. *Food Hydrocolloids*. 22 (2), 225–30.
- Otero, L.; Guignon, B.; Aparicio, C. and Sanz, P.D.. **2010**. Modeling Thermophysical Properties of Food under High Pressure. *Food Science and Nutrition*. 50, 344–68.
- Park, S.H. & Jun, S.. **2015**. Practical Estimation of the in Situ Physical Properties of Foods under High Pressure. *Food Science and Biotechnology*. 24, 777–82.
- Peczalski, R. & Laurent, M.. **2000**. Transfert Dans Les Aliments Solides – Modèles F2000, Physiques et Mathématiques. *Techniques de l'ingénieur*.

- Perez, J.H.; Tanaka, F. and Uchino. T.. **2012**. Modeling of Mass Transfer and Initiation of Hygroscopically Induced Cracks in Rice Grains in a Thermally Controlled Soaking Condition: With Dependency of Diffusion Coefficient to Moisture Content and Temperature - A 3D Finite Element Approach. *Journal of Food Engineering*. 111 (3), 519–27.
- Porciuncula, B.D.A.; Segura, L.A. and Laurindo. J.B.. **2016**. Processes for Controlling the Structure and Texture of Dehydrated Banana. *Drying Technology*. 34, 167–76.
- Pukkahuta, C.; Suwannawat, B.; Shobsngob, S. and Varavinit. S.. **2008**. Comparative Study of Pasting and Thermal Transition Characteristics of Osmotic Pressure and Heat-Moisture Treated Corn Starch. *Carbohydrate Polymers*. 72 (3), 527–36.
- Rahman, S.; Bird, A.; Regina, A.; Li, Z.; Ral, J.P.; McMaugh, S.; Topping, D. and Morell, M.. **2007**. Resistant Starch in Cereals: Exploiting Genetic Engineering and Genetic Variation. *Journal of Cereal Science*. 46, 251–60.
- Rahman, M.S. & Al-Saidi. G.S.. **2009**. Thermal Diffusivity of Foods: Measurement, Data, and Prediction. In Rahman MS, Editor. *Food Properties Handbook*, 2nd ed. Bo. 649–695.
- Rahman, S.. **1995**. *Food Properties Handbook*. In , Boca Raton.
- Rahman, M.S.; Chen, X.D. and Perera; C.O.. **1997**. An Improved Thermal Conductivity Prediction Model for Fruits and Vegetables as a Function of Temperature, Water Content and Porosity. *Journal of Food Engineering*. 31, 163–70.
- Ramachandran, R.P.; Paliwal, J. and Cenkowski, S.. **2018**. Modeling of Effective Moisture Diffusivity and Activation Energy of Distillers Spent Grain Pellets with Solubles during Superheated Steam Drying. *Biomass and Bioenergy*. 116, 39–48.
- Ranjan, R.; Irudayaraj, J. and Jun, S.. **2002**. A Study of Thermal Drying Process. *Drying Technology*. 20, 363–79.
- Ribeiro, C.; Zimeri, J.E.; Yildiz, E. and 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.
- Riedel, L.. **1978**. Eine Formel Zur Berechnung Der Enthalpie Fettarmer Lebensmittel in Abhängigkeit von Wassergehalt Und Temperatur. *Bureau of Standards Journal of Research*.
- Roca, E.; Guillard, V.; Broyart, B.; Guilbert, S. and Gontard. N.. **2008**. Effective Moisture Diffusivity Modelling versus Food Structure and Hygroscopicity. *Food Chemistry*. 106 (4), 1428–37.
- Ross-Murphy, S.B.. **1995**. Structure–property relationships in food biopolymer gels and solutions. *J Rheol*. 39, 1451–1463.
- Ruan, R.; Schmidt, S.J.; Schmidt, A.R. and 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.
- Rustgi, R.C. & Rustgi. R.. **1997**. Biodegradation of Maleated Linear Low-Density Polyethylene and Starch Blends. *Polymer Degradation and Stability*. 56, 185–202.
- Sahai, D., & Jackson. D.S.. **1996**. Structural and Chemical Properties of Native Corn Starch

- Granules. *Starch/Staerke*. 48 (7–8), 249–55.
- Sahin, S., & Sumnu, S.G.. **2006**. *Thermal Properties of Foods*. Springer .
- Sair, L., & Fetzer, W.R.. **1944**. Water Sorptions by Corn Starch and Commercial Modifications of Starches. *Industrial and Engineer Chemistry*. 36 (4), 316–19.
- Sakiyama, T.; Han, S.; Kincaid, N.S. and Yano, T.. **1993**. Intrinsic Thermal Conductivity of Starch : A Model- Independent Determination. *Journal of Food Science*. 58, 413–15.
- Sandhu, K.S., Singh, N. and Kaur. M.. **2004**. Characteristics of the Different Corn Types and Their Grain Fractions: Physicochemical, Thermal, Morphological, and Rheological Properties of Starches. *Journal of Food Engineering*. 64, 119–27.
- Sandhu, K.S., & Singh, N.. **2007**. Some Properties of Corn Starches II: Physicochemical, Gelatinization, Retrogradation, Pasting and Gel Textural Properties. *Food Chemistry*. 101 (4), 1499–1507.
- Sandhu, K. S.; Singh, N. and Malhi, N. S.. **2005**. Physicochemical and Thermal Properties of Starches Separated from Corn Produced from Crosses of Two Germ Pools. *Food Chemistry*. 89, 541–48.
- Saravacos, G.D., & Maroulis. Z.B.. **2001**. *Transport Properties of Foods*. Food Science and Technology.
- 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.
- Sayar, S.; Turhan, M. and Gunasekaran, S.. **2001**. Analysis of chickpea soaking by simultaneous water transfer and water–starch reaction. *J. Food Eng.* 50, 91–98.
- Sayar, S.; Turhan, M. and Köksel, H.. **2003**. Application of Unreacted-Core Model to in Situ Gelatinization of Chickpea Starch. *Journal of Food Engineering*. 60 (4), 349–56.
- Scherrer, P.. **1920**. *Zsigmondy Kolloidchemie*, 3rd edn, 387.
- Seetharaman, K.; Tziotis, A.; Borrás, F.; White, P.J.; Ferrer, M. and Robutti. J.. **2001**. Thermal and Functional Characterization of Starch from Argentinean Corn. *Cereal Chemistry*. 78, 379–86.
- Seth, D., & Sarkar, A.. **2004**. A Lumped Parameter Model for Effective Moisture Diffusivity in Air Drying of Foods. *Food and Bioproducts Processing*. 82, 183–92.
- Shittu, T.A.; Olaniyi, M.B.; Oyekanmi, A.A. and Okeleye, K.A.. **2012**. Physical and Water Absorption Characteristics of Some Improved Rice Varieties. *Food and Bioprocess Technology*. 5 (1), 298–309.
- Siebel, E.. **1892**. Specific Heats of Various Products. In *Ice and Refrigeration*. 256–257.
- Silva, F.V.M., & Gibbs. P.A.. **2012**. Thermal Pasteurization Requirements for the Inactivation of Salmonella in Foods. *Food Research International*. 45, 695–99.
- Simatos, D.. **2002**. Propriétés de l'eau Dans Les Produits Alimentaires : Activité de l'eau, Diagrammes de Phase et d'états. In : Le Meste M., Simatos D. & Lorient D., Eds. *L'eau Dans Les Aliments*. Paris : Lavoisier, 49–83.
- Singh, N.; Singh, J.; Kaur, L.; Sodhi, N.S. and Gill, B.S.. **2003**. Morphological, Thermal and Rheological Properties of Starches from Different Botanical Sources. *Food Chemistry* 81 (2),

219–31.

- Singh, R.P.. **1992**. Heating and Cooling Processes for Foods. In Handbook of Food Engineering, 398–426.
- Sobral, P.A.; Lebert, A. and Bimbenet. J.. **2001**. Effet Du Séchage Sur Le Rétrécissement de Cubes de Pomme de Terre. Sciences Des Aliments. 21, 231–42.
- 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. Journal of Food Engineering. 62, 337–44.
- Stanojlovic-Davidovic, A.. **2006**. Matériaux Biodégradables à Base d'Amidon Expansé Renforcé de Fibres Naturelles - Application à l' Emballage Alimentaire. Sud Toulon-Var.
- Stapley, A.G.F.; Fryer, P.J. and Gladden, L.F.V.. **1998**. Diffusion and reaction in whole wheat grains during boiling. AIChE J. 44, 1777–1789.
- Stapley, A.G.F.; Landman, K.A.; Please, C.P. and Fryer, P.J.. **1999**. Modelling the steaming of whole wheat grains. Chem. Eng. Sci. 54, 965–975.
- Stapley, A.G.F.; Fryer, P.J. and Gladden, L.F.. **1998**. Diffusion and Reaction in Whole Wheat Grains during Boiling. AIChE Journal. 44 (8), 1777–89.
- Stitt, F.; & Kennedy. K.E.. **1944**. Specific Heats of Dehydrated Vegetables and Egg Powder. Journal of Food Science. 17, 426–36.
- Stute, H.. **1992**. Hydrothermal modification of starches: the difference between annealing and heat-moisture treatment. Starch/Stärke. 44, 205–214.
- Sun, W.; Zhu, S.; Ramaswamy, H.S.; Yu, Y. and Li, J.. **2018**. Thermal conductivity of selected foods at high-pressure processing conditions. Agricultural and Biological Engineers. 61, 317–25.
- Svegmark, K.; Helmersson, K.; Nilsson, G.; Nilsson, P.O.; Andersson, R. and Svensson, E.. **2002**. Comparison of Potato Amylopectin Starches and Potato Starches - Influence of Year and Variety. Carbohydrate Polymers. 47 (4), 331–40.
- Sweat, V.E.. **1986**. Thermal Properties of Food. Edited by M. A. Rao & S. S. H. Rizvi. Engineering Properties of Foods. New York.
- Takaya, T.; Sano, C. and Nishinari, K.. **2000**. Thermal Studies on the Gelatinization and Retrogradation of Heat-Moisture Treated Starch. Carbohydrate Polymers. 41 (1), 97–100.
- Takeuchi, S.; Maeda, M.; Gomi, Y. i.; Fukuokah, M. and Watanabeh, H.. **1997**. The Change of Moisture Distribution in a Rice Grain During Boiling as Observed by NMR Imaging. Journal of Food Engineering. 33, 281–97.
- Tang, M.; Hong, Y.; Gu, Z.; Zhang, Y. and Cai, X.. **2013**. The Effect of Xanthan on Short and Long-Term Retrogradation of Rice Starch. Starch-Starke. 65, 702–8.
- Tang, M.C. & Copeland, L.. **2007**. Analysis of Complexes between Lipids and Wheat Starch. Carbohydrate Polymers. 67, 80–85.
- Tattiyakul, J. & Rao, M.A.. **2000**. Rheological behavior of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. Carbohydrate Polymers. 43, 215–222.

- Tester, R.F. & Debon, S.J.J.. **2000**. Annealing of Starch - A Review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 27 (1), 1–12.
- Tester, R.F., & Morrison, W.R.. **1990**. Swelling and Gelatinization of Cereal Starches. I. Effects of Amylopectin, Amylose, and Lipids. *Cereal Chemistry*. 67, 551–57.
- Thakur, A.K., & Gupta, A.K.. **2006**. Water Absorption Characteristics of Paddy, Brown Rice and Husk during Soaking. *Journal of Food Engineering*. 75 (2), 252–57.
- Thygesen, L.G.; Blennow, A. and Engelsen, S.B.. **2003**. The Effects of Amylose and Starch Phosphate on Starch Gel Retrogradation Studied by Low-Field ¹H NMR Relaxometry. *Starch/Staerke*. 55, 241–49.
- Topateş, G.; Petasch, U.; Adler, J.; Kara, F. and Mandal, H.. **2013**. Production and Permeability of Porous Si₃N₄ceramics Produced by Starch Addition. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 1, 257–61.
- Tripathy, H.; Subramanian, R.; Kani, V.N.; Hajra, R.N.; Rai, A.K.; Rengachari, M.; Saibaba, S. and Jayakumar. T.. **2015**. High Temperature Phase Stability and Heat Capacity of Fe-0.28Mn-0.55Si-0.045C (Mass%) Magnetic Alloy: A Calorimetric Study. *Steel Research International*. 86, 40–50.
- Tufvesson, F.; Wahlgren, M. and Monoglycerides, P.. **2003**. Formation of Amylose-Lipid Complexes and Effects of Temperature Treatment. *Research Paper Methods*. 55, 61–71.
- Turhan, M., & Sagol, 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, 365–71.
- Ukrainczyk, N.. **2009**. Thermal Diffusivity Estimation Using Numerical Inverse Solution for 1D Heat Conduction. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 52, 5675–81.
- Van den Doel, L.; Mohoric, A.; Vergeldt, F.; van Duynhoven, J.; Blonk, H.; van Dalen, G.; Van As, H. and van Vliet, L.J.. **2009**. Mathematical modeling of water uptake through diffusion in 3d inhomogeneous swelling substrates. *AIChE Journal*. 55 (7), 1834–1848.
- VanSoest, J.J.G.; Hulleman, S.H.D.; Wit, D.D. and Vliegthartb, J.F.G.. **1996**. Crystallinity in Starch Bioplastics. *Ind.Crops Prod*. 5, 11–22.
- Vasanthan, T., & Hoover, R.. **1992**. Effect of Physical Modification on Starch Structure and Physicochemical Properties. *Food Chemistry*. 45, 337–47.
- Vega-Gálvez, A.; Miranda, M.; Díaz, L.P.; Lopez, L.; Rodriguez, K. and Scala, K.D.. **2010**. Effective Moisture Diffusivity Determination and Mathematical Modelling of the Drying Curves of the Olive-Waste Cake. *Bioresource Technology*. 101, 7265–70.
- Vermeulen, R.; Goderis, B. and Delcour, J.A.. **2006**. An X-Ray Study of Hydrothermally Treated Potato Starch. *Carbohydrate Polymers*. 64 (2), 364–75.
- Waduge, R.N.; Hoover, R.; Vasanthan, T.; Gao, J. and 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.; Kabo, K.L.; Donald, A.M.; Gidley, M.J.; Clarke, C.J. and Riekkel, C.. **2000**. Side-Chain Liquid-Crystalline Model for Starch. *Starch/Staerke*. 52, 450–60.

- Wallapapan, K.; Sweat, V.E.; Arce, J.A. and Dahm, P.F.. **1984**. Thermal Diffusivity and Conductivity of Defatted Soy Flour. American Society of Agricultural and Biological Engineers. 27, 1610–13.
- Wallapapan, K., & Sweat, V.E.. **1982**. Thermal Conductivity of Defatted Soy Flour. American Society of Agricultural and Biological Engineers. 25, 1440–44.
- Wang, S.; Wang, Ji.; Yu, J. and Wang, S.. **2016**. Effect of Fatty Acids on Functional Properties of Normal Wheat and Waxy Wheat Starches: A Structural Basis. Food Chemistry. 190, 285–92.
- Wang, W.; Zhou, H.; Yang, H.; Zhao, S.; Liu, Y. and Liu, R.. **2017**. Effects of Salts on the Gelatinization and Retrogradation Properties of Maize Starch and Waxy Maize Starch. Food Chemistry. 214, 319–27.
- Wang, Y.; Wu, K.; Xiao, M.B.; Riffat, S.; Su, Y. and Jiang, F.. **2018**. Thermal Conductivity, Structure and Mechanical Properties of Konjac Glucomannan/Starch Based Aerogel Strengthened by Wheat Straw. Carbohydrate Polymers. 197, 284–91.
- Wang, N.; & Brennan. J.G.. **1993**. The Influence of Moisture Content and Temperature on the Specific Heat of Potato Measured by Differential Scanning Calorimetry. Journal of Food Engineering. 19 (3), 303–10.
- Watanabe, H.; Yahata, Y.; Fukuoka, M.; Sakiyama, T. and Mihori, T.. **2007**. The Thermodynamic Basis for the Relative Water Demand Model That Describes Non-Fickian Water Diffusion in Starchy Foods. Journal of Food Engineering. 83 (2), 130–35.
- Weber, F.H; Clerici, M.T.P.; Collares-Queiroz, F.P. and Chang, Y.K.. **2009**. Interaction of Guar and Xanthan Gums with Starch in the Gels Obtained from Normal, Waxy and High-Amylose Corn Starches. Starch/Staerke. 61, 28–34.
- Wheelock, T.D., & Lancaster. E.B.. **1970**. Thermal Properties of Wheat Flour. Starch - Stärke. 22, 44–48.
- 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.
- Xie, X.S., & Liu, Q.. **2004**. Development and Physicochemical Characterization of New Resistant Citrate Starch from Different Corn Starches. Starch/Staerke. 56, 364–70.
- Xu, S., & Kerr, W.L.. **2012**. Modeling Moisture Loss during Vacuum Belt Drying of Low-Fat Tortilla Chips. Drying Technology. 30, 1422–31.
- Yadav, B. K., & Jindal, V.K.. **2007**. Water Uptake and Solid Loss during Cooking of Milled Rice (*Oryza Sativa* L.) in Relation to Its Physicochemical Properties. Journal of Food Engineering. 80 (1), 46–54.
- Yang, G.C.C., & Tsai, C.M.. **2008**. Effects of Starch Addition on Characteristics of Tubular Porous Ceramic Membrane Substrates. Desalination. 233, 129–36.
- Yu, Z.; Wang, Y.S.; Chen, H.H.; Li, Q.Q. and Wang, Q.. **2018**. The Gelatinization and Retrogradation Properties of Wheat Starch with the Addition of Stearic Acid and Sodium Alginate. Food Hydrocolloids. 81,77–86.
- Zabar, S.; Lesmes, U.; Katz, I.; Shimoni, E. and Bianco-Peled, H.. **2009**. Studying Different Dimensions of Amylose-Long Chain Fatty Acid Complexes: Molecular, Nano and Micro

- Level Characteristics. *Food Hydrocolloids*. 23, 1918–25.
- 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. and Doublier, J.L.. **2006**. Influence of DIC Hydrothermal Process Conditions on the Gelatinization Properties of Standard Maize Starch. *Journal of Food Engineering*. 77, 454–61.
- Zavareze, E.D.R.; Storck, C.R.; Suita de Castro, L.A.; Schirmer, M.A. and Dias, A.R.G.. **2010**. Effect of Heat-Moisture Treatment on Rice Starch of Varying Amylose Content. *Food Chemistry*. 121 (2), 358–65.
- Zavareze, E.D.R., & Dias, A.R.G.. **2011**. Impact of Heat-Moisture Treatment and Annealing in Starches: A Review. *Carbohydrate Polymers*. 83 (2), 317–28.
- Zeleznak, K.J., & Hosney, R.C.. **1987**. The Glass Transition in Starch. *American Association of Cereal Chemists*. 64, 121.
- Zhong, Z., & Sun, X.S.. **2005**. Thermal Characterization and Phase Behavior of Cornstarch Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Food Engineering*. 69, 453–59.
- Zhu, H.; Li, D.; Ma, J.; Du, Z.; Li, P.; Li, S. and Wang, S.. **2018**. Radio Frequency Heating Uniformity Evaluation for Mid-High Moisture Food Treated with Cylindrical Electromagnetic Wave Conductors. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 47, 56–70.
- Zhu, H.; Mukherjee, S. and Dhall, A.. **2011**. A Finite Element Analysis of Coupling Between Water Absorption and Swelling of Foodstuffs During Soaking. *Transport in Porous Media*. 88 (3), 399–419.
- Zimmerman, W.B.J.. **2006**. Multiphysics Modeling With Finite Element Methods (Series on Stability, Vibration and Control of Systems, Serie).
- Zobel, H.F.; Young, S.N.; and Rocca, L.A.. **1988**. Starch Gelatinization: An X-Ray Diffraction Study. *Cereal Chemistry*. 65 (6), 443–46.
- Zogzas, N.P.; Maroulis, Z.B. and Marinos-Kouris, D.. **1994**. Densities, shrinkage and porosity of some vegetables during air drying. *Drying Technology*. 12, 1653–66.
- Zotarelli, M.F.; Porciuncula, B.D.A.; and Laurindo, J.B.. **2012**. A Convective Multi-Flash Drying Process for Producing Dehydrated Crispy Fruits. *Journal of Food Engineering*. 108, 523–31.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Table des matières

1. Introduction.....	70
2. Matière utilisée.....	70
3. Procédés hydrothermiques.....	70
3.1. Principe de l'hydrotraitement.....	70
3.2. Etapes suivies lors de l'hydrotraitement.....	71
3.3. Dispositif expérimental.....	72
3.4. Suivi de la teneur en eau au cours des hydrotraitements.....	73
4. Mesures des propriétés physico-chimiques.....	74
4.1. Variation de la teneur en eau de l'amidon natif à l'aide de solutions salines.....	74
4.1.1. Calcul de la teneur en eau de l'amidon.....	74
4.1.2. Mesure de la matière sèche.....	75
4.2. Analyse thermique différentielle (DSC).....	75
4.2.1. Principe de la mesure.....	75
4.2.2. Gélatinisation.....	77
4.2.3. Complexes Amylose-lipides.....	78
4.2.4. Analyse de la rétrogradation.....	78
4.3. Analyse de la structure.....	79
4.3.1. Diffraction par rayon X.....	79
4.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	80
5. Mesures des propriétés thermophysiques.....	81
5.1. Conductivité thermique.....	81
5.2. Chaleur spécifique.....	83
5.3. Diffusivité thermique.....	85
5.4. Calcul de la constante d'énergie d'activation.....	85
5.5. Masse volumique et porosité.....	86
5.5.1. La masse volumique apparente.....	86
5.5.2. La masse volumique réelle.....	87
5.5.3. La porosité.....	89
6. Modélisation numérique.....	89
7. Synthèse de la méthodologie.....	91
8. Références bibliographiques.....	92

Liste des figures

Figure II.1: Schéma de principe des traitements hydrothermiques.....	71
Figure II.2: Etapes suivies lors de l'hydrotraitement de l'amidon de maïs standard.	71
Figure II.3: Schéma du dispositif expérimental utilisé lors de l'hydrotraitement de l'AMS. .	72
Figure II.4: Photo de l'échantillon natif avant l'hydrotraitement.	73
Figure II.5: Schéma adopté pour le suivi de la teneur en eau de l'AMS lors de l'hydrotraitement par DV-HMT et RP-HMT.....	73
Figure II.6: Principe du montage différentiel.	76
Figure II.7: Thermogrammes de DSC (Nakazawa et al. 1984).	76
Figure II.8: Photo du calorimètre DSC Q100 (TA-INSTRUMENT, France).	77
Figure II.9: Illustration de la loi de Bragg.	79
Figure II.10: Photo du diffractomètre aux rayons X (Karlsruhe, Allemagne).	80
Figure II.11: Spectrophotomètre (Thermo Scientific Nicolet iS5).	81
Figure II.12: Schéma de montage de la méthode du fil chaud (Jannot 2011).	82
Figure II.13: Dispositif expérimental de mesure de la conductivité par la méthode du fil chaud.	82
Figure II.14: Schéma de montage de la DSC à flux de chaleur (Legendre 2011).	84
Figure II.15: Dual-AutoTap (QuantaChrome).	87
Figure II.16: Pycnomètre à hélium (AccuPyc 1330-micromeritics).	88
Figure II.17: Organigramme général de résolution numérique d'un système d'équation sur Comsol Multiphysics®.	90

1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux moyens expérimentaux utilisés dans le cadre de ces travaux de thèse. Tout d'abord, le dispositif expérimental sur lequel les différents traitements hydrothermiques de l'amidon de maïs standard (AMS) ont été effectués est détaillé ainsi que les techniques employées pour caractériser les propriétés physico-chimiques des amidons transformés.

2. Matière utilisée

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 à l'état natif présentant une teneur en eau résiduelle de 13% (g H₂O/100 g m.s).

3. Procédés hydrothermiques

3.1. Principe de l'hydrotraitement

Des traitements hydrothermiques, de type HTST (High Temperature-Short Time), ont été étudiés à l'aide de quatre procédés ; DV-HMT (Direct Vapor-Heat Moisture Treatment), RP-HMT (Reduced Pressurized-Heat Moisture Treatment), IV-HMT (Intensive Vacuum-Heat Moisture Treatment) et FV-HMT (Final Vacuum-Heat Moisture Treatment). Pour les quatre procédés, le traitement hydrothermique est effectué par un contact direct de la vapeur d'eau saturée sous pression avec une couche d'amidon de 5 mm d'épaisseur, pendant un certain temps. Différentes pressions de vapeurs ont été testées (1, 2, 3 bar) ainsi que différentes durées de traitement (5, 10 et 20 minutes). L'hydrotraitement est produit grâce à l'effet combiné de la température et de la teneur en eau: l'effet thermique est obtenu par contact direct du matériau amylicé avec de la vapeur saturée sous pression. L'effet hydrique par diffusion de la vapeur d'eau au sein du produit.

Les quatre procédés se distinguent par leurs modalités liées à la présence d'étapes de mise sous pression réduite (50 mbar) avant et après le début du traitement hydrothermique (Figure II.1). Dans le cas des procédés DV-HMT et FV-HMT, la vapeur saturée à la pression de consigne est mise en contact avec l'amidon placé dans un réacteur maintenu à pression atmosphérique, contrairement aux procédés IV-HMT et RP-HMT. Pour ces derniers, une étape de mise sous vide est introduite avant la mise sous pression du réacteur. L'intérêt de cette mise sous vide est de réduire la résistance de l'air qui a pour conséquence une intensification des phénomènes de transfert suite à une diffusion plus aisée de la vapeur d'eau au sein du matériau. Ainsi, un chauffage par absorption de la chaleur latente de condensation est obtenu de façon plus rapide qu'en l'absence de la phase de mise sous vide.

Pour les procédés FV-HMT et IV-HMT, le traitement se termine par une détente rapide vers une pression réduite de 50 mbar et par une détente lente vers la pression atmosphérique pour les procédés RP-HMT et DV-HMT. L'application du vide final crée un effet mécanique lors de la détente brusque et le phénomène d'auto-vaporisation provoque un refroidissement intense de la matière, en dessous des températures de transition vitreuse (T_g).

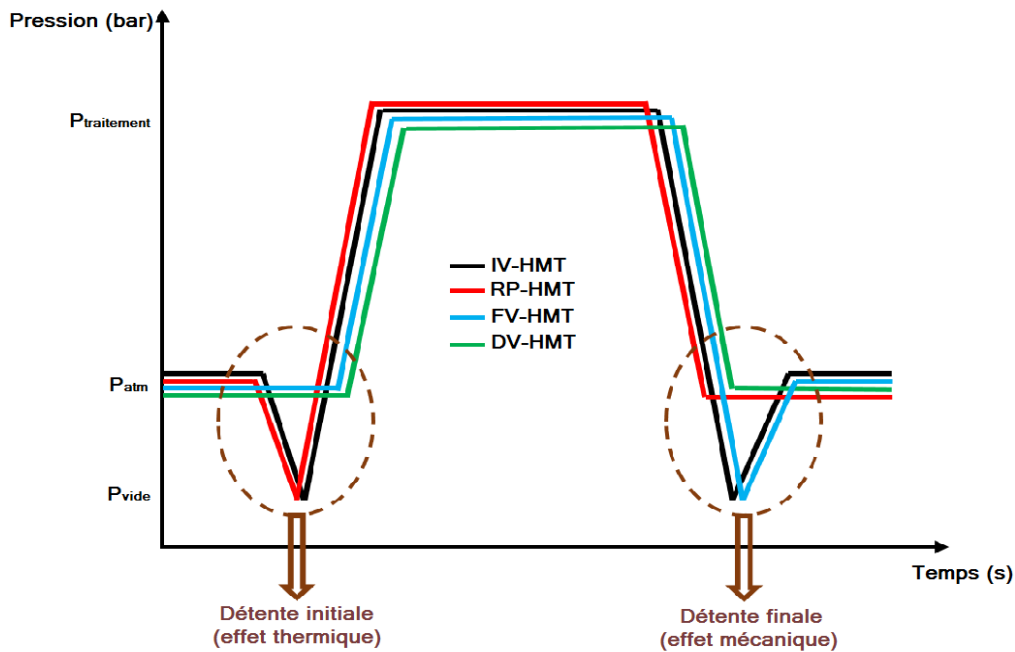


Figure II.1: Schéma de principe des traitements hydrothermiques.

3.2. Etapes suivies lors de l'hydrotraitement

C'est la présence des étapes de mise sous vide au début et à la fin de l'hydrotraitement fin qui distingue les différents procédés. La Figure II.2 sont résumé les différentes étapes suivies pour chaque procédé.

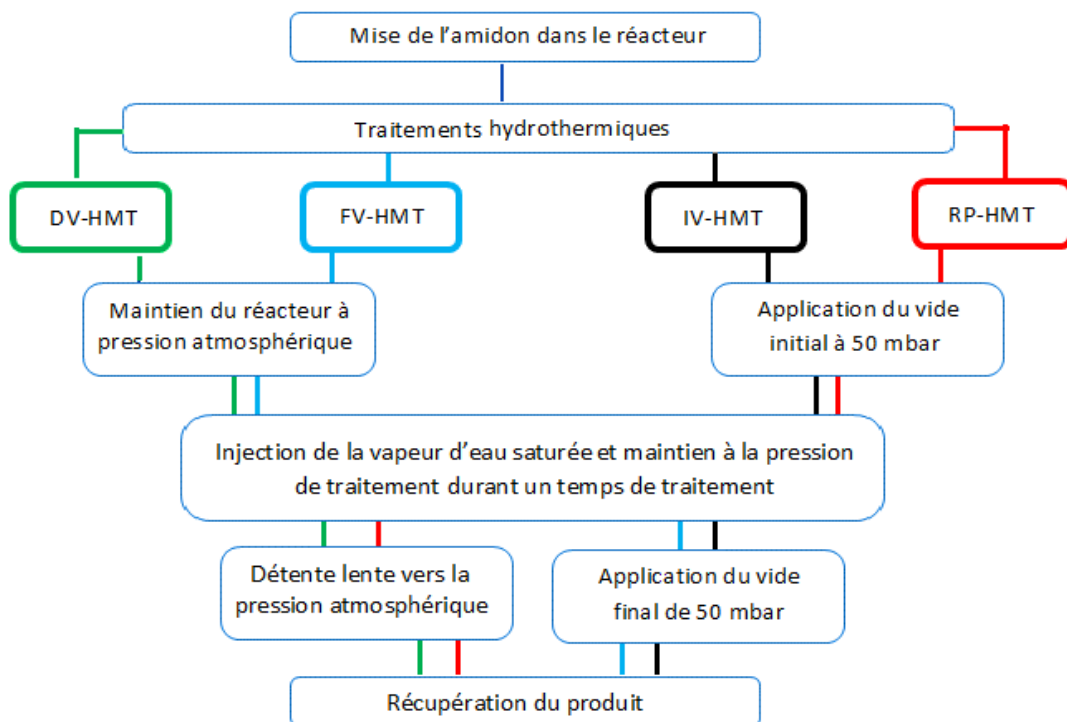


Figure II.2: Etapes suivies lors de l'hydrotraitement de l'amidon de maïs standard.

3.3. Dispositif expérimental

Le traitement hydrothermique a été réalisé à l'aide du dispositif expérimental représenté dans la Figure II.3. Il est composé d'un autoclave en inox (1) de forme cylindrique, de 22 cm de diamètre et d'une capacité volumique de 12 litres. Le réacteur est muni d'une double enveloppe, dans laquelle de la vapeur ou l'eau peut circuler, pour chauffer ou refroidir les parois du réacteur. Après la mise en place de l'échantillon d'amidon natif dans l'autoclave, celui-ci est fermé et l'étanchéité est assurée par un joint gonflable à l'air comprimé. L'alimentation en vapeur d'eau est alors produite par une chaudière (2) qui peut assurer jusqu'à 8 bar de pression de vapeur d'eau. Le couvercle de l'autoclave est muni d'une soupape de sécurité, d'un vérin de blocage en 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 rapide vers des pressions réduites, en début et/ou en fin de procédé, 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 vanne papillon électro-pneumatique $\frac{1}{4}$ de tour, de 200 mm de diamètre à grande vitesse de rotation qui se situe à la base de la chambre de traitement. 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 reliées à un ordinateur pour la visualisation des acquisitions (6).

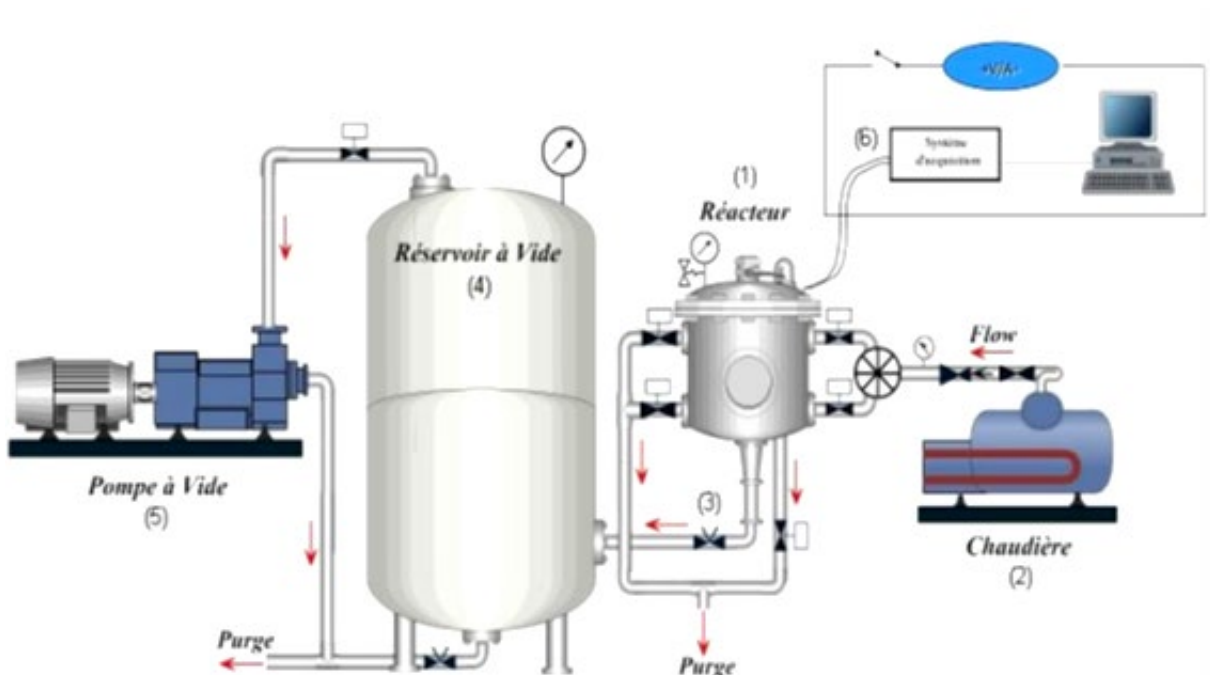


Figure II.3: Schéma du dispositif expérimental utilisé lors de l'hydrotraitement de l'AMS.

3.4. Suivi de la teneur en eau au cours des hydrotraitements

L'amidon à l'état de poudre a été réparti dans un récipient rectangulaire en aluminium de dimensions intérieures $105 \times 80 \times 30$ mm (correspondant aux axes : x, y et z), sur une couche de 5 mm d'épaisseur, équivalent à 30 g d'amidon (Figure II.4). L'échantillon d'AMS à l'état natif a été systématiquement placé dans le réacteur de traitement à une teneur en eau résiduelle de 13% (g $H_2O/100$ g m.s). La variation de teneur en eau de la couche d'amidon lors de l'hydrotraitement par les différents procédés, à différents temps de traitement et pressions (1, 2 et 3 bar), a été mesurée à l'aide d'une balance de précision. Pour un temps de traitement (t) donné, l'échantillon est récupéré après une détente lente de quelques minutes environ, vers la pression atmosphérique.



Figure II.4: Photo de l'échantillon natif avant l'hydrotraitement.

Afin de minimiser les pertes d'eau par auto-vaporisation et limiter l'écart entre la teneur eau mesurée et la valeur réelle présente pendant le traitement, la décompression brusque vers le vide a été supprimée et remplacée par une dépressurisation progressive vers la pression atmosphérique. Donc pour la mesure de la teneur en eau, les quatre traitements ont été ramenés aux seuls procédés DV-HMT et RP-HMT selon le schéma présenté dans la Figure II.5.

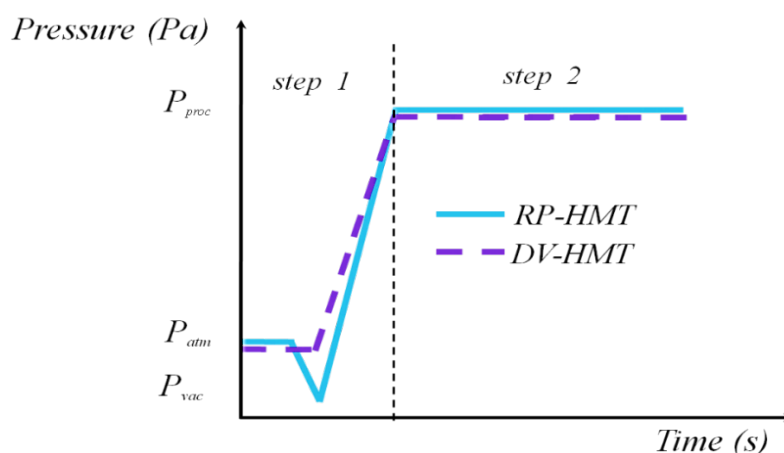


Figure II.5: Schéma adopté pour le suivi de la teneur en eau de l'AMS lors de l'hydrotraitement par DV-HMT et RP-HMT.

4. Mesures des propriétés physico-chimiques

4.1. Variation de la teneur en eau de l'amidon natif à l'aide de solutions salines

L'amidon à la teneur en eau résiduelle de 13% au contact des solutions salines atteint un état d'équilibre en se déshydratant, ou en se chargeant en humidité. Le choix du sel, dépend de la valeur de la teneur en eau ciblée. À température ambiante, LiCl (chlorure de lithium) a été utilisé pour atteindre l'humidité relative à l'équilibre de 12%. Le LiCl présente une forte capacité de déshydratation sur une large gamme de concentration et apparait comme le sel le plus adapté comme desséchant. L'acétate de potassium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$) dont l'humidité relative est de 22% a été utilisé à température ambiante pour obtenir des échantillons d'amidon à des teneurs en eau variant de 14,8 à 21,5%. Aussi, du bicarbonate de sodium (NaHCO_3) dont l'humidité relative à l'équilibre est de 55% a été utilisé afin d'obtenir une teneur en eau de 26%. Les échantillons d'amidon, au contact des deux derniers sels, ont été récupérés avant d'atteindre l'équilibre. Une étuve à circulation d'air réglée à 40 °C a été utilisée pour diminuer, au besoin, la teneur en eau.

Tableau II.1 : Sels utilisés pour la modification des teneurs en eau étudiés de .

Mode utilisé	Solutions salines	Humidité relative à l'équilibre (%)	Humidité relative de l'amidon (%)
Dessiccateurs maintenus à 20 °C	Chlorure de lithium (LiCl)	12	11,9
	Acétate de potassium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$)	22	13,3
			14,8
			15,1
			18,3
Bicarbonate de sodium (NaHCO_3)	55	26	
Séchage à l'étuve réglée à 40° C	Durée de séchage (t_f)	Humidité relative (%) à $t = 0$	Humidité relative (%) à $t = t_f$
	24 h	13	6
	12 h	13	10,8

4.1.1. Calcul de la teneur en eau de l'amidon

La teneur en eau, désigne la quantité d'eau présente dans un matériau donné. Elle est définie comme étant un rapport entre la masse d'eau contenue dans ce matériau et sa masse à l'état sec.

Il en existe deux types de teneur en eau :

– Teneur en eau du produit en base sèche (utilisée dans notre étude) :

$$W_{bs} = \frac{\text{masse}_{\text{eau}}}{\text{masse}_{\text{matière sèche}}} \quad (1)$$

– Teneur en eau du produit en base humide :

$$W_{bh} = \frac{\text{masse}_{\text{eau}}}{\text{masse}_{\text{totale}}} = \frac{\text{masse}_{\text{eau}}}{\text{masse}_{\text{eau}} + \text{masse}_{\text{matière sèche}}} \quad (2)$$

Les deux grandeurs sont liées par les relations suivantes :

$$W_{bs} = \frac{W_{bh}}{1 - W_{bh}} \quad (3)$$

$$W_{bh} = \frac{W_{bs}}{1 + W_{bs}} \quad (4)$$

Nous nous sommes basés dans nos résultats sur la teneur en eau en base sèche, exprimée en g H₂O/100 g m.s.

4.1.2. 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).

4.2. Analyse thermique différentielle (DSC)

4.2.1. Principe de la mesure

L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) est une technique permettant la détermination des températures et des enthalpies de transition se produisant lors des transformations physiques. Ces transformations peuvent être endothermiques ou exothermiques, comme celles des transformations solide-solide (transitions polymorphe) ou solide-liquide (changement de phase, fusion). C'est une technique de mesure de la variation du flux de chaleur dégagé ou absorbé par un matériau sous atmosphère contrôlée en fonction du temps et/ou de la température. En effet, lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation au sein 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.

L'appareillage contient un élément de détection qui est le fluxmètre, constitué d'une série de thermocouples, permettant de mesurer la différence de flux de chaleur entre une référence et l'échantillon à tester dans une large gamme de température. 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 (Figure II.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 creuset (A), un échantillon dans un corps de référence inerte appelé témoin (B), ainsi que deux couples thermoélectriques placés respectivement dans l'échantillon et le témoin (C).

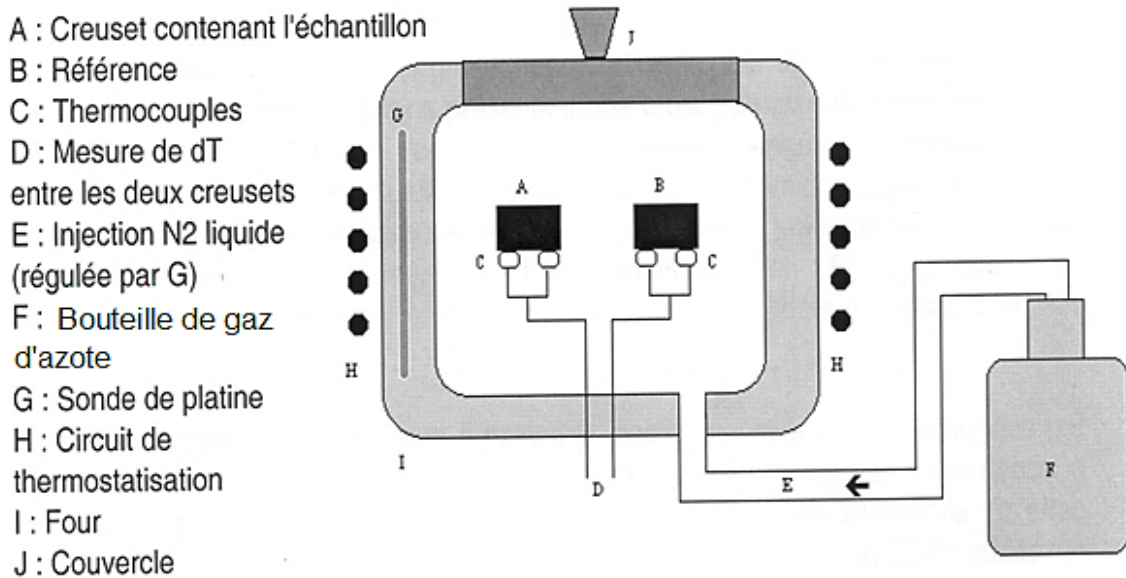


Figure II.6: Principe du montage différentiel.

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. L'appareil enregistre au cours du temps, le flux thermique différentiel entre les capsules de l'échantillon et celle de la référence. Si $(C_S - C_R)$ varie linéairement avec la température, la ligne de base est rectiligne (Figure II.7b), 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 décrochage au niveau de la transition de phase (Figure II.7a). 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).

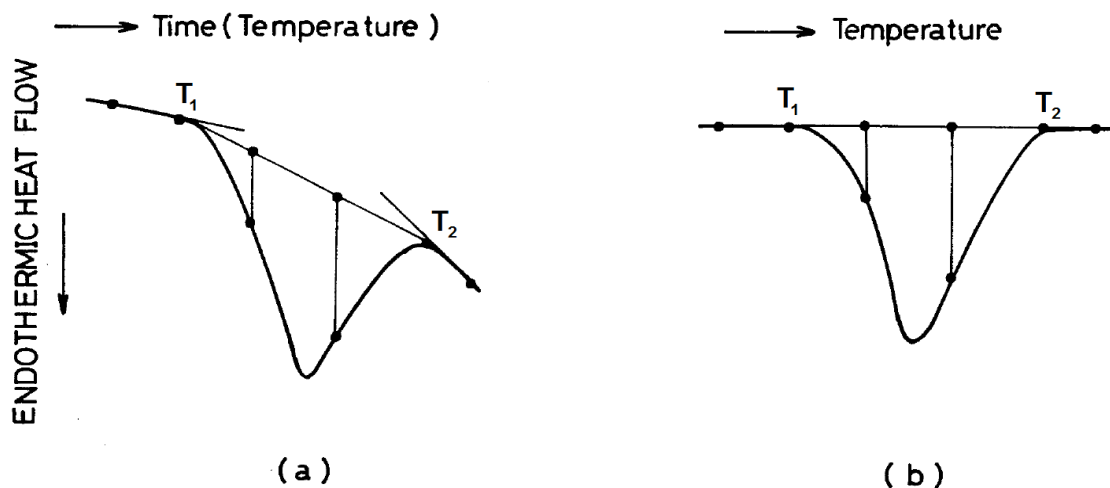


Figure II.7: Thermogrammes de DSC (Nakazawa et al. 1984).

L'équation de base de la calorimétrie est :

$$\dot{Q} = m_{\text{éch}} C_p \Delta T \quad (5)$$

L'équation 5 exprime que les flux de chaleur apportés ou retirés à l'échantillon et à la référence sont proportionnels à la différence de température qui s'établit entre l'échantillon et la référence.

Où :

- \dot{Q} est la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence (J).
- $m_{\text{éch}}$ est la masse de l'échantillon (kg).
- C_p est la capacité calorifique massique ($\text{J}\cdot\text{°C}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$).
- ΔT est la différence de température entre l'échantillon et la référence (°C).

La mesure se fait au cours du temps, selon un programme de température imposé (chauffage, refroidissement ou maintien de la température). Le signal enregistré par l'appareil est un flux de chaleur exprimé en Watt ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$).

4.2.2. Gélatinisation

A. Mode opératoire

Les mesures de transition de l'amidon natif ou hydrotraité ont été réalisées à l'aide un calorimètre DSC Q100 (TA-INSTRUMENT, France) (Figure II.8). La calibration de la température a été effectuée avec l'indium ($T_{\text{fusion}} = 156,7 \text{ °C}$ et $\Delta H = 28,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). 100 mg d'une suspension d'amidon à 6% ($\text{g H}_2\text{O}/\text{g m.s}$), selon un rapport de masse eau : amidon de 7 : 3, a été placée dans des capsules serties en inox. Les capsules remplies ont été stockées 24 h à la température ambiante 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 20 à 180 °C , avec une cinétique de chauffage de 0,5 $\text{°C}/\text{min}$. Les mesures de flux de chaleur sont enregistrées avec une sensibilité de 0,03 J/g. Les mesures ont été répétées trois fois, puis analysées en utilisant le logiciel Universal Analysis 2000.



Figure II.8: Photo du calorimètre DSC Q100 (TA-INSTRUMENT, France).

B. Exploitation des thermogrammes

Pour chaque endotherme, l'enthalpie de gélatinisation ΔH_G (exprimée en J/g d'amidon sec) et les températures caractéristiques, de début (T_0), du pic (T_p) et de fin (T_f) ont été déterminées. Le domaine des températures de gélatinisation (R_G) a été calculé selon la relation suivante :

$$R_G = (T_0 - T_f) \quad (6)$$

Le pourcentage de la structure cristalline, structure résiduelle non fondue après les différents hydrotraitements, a été calculé comme suit :

$$RE (\%) = (\Delta H_{G_t} / \Delta H_{G_{\text{natif}}}) \cdot 100 \quad (7)$$

Où :

- ΔH_{G_t} : Enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle après hydrotraitement.
- $\Delta H_{G_{\text{natif}}}$: Enthalpie de gélatinisation de l'AMS natif.

4.2.3. Complexes Amylose-lipides

Des pics endothermiques réversibles, correspondant à la fusion des complexes amylose-lipide, ont été observés à des températures supérieures à 100 °C, lors du chauffage des suspensions d'amidon selon le protocole décrit précédemment, mesuré avec le même équipement, Q100 (TA-Instrument, France). Les températures caractéristiques et l'enthalpie de fusion de ces transitions ont été analysées.

Pour chaque endotherme, l'enthalpie de formation des complexes amylose-lipides ΔH_c (exprimée en J/g d'amidon sec) et les températures caractéristiques, de début (T_0) et du pic (T_p) ont été déterminées.

4.2.4. Analyse de la rétrogradation

L'amidon natif et traité par différents procédés a été conservé dans des sacs fermés, afin d'éviter la modification de leurs teneurs en eau qui a été fixée à 6% (g H₂O/g m.s). Les sacs ont été mis dans une chambre à température ambiante, durant 5 mois. Le protocole expérimental de préparation de l'échantillon avant l'analyse thermique est celui de l'analyse de la gélatinisation. La vitesse de chauffage appliquée est de 0,5 °C/min, lors d'un cycle de chauffage de 20 à 180 °C.

L'enthalpie de formation de rétrogradation (ΔH_R), exprimée en J/g d'amidon sec, ainsi que les températures caractéristiques, de début (T_0) et du pic (T_p) ont été déterminées pour chaque endotherme.

4.3. Analyse de la structure

4.3.1. Diffraction par rayon X

A. Principe

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline d'un matériau. Un cristal est un empilement périodique d'atomes (ou chaînes macromoléculaires dans le cas de polymères). Lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X, des ondes sont diffusées, à partir de chaque atome du cristal. La loi de Bragg stipule que ces ondes se propagent dans toutes les directions (Figure II.9), selon la relation suivante :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (8)$$

Avec,

- d : distance entre deux plans de diffraction.
- n : indice de diffraction.
- θ : angle incident des photons X sur ces plans.
- λ : la longueur d'onde.

Cette loi permet d'associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. La désignation des plans est faite par des indices de Miller, qui sont associés aux pics de diffractions. Les rayons diffractés ont des positions différentes, selon l'angle de l'échantillon par rapport aux rayons X, ce qui permet de déterminer la distance entre les plans et leur orientation.

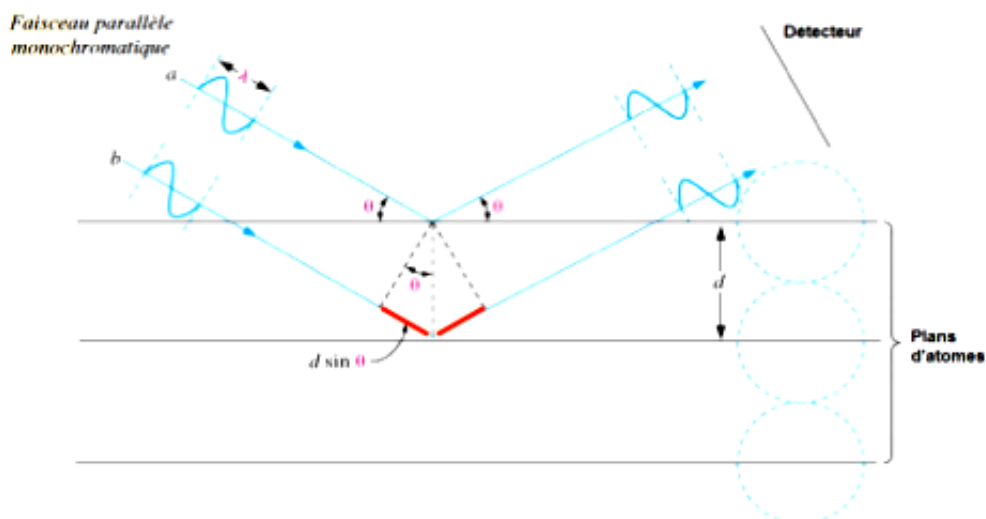


Figure II.9: Illustration de la loi de Bragg.

B. Mode opératoire

Environ 50 mg d'échantillon, préconditionnés sous atmosphère contrôlée par une solution aqueuse saturée de NaCl (activité de l'eau $a_w = 0,75$) sous vide à la température ambiante, sont placés entre deux feuilles de ruban adhésifs. Ce dernier permet de détecter toute perte

d'humidité au cours de la mesure. La radiation ($\text{Cu K}\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$), produite dans un tube en cuivre scellé à 40 kV et 40 mA, a été sélectionnée et parallélisée par l'utilisation de miroirs de Gobel croisés et collimatés, dans le but de produire un faisceau de 500 μm .

Les diagrammes de diffraction sont obtenus en 10 minutes, et enregistrés sur un diffractomètre (Figure II.10) D8 Discover de Bruker-axs (Karlsruhe, Allemagne). Les données de diffraction par rayon X, ont été recueillies, en utilisant un détecteur à deux diamètres GADDS, puis normalisées. Les taux de cristallinité sont déterminés en décomposant le signal sous logiciel Origin. Pour ce faire, les valeurs des pics correspondant à chaque type polymorphique au signal sont injectées dans le logiciel, où les courbes gaussiennes de chaque raie sont calculées afin que la somme de celles-ci donne le signal expérimental ainsi que le % de chaque constituant (B, V, Amorphe).

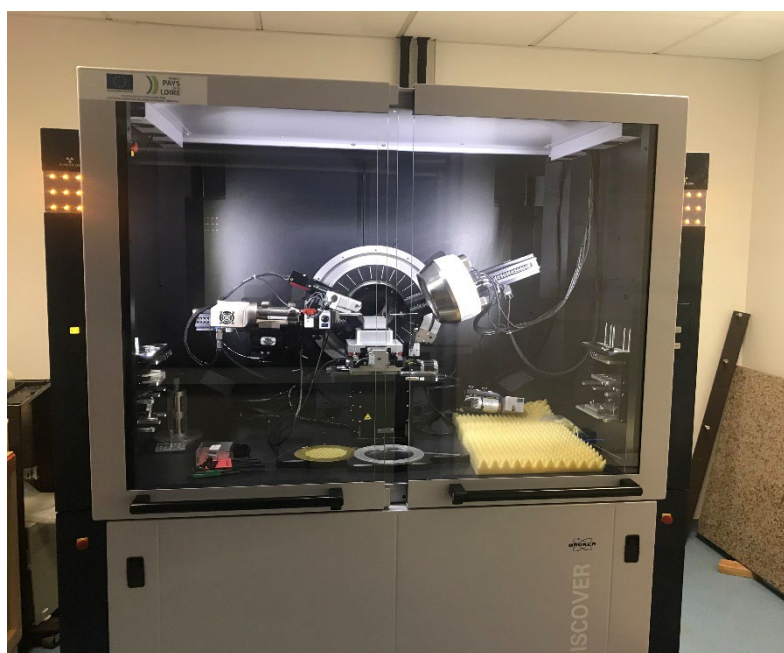


Figure II.10: Photo du diffractomètre aux rayons X (Karlsruhe, Allemagne).

4.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

A. Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Le principe à la base de cette technique est la vibration moléculaire lorsque les molécules sont irradiées par une onde électromagnétique. La spectroscopie IR exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Lors du changement de niveau vibrationnel, une onde électromagnétique ne peut être absorbée (ou émise) que si on a simultanément une variation du moment dipolaire permanent. Un spectre IR est souvent représenté comme la transmittance (%T) en fonction du nombre d'ondes (cm^{-1}). Chaque bande correspond à la valeur de fréquence de vibration moléculaire (Dalibart et Servant 2000).

B. Appareillage

Le spectromètre utilisé (Figure II.11) est de marque Thermo Scientific (Nicolet iS5). L'utilisation du dispositif ATR (Attenuated Total Reflection) durant nos mesures, connu par sa simplicité de mise en œuvre, permet de s'affranchir de toute préparation préalable des échantillons. Après la réalisation du background sur l'air, l'amidon sous forme de poudre, est mis sur le cristal en diamant. Les spectres récupérés représentent une moyenne de 64 balayages, et incluent la correction atmosphérique. La résolution spectrale a été réglée à 4 cm^{-1} . Les spectres ont été enregistrés à des nombres d'ondes de 400 à 4000 cm^{-1} et les analyses ont été réalisées en triple. Le logiciel OMNIC a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des spectres infrarouges.



Figure II.11: Spectrophotomètre (Thermo Scientific Nicolet iS5).

5. Mesures des propriétés thermophysiques

5.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique est une grandeur physique, caractérisant le comportement d'un matériau lors du transfert thermique par conduction. Elle représente son aptitude à conduire la chaleur par unité de longueur, et par degré de différence de température [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]. La conductivité thermique est le facteur de proportionnalité, qui apparaît dans la loi de Fourier, exprimant le flux de chaleur en fonction du gradient de température:

$$q = -\lambda (\Delta T / \Delta x) = -\lambda \text{ grad } T \quad (9)$$

A. Principe

Le choix de la technique de mesure, tient compte du type du régime thermique (régime transitoire ou permanent), et du type de mesure (mesure relative ou absolue). La technique du fil chaud, méthode de mesure dynamique est souvent adaptée aux matériaux faibles conducteurs ($\lambda < 3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) (Filali 2006; Degallaix and Ilschner, 2007). La méthode permet de mesurer la conductivité thermique, en utilisant une aiguille chauffante traversée par un courant électrique. Un flux de chaleur est appliqué au fil chauffant, placé entre deux blocs du matériau à étudier

(Figure II.12). La valeur de la conductivité thermique est déterminée par régression linéaire de la courbe $\Delta T=f[\ln(t)]$, calculée à partir de la pente du thermogramme au temps long. Une centrale d'acquisition est connectée à un ordinateur, où les données sont enregistrées en continu.

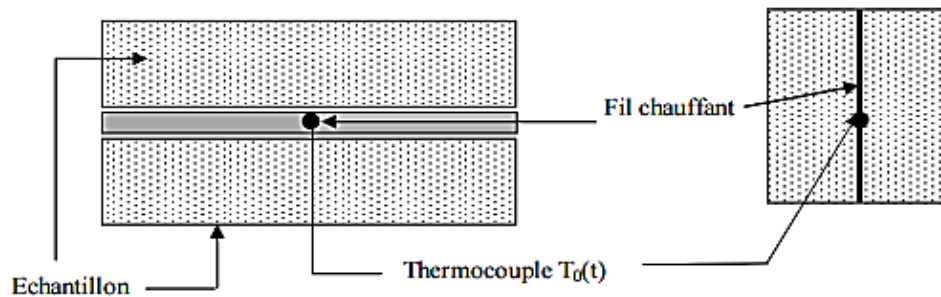


Figure II.12: Schéma de montage de la méthode du fil chaud (Jamnot 2011).

B. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (Figure II.13) est composé d'une enceinte dans laquelle une éprouvette est portée à une température contrôlée, d'une aiguille hypodermique de 45 mm de longueur et 0,80 mm de diamètre, équipée d'un fil chauffant en constantan et d'un thermocouple de type K.



Figure II.13: Dispositif expérimental de mesure de la conductivité par la méthode du fil chaud.

L'aiguille est placée au milieu d'un tube en pyrex de 75 mm de long et de 12 mm de diamètre, contenant l'échantillon à analyser. L'élément chauffant de la sonde est relié à une source d'alimentation DC et à un multimètre (HM8142, Hameg GMBH, Mainhausen, Germany).

Les mesures de la conductivité thermique ont été effectuées sur une plage de températures variant de 25 à 140 °C, sur un amidon de maïs natif à différentes teneurs en eau, variant entre 10,8 et 25% (g H₂O/100 g m.s), et sur un amidon traité hydrothermiquement à la teneur en eau de 6% (g H₂O/100 g m.s). L'étalonnage de la sonde a été réalisé en mesurant la conductivité

thermique de la glycérine dans la même plage des températures étudiées, à l'aide d'un bain d'huile circulant (Ministat 125-cc, Huber, Germany). Cette étape a permis de déterminer la résistance linéique du fil chaud (R/L) utilisée dans le calcul de la conductivité thermique de de l'AMS natif ou traité, selon la relation suivante :

$$\lambda = \frac{R}{L} \frac{I^2}{4 \cdot \pi \cdot S} \quad (10)$$

Avec :

- R/L : Résistance linéique de la sonde après étalonnage,
- I : intensité du courant (A),
- S : pente de la partie linéaire de la courbe de température en fonction du logarithme du temps.

A chaque température, et pour le même échantillon, 4 mesures ont été effectuées. Les données temps-température et temps-tension sont enregistrées en continu par une centrale d'acquisition (NIMTECH FrontDAQ, France) connectée à un ordinateur.

5.2. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique ou chaleur massique, représente la capacité d'une masse d'un matériau à emmagasiner de l'énergie sous une forme thermique. Elle est définie comme la quantité d'énergie (chaleur) nécessaire pour augmenter d'un degré la température d'une masse d'un kilogramme de produit, elle s'exprime en $J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$.

La chaleur spécifique est mesurée principalement par des méthodes calorimétriques. Le choix de la méthode de mesure est lié à la nature du produit, à l'intervalle de température de mesure souhaité et à la précision recherchée. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) à flux de chaleur, fait partie des différentes méthodes de mesures dynamiques, largement utilisées pour déterminer cette propriété thermophysique. Elle permet de déterminer la température de transformation du matériau et de quantifier la chaleur absorbée ou dégagée.

A. Principe

La Figure II.14, représente un schéma de montage de la DSC à flux de chaleur, composé de deux cellules placées dans un même four, l'une contient l'échantillon et l'autre la référence. La série de thermocouples, placée à l'intérieur de l'appareil, sert à maintenir la température uniforme au cours du temps. Les capsules utilisées sont dotées de la même masse et du même volume.

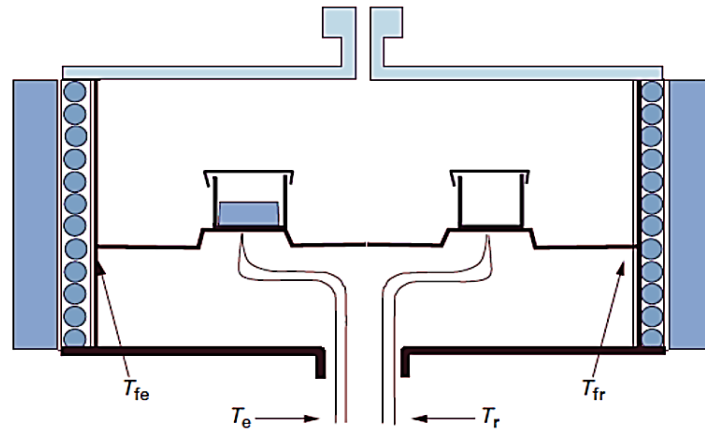


Figure II.14: Schéma de montage de la DSC à flux de chaleur (Legendre, 2011).

Les flux thermiques, se propagent à travers une résistance thermique R entre les parois du four, et se modélisent par les relations suivantes :

$$Q_e = \frac{T_{fe} - T_e}{R_e} \quad \text{et} \quad Q_r = \frac{T_{fr} - T_r}{R_r} \quad (11)$$

$$C_{ps} = \frac{Q_e - Q_r}{m_s \cdot \frac{dT}{dt}} \quad (12)$$

Avec :

- R_e : Résistance thermique de l'échantillon ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{W}^{-1}$).
- R_r : Résistance thermique de la référence ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{W}^{-1}$).
- T_e : Température de l'échantillon ($^{\circ}\text{C}$).
- T_r : Température de la référence ($^{\circ}\text{C}$).
- T_{fe} : Température de la paroi du four coté échantillon ($^{\circ}\text{C}$).
- T_{fr} : Température de la paroi du four coté référence ($^{\circ}\text{C}$).
- Q_e ; Q_r : flux thermiques coté échantillon et référence (W).
- C_{ps} : chaleur spécifique apparente de l'échantillon ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$),
- m_s : masse de l'échantillon (kg),
- dT/dt : vitesse de chauffage ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$).

B. Dispositif expérimental

Le calorimètre Q100 (TA instrument, Figure II.8) a été utilisé pour mesurer la chaleur spécifique (C_p) de l'amidon de maïs standard natif et celui des échantillons hydrotraités. Des capsules (TA instrument) en acier inoxydable serties d'un joint thermorésistant, ont été utilisées en y introduisant une masse de 35 mg. L'appareil a été calibré à l'indium, avec un cycle de balayage de 20 à 180 $^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de chauffage de 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. La chaleur spécifique de

l'amidon, a été déterminée par la différence de flux de chaleur, entre celui de l'échantillon et de la capsule vide, utilisée comme référence.

La chaleur spécifique a été déterminée pour l'amidon natif à différentes teneurs en eau, variant de 6 à 26 (g H₂O/100 g m.s). En revanche, pour l'amidon hydrotraité par les différents procédés, C_p a été déterminée une teneur en eau fixée à 6 (g H₂O/100 g m.s). Toutes les mesures ont été effectuées en triplicat, puis analysées à l'aide du logiciel Universal Analysis 2000.

5.3. Diffusivité thermique

La diffusivité thermique est la vitesse de propagation de la chaleur par conduction à travers un matériau chauffé. Elle peut être mesurée par une méthode impulsionnelle directe, appelée « flash », qui consiste à soumettre la surface inférieure d'un échantillon plan, à une impulsion de flux de chaleur de courte durée, et à observer l'évolution temporelle de la température (thermogramme) en un, ou plusieurs points de l'échantillon. La diffusivité thermique de l'échantillon est d'autant plus grande, que le signal augmente rapidement. La diffusivité thermique, peut également être calculée de façon indirecte, méthode utilisée dans le cas de nos travaux.

La diffusivité thermique de l'amidon a été calculée à l'aide de la relation décrite ci-dessous (Equation 12), et les méthodes expérimentales de détermination des trois paramètres thermophysiques ont été décrites précédemment.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \quad (13)$$

Avec :

- λ : Conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹),
- α : Diffusivité thermique (m².s⁻¹),
- ρ : Masse volumique apparente (Kg.m⁻³),
- C_p : Capacité thermique (J.g⁻¹.°C⁻¹).

5.4. Calcul de la constante d'énergie d'activation

L'énergie d'activation est fournie classiquement par chauffage du milieu (réactions thermiques) et la vitesse de réaction dépend essentiellement de la température. Pour la plupart des réactions chimiques, il existe une relation logarithmique entre la constante de réaction et l'inverse de la température absolue exprimée par la loi d'Arrhénius (1899). La dépendance des paramètres thermophysiques à la température est souvent décrite par la loi d'Arrhenius (Hamdami et al., 2004) malgré l'absence de réaction chimique. Aussi, nous avons utilisé cette loi pour modéliser les paramètres thermophysiques obtenus (C_p, λ , α) en fonction de la température.

$$X = X_0 e^{-\frac{E_{ax}}{RT}} \quad (14)$$

Avec,

- X : paramètre thermophysique étudiés, C_p , λ ou α .
- X_0 : valeur limite du paramètre thermophysique lorsque T tend vers l'infini.
- E_{aX} : constante appelée traditionnellement « énergie d'activation » en présence d'une réaction chimique, ($J.mol^{-1}$).
- R : constante du gaz parfait égale à $8,314 (J.mol^{-1}.K^{-1})$.
- T : température absolue (K).

La constante d'énergie d'activation, a été calculée pour chaque propriété thermophysique de l'amidon natif (C_p , λ , α).

5.5. Masse volumique et porosité

La masse volumique d'un produit, est le rapport entre sa masse et son volume. Pour déterminer cette grandeur physique, il importe de considérer la constitution du produit, à savoir la masse sèche (m_{ms}), la masse d'eau (m_{eau}), le volume d'air (V_{air}), le volume de matière sèche (V_{ms}) et le volume d'eau (V_{eau}). Il existe deux définitions de la masse volumique :

Masse volumique apparente (*Bulk density*): est le rapport entre la masse de l'échantillon, et son volume global (Mayor and Sereno, 2004). Elle est définie par la relation ci-dessous :

$$\rho_{apparente} = \frac{m_{ms} + m_{eau}}{V_{ms} + V_{eau} + V_{air}} \quad (15)$$

Masse volumique réelle (*Particle density*): est le rapport entre la masse de l'échantillon, et son volume global à l'exclusion des pores ouverts, occupés par l'air (Mayor and Sereno, 2004).

$$\rho_{réelle} = \frac{m_{ms} + m_{eau}}{V_{ms} + V_{eau}} \quad (16)$$

Avec,

- m_{ms} : masse de la matière sèche (g).
- m_{eau} : masse de l'eau (g).
- V_{ms} : volume occupé par la fraction sèche (m^3).
- V_{eau} : volume occupé par l'eau (m^3).
- V_{air} : volume occupé par l'air (m^3).

5.5.1. La masse volumique apparente

La masse volumique apparente tient compte des espaces interparticulaires, par conséquent sa mesure dépend de l'arrangement des particules dans le lit de poudre. Afin de réduire l'effet de la répartition spatiale des particules sur la mesure, la masse volumique a été déterminée après un état de tassement optimal, correspondant à une compacité maximale du lit, à l'aide d'un Dual-Autotap (Figure II.15, QuantaChrome).

Protocole expérimental

Une éprouvette graduée de 100 cm³ de volume a été remplie avec de la poudre d'AMS et pesée. L'éprouvette fixée a été ensuite soumise à un mouvement de tapotement vertical. Le nombre de tapotement a été fixé 3000 et la durée de l'opération à 10 min, conditions préalablement optimisées. La masse volumique apparente du matériau granulaire augmente et tend vers une valeur constante, traduisant une compacité maximale. À la fin de l'essai, la masse volumique tassée de la poudre d'amidon est obtenue en divisant la masse pesée par le volume tassé (apparent). Pour le calcul du volume, l'éprouvette est vidée puis remplie avec de l'eau distillée à 20 °C. Connaissant la masse volumique de l'eau à la température de 20 °C, le volume apparent a ainsi été calculé. Les mesures ont été répétées trois fois successivement.



Figure II.15: Dual-AutoTap (QuantaChrome).

5.5.2. La masse volumique réelle

La masse volumique réelle a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (AccuPyc 1330, Micrometrics Ltd., Dunstable, UK), qui comporte un porte échantillon, et un bain thermostaté (FISHER SCIENTIFIC, Polystat 36 8662 D) qui sert à maintenir une température constante (24°C) lors de la mesure. L'hélium est choisi, en raison de son faible diamètre atomique, lui permettant de pénétrer facilement, dans de très petites cavités. Le principe de son fonctionnement est basé sur la loi de Mariotte ($PV = \text{constante}$) (Guide 1990).



Figure II.16: Pycnomètre à hélium (AccuPyc 1330-micromeritics).

Protocole expérimental

Avant chaque mesure de masse volumique, les échantillons d'AMS ont d'abord été stabilisés dans un dessiccateur pendant au moins 4 heures, à température ambiante. La calibration du pycnomètre a été réalisée pour chaque mesure en suivant les indications données dans le manuel technique. Une fois la calibration du pycnomètre réalisée, la cellule a été remplie d'amidon jusqu'au trois quarts de sa capacité, ensuite pesée et puis placée dans le pycnomètre. L'hélium est injecté à une pression connue P_c , dans une enceinte de volume connu V_c . Il est ensuite libéré dans un volume de détente V , contenant l'échantillon de volume V_e . La pression P_c diminue jusqu'à une pression P , vérifiant l'équilibre donné par la relation suivante :

$$P_c \cdot V_c = P \cdot (V + V_c - V_E) \quad (17)$$

V_E , correspond au volume occupé par les pores ouverts de l'échantillon, il ne prend pas en considération le volume occupé par les pores fermés et/ou non accessible au gaz. Le volume est calculé à partir de la relation suivante :

$$V_E = V + V_c \left(1 - \frac{P_c}{P}\right) \quad (18)$$

Avec

- P_c : pression de gaz dans le volume V_c de la cellule (Pa).
- P : pression de gaz dans le volume V_e de la cellule et le volume d'expansion (Pa).
- P_a : pression atmosphérique (Pa).
- V : volume de détente (cm^3).
- V_c : volume de la cellule (cm^3).

La masse volumique se déduit ensuite par la relation : $\rho = \frac{m}{V_E}$

Avec

- m : masse de l'échantillon (g).

- V_e : volume d'échantillon de masse (cm^3).
- ρ : masse volumique réelle (kg/cm^3).

A la fin de l'analyse, la densité particulaire est calculée directement par le logiciel de traitement de donnée intégré à la machine. Les essais ont été systématiquement répétés trois fois pour chaque échantillon ; AMS natif à des teneurs en eau variant de 10,8 à 25 g $\text{H}_2\text{O}/100$ g m.s et amidons hydrotraités à une teneur en eau fixée à 6 g $\text{H}_2\text{O}/100$ g m.s.

5.5.3. La porosité

La porosité (ε) représente la fraction de vide d'un matériau solide, englobant à la fois la porosité intraparticulaire et la porosité interparticulaire. Elle est définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total du matériau et peut être exprimée par la relation suivante (Lozano, Rotstein, and Urbicain 1980) :

$$\varepsilon = \frac{V_{pore(vide)}}{V_{total}} \quad (19)$$

La porosité est une propriété caractéristique d'un milieu poreux. Elle est liée à l'aptitude de la poudre à se réarranger, lors de la phase de tassement. Elle peut être déterminée, à partir des masses volumiques, apparente et réelle, selon la relation suivante

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{apparente}}{\rho_{réelle}} \quad (20)$$

6. Modélisation numérique

La méthode de discrétisation utilisée pour la résolution de notre modèle mathématique est la méthode des éléments finis. Elle consiste à approximer le problème continu en un problème discontinu, afin de faciliter sa résolution. Le domaine matériel est alors divisé en sous domaines, sous forme géométrique simple (Tanguy, 2009). Des fonctions simples, souvent de type polynômes, sont utilisés pour approcher les variables dans chaque élément. A la fin de la résolution, la solution finale est obtenue par la réunion de ses solutions élémentaires.

Nous avons utilisé la méthode de résolution par éléments finis mise en œuvre dans le logiciel Comsol Multiphysics (v 5.3), dont le champ d'application est relativement large. Le logiciel est particulièrement adapté à la simulation multiphasique, pouvant coupler différentes lois physiques. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à un problème de couplage de transfert de masse et de chaleur lors d'un traitement hydrothermique, par quatre procédés. L'organigramme général de la résolution numérique d'un système d'équation sur Comsol Multiphysics est donné dans la figure II.18. Le maillage imposé sur une étude unidimensionnelle (1D) est un maillage normal, et celui imposé sur une étude bidimensionnelle (2D) est un maillage extra fin.

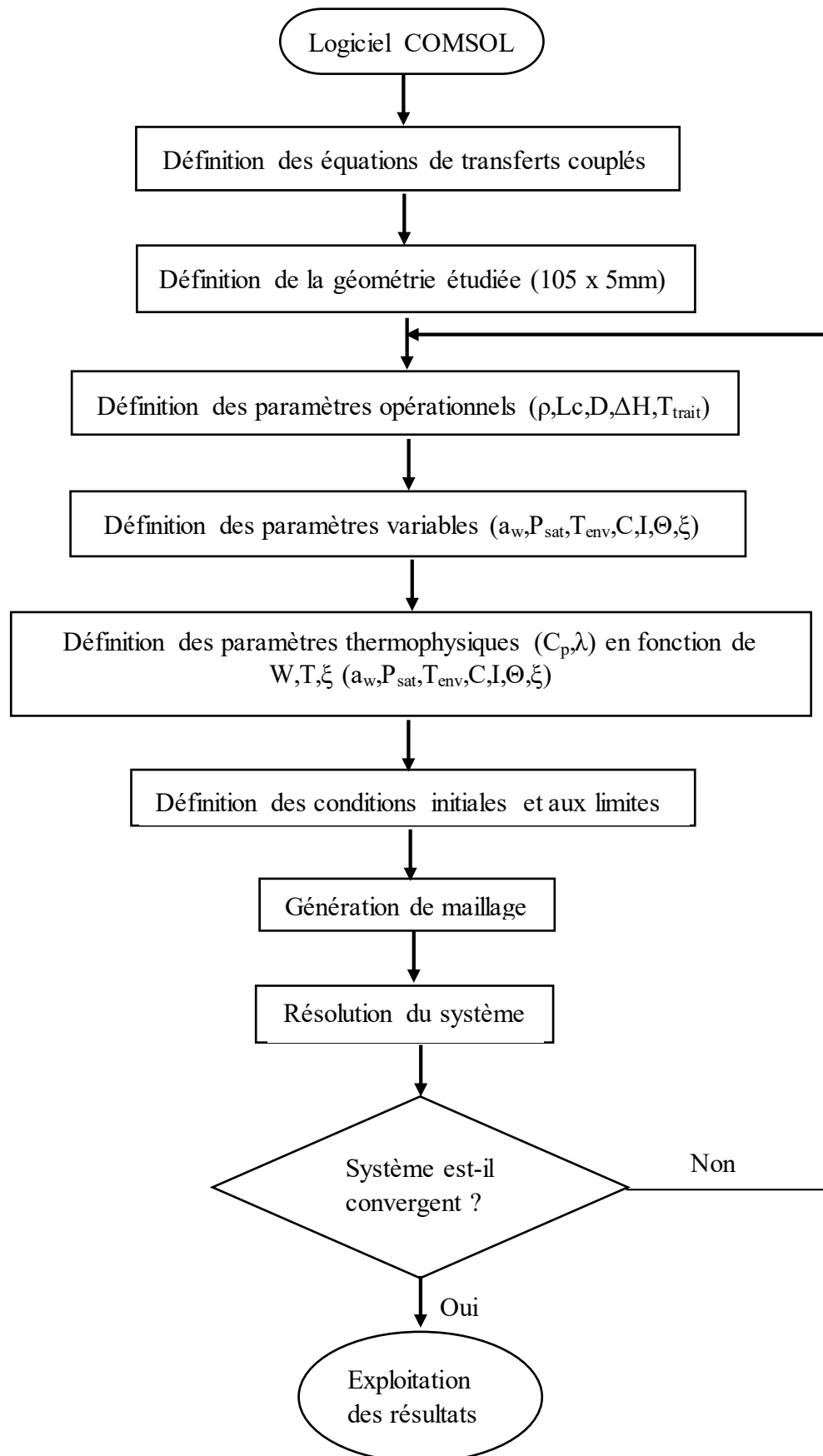
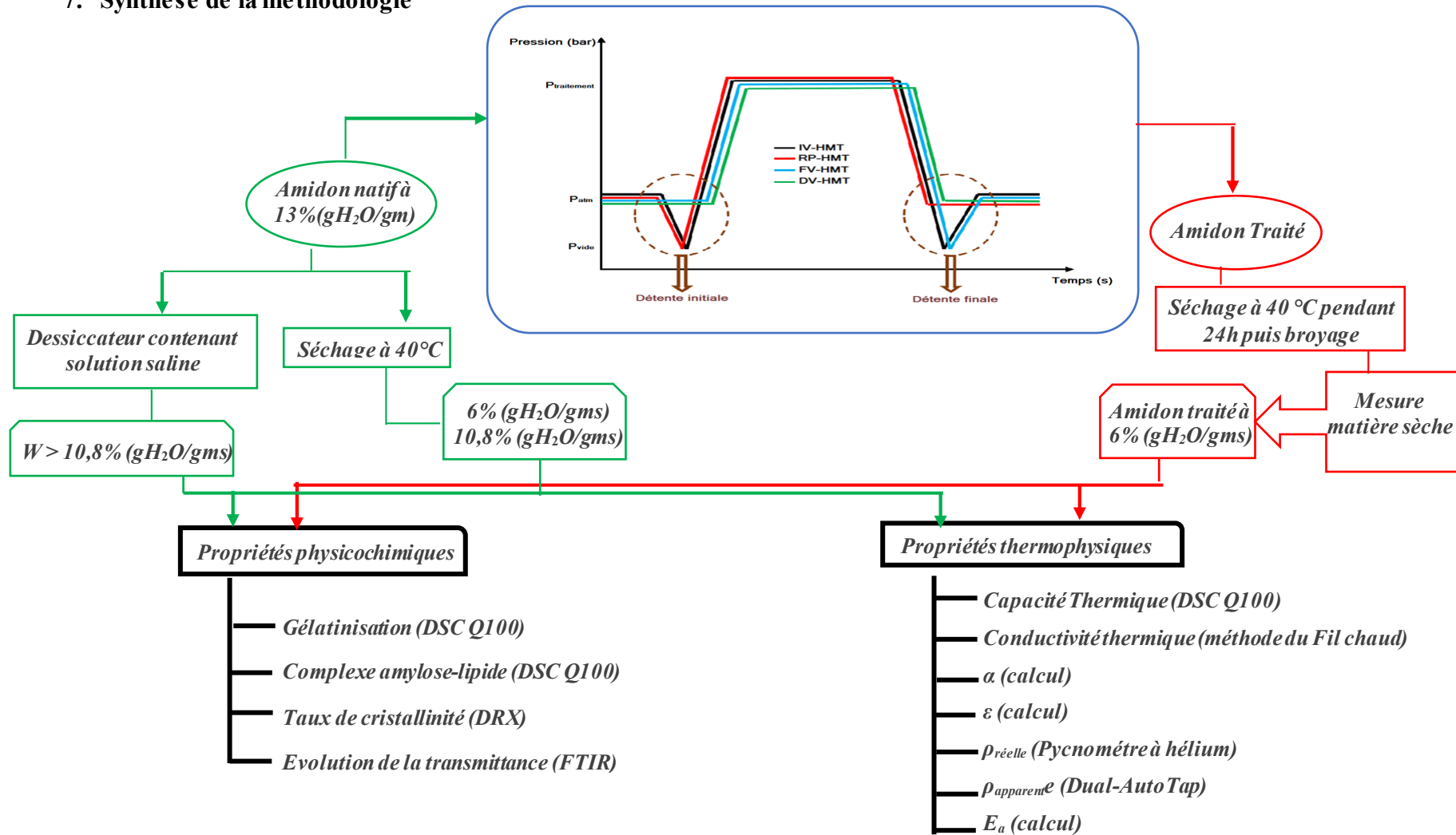


Figure II.17: Organigramme général de résolution numérique d'un système d'équation sur Comsol Multiphysics®.

7. Synthèse de la méthodologie



8. Références bibliographiques

- Dalibart, M. & Servant, L.. **2000**. Spectroscopie Dans l'infrarouge. Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, 2845.
- Degallaix, S. & Ilschner, B.. **2007**. Caractérisation Expérimentale Des Matériaux I. Propriétés Physiques, Thermiques et Mécaniques. Traité Des Matériaux, Lausanne: Presse Polytechniques et Universitaire Romandes.
- Filali, M.. **2006**. Conductivité Thermique Apparente Des Milieux Granulaires Soumis à Des Contraintes Mécaniques : Modélisation et Mesures. Institut national polytechnique de Toulouse.
- Guide, Reference.. **1990**. AccuPyc 1330 Quick.
- Hamdami, N.; Monteau, J.Y. and Le Bail, A.. **2004**. Transport properties of a high porosity model food at above and sub-freezing temperatures. Part 2: Evaluation of the effective moisture diffusivity from drying data. Journal of Food Engineering. 62, 385–392
- Jannot, Y.. **2011**. Métrologie thermique. Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA).
- Legendre, B.. **2011**. Détermination des capacités thermiques spécifiques en fonction de la température. Techniques de l'ingénieur; Base documentaire: Mesure des grandeurs thermophysiques, R 2 970v2,
- Lozano, J.E.; Rotstein, E. and Urbicain, M.J.. **1980**. Total Porosity and Open-Pore Porosity in the Drying of Fruits. Journal of Food Science. 45, 1403-7.
- Mayor, L. & Sereno, A.M.. **2004**. Modelling Shrinkage during Convective Drying of Food Materials: A Review. Journal of Food Engineering. 61,373-86.
- Nakazawa, F.; Noguchi, S.; Takahashi, J.; Takada, M.. **1984**. Thermal equilibrium state of starch-water mixture studied by differential scanning calorimetry. Agricultural and Biological Chemistry. 48, 2647-2653.
- Tanguy, J.M.. **2009**. Traité d'hydraulique Environnementale: Volume 5: Modélisation Numérique 1: Généralités, Différences Finies, Éléments Finis. Hermes/Lavoisier.

CHAPITRE III

**MODIFICATION DES PROPRIETES
PHYSICOCHEMIQUES DE L'AMIDON
PAR
TRAITEMENTS
HYDROTHERMIQUES**

Table des matières

1. Introduction.....	97
2. Analyse des transitions de phases.....	97
2.1. Comportement en gélatinisation de la structure résiduelle.....	98
2.1.1. Températures caractéristiques.....	98
2.1.2. Les enthalpies de gélatinisation.....	105
2.1.3. Facteurs influençant la perte de la cristallinité.....	109
2.1.4. Modélisation de la réaction de fusion de la structure cristalline lors des hydrotraitements.....	110
2.2. Formation des complexes amylose-lipides.....	115
2.2.1. Analyse de la cinétique de formation des complexes amylose-lipides.....	122
2.2.2. Analyse des complexes amylose-lipides formés pendant l'AED.....	125
2.3. Rétrogradation.....	125
2.3.1. Températures caractéristiques.....	126
2.3.2. Analyse de la cinétique de la réorganisation de la structure lors du stockage.....	127
3. Analyse de la structure.....	131
3.1. Diffraction par rayon X.....	131
3.2. FTIR.....	135
4. Conclusion.....	142
5. Références bibliographiques.....	144

Liste des figures

Figure III.1 : Endothermes de l'AMS natif et traité par les procédés FV, DV, RP et IV-HMT, pendant 5 minutes. G et R correspondent aux pics de gélatinisation et de rétrogradation.	99
Figure III.2 : Thermogrammes de l'AMS natif et traité par les quatre procédés durant 10 minutes.....	100
Figure III.3 : Thermogrammes de l'AMS natif et traité par les quatre procédés durant 20 minutes.....	101
Figure III.4 : Températures de début (T_o) et du pic (T_p) de gélatinisation de l'AMS natif et traité en fonction de la pression, appliquée lors de l'hydrotraitement par les quatre procédés, pendant 5 (a), 10 (b) et 20 minutes (c).	104
Figure III.5 : Evolution de la largeur de l'endotherme de gélatinisation de la structure native et résiduelle de l'AMS traité à trois PVS lors des traitements par FV, DV, RP et IV, pendant 5 (a), 10 (b) et 20 minutes (c).	105
Figure III.6 : Variation en fonction de PVS de l'enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle de l'AMS traité hydrothermiquement par les quatre procédés durant 5 (a), 10 (b) et 20 (c) minutes.....	106
Figure III.7 : Perte de cristallinité de l'AMS lors de l'hydrotraitement par les différents procédés appliqués en fonction de PVS à 5 (a), 10 (b) et 15 (c) minutes de temps de traitement.	110
Figure III.8 : Variation de la fraction massique de la structure fondue (ζ_{fondue}) de l'AMS en fonction de l'inverse de la température des hydrotraitements, pour 5 (a), 10 (b) et 20 (c) minutes de temps de traitement.	114
Figure III.9 : Endothermes de fusion des complexes amylose-lipides de l'AMS natif et hydrotraité durant 5 minutes à trois valeurs de PVS. Pic (1) et (2) correspondent à la fusion des complexes formés pendant le chauffage par DSC et par hydrotraitements, respectivement..	116
Figure III.10 : Endothermes de fusion des complexes amylose-lipides de l'AMS traité durant 10 minutes à trois valeurs de PVS. Pic (1) et (2); fusion des complexes formés pendant le chauffage par DSC et les hydrotraitements, respectivement.	117
Figure III.11 : Endothermes de fusion des complexes amylose-lipides de l'AMS traité durant 20 minutes à trois valeurs de PVS. Pic (1) et (2) ; fusion des complexes formés pendant le chauffage par DSC et les hydrotraitements, respectivement.	118
Figure III.12 : Largeur de l'endotherme de fusion des complexes amylose-lipides formés pendant les hydrotraitements par FV, DV, RP et IV-HMT, à trois PVS pendant 5 (a), 10 (b) et 20 minutes (c).....	121
Figure III.13 : Enthalpie de fusion des complexes amylose-lipides formés pendant les hydrotraitements de l'AMS traité à 5 (a), 10 (b) et 20 (c) minutes en fonction de PVS.....	123
Figure III.15 : Largeur de l'endotherme de rétrogradation de l'AMS hydrotraité par les quatre procédés en fonction de PVS, pendant 5 (a), 10 (b) et 20 minutes.	127
Figure III.16 : Enthalpie de fusion des cristaux rétrogradés d'amylopectine des amidons hydrotraités à 5 (a), 10 (b) et 20 (c) minutes en fonction de PVS, mesurée par AED.....	129
Figure III.17 : Variation de la constante K_R en fonction du temps de l'AMS traité en fonction de PVS de 2,7 bar.	131
Figure III.18 : Spectres de diffraction des rayons X de l'AMS natif et traité durant 5 minutes.	133
Figure III.19 : Spectres de diffraction des rayons X de l'AMS natif et traité durant 10 minutes.	133

Figure III.20 : Spectres de diffraction des rayons X de l'AMS natif et traité durant 20 minutes.	133
Figure III.21 : Spectres obtenus par FTIR de l'AMS traité durant 5 minutes à différentes PVS.	136
Figure III.22 : Spectres obtenus par FTIR de l'AMS traité hydrotraité durant 10 minutes à différentes PVS.....	137
Figure III.23 : Spectres obtenus par FTIR de l'AMS traité durant 20 minutes à différentes PVS.	138
Figure III.24 : absorbances des pics à 866 cm^{-1} (a) et 1344 cm^{-1} (b) en fonction de l'enthalpie de rétrogradation, pour les 4 procédés, pour un traitement à 3 bar/5, 10 et 20 minutes.	141

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Températures caractéristiques et enthalpies des endothermes de gélatinisation de l'AMS natif et hydrotraité par les quatre procédés à trois temps de traitements.	103
Tableau III.2 : Variation de l'enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle de l'AMS mesurée par AED, en fonction de la valeur de PVS appliquée lors des différents hydrotraitements.	107
Tableau III.3 : Fraction massique de la structure cristalline fondue de l'AMS lors des différents hydrotraitements, à trois PVS et temps de traitement.	112
Tableau III.4 : Constantes cinétiques de la réaction de fusion de la structure cristalline de l'AMS lors des différents hydrotraitements.	113
Tableau III.5 : Energie d'activation de la fraction de fusion de la structure cristalline lors des différents hydrotraitements de l'AMS, pour un domaine de température de 100 à 133 °C. ..	115
Tableau III.6 : Températures caractéristiques et enthalpies de fusion des complexes amylose-lipides formés durant les différents hydrotraitements de l'AMS.	119
Tableau III.7 : Températures caractéristiques et enthalpies de fusion des complexes amylose-lipides formés durant le chauffage par DSC pour les différents amidons.	120
Tableau III.8 : Equation de variation des enthalpies de fusion des complexes amylose-lipides, formés lors de l'hydrotraitement de l'AMS par les quatre procédés à trois valeurs de PVS et durant 5, 10 et 20 minutes.	124
Tableau III.9 : Températures caractéristiques et enthalpies de rétrogradation de l'AMS traité par les quatre procédés à trois valeurs de PVS et temps de traitements.	128
Tableau III.10 : Enthalpie de rétrogradation de l'AMS après stockage en fonction de la PVS à 5, 10 et 20 minutes de temps de traitement par les quatre procédés.	130
Tableau III.11 : Taux de cristallinité de l'amidon de maïs à l'état natif et hydrotraité.....	134
Tableau III.12 : Ratios d'absorbance (R_1) 1045/1020 cm^{-1} pour les quatre procédés et différentes conditions.....	138
Tableau III.13 : Ratios d'absorbance (R_2) 1015/995 cm^{-1} pour les différents procédés et conditions étudiées.....	140
Tableau III.14 : Absorbances aux longueurs d'onde de 860 cm^{-1} et de 1344 cm^{-1} en relation avec ΔH_R	141

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la compréhension des modifications des propriétés physicochimiques subies par l'amidon de maïs standard (AMS) lors de son traitement par quatre procédés hydrothermiques (DV-HMT, RP-HMT, IV-HMT et FV-HMT). Les conditions étudiées: trois niveaux de pression de vapeur saturée (1, 2 et 3 bar) pour des durées de traitement fixées à 5, 10 et 20 minutes. Le comportement des amidons lors des hydrotraitements résulte des réarrangements de la structure interne des grains. L'objectif étant de comprendre les conséquences de ces réorganisations de la structure après traitements thermiques sur les transitions de phase, liées aux principaux phénomènes impliqués dans ces restructurations (fusion, formation de complexes amylose-lipides, rétrogradation). L'analyse des modifications des propriétés thermiques et des caractéristiques structurales a été réalisée à l'aide des thermogrammes enregistrés par AED, des diagrammes de diffraction par rayons X et des spectres enregistrés par FTIR. 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.

2. Analyse des transitions de phases

Le traitement thermique des matériaux semi-cristallins comme l'amidon, composés principalement d'amylose et d'amylopectine, conduit à des transitions de phases qui dépendent de la température et de la teneur en eau. Le comportement des amidons lors des traitements thermiques résulte des restructurations de l'architecture interne des granules. Ces réorganisations profondes de la structure, étroitement liées à l'intensité des conditions des traitements, impliquent des phénomènes de gélatinisation/fusion, transition vitreuse, rétrogradation et formation de complexes amylose-lipides.

Afin d'analyser les différentes modifications subies par l'AMS sous l'effet des différents traitements hydrothermiques, nous avons suivi par analyse enthalpique différentielle (AED) les transitions de phases au cours du chauffage en présence d'eau de l'amidon hydrotraité et celui à l'état natif. L'eau, est un facteur déterminant doit être en quantité suffisante dans le milieu pour hydrater les molécules d'amidon et permettre l'occurrence des phénomènes distincts. Les endothermes des amidons analysés sur une large plage de température (Figures III.1 à 3), sont constitués d'un endotherme de gélatinisation (pic G), phénomène irréversible, et d'un deuxième endotherme (pic R), se produisant à des températures inférieures à la température de gélatinisation, a été observé uniquement pour certaines conditions d'hydrotraitement. Le pic R correspondant à la rétrogradation, qui est un phénomène réversible lié à la recristallisation lente de l'amylopectine au sein des granules pendant le stockage.

2.1. Comportement en gélatinisation de la structure résiduelle

Le comportement en gélatinisation des amidons hydrotraités a été analysé par AED, qui permet d'accéder directement aux propriétés de la structure résiduelle. Le taux de cristallinité est relié à l'enthalpie de gélatinisation (ΔH_G), la taille des cristallites à la température du pic de l'endotherme (T_p) et leur degré de cohésion à la largeur de l'endotherme ($R_G = T_0 - T_f$). La gélatinisation étant la transformation la plus caractéristique observée sur les amidons pendant un traitement thermique en milieu aqueux. Elle correspond à un gonflement irréversible et une solubilisation partielle ou totale du contenu granulaire. En condition de teneur en eau basse ou intermédiaire ($W < 35\%$), le terme de fusion est préféré à celui de gélatinisation lors de la disparition de la structure cristalline.

L'analyse par AED a été réalisée sur la structure native de l'AMS et sur la structure résiduelle des amidons hydrotraités par les procédés FV-HMT, DV-HMT, RP-HMT et IV-HMT, pendant des temps fixés à 5, 10 et 20 minutes, pour trois niveaux de pression de vapeur saturée (1, 2 et 3 bar), correspondant aux températures de 100, 120 et 133 °C. Les résultats montrent un endotherme unique, correspondant à la transition thermique relative au phénomène de gélatinisation, repéré par « G » (Figures III. 1, 2 et 3), et dont les températures caractéristiques et les enthalpies correspondantes sont regroupées dans le Tableau III.1. Cette transition thermodynamique, de type ordre (structure semi-cristalline)-désordre (structure amorphe) est caractérisée par des températures spécifiques qui dépendent de l'origine botanique de l'amidon (Maache-Rezzoug et al., 2008) et de la teneur en eau (Vermeulen et al., 2006).

2.1.1. Températures caractéristiques

Les températures caractéristiques de début (T_0), de fin (T_f) et du pic (T_p) de gélatinisation de l'amidon natif et de la structure résiduelle des amidon hydrotraités, ont été tracées en fonction de la pression de vapeur appliquée pendant les hydrotraitements par les quatre procédés (Figure III.4), pendant 5 minutes (Figure III.4a), 10 minutes (Figure III.4b) et 20 minutes (Figure III.4c). Les températures caractéristiques de l'amidon natif ont été, respectivement, de 61,3 °C, 88,0°C et 71,3 °C (Tableau III.1). Quel que soit le type de procédé hydrothermique et le temps de traitement appliqué, l'augmentation de la pression de la vapeur saturée a entraîné un décalage systématique des endothermes de gélatinisations des amidons traités vers des températures de transition plus élevées. Ce décalage est aussi influencé par l'intensité du procédé appliqué selon cet ordre : FV-HMT < DV-HMT < RP-HMT < IV-HMT.

Après 5 minutes de traitement à la pression de vapeur saturée de 1 bar, les endothermes de gélatinisation des amidons hydrotraités sont quasiment superposables avec l'endotherme de l'amidon natif (Figure III.1). En effet, les températures caractéristiques (Figure III.4a) ainsi que la largeur de l'endotherme ($R_G = T_0 - T_f$), à cette condition (Figure III.5a), sont restés quasiment identiques avec celles de l'amidon natif.

C'est qu'à partir des pressions de traitement supérieures à 1 bar, que l'augmentation des températures devient significative, pour seulement les deux procédés RP et IV-HMT. Notons pour ces deux procédés, une réduction notable de la largeur de l'endotherme à la pression de 3 bar, de 7,3 et 9,4 °C, respectivement.

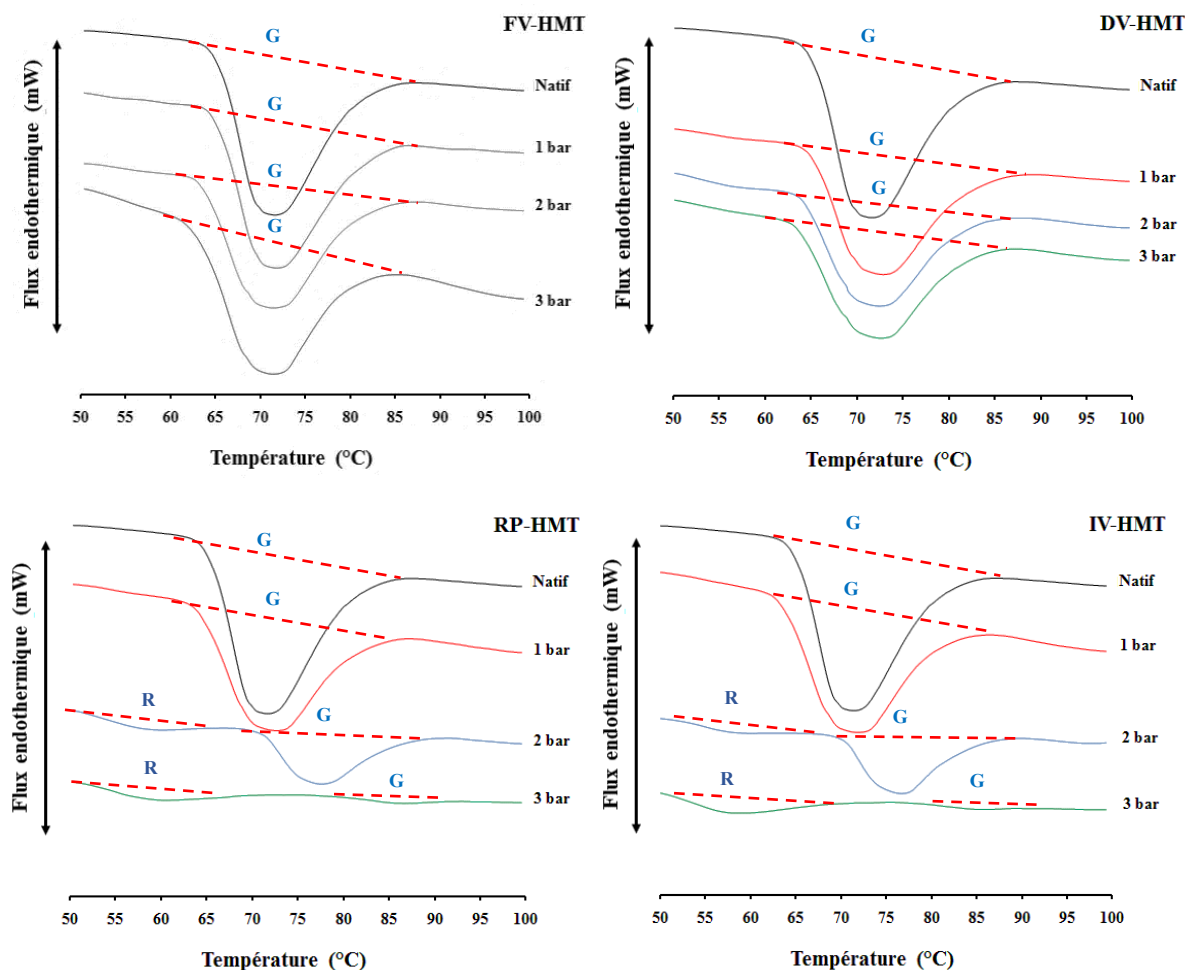


Figure III.1 : Endothermes de l'AMS natif et traité par les procédés FV, DV, RP et IV-HMT, pendant 5 minutes. G et R correspondent aux pics de gélatinisation et de rétrogradation.

Globalement, après un hydrotraitement de 10 minutes (Figure III.2), on retrouve un comportement thermique spécifique aux procédés RP et IV-HMT d'un côté et FV et DV-HMT de l'autre (Figure III.4b). En effet, pour ces derniers les écarts des deux températures caractéristiques avec celles de l'amidon natif sont limités, d'environ 2 et 3 °C, pour respectivement T_0 et T_p , quelle que soit la valeur de la pression. En revanche, pour l'AMS traité par les procédés RP et IV-HMT, les températures de début de gélatinisation sont décalées vers des valeurs largement supérieures à celles du natif de plus de 15 °C (Tableau III.1). Aussi, on peut remarquer un rétrécissement important de la largeur de l'endotherme à partir de la pression de traitement de 1 bar pour le procédé IV-HMT et de 2 bar pour RP-HMT (Figure III.5b). Le rétrécissement du domaine des températures de gélatinisation à la pression de 3 bar est de 7,6 °C pour RP et de 10,3 °C pour IV-HMT.

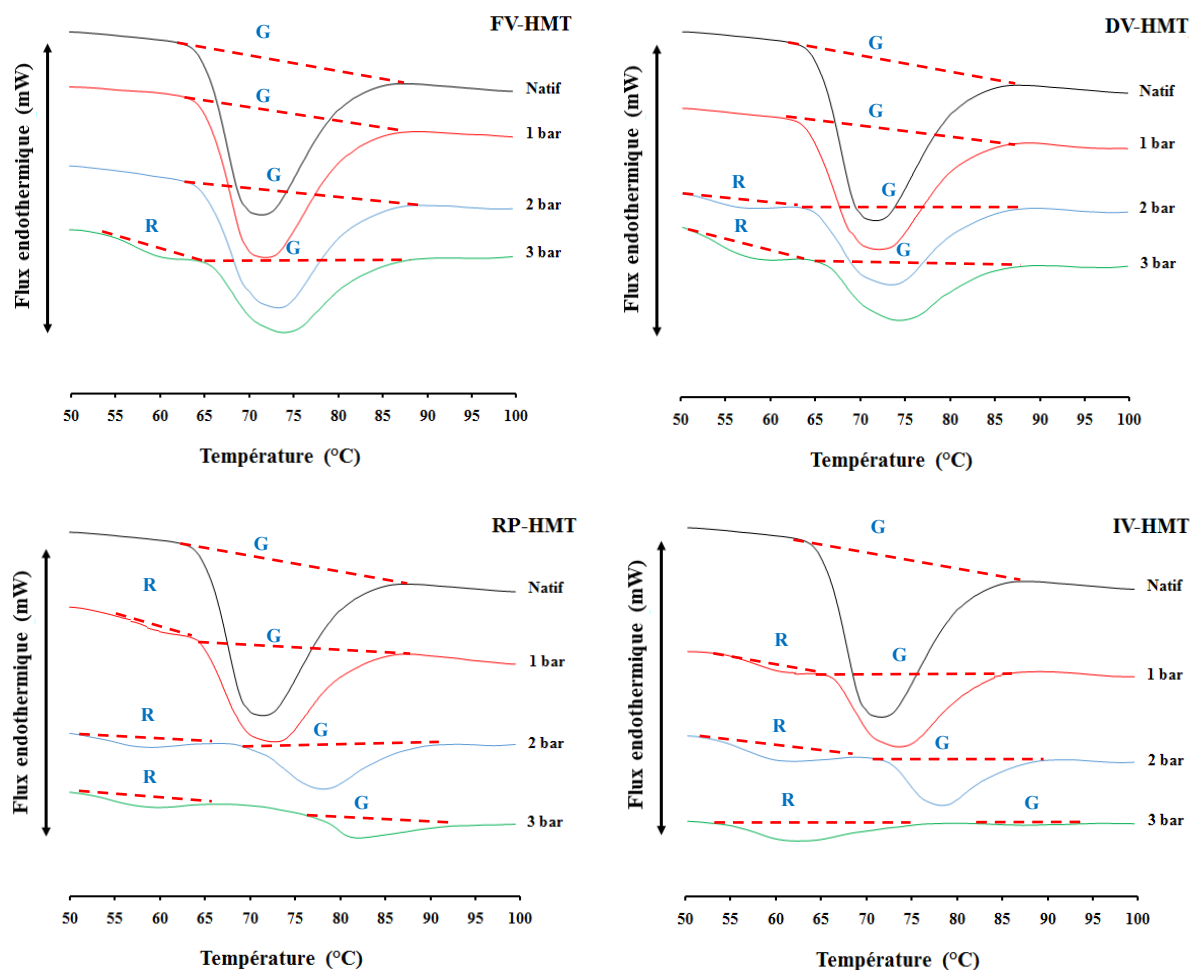


Figure III.2 : Thermogrammes de l'AMS natif et traité par les quatre procédés durant 10 minutes.

Pour la durée de traitement de 20 minutes (Figure III.3), les endothermes de gélatinisation de la structure résiduelle (pic G) sont présents à la pression de 1 bar et ce quel que soit le procédé appliqué. En revanche, l'aire des pics endothermiques a diminué progressivement avec l'augmentation de la pression de vapeur d'eau et de la durée de traitement, fonction de l'intensité des procédés appliqués, selon l'ordre suivant ; $FV < DV < RP < IV$ -HMT. En condition de pression de 3 bar, aucune transition n'a pu être enregistrée, le pic G a complètement disparu. A cette condition, les thermogrammes obtenus sont caractéristiques d'une structure résiduelle des amidons qui ont complètement fondu pendant les hydrotraitements. Notons cependant, que la différence notable avec les deux conditions précédentes au niveau des températures de gélatinisation est que cette condition a permis de rapprocher le comportement thermique du procédé DV-HMT aux deux procédés les plus intenses, à savoir RP et IV-HMT, contrairement procédé FV-HMT (Figure III.4c).

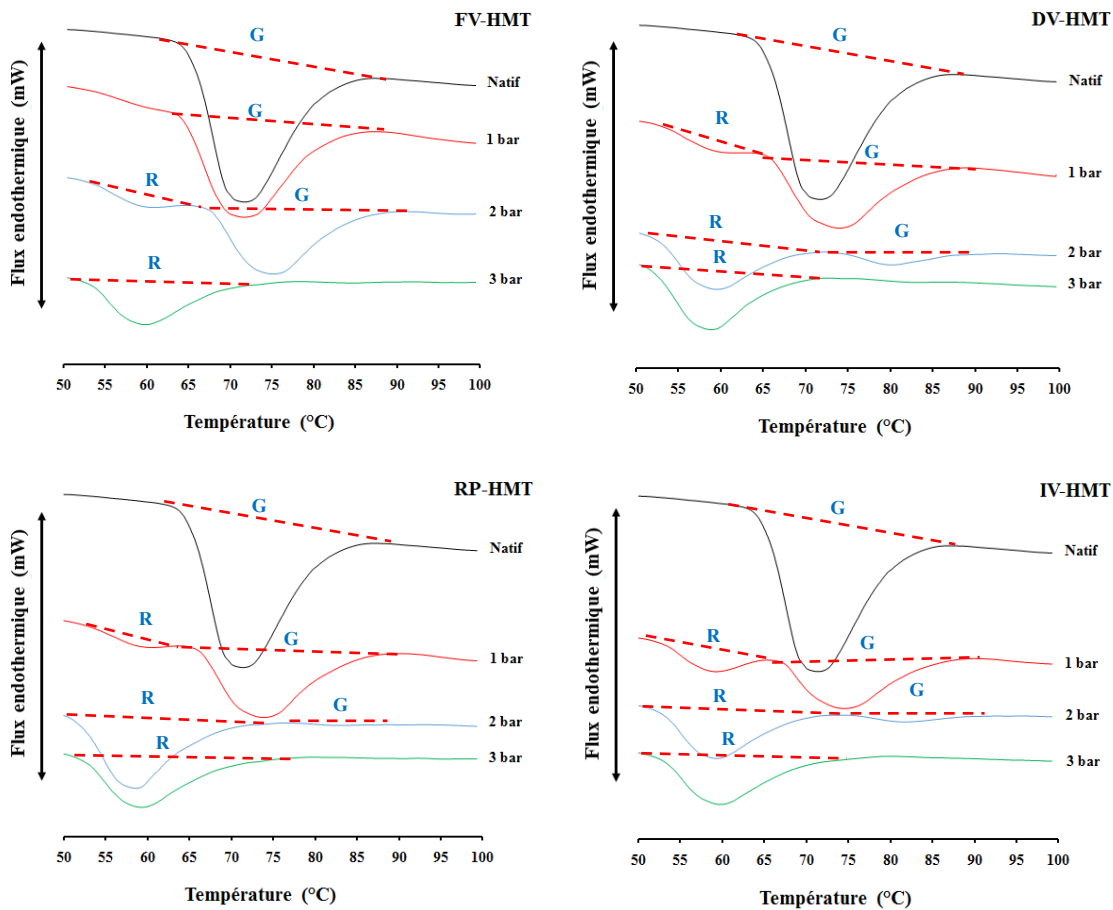


Figure III.3 : Thermogrammes de l'AMS natif et traité par les quatre procédés durant 20 minutes.

L'application des quatre procédés hydrothermique a provoqué des différences au niveau du comportement des granules lors de la gélatinisation, qui s'est traduit systématiquement par un décalage des températures des endothermes vers des valeurs plus élevées, en comparaison avec l'AMS natif. Ces changements suggèrent que des réarrangements au niveau des chaînes moléculaires ont eu lieu pour former un ordre moléculaire spécifique au niveau des doubles hélices et/ou cristallites, contribuant à l'amélioration de la stabilité thermique des granules.

Pour un même procédé, le décalage des endothermes de gélatinisation des amidons hydrotraités a été d'autant plus important que la PVS appliquée était élevée. [Bahrani et al. \(2017\)](#) ont observé, lors du traitement de l'AMS par le procédé IV, RP et DV-HMT, que les températures de gélatinisation ont augmenté avec la valeur de PVS, traduisant une certaine résistance thermique dans la structure résiduelle. Aussi, pour des conditions de pression identiques, l'intensité des changements observés a été étroitement liée aux spécificités propres de chaque traitement. En effet, la présence de l'étape du vide initial, avant l'injection de la vapeur saturée, étape présente uniquement dans les procédés RP et IV-HMT, a contribué à intensifier l'effet thermique. Le degré de modification a également été amplifié par l'effet mécanique, provoqué par la détente brutale de la PVS à la pression réduite, lorsque le traitement est associé à une intensification thermique due à la présence de l'étape du vide initial, cas du procédé IV-HMT.

Cette observation est corroborée par les résultats obtenus des procédés DV et FV-HMT, qui comporte pour ce dernier une étape de détente vers la pression de 50 mbar à la fin du traitement thermique. Le refroidissement rapide liée à la détente a contribué à stopper les réactions thermiques dans le cas du procédé FV contrairement au DV-HMT où elles se sont prolongées puisque la détente s'effectuant vers la pression atmosphérique. Le classement des différents traitements selon l'ampleur des changements au niveau des propriétés thermiques, du moins intense au plus intense, a été selon l'ordre suivant ; FV < DV < RP < IV-HMT.

De nombreux auteurs ont observé l'augmentation des températures caractéristiques de gélatinisation après des traitements hydrothermiques de l'AMS (Hoover et Manuel, 1996 ; Lim et al., 2001 ; Chung et al., 2009, Malumba et al., 2009 ; Zarguili et al., 2009), mais cireux (Zarguili et al., 2009), de pomme de terre (Gunaratne et Hoover, 2002 ; Vermeyley et al., 2006 ; Zarguili et al., 2009), de blé (Hoover et Vasanthan, 1994 ; Zarguili et al., 2009) et des amidons de pois et de lentille (Chung et al., 2009). L'augmentation des températures de transition a été attribuée aux changements structuraux provoqués à l'intérieur du grain, impliquant principalement les interactions amylose-amylose et amylose-lipides (Hoover et Vasanthan, 1994), qui réduisent la mobilité dans les régions amorphes. Les températures caractéristiques de la transition endothermique sont des indicateurs précieux des changements provoqués à l'intérieur des granules. La température de début de gélatinisation (T_0) peut qualitativement renseigner sur le degré de perfection des cristallites et la température du pic (T_p) sur l'homogénéité de leur taille. 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 parfaites présenteraient des valeurs de T_0 plus basses. Partant de cette hypothèse, Altay et Gunasekaran (2006) et Maache-Rezzoug et al. (2008) ont considéré que les grains restés intacts dans la structure résiduelle après hydrotraitement pourraient avoir une structure cristalline plus parfaite que celle des grains gélatinisés ou fondus durant le traitement, selon les teneurs en eau.

Quant à la largeur de l'endotherme de gélatinisation, $R_G = (T_f - T_0)$, elle reflète d'après Gunaratne et Hoover (2002) le degré d'hétérogénéité des cristallites dans les granules d'amidon. Par comparaison à l'amidon natif, la réduction de R_G observée sur l'AMS hydrotraité (Figure III.5), principalement dans l'ordre de leur intensité, par les procédés IV, RP, DV et FV-HMT, traduit le fait qu'il s'est produit d'abord la fusion des cristallites de faible taille et de faible cohésion, impliquant des énergies de fusion plus faibles. En revanche, les cristallites restant dans la structure résiduelle après hydrotraitement ont des tailles plus grandes et présentent des forces de cohésion importantes, nécessitant afin de fondre, des énergies plus élevées (Maache-Rezzoug et al., 2008). Hublin, (1994) a observé un rétrécissement significatif des endothermes de gélatinisation après traitement annealing des amidons de maïs. Des résultats similaires ont été observés par Maache-Rezzoug et al. (2008, 2011) après traitement par IV-HMT de l'AMS et cireux et de l'amidon de blé. 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 a été associée par Bahrani et al. (2017) non seulement à la taille, mais aussi à l'intensité des contraintes existant entre les cristallites.

Tableau III.1 : Températures caractéristiques et enthalpies des endothermes de gélatinisation de l'AMS natif et hydrotraité par les quatre procédés à trois temps de traitements.

Echantillon	5 min						10 min						20 min						
	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	R _G (°C)	ΔH _G (J/g)	RE (%)	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	R _G (°C)	ΔH _G (J/g)	RE (%)	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	R _G (°C)	ΔH _G (J/g)	RE (%)	
Natif	61,3±0.34	71,3±0.01	88,0±0.12	26,7±0.18	10,36±0.03	100,0	61,3±0.34	71,3±0.01	88,0±0.12	26,7±0.18	10,36±0.03	100,0	61,3±0.34	71,3±0.01	88,0±0.12	26,7±0.18	10,36±0.03	100,0	
FV-HMT																			
1 bar	62,0	71,5	87,8	25,7	9,83	94,9	61,6	71,7	89,3	27,7	8,63	83,3	62,9	71,3	87,4	24,5	7,10	68,5	
2 bar	61,1	71,2	88,5	27,4	8,03	77,5	62,7	73,4	89,9	27,2	6,57	63,4	65,4	75,0	91,3	25,9	5,63	54,4	
3 bar	60,1	70,7	85,9	25,8	6,73	65,0	63,7	74,2	92,1	28,4	5,78	55,8	--	--	--	--	0,00	0,0	
DV-HMT																			
1 bar	62,0	72,5	90,8	28,6	9,22	89,0	62,1	71,7	88,8	26,8	7,41	71,5	64,1	73,8	89,3	25,2	5,03	48,6	
2 bar	62,0	72,2	87,8	25,8	7,82	75,5	62,6	73,5	89,6	27,1	5,22	50,4	72,0	80,2	89,8	17,8	3,07	29,6	
3 bar	62,4	72,2	88,0	25,6	6,31	60,9	63,3	74,3	90,0	26,7	4,25	41,0	--	--	--	--	0,00	0,0	
RP-HMT																			
1 bar	61,8	72,0	87,7	25,9	7,92	76,4	63,3	72,7	88,2	24,9	5,81	56,1	64,1	74,1	90,3	26,2	3,99	38,5	
2 bar	67,2	77,6	92,0	24,8	6,05	58,4	67,1	78,5	93,2	26,2	2,99	28,9	77,0	82,7	93,1	16,2	0,94	9,1	
3 bar	74,7	86,1	94,1	19,4	2,89	27,9	77,6	82,3	96,7	19,1	1,27	12,3	--	--	--	--	0,00	0,0	
IV-HMT																			
1 bar	61,3	71,5	87,0	25,7	7,43	71,7	64,9	73,7	88,6	23,7	4,62	44,5	66,1	74,9	90,3	24,2	3,48	33,6	
2 bar	66,1	77,0	90,8	24,6	5,42	52,3	69,9	78,5	92,3	22,4	1,33	12,9	74,0	82,1	92,4	18,4	0,59	5,7	
3 bar	75,7	85,5	93,0	17,3	0,91	8,8	79,9	87,6	96,2	16,3	0,33	3,2	--	--	--	--	0,00	0,0	

T₀, T_p et T_f sont les températures du début, du pic et de la fin de l'endotherme, respectivement. R_G: largeur du domaine de température. Les valeurs sont des moyennes de trois répétitions ± écart-type. ΔH_G: enthalpie de gélatinisation et RE (%): taux d'enthalpie résiduelle.

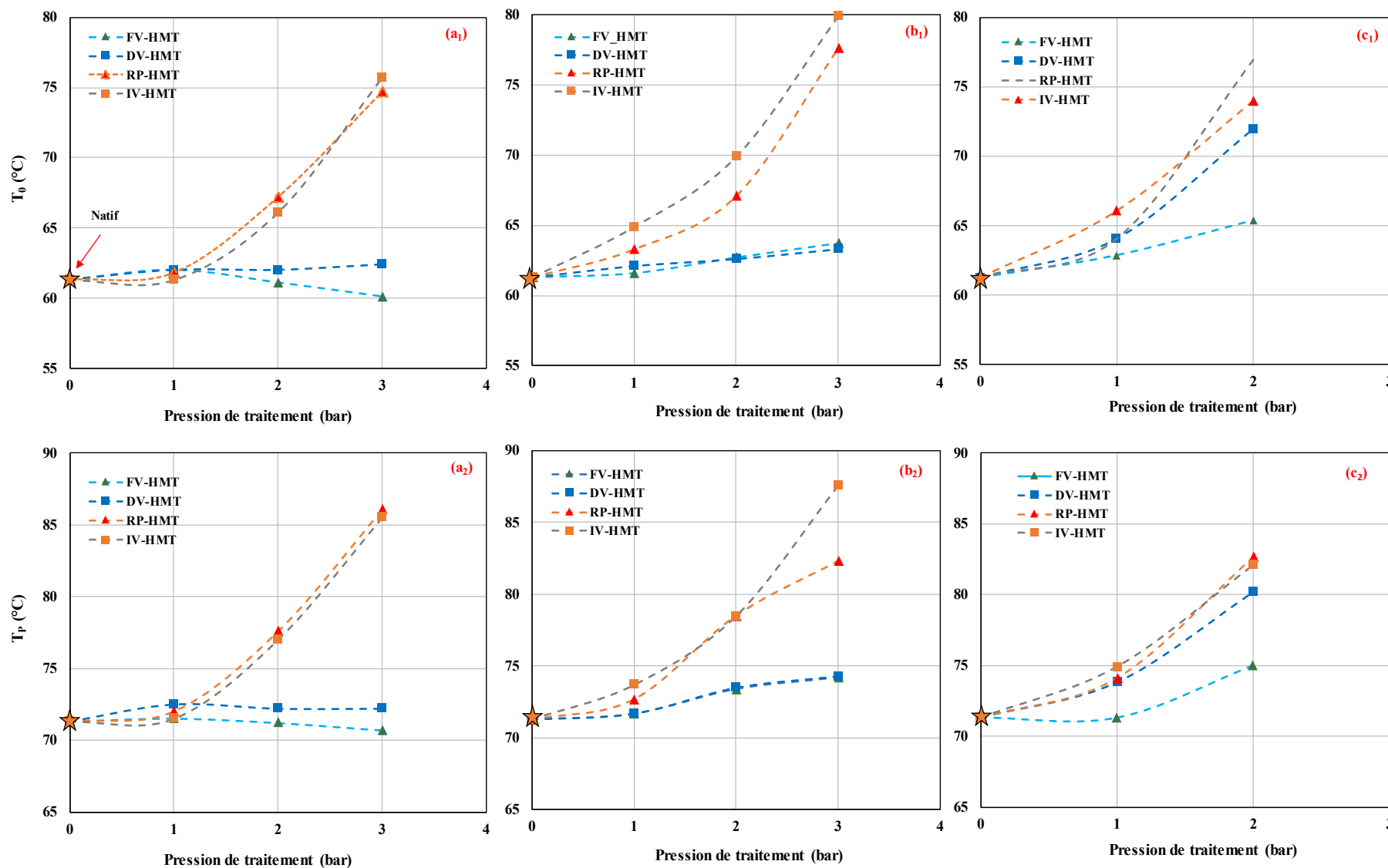


Figure III.4 : Températures de début (T_0) et du pic (T_p) de gélification de l'AMS natif et traité en fonction de la pression, appliquée lors de l'hydrotraitement par les quatre procédés, pendant 5 (a), 10 (b) et 20 minutes (c).

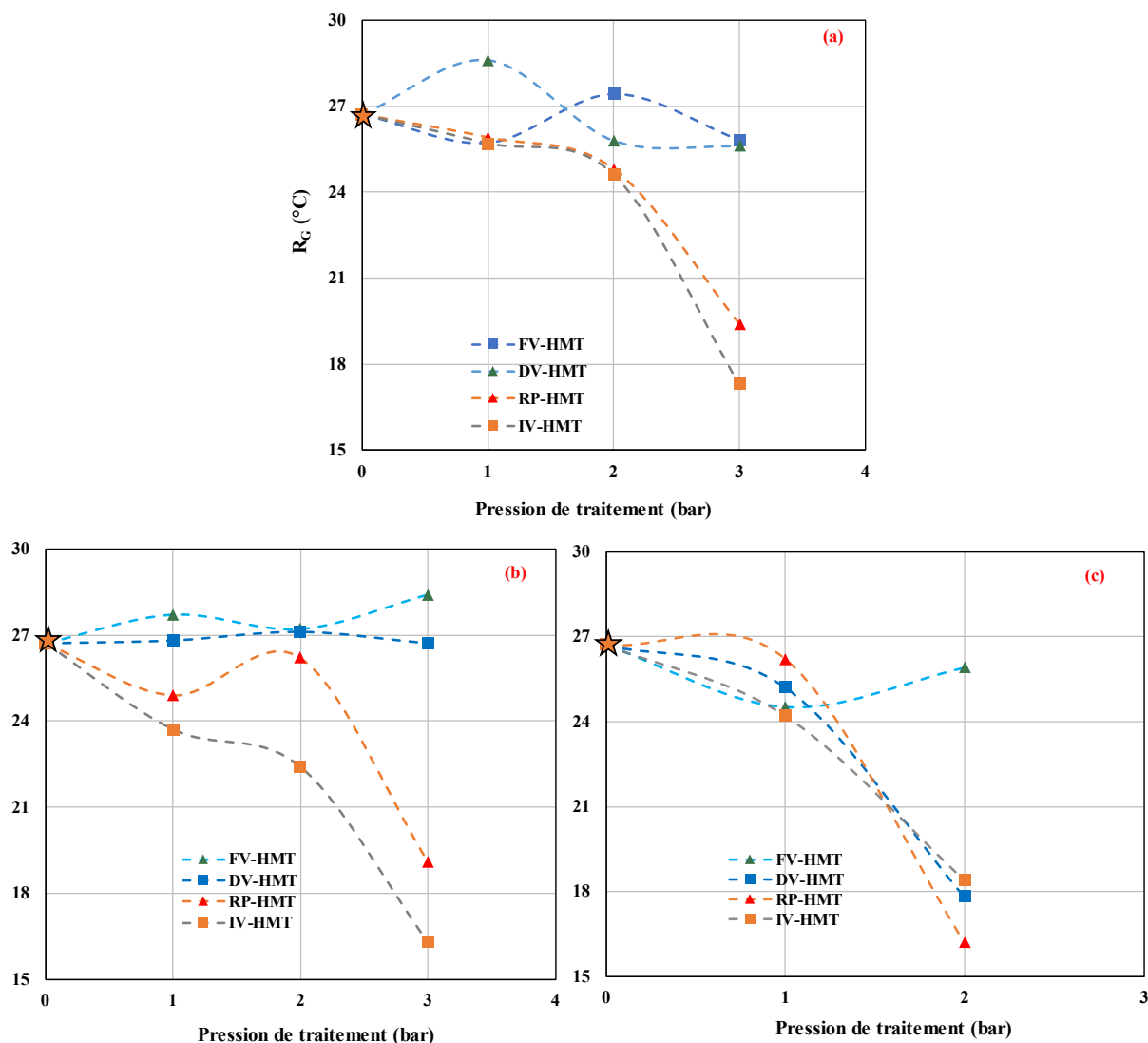


Figure III.5 : Evolution de la largeur de l'endotherme de gélatinisation de la structure native et résiduelle de l'AMS traité à trois PVS lors des traitements par FV, DV, RP et IV, pendant 5 (a), 10 (b) et 20 minutes (c).

2.1.2. Les enthalpies de gélatinisation

Le comportement des amidons lors des traitements thermiques résulte des restructurations de l'architecture interne des granules. A l'état natif, un grain d'amidon est constitué par l'empilement ordonné des doubles hélices, principalement formées de chaînes d'amylopectine structurées en lamelle, et par la succession des phases amorphes et cristallines (Imberty et al., 1991; Van den Berg, 1981). La cohésion des zones cristallines, essentiellement due aux chaînes en doubles hélices de l'amylopectine, est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires. D'après Cooke et Gidley (1992), en présence d'un excès d'eau 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. Pour Waigh et al. (2000) la perte de la cristallinité des granules et de la structure des doubles hélices des chaînes d'amylopectine est due à la disparition simultanée de l'arrangement lamellaire des doubles hélices d'amylopectine, et donc la rupture

des liaisons hydrogène. En condition de teneur en eau basse ou intermédiaire, le terme de fusion est préféré à celui de gélatinisation dans le cas de la disparition de la structure cristalline par chauffage (Maache-Rezzoug et al., 2008).

Les valeurs des enthalpies de gélatinisation (ΔH) mesurées par AED sur la structure native et résiduelle sont données dans le Tableau III.1 et les courbes de ΔH en fonction de la PVS utilisée lors des hydrotraitements par les différents procédés dans la Figure III.6. L'hydrotraitement a contribué à diminuer de façon progressive l'enthalpie de gélatinisation lorsque les conditions de pression et de durée de traitement ont augmenté. Pour un même procédé et une PVS identique, lorsque la durée de traitement a augmenté, ΔH a diminué de 10,36 J/g (AMS natif) à 9,83 J/g, 9,22 J/g, 7,92 J/g et à 7,43, après hydrotraitement par respectivement, FV, DV, RP et IV-HMT, à 1 bar pendant 5 minutes (Figure III.6a). La baisse reste contenue étant donné les faibles conditions de traitement, principalement pour ceux hydrotraités par FV-HMT et DV-HMT et dont les enthalpies sont très proches de celle du natif.

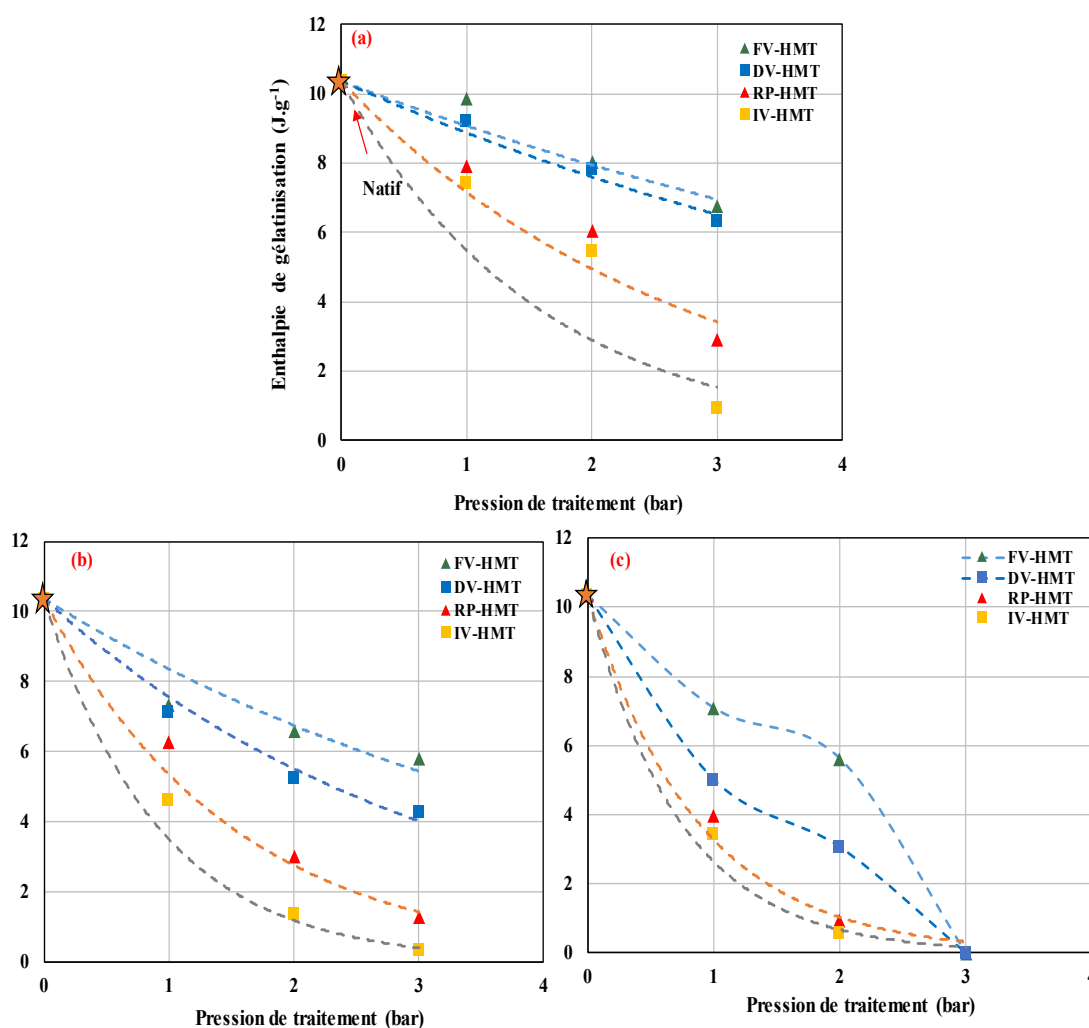


Figure III.6 : Variation en fonction de PVS de l'enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle de l'AMS traité hydrothermiquement par les quatre procédés durant 5 (a), 10 (b) et 20 (c) minutes.

En revanche, pour la même valeur de PVS, l'enthalpie de gélatinisation a baissé de façon plus importante, à 7,10 J/g, 5,03 J/g, 3,99 J/g et 3,48 J/g, pour une durée de traitement de 20 minutes. Cette baisse graduelle de l'enthalpie de gélatinisation mesurée sur la structure résiduelle traduit la fusion partielle de la structure semi-cristalline, dont l'ampleur est étroitement liée aux conditions appliquées, à savoir les niveaux de température et teneur en eau. Pour cette durée de traitement, associée à la valeur de PVS la plus élevée (3 bar), une fusion totale de la structure semi-cristalline a été observée (Figure III.6c), et ceci quel que soit le procédé.

Afin d'étudier l'influence spécifique des procédés hydrothermiques sur le phénomène de fusion de la structure de l'AMS, les courbes décroissantes de l'enthalpie de gélatinisation en fonction de la pression de la vapeur saturée (Figure III.6) ont été modélisées par une fonction exponentielle de type $\Delta H_G = A e^{-B(PVS)}$. La constante A correspondant à l'ordonnée à l'origine, pour laquelle PVS est nulle, sa valeur a été imposée à l'enthalpie de gélatinisation de l'amidon natif, de 10,36 J.g⁻¹. Dans le Tableau III.2 ont été regroupées les valeurs de la constante B, traduisant la rapidité de la décroissance de l'enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle de l'AMS, par conséquent l'intensité du phénomène de fusion lors des hydrotraitements.

Tableau III.2 : Variation de l'enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle de l'AMS mesurée par AED, en fonction de la valeur de PVS appliquée lors des différents hydrotraitements.

Modèle : $\Delta H_G = A e^{-B(PVS)}$							
Procédés	Temps	5 min		10 min		20 min	
	A (J.g ⁻¹)	B (bar ⁻¹)	R ²	B (bar ⁻¹)	R ²	B (bar ⁻¹)	R ²
FV-HMT	10,36	0,13	0,93	0,21	0,89	0,32	0,98
DV-HMT		0,15	0,98	0,32	0,98	0,63	0,99
RP-HMT		0,37	0,91	0,66	0,99	1,15	0,98
IV-HMT		0,64	0,79	1,09	0,98	1,36	0,98

La valeur de A correspond à l'enthalpie de gélatinisation de l'AMS natif, pour laquelle PVS = 0

L'examen des valeurs de B montre clairement que l'intensité du phénomène de fusion obtenue lors des hydrotraitements est étroitement dépendant du type de procédé, et donc de l'effet prépondérant de la mise sous vide initiale du réacteur avant le début du traitement thermique. Par conséquent, l'influence des traitements sur la cinétique de fusion peut être divisée en deux, d'un côté les procédés sans (FV et DV-HMT) et avec (RP et IV-HMT) l'étape initiale de mise sous vide. L'absence de cette étape dans le cas du procédé FV-HMT a rendu négligeable l'effet du phénomène d'auto-évaporation, provoqué par la détente brusque de la haute pression vers une pression réduite, devant le prolongement des réactions thermiques provoqué par la détente lente vers la pression atmosphérique, pour DV-HMT. A l'inverse, la détente brusque à la fin du traitement thermique, en présence de l'étape initiale de mise sous vide dans le cas du procédé IV-HMT, a contribué à intensifier les changements dans la structure interne des granules.

La comparaison entre les procédés FV et DV-HMT à l'aide du calcul des valeurs du rapport $\frac{B_{FV}}{B_{DV}}$, permet d'analyser l'effet de la présence de l'étape supplémentaire de détente finale, pour le procédé FV-HMT. Un rapport de l'ordre de l'unité (0,9), pour un temps de traitement de 5 minutes, traduit une faible différence entre les deux procédés. En revanche les écarts deviennent significatifs pour 10 et 20 minutes de traitement, où $\frac{B_{FV}}{B_{DV}}$ diminue à 0,7 et 0,5, respectivement. Ce résultat montre bien l'effet du prolongement des réactions thermiques lorsque la détente s'effectue vers la pression atmosphérique. En revanche, les valeurs du rapport $\frac{B_{RP}}{B_{IV}}$ montrent plutôt une tendance à la réduction des écarts entre les deux procédés lorsque le temps de traitement augmente. Les valeurs sont de 0,6, 0,6 et 0,8 pour respectivement, 5, 10 et 20 minutes. Ce résultat traduit le fait que l'allongement du temps de traitement tend à réduire l'écart entre les deux procédés et la détente finale en présence de l'étape de mise sous vide contribué à intensifier les modifications de la structure semi-cristalline de l'amidon.

Les changements physicochimiques pouvant se produire au sein de la matrice amyliacée dépendent fortement des conditions de teneur en eau et de température, présentes lors des traitements. En effet, l'eau doit être en quantité suffisante pour hydrater les molécules et permettre la gélatinisation des granules d'amidon (Biliaderis, 1992). L'influence de la teneur en eau sur la gélatinisation a été très largement étudiée par AED (Donovan, 1979; Biliaderis et al., 1980; Biliaderis, 1992), car elle affecte la température de gélatinisation, mais aussi la forme de l'endotherme et l'enthalpie correspondante (Russel, 1987; Münzing, 1991). Rappelons que les hydrotraitements par les différents procédés de l'AMS s'effectuant à humidité résiduelle (conditions de chauffage à basse teneur en eau), les transformations biochimiques obtenues au sein du granule d'amidon, dues à la fusion de la structure cristalline, n'entraînent aucune diffusion extra-granulaire de l'amylose.

Lors des traitements hydrothermiques par les quatre procédés, la poudre d'AMS est introduite dans le réacteur de traitement à l'humidité résiduelle de 13% (kg H₂O/100 kg ms) et à la température ambiante (T_i). La mise en contact direct de l'amidon avec la vapeur saturée lui permet d'atteindre la température d'équilibre de PVS (T_{eq}) au bout d'un temps d'équilibre (t_{eq}), correspondant à la fin de la phase initiale. La phase principale, de durée (t), correspond à un hydrotraitement en conditions isothermes. Bahrani (2012) a suivi la variation de la teneur en eau et de la température au cours des procédés DV et RP-HMT, pour trois niveaux de PVS (1, 1,5 et 2 bar), correspondant respectivement aux températures d'équilibre de 100, 110 et 120 °C. La quantité de chaleur apportée, durant la phase initiale par la condensation de la vapeur d'eau, contribue à élever rapidement la température du produit. Le temps pour atteindre les températures d'équilibres diminue avec le niveau de PVS; t_{eq} a été de 41, 33 et 20 secondes pour le procédé RP-HMT et de 480, 359 et 150 secondes pour le procédé DV-HMT pour 1, 1,5 et 2 bar, respectivement. L'existence d'un facteur de 10 environ entre les deux procédés, a été attribuée à l'accélération des échanges thermiques qui prédominent durant la phase initiale lorsque celle-ci débute par une pression réduite.

Bahrani (2012) a montré que l'évolution de la teneur en eau de l'amidon passe par trois phases ; dans la première, la teneur en eau résiduelle (0,14 kg H₂O/kg ms) augmente rapidement suite à

l'absorption de l'eau de condensation de la vapeur, suivie d'une deuxième phase à vitesse réduite, dans laquelle l'humidité est acheminée en flux continu vers l'intérieur de la couche de matériau. La phase finale, plus lente, se termine lorsque l'équilibre hygroscopique s'établit entre l'amidon et la vapeur. La mise sous vide du réacteur avant l'injection de la vapeur, dans le cas du procédé RP-HMT, contribue à la réduction de la résistance de l'air et par conséquent à accélérer le phénomène de diffusion de la vapeur d'eau au sein de la matrice amylacée.

2.1.3. Facteurs influençant la perte de la cristallinité

Afin d'estimer le pourcentage de perte de la structure cristalline (PC) durant les hydrotraitements, le taux d'enthalpie résiduelle (RE) a été calculé (Tableau III.1) selon la relation suivante :

$$RE (\%) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{GN}} \cdot 100$$

$$PC = 100 - RE (\%)$$

Les valeurs de PC ont varié entre 0% pour une structure cristalline intacte correspondant à celle d'un amidon natif et 100%, lorsque la structure de l'amidon a complètement fondu lors de l'hydrotraitement. La variation de la perte de la cristallinité de l'AMS pour les quatre procédés pour trois valeurs de PVS et de temps de traitement est donnée dans la Figure III.7. Globalement, les résultats montrent une augmentation progressive du taux de fusion de la structure cristalline lorsque le niveau de PVS et la durée du traitement s'accroissent. Pour des conditions identiques, l'intensité du phénomène de fusion dépend du procédé appliqué, du moins intense vers le plus intense selon l'ordre suivant ; FV-HMT < DV-HMT < RP-HMT < IV-HMT. Quel que soit le procédé, à la pression de 3 bar et une durée de traitement de 20 minutes, la fusion de la structure des grains est totale (Figure III.7c).

L'observation du comportement de fusion de l'AMS selon les procédés permet de constater une tendance de répartition entre d'un côté, les procédés FV/DV-HMT et de l'autre RP/IV-HMT, plus marquée à 5 minutes de temps de traitement (Figure III.7a). Cette tendance traduit l'avantage de l'effet thermique, apporté par la présence de l'étape de mise sous vide, sur l'effet mécanique dû à la détente finale. Par ailleurs, même si l'avantage de l'effet thermique est maintenu, la durée de traitement de 10 minutes (Figure III.7b) a permis d'observer aux valeurs de PVS de 2 et 3 bar que la perte de la cristallinité s'est effectuée avec des écarts quasiment constants. Cette condition semble mieux discriminer l'effet des hydrotraitements dans la perte de la structure ordonnée des granules.

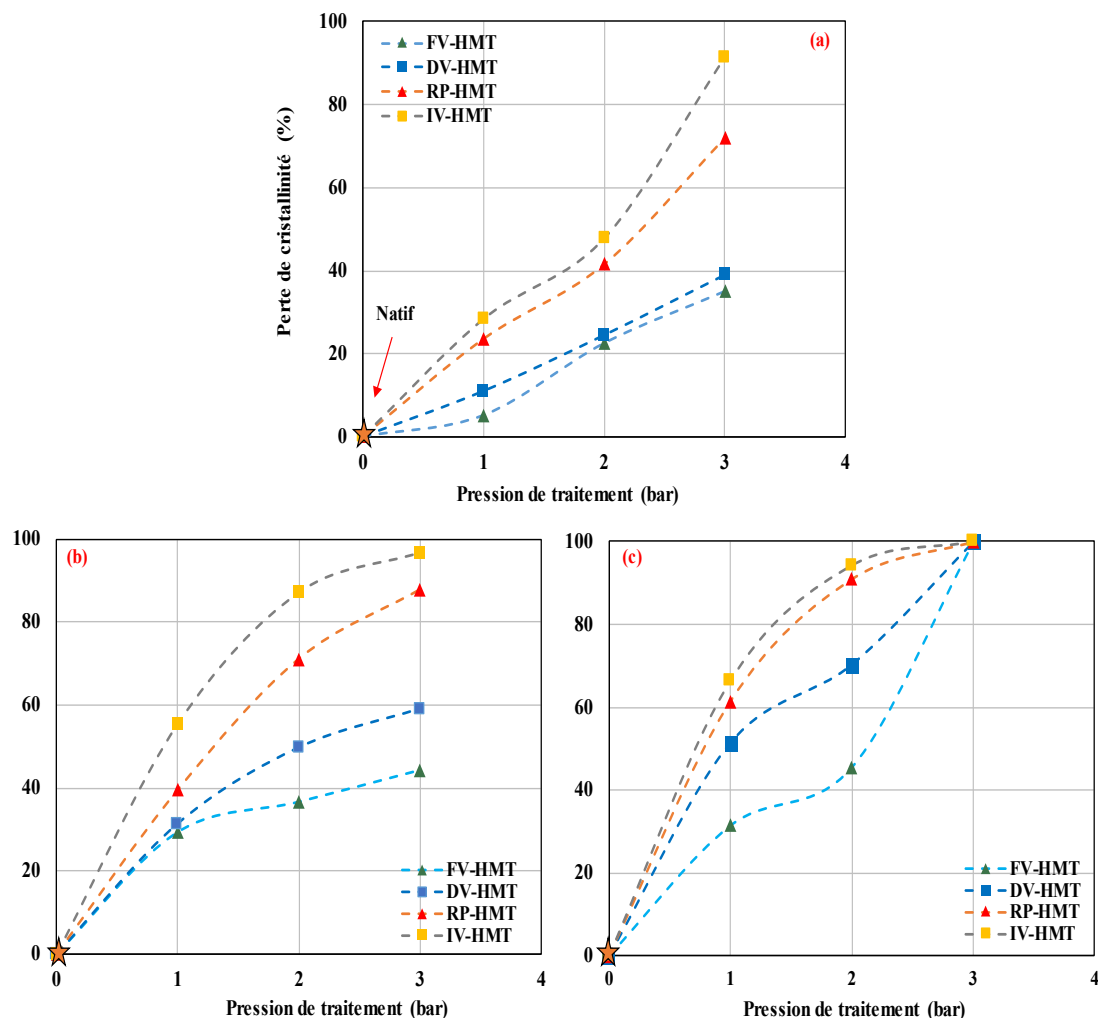


Figure III.7 : Perte de cristallinité de l'AMS lors de l'hydrotraitement par les différents procédés appliqués en fonction de PVS à 5 (a), 10 (b) et 15 (c) minutes de temps de traitement.

2.1.4. Modélisation de la réaction de fusion de la structure cristalline lors des hydrotraitements

L'approche générale de la modélisation des réactions biochimiques (gélatinisation/fusion, réactions de Maillard, etc...) dans les matrices biopolymères s'effectue par le suivi des cinétiques des transformations physicochimiques et par l'analyse des constantes de réactions. Ces constantes permettent de mesurer la réactivité des matrices dans des conditions données. Peu travaux sont consacré à l'analyse de cette réactivité dans les matrices amylicées en tenant compte des transferts d'eau et de chaleur. Sachant que les cinétiques des réactions biochimiques sont largement corrélées à la teneur en eau et à la température, et que leur progression influence la diffusivité de l'eau au sein du matériau. Cette propriété dépend de la composition, de la structure du matériau, de la répartition spatio-temporelle de la température et de teneur en eau.

Les principaux facteurs affectant les cinétiques de réactions (fusion, formation de complexes et rétrogradation) dépendent du type de procédé hydrothermique et des conditions appliquées (W, T, t). Le modèle cinétique choisi tient compte de la réaction de fusion de la structure semi-

crystalline, phénomène prépondérant lié d'une part au transport d'énergie qui élève la température du milieu par convection et condensation de la vapeur d'eau et d'autre part au transport d'eau sous l'effet d'un gradient de pression au sein du matériau amylicé. La réaction de fusion de la structure semi-cristalline suit des mécanismes identiques à celles de la gélification, la différence réside dans les conditions de teneur en eau qui sont largement limitées pour le phénomène de fusion.

A. Calcul des constantes cinétiques

Pour représenter la dynamique de la réaction de fusion de la structure semi-cristalline, dont le schéma réactionnel est difficile à appréhender étant donné la complexité du milieu, liée aux nombreux phénomènes qui ont lieu de façon simultanée, nous avons considéré une réaction d'ordre 1. Dans les applications alimentaires, la majorité des transformations biochimiques obéissent à des lois cinétiques d'ordre 0 ou 1 (Bahrani et al. (2011); Bakshi et Singh (1980); Cabrera et al. (1984)). L'équation générale utilisée est sous la forme :

$$\frac{d\zeta_{résiduelle}}{dt} = -k\zeta_{résiduelle}$$

Les fractions des enthalpies massiques de la structure résiduelle (ζ_R) et de la structure fondue (ζ_F) de l'amidon pendant les différents hydrotraitements ont été déterminées à partir des enthalpies résiduelles de l'AMS hydrotraité et du natif, mesurées par DSC (Tableau III.3), à l'aide des relations suivantes :

$$\zeta_R = \frac{\Delta H_R}{\Delta H_N}$$

$$\zeta_F = \frac{\Delta H_N - \Delta H_R}{\Delta H_N} = \frac{\Delta H_F}{\Delta H_N}$$

$$\zeta_R = 1 - \zeta_F$$

Où :

- ΔH_N : enthalpie de gélification de l'AMS à l'état natif (kJ.kg⁻¹ amidon sec).
- ΔH_R : enthalpie de gélification de la structure résiduelle, restée intacte après hydrotraitement (kJ.kg⁻¹ amidon sec).
- ΔH_F : enthalpie de fusion de la structure cristalline pendant l'hydrotraitement (kJ/kg⁻¹ amidon sec).

Tableau III.3 : Fraction massique de la structure cristalline fondue de l'AMS lors des différents hydrotraitements, à trois PVS et temps de traitement.

Conditions de traitement			5 min		10 min		20 min	
	P (bar)	T (°C)	ΔH_R (kJ/kg)	ξ_F	ΔH_R (kJ/kg)	ξ_F	ΔH_R (kJ/kg)	ξ_F
Natif	0	0	10,36	0,00	10,36	0,00	10,36	0,00
FV-HMT	1	100	9,83	5,12E-02	8,63	1,67E-01	7,10	3,15E-01
	2	120	8,03	2,25E-01	6,57	3,66E-01	5,63	4,57E-01
	3	133	6,73	3,50E-01	5,78	4,42E-01	0,00	1,00E+00
DV-HMT	1	100	9,22	1,10E-01	7,41	2,85E-01	5,03	5,14E-01
	2	120	7,82	2,45E-01	5,22	4,96E-01	3,07	7,04E-01
	3	133	6,31	3,91E-01	4,25	5,90E-01	0,00	1,00E+00
RP-HMT	1	100	7,92	2,36E-01	5,81	4,39E-01	3,99	6,15E-01
	2	120	6,05	4,16E-01	2,99	7,11E-01	0,94	9,09E-01
	3	133	2,89	7,21E-01	1,27	8,77E-01	0,00	1,00E+00
IV-HMT	1	100	7,43	2,83E-01	4,62	5,55E-01	3,48	6,64E-01
	2	120	5,42	4,77E-01	1,33	8,71E-01	0,59	9,43E-01
	3	133	0,91	9,12E-01	0,33	9,68E-01	0,00	1,00E+00

La variation de la fraction massique de la structure résiduelle non fondue ($1 - \xi_F$) de l'amidon, pendant les hydrotraitements en fonction du temps, a été effectuée par régression linéaire à l'aide de l'équation ci-dessous. Le signe négatif indique disparition de la structure cristalline.

$$\ln(1 - \xi_F) = -k_f t$$

Où :

- k_f : constante de vitesse de disparition de la structure cristalline, due à la progression de la réaction de fusion (s^{-1}).
- t : durée de traitement (s).

Les valeurs des constantes cinétiques ainsi que les coefficients de régression sont données dans le Tableau III.4. Pour la plupart des réactions, une élévation de la température engendre une augmentation de la vitesse de réaction. [Ahromrit et al. \(2007\)](#) et [Huang et al. \(2009\)](#) ont également observé un effet significatif de la température sur la constante cinétique de la réaction de gélatinisation, respectivement dans le cas du riz collant thaï et Japonica. Les valeurs des constantes cinétiques de fusion de la structure cristalline de l'AMS traité par RP et DV-HMT à 120 °C et à 20 minutes, ont été de $20,04 \cdot 10^4$ et $10,34 \cdot 10^4$ s^{-1} . Valeurs de même ordre de grandeurs et d'environ trois fois supérieures à celles obtenues par [Bahrani \(2012\)](#), dans les mêmes conditions $6,1 \cdot 10^4$ et $2,3 \cdot 10^4$ s^{-1} . Les valeurs de k_f plus élevées, sont probablement dues

à une absorption plus importante de l'eau de condensation de la vapeur par les échantillons, conséquence de la qualité de la vapeur parfois non constante.

Tableau III.4 : Constantes cinétiques de la réaction de fusion de la structure cristalline de l'AMS lors des différents hydrotraitements.

Température (°C)	FV-HMT		DV-HMT		RP-HMT		IV-HMT	
	k_f 10^4 (s ⁻¹)	R ²	k_f 10^4 (s ⁻¹)	R ²	k_f 10^4 (s ⁻¹)	R ²	k_f 10^4 (s ⁻¹)	R ²
100	3,58	0,80	5,97	0,99	8,08	1,00	10,02	0,92
120	5,72	0,88	10,34	0,99	20,04	1,00	25,73	0,94
133	10,66	0,91	15,19	0,99	36,50	0,98	62,05	0,93

B. Effet de la température

Pour chacun des procédés hydrothermiques, l'effet de la température de traitement sur la fraction massique de la réaction de fusion (ξ_{fondue}) de la structure cristalline a été décrit par la loi d'Arrhenius (Figure III.8), qui suit une loi exponentielle, selon la relation ci-dessous :

$$\xi_f = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Où ;

- k_0 : coefficient pré-exponentiel, facteur de collision indépendant de la température (s⁻¹).
- E_a : Energie d'activation de la réaction de fusion (kJ.mol⁻¹).
- R : Constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹).
- T : Température absolue du matériau dans la phase principale de l'hydrotraitement, phase isotherme (K).

Les valeurs des énergies d'activation (E_a) obtenues dans le cas de la fusion de la structure cristalline de l'AMS pendant les traitements hydrothermiques sont données dans le Tableau III.5. E_a représente la quantité d'énergie nécessaire pour initier une réaction, et donc faire face à une barrière énergétique. Dans le cas de la réaction de fusion du système eau-amidon, pour que la réaction se produise, le système doit disposer d'une énergie supplémentaire pour activer les molécules et faire que leurs nuages électroniques entrent en contact. Plus l'énergie d'activation est élevée et plus la réaction est difficile à réaliser ou lente.

Comme E_a représente la quantité d'énergie nécessaire pour initier une réaction, et donc faire face à une barrière énergétique, on pourrait s'attendre que pour un même traitement, elle serait identique, par conséquent non affectée par la durée totale de l'opération. Or, l'analyse des résultats des valeurs obtenues (Tableau III.5) montre une diminution de E_a avec l'augmentation du temps de traitement. Aussi, les valeurs de E_a devraient être identiques pour FV et DV-HMT d'une part, et RP et IV-HMT d'autre part, étant donné les conditions initiales de traitement similaires. Alors que les valeurs obtenues montrent globalement que l'énergie d'activation est

affectée par la différence des modalités entre les procédés. La baisse de E_a avec l'intensification des traitements est selon l'ordre suivant ; $FV > DV > RP > IV$ -HMT.

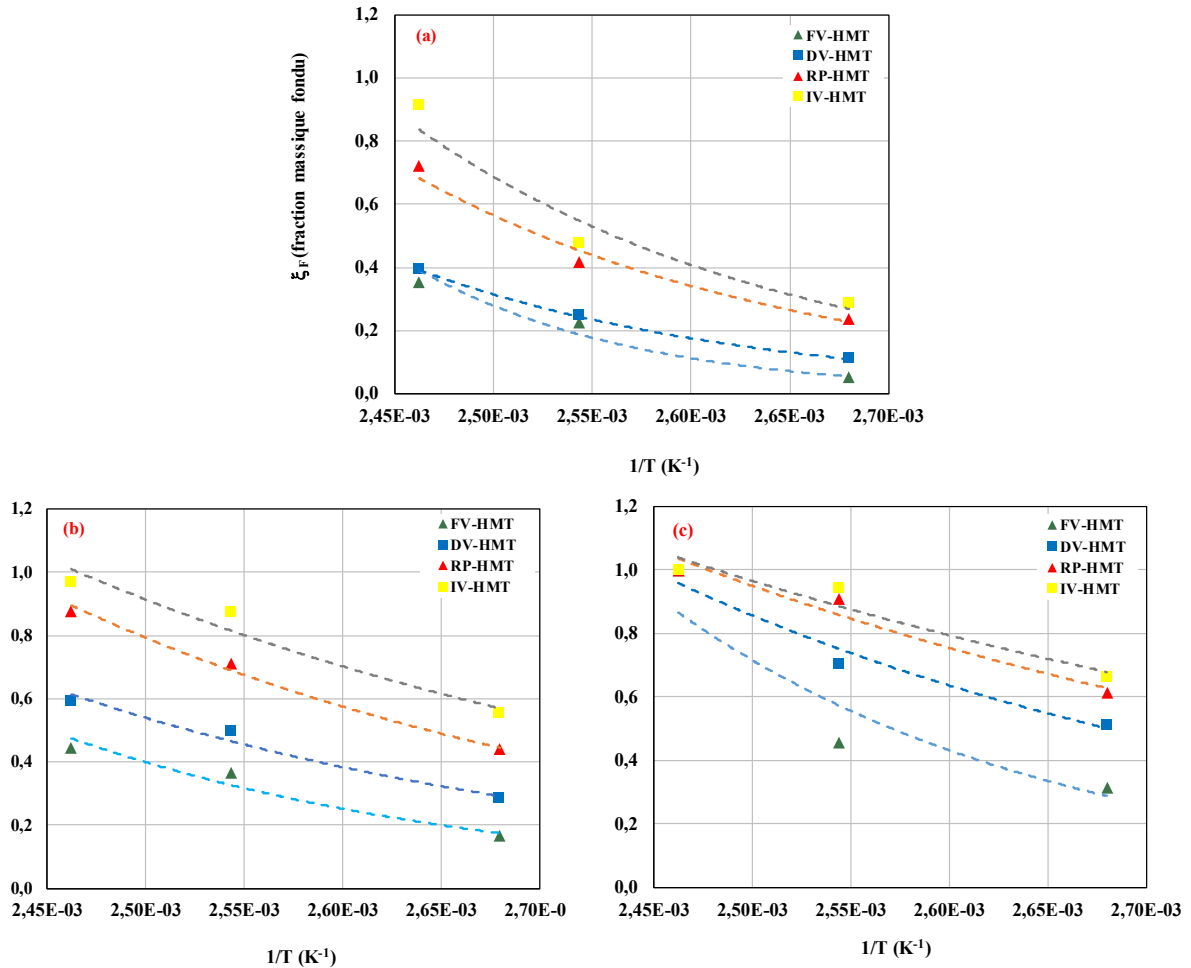


Figure III.8 : Variation de la fraction massique de la structure fondue (ζ_{fondue}) de l'AMS en fonction de l'inverse de la température des hydrotraitements, pour 5 (a), 10 (b) et 20 (c) minutes de temps de traitement.

A l'échelle d'un granule d'amidon, la fusion rapide sur une plage de température limitée peut être considérée comme un phénomène rapide. En revanche, à l'échelle de tous les grains l'occurrence du phénomène est obtenue au cours d'une cinétique de chauffage. En effet, pour un même procédé d'hydrotraitement et pour des conditions de température identiques, l'augmentation de la durée de traitement contribue à la progression du degré de fusion, qui dépend uniquement de la diffusion de l'eau dans la matrice solide. On peut suggérer que l'énergie d'activation de la réaction de fusion doit être considérée sur la durée globale d'un traitement. Son prolongement ainsi que la présence de l'étape de mise sous vide, conditions qui accélèrent les échanges thermique et hydrique, contribueraient à réduire les barrières énergétiques rencontrées au fur et à mesure de la fusion successive des cristallites. [Bello et al. \(2007\)](#) ont observé dans le cas de la gélatinisation du riz brut, trempé entre 30 et 90 °C, ainsi que [Bakshi et Singh \(1980\)](#) sur du riz trempé entre 50 et 120 °C, une diminution de l'énergie

d'activation pour des températures supérieures à 60 °C, traduisant des conditions qui facilitent l'occurrence du phénomène de gélatinisation.

Tableau III.5 : Energie d'activation de la fraction de fusion de la structure cristalline lors des différents hydrotraitements de l'AMS, pour un domaine de température de 100 à 133 °C.

Temps	5 min		10 min		20 min	
	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R ²	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R ²	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R ²
FV-HMT	75,2	0,98	38,2	0,96	41,9	0,88
DV-HMT	48,5	1,0	28,4	0,98	24,7	0,97
RP-HMT	41,9	0,98	26,4	0,99	19,1	0,96
IV-HMT	43,4	0,96	21,9	0,96	16,1	0,94

2.2. Formation des complexes amylose-lipides

En présence de lipides endogènes, le comportement thermique des amidons est modifié par l'apparition d'un endotherme réversible résultant de la formation de complexes amylose lipides. Les thermogrammes enregistrés de l'AMS natif et hydrotraité par AED révèlent l'existence de deux pics endothermiques successifs. Le pic 1 est relatif à la fusion des complexes amylose-lipides formés pendant la phase de chauffage par DSC alors que le pic 2, se produisant à des températures plus élevées, est attribuable à la fusion des complexes formés pendant les différents hydrotraitements (Figures III.9, 10, 11). La structure de ces derniers est plus beaucoup plus stables que celles des complexes formées pendant le chauffage par DSC.

Il est connu que la fusion des complexes amylose lipides produit des transitions endothermiques à des températures caractéristiques, largement supérieures à celles du phénomène de gélatinisation (Eliasson, 1988) et que la profondeur du pic enregistré et donc l'enthalpie de fusion reflètent le nombre de complexes formés (Tufvesson et al., 2003). L'apparition de ces complexes est non existante dans les structures natives mais observables uniquement pendant les traitements thermiques des amidons (Morrison, 1993 ; Zarguili, 2006).

Dans les tableaux III.6 et III.7 sont regroupées les températures de transition et l'enthalpie de fusion de ces complexes durant, respectivement, l'hydrotraitement et le chauffage par DSC. Soulignons par ailleurs, que la modification de la structure suite à la formation de ces complexes d'inclusion durant les hydrotraitements est visible sur les spectres de diffraction par rayons X. Takaya, Sano et Nishinari, (2000) et Maache-Rezzoug et al. (2008) ont observé suite à l'hydrotraitement d'un amidon de maïs standard par HMT et IV-HMT, respectivement, une transition endothermique correspondant à la fusion de ces complexes, et dont l'enthalpie a progressé avec l'intensification des conditions appliquées.

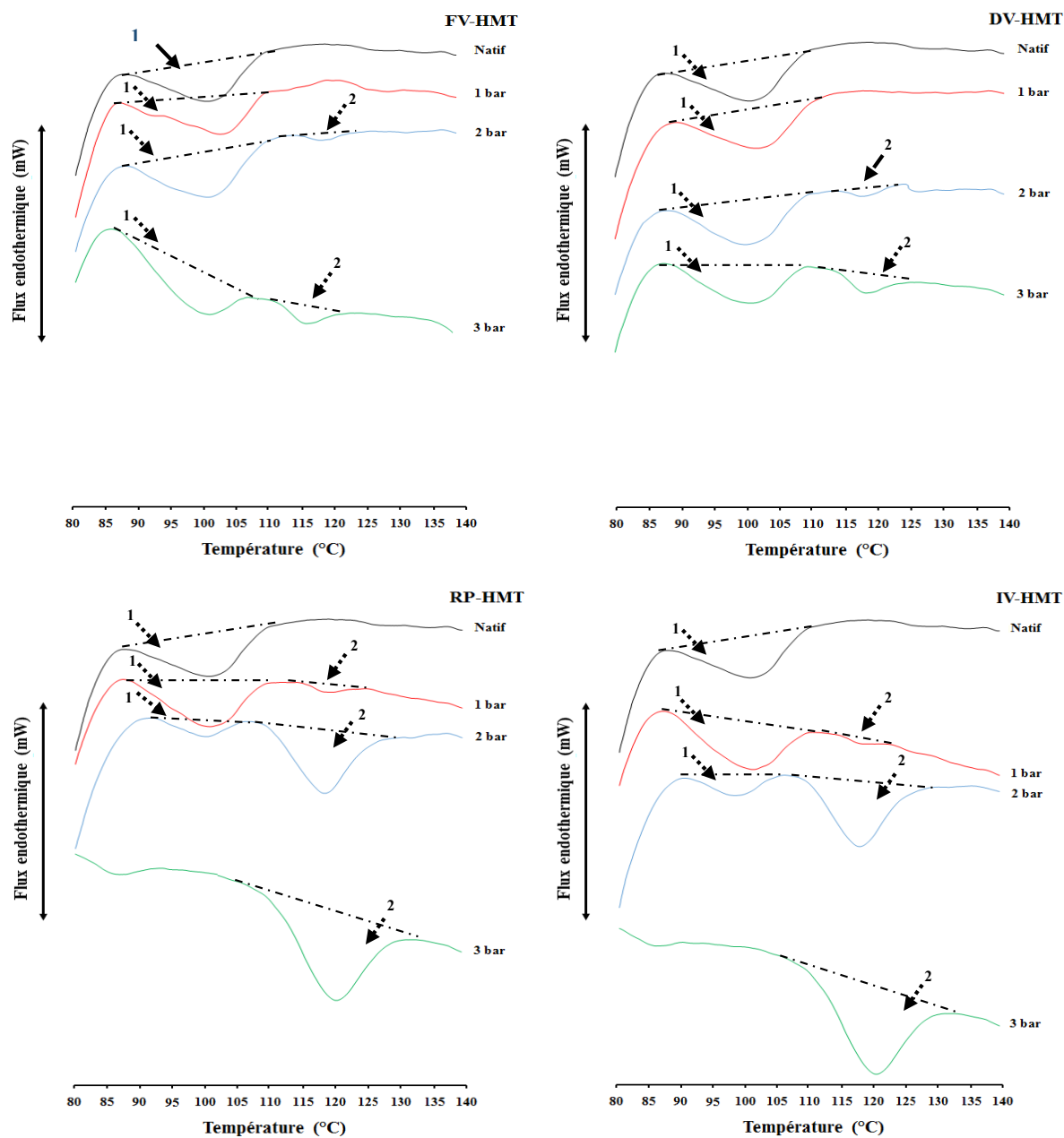


Figure III.9 : Endothermes de fusion des complexes amylose-lipides de l'AMS natif et hydrotraité durant 5 minutes à trois valeurs de PVS. Pic (1) et (2) correspondent à la fusion des complexes formés pendant le chauffage par DSC et par hydrotraitements, respectivement.

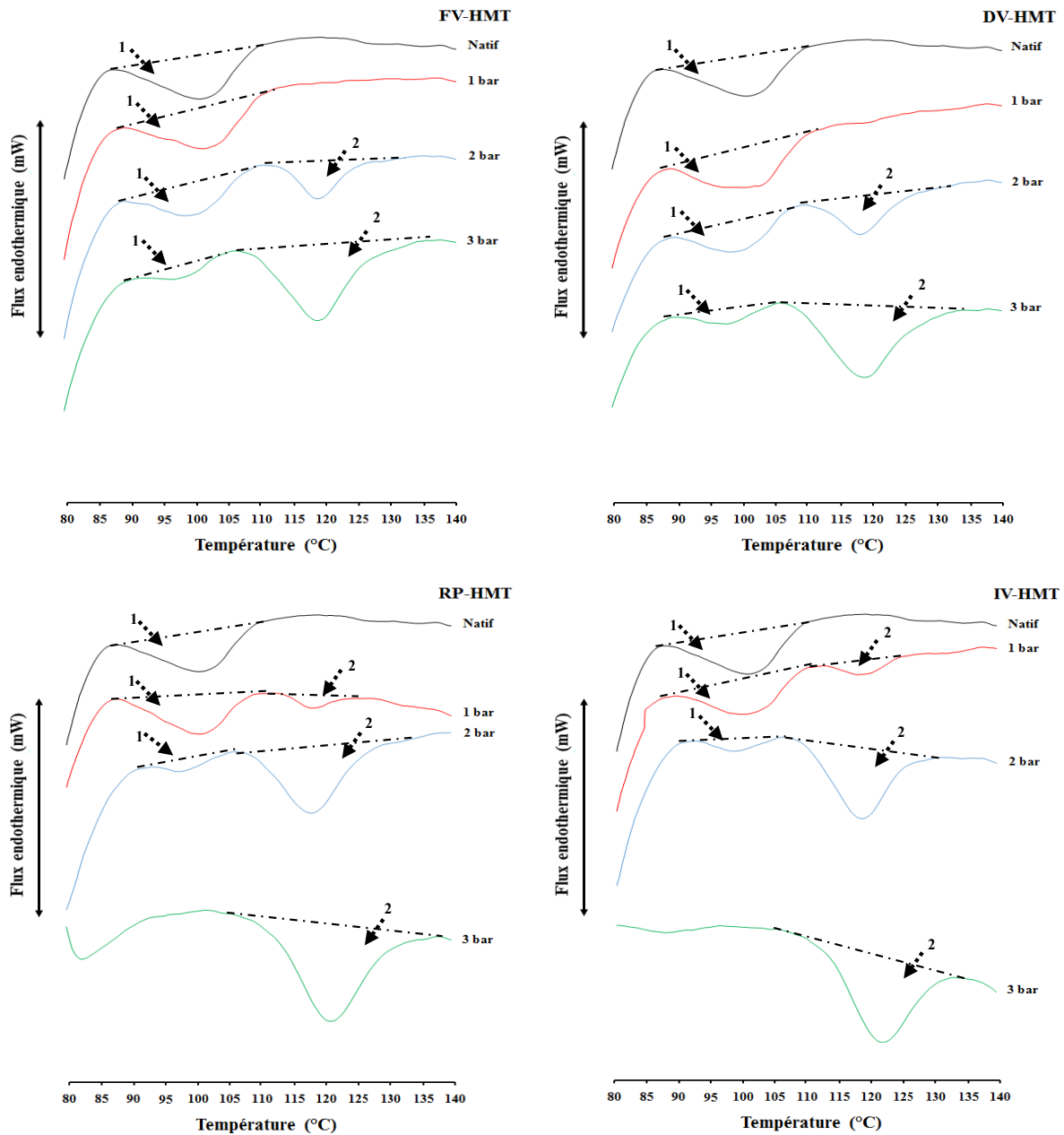


Figure III.10 : Endothermes de fusion des complexes amylose-lipides de l'AMS traité durant 10 minutes à trois valeurs de PVS. Pic (1) et (2); fusion des complexes formés pendant le chauffage par DSC et les hydrotraitements, respectivement.

Les résultats de l'analyse des thermogrammes, regroupés dans le tableau III.6, montrent que la formation des complexes d'inclusion entre l'amylose et les lipides endogènes de l'AMS n'a pas eu lieu pour les faibles conditions d'hydrotraitement (PVS de 1 bar et temps de 5 et 10 min) pour les procédés FV et DV-HMT. En revanche, pour des valeurs de PVS supérieures pour ces deux procédés et quelles que soient les conditions appliquées pour RP et IV-HMT, une formation accrue de ces complexes a été observée au fur et à mesure de l'accroissement des conditions de traitement. Cette augmentation progressive a été caractérisée par des valeurs d'enthalpie de fusion des complexes formés, allant de 0,06 à 3,51 J.g⁻¹. On peut aussi, relever que les températures caractéristiques se sont décalées graduellement vers des valeurs plus

élevées ; la température du pic est passée de 118,8 à 125,9 °C pour un traitement à 2 bar/5min par DV-HMT et 3 bar/20 min par IV-HMT, respectivement. 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., 1998). Ces composés sont connus pour former des complexes avec l'amylose contrairement aux lipides insaturés.

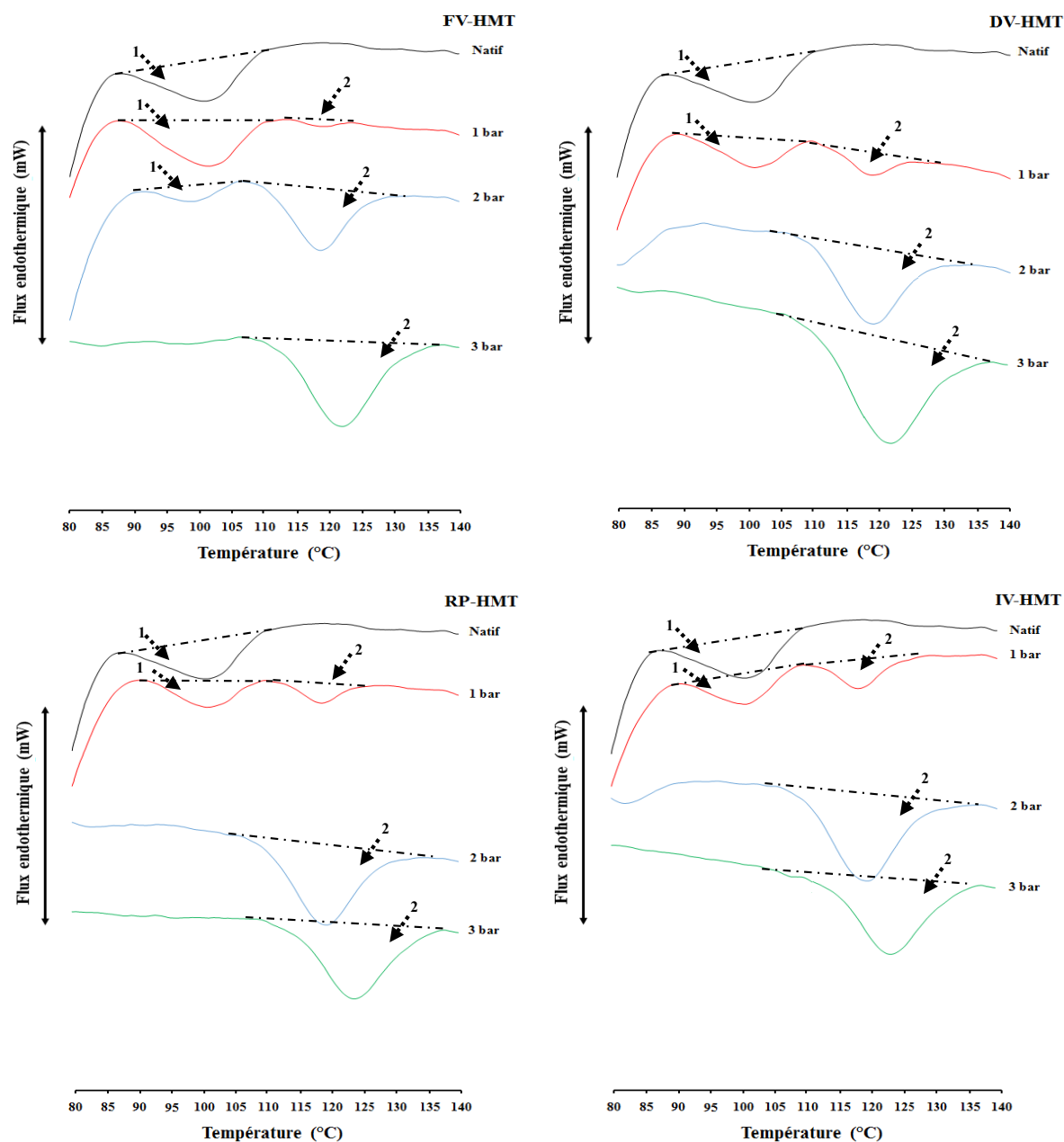


Figure III.11 : Endothermes de fusion des complexes amylose-lipides de l'AMS traité durant 20 minutes à trois valeurs de PVS. Pic (1) et (2) ; fusion des complexes formés pendant le chauffage par DSC et les hydrotraitements, respectivement.

Tableau III.6 : Températures caractéristiques et enthalpies de fusion des complexes amylose-lipides formés durant les différents hydrotraitements de l'AMS.

Echantillon	Durée de traitement de 5 min					Durée de traitement de 10 min					Durée de traitement de 20 min				
	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	R _c (°C)	ΔH _C (J/g)	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	R _c (°C)	ΔH _C (J/g)	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	R _c (°C)	ΔH _C (J/g)
Natif	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FV-HMT															
1 bar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	113,3	118,5	123,4	10,1	0,05
2 bar	113,7	118,8	126,6	12,9	0,06	110,7	118,7	127,9	17,2	0,38	106,3	118,6	130,5	24,2	1,00
3 bar	106,9	117,4	122,8	15,9	0,21	106,1	118,8	135,9	29,8	1,33	106,2	122,0	137,4	31,2	1,75
DV-HMT															
1 bar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	109,7	118,5	124,9	15,2	0,26
2 bar	113,6	118,5	124,8	11,2	0,07	109,7	118,3	137,7	28,0	0,56	105,5	118,8	130,9	25,4	1,36
3 bar	109,7	118,6	126,5	16,8	0,18	105,9	118,9	137,8	31,9	1,54	105,2	121,3	131,8	26,6	2,35
RP-HMT															
1 bar	113,9	118,9	125,2	11,3	0,06	112,3	118,5	127,0	14,7	0,13	110,0	118,8	127,4	17,4	0,25
2 bar	106,9	118,6	137,6	30,7	1,24	106,4	118,4	137,2	30,8	1,36	105,1	119,2	134,2	29,1	1,62
3 bar	102,7	123,2	137,0	34,3	1,62	104,0	121,0	137,8	33,8	2,05	108,6	123,8	137,7	29,1	2,72
IV-HMT															
1 bar	110,6	118,1	122,7	12,1	0,02	112,6	119,4	125,5	12,9	0,15	109,8	118,5	129,3	19,5	0,37
2 bar	106,1	117,9	135,9	29,8	1,17	106,3	118,5	130,7	24,4	1,16	104,9	119,6	136,0	31,1	1,74
3 bar	100,6	120,3	132,8	32,2	1,49	104,8	121,6	134,2	29,4	1,63	109,5	125,9	140,0	30,5	3,51

L'AMS est hydrotraité à humidité résiduelle et les conditions de teneurs en eau prévalant pendant les quatre procédés hydrothermiques sont faibles, ne dépassant pas 30%. D'après [Le Bail et al. \(1999\)](#) dans le cas d'un traitement thermique en conditions limitées en eau, la formation de complexes amylose-lipides est favorisée à l'intérieur des grains gonflés en raison d'une réduction de la solubilisation de l'amylose. Les résultats des travaux de [Bahrani \(2012\)](#) ont montré par microscopie électronique à balayage que la structure des granules d'amidon est restée intacte après les traitements thermiques par DV, RP et IV-HMT, pour toutes les conditions de pression. Par conséquent, ces observations ont confirmé que la formation des complexes amylose-lipides s'est faite à l'intérieur des grains sans aucune diffusion extragranulaire de l'amylose.

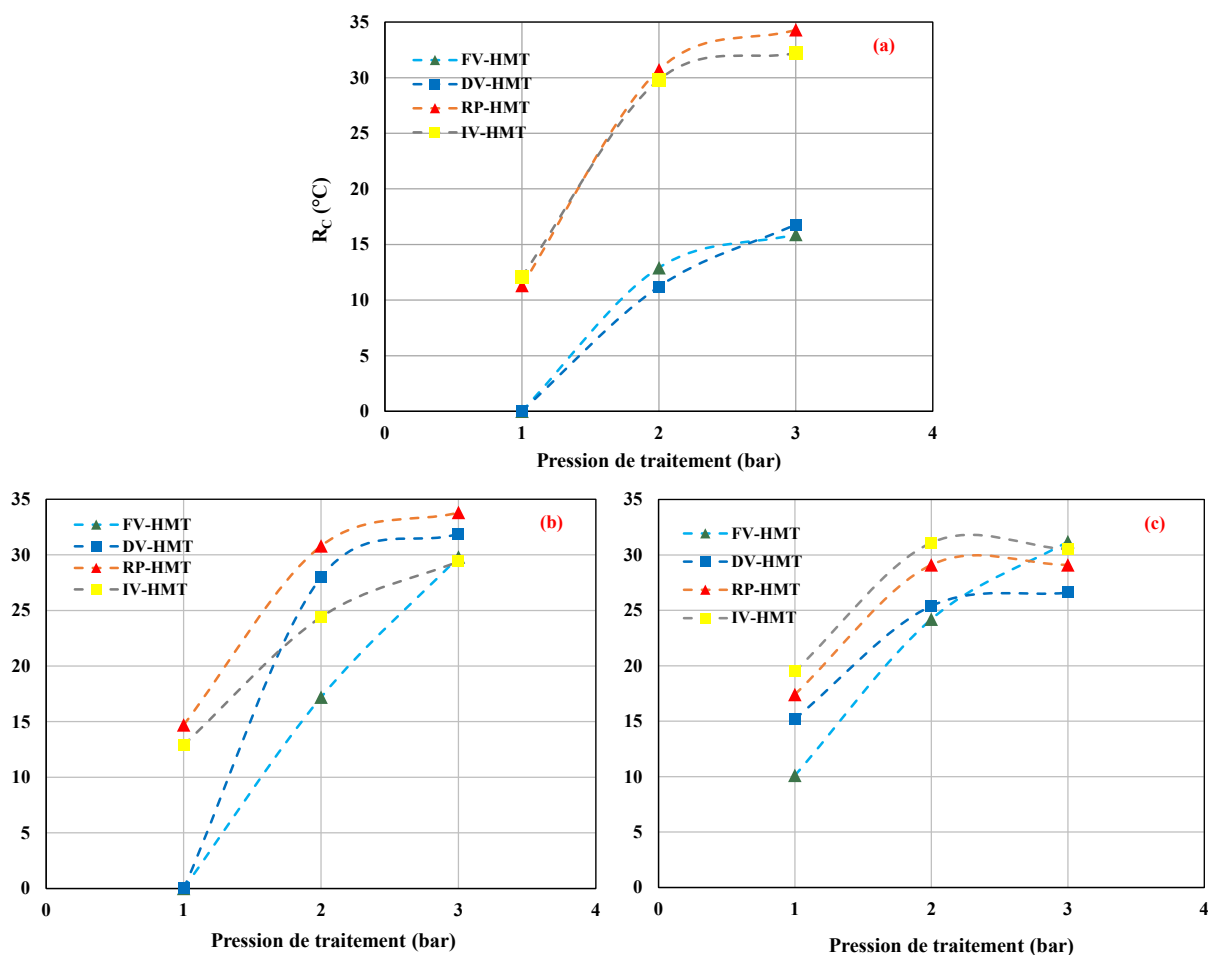


Figure III.12 : Largeur de l'endotherme de fusion des complexes amylose-lipides formés pendant les hydrotraitements par FV, DV, RP et IV-HMT, à trois PVS pendant 5 (a), 10 (b) et 20 minutes (c).

La variation de la largeur de l'endotherme (R_C) de fusion des complexes amylose-lipides, formés pendant les différents hydrotraitements est présentée dans la Figure III.12. R_C a été calculée par la différence entre la température finale et initiale de l'endotherme ($T_f - T_0$). Globalement, la largeur de l'endotherme a progressivement augmenté avec l'intensité des conditions de traitement appliqué. Lors des traitements à 5 minutes (Figure III.12a), on peut remarquer un comportement quasiment similaire au niveau de la formation des complexes

d'inclusion pour les amidons hydrotraités par FV/DV-HMT d'un côté et RP/IV-HMT de l'autre. La formation de ces complexes semble être plus influencée par l'effet thermique induit par l'étape initiale de mise sous vide que par l'effet mécanique induit par la détente abrupte. En effet, à la pression de 3 bars, la valeur R_C d'environ 16 °C pour FV/DV-HMT a quasiment doublé (33 °C) pour RP/IV-HMT.

On aussi peut relever que l'élargissement du domaine atteint un plateau d'environ 30 °C, pour les conditions les plus intenses (durée et température). L'élargissement du domaine de l'endotherme traduit le fait qu'il s'est formé au fur et à mesure du traitement thermique des complexes de tailles et de structure hétérogènes. D'après Gelders (2005) la structure des complexes formés varie en fonction de la température à laquelle la complexation se produit. On peut supposer que la présence de courtes chaînes d'amylose induites par le traitement thermique a conduit à la formation croissante de nombreux complexes hélicoïdaux plutôt de tailles différentes étant donné que la phase principale de traitement est isotherme.

2.2.1. Analyse de la cinétique de formation des complexes amylose-lipides

Les restructurations internes observées sur les granules d'amidon suite aux traitements thermiques dépendent de l'intensité des conditions appliquées. Les enthalpies de gélatinisation mesurées sur les structures résiduelles par AED ont montré une baisse graduelle, lorsque les conditions de pression et de durée de traitement ont augmenté, traduisant la fusion partielle ou totale de la structure semi-cristalline. En même temps, l'intensification des conditions des hydrotraitements a eu pour conséquence une accentuation de la formation des complexes amylose-lipides, quantifiée par l'augmentation de leur enthalpie de fusion (Figure III.13). Les deux transitions endothermiques induites par les traitements thermiques, impliquent des phénomènes inverses ; l'un relatif à la désorganisation de la structure semi-cristalline par fusion et l'autre à sa réorganisation par la formation des complexes d'inclusion.

Afin d'étudier l'effet des conditions des procédés hydrothermiques sur le phénomène de complexation de l'amylose par les lipides, l'augmentation de l'enthalpie de fusion des complexes formés a été corrélée à la pression de la vapeur saturée par une fonction logarithmique de type $\Delta H_C = A \ln(PVS) + B$. Soulignons que cette fonction est la réciproque de la fonction exponentielle qui a correctement modélisé la décroissance de l'enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle (ΔH_G).

Dans le Tableau III.8 sont regroupées les valeurs des constantes A et B pour les différentes conditions ainsi que les coefficients de corrélation. La constante B, étant l'enthalpie de fusion des complexes amylose-lipides (ΔH_C), a été calculée à la valeur de PVS égale à 1 bar. Des valeurs de B négatives, physiquement non significatives, coïncident avec les conditions pour lesquelles la formation des complexes n'a pas eu lieu. Conditions observées pour les échantillons hydrotraités par les procédés FV et DV-HMT à 1 bar pendant 5 et 10 minutes.

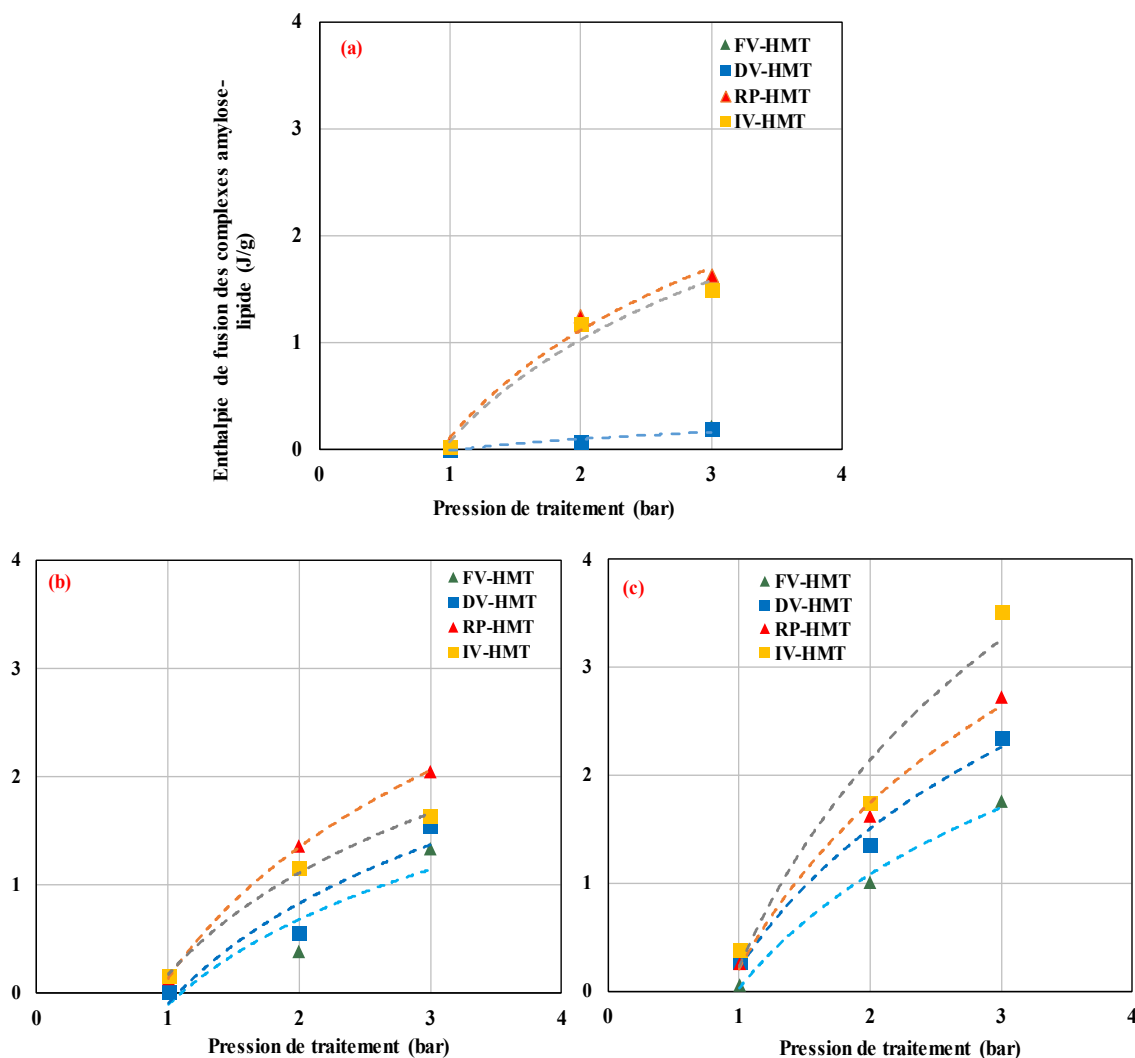


Figure III.13 : Enthalpie de fusion des complexes amylose-lipides formés pendant les hydrotraitements de l'AMS traité à 5 (a), 10 (b) et 20 (c) minutes en fonction de PVS.

Afin de pouvoir suivre l'évolution du phénomène de formation des complexes au cours du temps pour les quatre procédés hydrothermiques et analyser leurs influences, les deux constantes A et B du modèle logarithmique ont été combinées dans une seule constante (K_C). Cette constante, qui a la dimension d'une enthalpie, a été calculée pour une pression de vapeur saturée égale au nombre « e » du logarithme népérien, pour lequel elle est égal à 1, selon :

$$K_C = A \ln(e) + B$$

L'examen des valeurs constante K_C en fonction du temps montre clairement l'influence des procédés sur la cinétique de formation des complexes amylose-lipides. En effet, à partir de 800 s de temps de traitement, l'avantage du procédé IV-HMT suivi par RP-HMT et l'influence moindre des procédés DV et FV-HMT démontrent la prépondérance de l'effet lié à la présence de la phase initiale de mise sous vide du réacteur avant le début du traitement sur l'étape finale de détente vers la pression réduite.

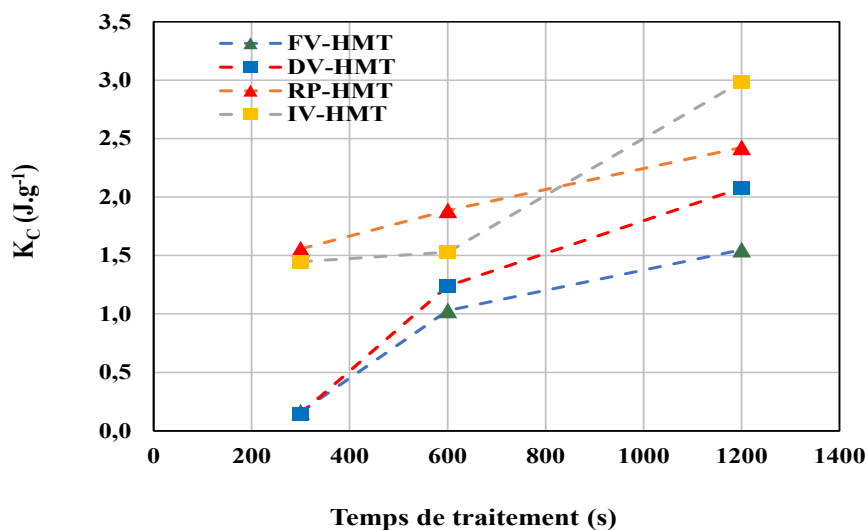


Figure III.14: Variation de la constante K_C en fonction du temps de traitement de l'AMS PVS de 2,7 bar.

Tableau III.8 : Equation de variation des enthalpies de fusion des complexes amylose-lipides, formés lors de l'hydrotraitement de l'AMS par les quatre procédés à trois valeurs de PVS et durant 5, 10 et 20 minutes.

Modèle : $\Delta H_C = A \ln(\text{PVS}) + B$					
	Procédés	A (J/g)	B (J/g)	K_C (J/g)	R^2
5 min	FV-HMT	0,180	-0,017	0,16	0,85
	DV-HMT	0,157	-0,010	0,15	0,93
	RP-HMT	1,450	0,107	1,56	0,98
	IV-HMT	1,373	0,073	1,45	0,97
10 min	FV-HMT	1,139	-0,110	1,03	0,85
	DV-HMT	1,338	-0,099	1,24	0,91
	RP-HMT	1,751	0,134	1,89	1,00
	IV-HMT	1,359	0,168	1,53	1,00
20 min	FV-HMT	1,528	0,020	1,55	0,99
	DV-HMT	1,868	0,207	2,08	0,99
	RP-HMT	2,219	0,205	2,42	0,99
	IV-HMT	2,763	0,223	2,99	0,95

Les constantes B et K_C sont calculées pour PVS égale à 1 et 2,71 bar, respectivement.

2.2.2. Analyse des complexes amylose-lipides formés pendant l'AED

Le chauffage lors de l'AED s'effectuant en conditions largement hydratées, conditions favorables à la formation de complexes amylose-lipides instables, suivie rapidement de leur fusion. Cette transition produit un endotherme, représenté par le pic 1 visible sur les thermogrammes précédents (Figures III.9, 10, 11), à des températures bien inférieures à celles de la fusion des complexes formés pendant les différents hydrotraitements. Ces derniers formés à l'intérieur des granules et dans des conditions d'hydratation très limitées sont beaucoup plus stables. L'occurrence du phénomène lors du chauffage par DSC est forcément liée à la présence de l'amylose et des acides gras restés libres dans la structure résiduelle après hydrotraitement.

En effet, le seul endotherme observé pour l'amidon natif est celui correspondant à la fusion des complexes amylose-lipides, formés durant le processus de chauffage par DSC, à des températures caractéristiques $T_0=87,7$ °C et $T_p=101,9$ °C (Tableau III.7) avec une enthalpie de fusion de $0,825$ J.g⁻¹. Cette enthalpie de fusion avec celles des amidons faiblement hydrotraités (temps de traitement de 5 min et PVS de 1 bar), d'environ $0,8$ J.g⁻¹, a progressivement diminué au fur et à mesure de l'augmentation de l'intensité de la PVS et de la durée de traitement, et donc du nombre de complexes amylose lipides formés lors des hydrotraitements.

On peut remarquer la disparition complète du pic 1 pour les conditions les plus intenses ; à savoir 3 bar et quelle que soit la durée du traitement pour les procédés RP et IV-HMT et pour uniquement un temps de traitement de 20 min associé à une PVS de 3 bar pour le procédé FV-HMT et à partir de 2 bar pour les trois autres procédés. L'absence du pic de fusion pour ces conditions est parfaitement corrélée avec le nombre important de complexes formés durant les hydrotraitements dans ces conditions.

2.3. Rétrogradation

Lorsque la gélatinisation de l'amidon en conditions largement hydratées est suivie d'un stockage à basses températures, un gel composite se forme, révélant la réorganisation des macromolécules d'amylose et d'amylopectine. La gélification-rétrogradation de la solution d'amidon se déroule en deux étapes (Milles et al., 1985); une réorganisation rapide de l'amylose qui a diffusé hors du grain au sein de la matrice du gel et une réorganisation lente de l'amylopectine à l'intérieur des granules. Nous avons déjà montré que, lors des différents hydrotraitements subis par les grains d'amidon dans des conditions limitées en eau, il se produit une fusion de la structure cristalline et la formation des complexes d'amylose lipide. L'amylose étant complexé avec les acides gras endogènes, la recristallisation observée après stockage des amidons hydrotraités, résulte de la seule réorganisation des macromolécules d'amylopectine.

En effet la rétrogradation de l'amylose qui diffuse hors du grain se produit dans les premières heures qui suivent le traitement thermique. En revanche, la recristallisation des chaînes latérales courtes de l'amylopectine étant un processus beaucoup plus lent, qui se produit lors d'un stockage à basse température (Chen et al., 2015). 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 (Morrison, 1993). 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 T est proche de T_f . La réorganisation/ou recristallisation lors du refroidissement de ces structures instables nécessite une diminution brutale de la température à une valeur inférieure à T_g , ou une diminution de la teneur en eau, qui aura pour conséquence d'augmenter la T_g .

L'AED des amidons hydrotraités après leur stockage pendant 5 mois, à la température ambiante de 20 °C a révélé la présence d'un endotherme à basse température (50 °C) attribué à la rétrogradation de l'AMS hydrotraité par les différents procédés et dont la structure a partiellement ou totalement fondu. Le pic endothermique qui précède le pic relatif à la gélatinisation de la structure résiduelle (Figures III.1, 2 et 3) prouve la réorganisation des macromolécules d'amylopectine durant le stockage. L'importance de cette réorganisation est liée à l'intensité des changements intervenus dans la structure interne des granules lors des hydrotraitements. En effet, l'apparition de l'endotherme de rétrogradation a été observée uniquement sur les amidons qui ont subi des conditions d'hydrotraitement suffisamment intenses.

2.3.1. Températures caractéristiques

Le Tableau III.9 présente les températures caractéristiques et les enthalpies de rétrogradation des amidons traités par les différents procédés. Des liens étroits semblent exister entre l'ampleur des modifications obtenues lors des hydrotraitements et l'intensité de la réorganisation de la structure lors du stockage. En effet, les résultats montrent des enthalpies de rétrogradation croissantes lorsque les conditions d'hydrotraitement ont augmenté (temps et température). Mua & Jackson (1998) ont montré que les enthalpies de gélatinisation des amidons, qui sont essentiellement dues à la fusion des amylopectines, sont corrélées avec le degré de ramification de ces dernières. Les amylopectines de haut degré de ramification donnent lieu à des rétrogradations importantes pendant la conservation des gels.

Les températures de début de cristallisation de l'amylopectine au sein des granules d'amidon hydrotraités ont été observées sur l'endotherme vers 50 °C (Tableau III.9). Cette température correspond au début du phénomène de nucléation, qui a lieu à des températures inférieures à celles de début de gélatinisation. On peut remarquer que la durée et la température de traitement ont une influence sur le déroulement du phénomène ainsi que sur son intensité, comme le montrent les valeurs de l'enthalpie et les températures de transition de phase. La réorganisation de la structure interne des amidons hydrotraités durant 5 minutes par FV-HMT et DV-HMT ne s'est pas produite, et ceci quelle que soit la pression appliquée. Phénomène également absent pour les amidons traités durant 5 minutes par RP-HMT et IV-HMT, mais uniquement à la pression de 1 bar.

Le processus initial de formation des cristaux correspondant à la mise en place de structures ordonnées, a débuté cours du stockage pour tous les amidons à la même température, vers 50 °C. L'augmentation systématique de la largeur de l'endotherme (T_0-T_f) avec l'intensité des conditions de traitement (pression et durée), traduit une réassociation progressive de la structure de l'amylopectine (Figure III.15) qui dépend du degré de modifications obtenues lors des hydrotraitements. En effet, le domaine de l'endotherme de rétrogradation a été, pour les plus faibles conditions, entre 50 et 64 °C, et s'est ensuite élargi vers des valeurs plus élevées (50-79 °C), pour les conditions les plus intenses. La lente réorganisation de la structure fondue de l'amylopectine pendant le stockage a contribué à la formation d'un réseau cristallin présentant des caractéristiques différentes au niveau de distribution de taille et de la rigidité des cristaux.

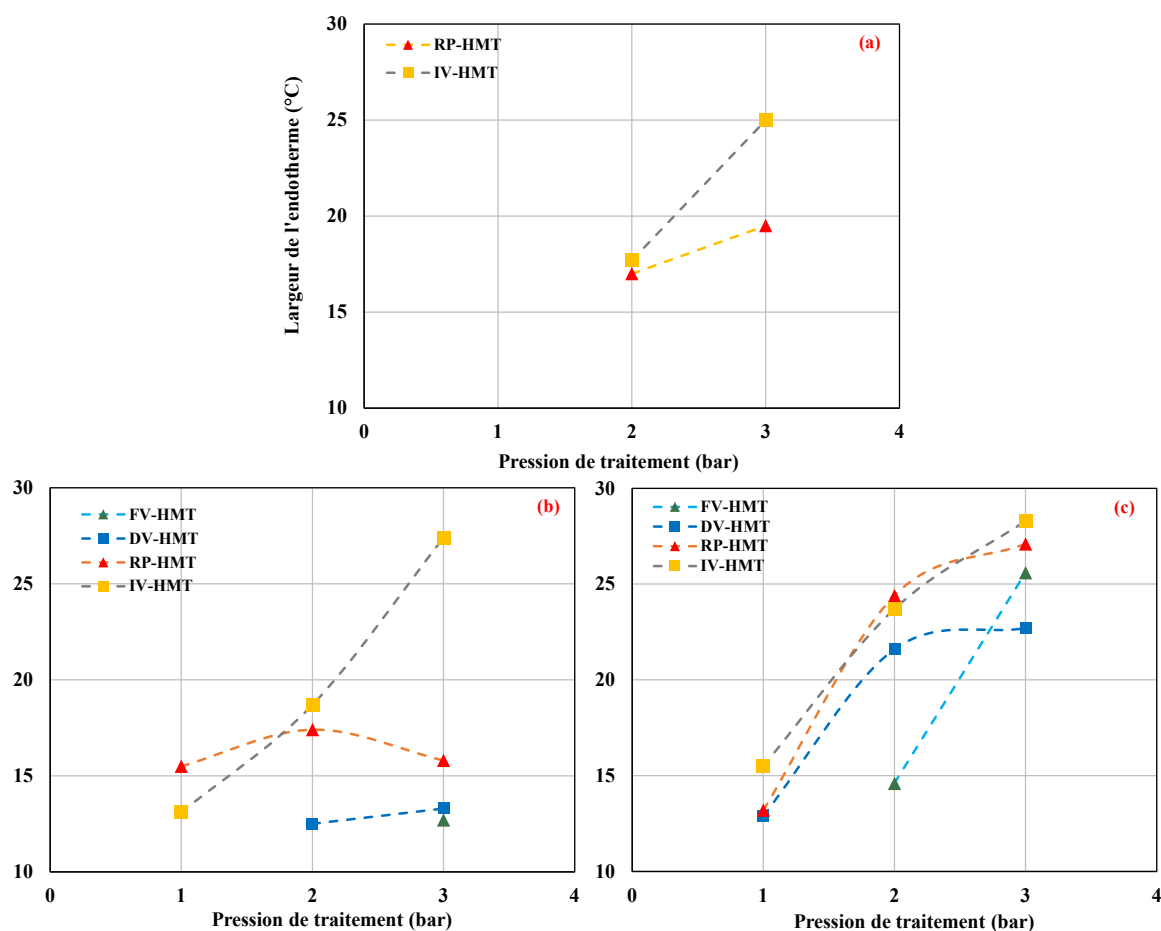


Figure III.15: Largeur de l'endotherme de rétrogradation de l'AMS hydrotraité par les quatre procédés en fonction de PVS, pendant 5 (a), 10 (b) et 20 minutes.

2.3.2. Analyse de la cinétique de la réorganisation de la structure lors du stockage

Pendant le processus de cristallisation, de nombreux paramètres influencent la cinétique de la réorganisation de la structure interne des granules d'amidon. Le maximum de recristallisation, exprimé par l'enthalpie de fusion des cristaux rétrogradés d'amylopectine est contrôlé par la teneur en eau pendant le stockage, et non pas par la teneur en eau présente pendant la fusion (Eliasson, 1985; Biliaderis et Zawistowski, 1990). Le phénomène de cristallisation de la structure interne des granules d'amidon nécessite un apport d'eau qui, par un accroissement de

Tableau III.9 : Températures caractéristiques et enthalpies de rétrogradation de l'AMS traité par les quatre procédés à trois valeurs de PVS et temps de traitements.

Echantillon	5 min					10 min					20 min				
	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	R _R (°C)	ΔH _R (J/g)	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	R _R (°C)	ΔH _R (J/g)	T ₀ (°C)	T _p (°C)	T _f (°C)	R _R (°C)	ΔH _R (J/g)
Natif	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FV-HMT															
1 bar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2 bar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50,2	58,9	64,9	14,6	0,49
3 bar	-	-	-	-	-	51,5	60,0	64,2	12,7	0,13	50,0	59,5	75,6	25,6	3,13
DV-HMT															
1 bar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51,2	58,8	64,1	12,9	0,38
2 bar	-	-	-	-	-	50,3	56,4	62,8	12,5	0,28	50,2	59,0	71,8	21,6	3,13
3 bar	-	-	-	-	-	50,03	59,0	63,6	13,3	0,54	50,2	58,5	72,9	22,7	3,83
RP-HMT															
1 bar	-	-	-	-	-	50,1	58,9	65,6	15,5	0,05	51,7	59,5	64,9	13,2	0,43
2 bar	51,3	58,8	64,3	17,0	0,37	50,2	58,1	67,6	17,4	0,41	50,0	58,6	74,4	24,4	3,25
3 bar	51,8	59,0	69,8	19,5	0,65	51,3	59,0	67,1	15,8	0,43	50,8	59,0	77,8	27,1	3,72
IV-HMT															
1 bar	-	-	-	-	-	52,1	60,2	65,2	13,1	0,07	50,5	58,8	65,9	15,5	0,99
2 bar	50,5	58,8	63,3	17,7	0,19	50,5	61,0	69,3	18,7	0,71	50,5	59,4	74,1	23,7	3,01
3 bar	50,1	59,1	70,8	25,0	1,07	50,6	62,1	78,0	27,4	1,40	50,7	59,9	79,0	28,3	4,07

la fraction fortement liée, participe à la structure cristalline. Cette eau, qui était liée aux chaînes de la structure amorphe se fait progressivement piéger dans l'amylopectine recristallisée au cours du stockage. Plus l'hydrotraitement est intense et plus la réorganisation lors du refroidissement des chaînes de la phase amorphe et donc le degré d'association intermoléculaires sera important (Eliasson, 1983).

La Figure III.15 montre que l'augmentation de la durée de traitement hydrothermique a entraîné systématiquement l'accroissement de l'enthalpie de rétrogradation. En effet, à partir de 10 minutes de traitement, la rétrogradation est apparue dans tous les échantillons, mise à part ceux traités par FV-HMT à 1 et 2 bar, et par DV-HMT à 1 bar. Ceci s'explique par la présence encore importante des structures organisées des cristallites après les hydrotraitements due à la faible dégradation de la structure interne des granules.

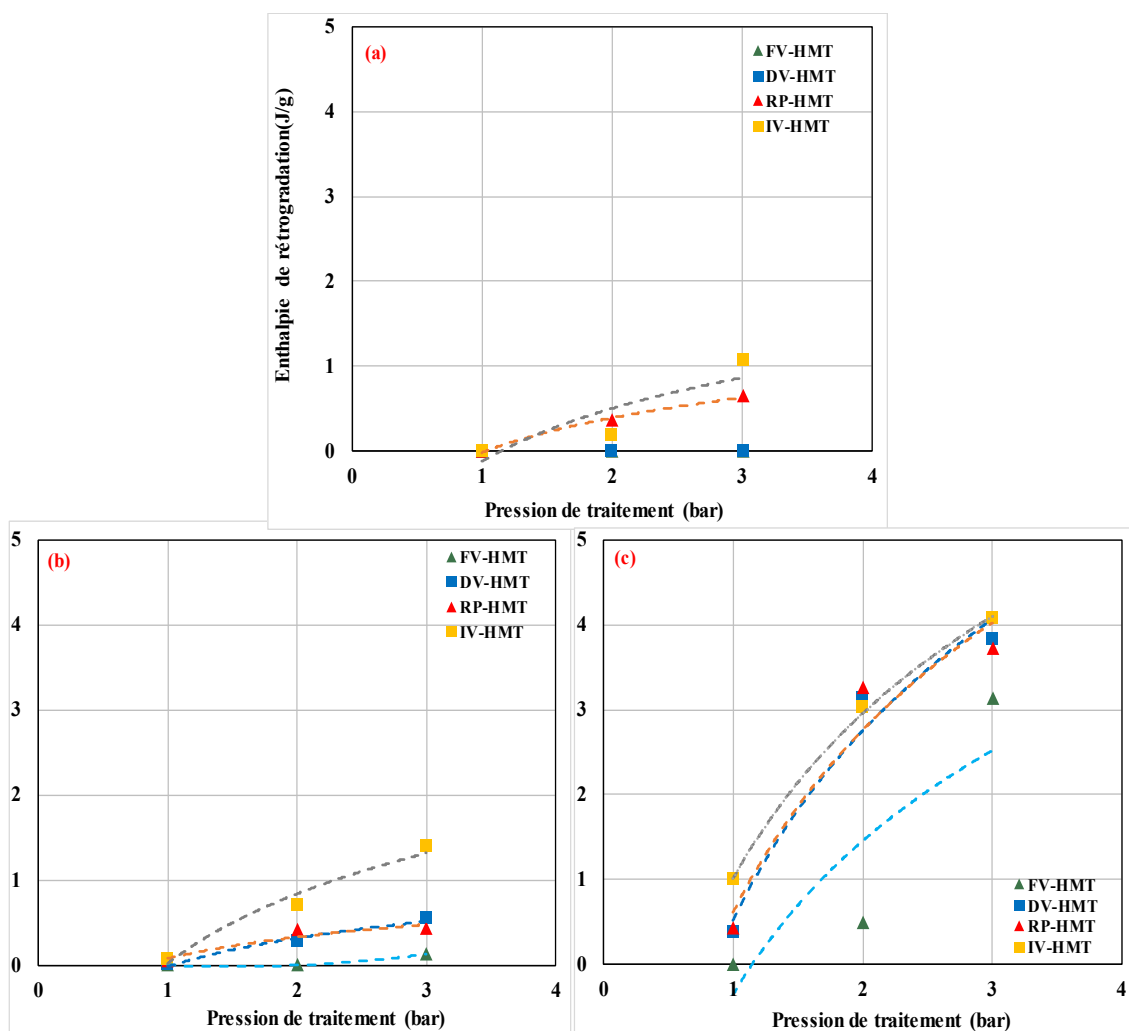


Figure III.16 : Enthalpie de fusion des cristaux rétrogradés d'amylopectine des amidons hydrotraités à 5 (a), 10 (b) et 20 (c) minutes en fonction de PVS, mesurée par AED.

L'effet de la variation du niveau de la pression de vapeur saturée (PVS) sur le phénomène de cristallisation de la structure interne des granules d'amidon lors du stockage a été analysé à l'aide d'une relation logarithmique de type $\Delta H_R = A \ln(PVS) + B$, reliant les enthalpies de fusion des cristaux rétrogradés d'amylopectine des amidons hydrotraité à PVS. Comme pour le

phénomène de formation des complexes amylose-lipides, la fonction logarithmique corrèle positivement l'enthalpie de rétrogradation à PVS. En effet, les deux phénomènes sont étroitement liés à la fusion de la structure semi-cristalline produite pendant les hydrotraitements, et dont l'enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle (ΔH_G) a été corrélée de façon satisfaisante à PVS par la fonction exponentielle.

Le Tableau III.10 regroupe les valeurs des constantes A et B pour les différentes conditions ainsi que les coefficients de corrélation. La constante B correspond à la valeur de l'enthalpie de fusion des cristaux rétrogradés d'amylopectine pour laquelle PVS est égale à 1 bar. Des valeurs de B négatives (enthalpie), correspondent aux conditions d'hydrotraitement peu intenses. Par conséquent, la faible désorganisation générée dans la structure interne des grains d'amidon pendant le traitement n'a pas conduit à une réorganisation importante de la structure lors du stockage. Ces conditions ont été observées pour les amidons hydrotraités à la pression de 1 bar par les procédés RP et IV-HMT, DV-HMT et FV-HMT, pendant 5, 10 et 20 minutes, respectivement.

Tableau III.10 : Enthalpie de rétrogradation de l'AMS après stockage en fonction de la PVS à 5, 10 et 20 minutes de temps de traitement par les quatre procédés.

Modèles : $\Delta H_R = A \ln(PVS) + B$					
	Procédés	A (J/g)	B (J/g)	K_R (J/g)	R^2
5 min	FV-HMT	-	-	-	-
	DV-HMT	-	-	-	-
	RP-HMT	5,85E-01	-9,60E-03	0,58	0,99
	IV-HMT	8,99E-01	-1,17E-01	0,78	0,76
10 min	FV-HMT	-	-	-	-
	DV-HMT	4,82E-01	-1,46E-02	0,47	0,98
	RP-HMT	3,65E-01	7,89E-02	0,44	0,90
	IV-HMT	11,8 E-01	2,21E-02	1,20	0,97
20 min	FV-HMT	2,62E+00	-3,59E-01	2,26	0,75
	DV-HMT	3,23E+00	5,18E-01	3,75	0,97
	RP-HMT	3,11E+00	6,09E-01	3,72	0,94
	IV-HMT	2,81E+00	1,01E+00	3,82	1,00

Les constantes K_R et B ont été calculées à la pression de PVS de 2,71 et 1 bar, respectivement.

Comme pour la constante, K_c calculée précédemment, la constante de rétrogradation (K_R) qui a la dimension d'une enthalpie, a été calculée pour une pression de vapeur saturée égale au nombre « e » du logarithme népérien, selon la relation $K_R = A \ln(e) + B$. Les valeurs de la constante K_R sont données dans le Tableau III.10.

Le tracé de K_R en fonction du temps de traitement (Figure III.17), montre clairement l'influence des procédés d'hydrotraitement sur le degré de réorganisation de la structure lors du stockage. A travers la valeur de K_R , donnant l'enthalpie fusion des cristaux rétrogradés d'amylopectine à PVS de 2,71 bar, le degré de réorganisation obtenue dans la structure interne des grains pendant leurs stockages peut être analysé. En effet, à cette pression combinée à la durée de traitement de 20 min, le maximum de recristallisation, d'environ $3,8 \text{ J.g}^{-1}$, semble être atteint pour les trois procédés DV, RP et IV-HMT. En revanche, la déstructuration partielle de la structure interne du grain par rupture des liaisons hydrogène dans les zones cristallines lors du traitement par le procédé FV-HMT ne permet pas une réorganisation maximale lors du stockage.

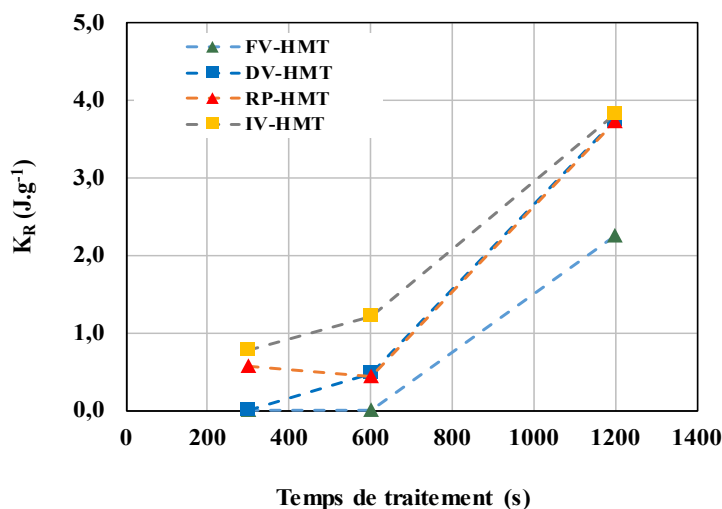


Figure III.17 : Variation de la constante K_R en fonction du temps de l'AMS traité en fonction de PVS de 2,7 bar.

3. Analyse de la structure

3.1. Diffraction par rayon X

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, fonction de l'origine botanique et éventuellement des traitements hydrothermiques subis. Le type A est caractéristique des amidons de céréales et le type B celui des amidons de tubercules et des amidons de céréales riches en amylose (>40%) ainsi que des amidons rétrogradés. Les types cristallins A et B sont caractérisés par des pics visibles à des angles de Bragg 2θ de $15 ; 17 ; 18,1^\circ$ et 23 et de $5,6 ; 15 ; 17 ; 22^\circ$ et 24 , respectivement. Après traitements thermiques, une autre structure cristalline est observable par diffraction des rayons X sur les amidons de céréales. Cette structure est propre à la formation de complexes entre l'amylose et les lipides endogènes, composés principalement d'acides gras et de lysophospholipide (Hublin, 1994). La forme cristalline de ces complexes hélicoïdaux, de type V_h , est visible sur les diffractogrammes à des angles 2θ de $7,5 ; 13^\circ$ et $19,5^\circ$ (Zobel, al., 1988; Maache-Rezzoug et al., 2008).

Les Figures III.19, 20 et 21 présentent les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X, de l'amidon natif et ceux hydrotraités par les 4 procédés (FV, DV, RP et IV-HMT), pour trois

temps de traitement (5, 10 et 20 minutes) et deux niveaux de PVS (2 et 3 bar). A l'état natif, l'amidon de maïs standard présente un diagramme de diffraction de type cristallin A. [Bahrani \(2012\)](#) a montré que ce type polymorphique est conservé intégralement lorsque l'AMS est traité à 1 bar, quel que soit le procédé et les conditions appliquées. Pour cette raison nous avons analysé la structure pour uniquement les conditions de pression de vapeur supérieures à 1 bar. Les mesures de diffraction par rayon X des différents échantillons ont été effectuées après un stockage pendant 5 mois à la température ambiante. Le taux de cristallinité des amidons a été évalué par la méthode de Wakelin ([Wakelin et al., 1959](#)), dont le calcul est basé sur une comparaison avec un témoin amorphe et un témoin cristallin. Le rapport pic amorphe/pic cristallins permet de calculer le taux de cristallinité, dont les résultats sont regroupés dans le Tableau III.11.

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X (Tableau III.11) montrent que le polymorphisme de type A de l'AMS à l'état natif, dont le taux de cristallinité relative est de 35% avec un écart n'excédant pas 5%, est conservée intégralement pour les conditions de PVS de 2 bar pour FV-HMT et pour uniquement 5 et 10 minutes pour DV-HMT. Aussi, le type A est préservé pour les deux procédés que pour le plus faible temps de traitement. Le maintien de ce type de polymorphisme traduit la faible désorganisation de la structure interne des granules pendant les hydrotraitements et par conséquent leur moindre réorganisation au cours du stockage.

Au fur et à mesure de l'intensification des conditions d'hydrotraitement, une diminution progressive du type A est observée sur les spectres au profit de l'apparition de nouveaux pics caractéristiques des structures de types V_h et B. Structures liées respectivement aux phénomènes de complexation de l'amylose avec les lipides endogènes et de réorganisation pendant le stockage, par cristallisation de l'amylopectine fondue. La structure de type A des amidons traités par RP et IV-HMT a diminué pour certaines conditions et quasiment disparu pour d'autres, au profit des structures de type V_h et B. L'observation du polymorphisme cristallin V_h permet de confirmer que les complexes amylose-lipides se sont formés à l'intérieur des granules, pendant l'hydrotraitement, étant donné que cette structure n'existe pas dans l'amidon natif.

La structure cristalline de l'amidon de type A, est due essentiellement à l'empilement des doubles hélices formées principalement de chaînes d'amylopectine et dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires. Cette désorganisation des chaînes sous l'effet de l'action conjointe des hautes températures en présence d'eau augmente la mobilité des macromolécules de la phase amorphe, et conduit donc à la formation rapide des complexes amylose-lipides à l'intérieur des grains et la réassociation lente des macromolécules d'amylopectine, lors du refroidissement dans un système cristallin stable.

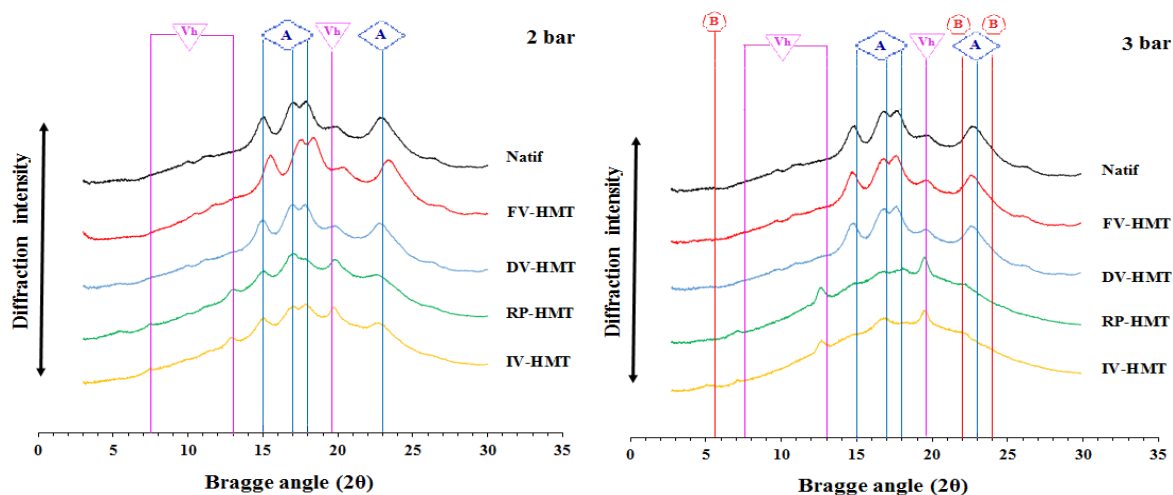


Figure III.18 : Spectres de diffraction des rayons X de l'AMS natif et traité durant 5 minutes.

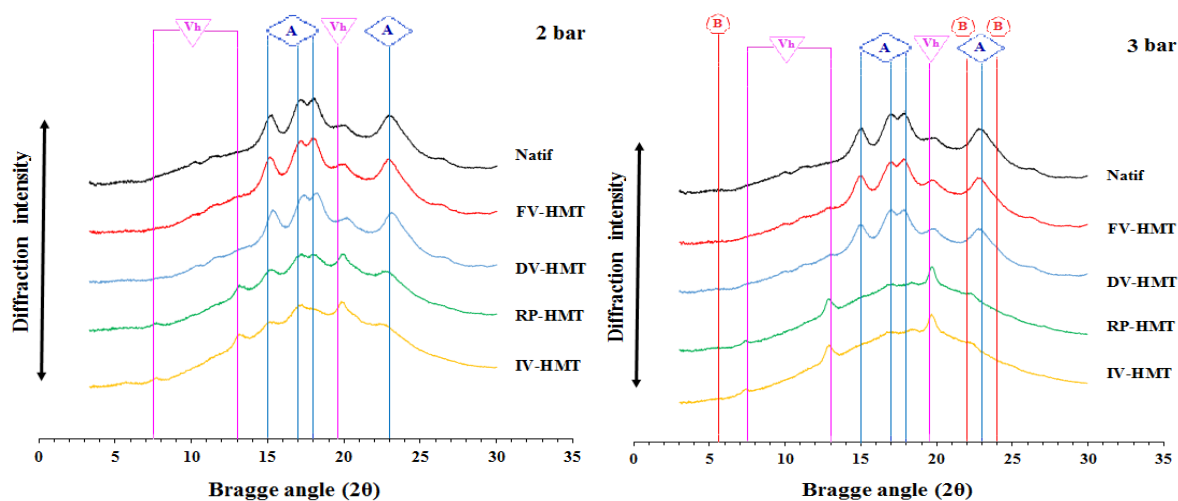


Figure III.19 : Spectres de diffraction des rayons X de l'AMS natif et traité durant 10 minutes.

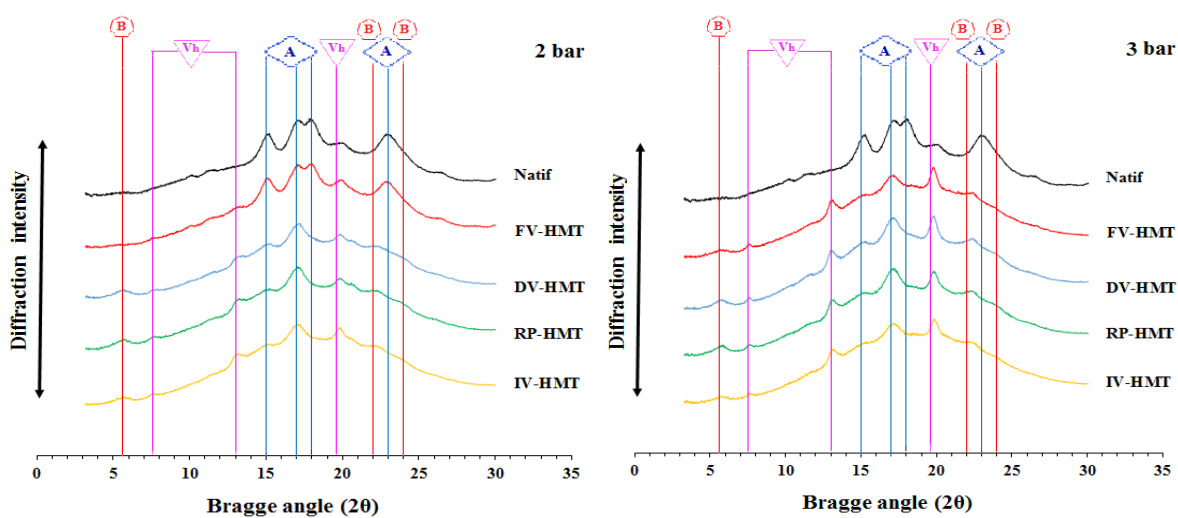


Figure III.20 : Spectres de diffraction des rayons X de l'AMS natif et traité durant 20 minutes.

Par ailleurs, on peut relever à partir des résultats que l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons hydrotraités réalisée après un stockage de 5 mois à la température ambiante, n'a pas permis de montrer la décroissance des cristallites natifs au profit d'une augmentation progressive d'une structure de type V_h , comme cela a été observé dans les travaux de [Zarguili \(2006\)](#) et [Bahrani \(2012\)](#). Les auteurs ont montré sur des échantillons d'amidons hydrotraités, sans stockage préalable, la décroissance de la structure de type A et l'augmentation progressive de la cristallinité de type V_h , relative à la complexation de l'amylose avec les lipides ainsi que l'absence des cristallites de type B. En effet, l'apparition du phénomène de recristallisation de l'amylopectine, faisant apparaître une structure de type B, complique la dissociation des deux phénomènes.

Le taux de cristallinité de type V_h a été globalement pour les échantillons hydrotraités d'environ 10%, excepté pour l'amidon hydrotraité par RP-HMT à 3 bar pendant 5 et 10 minutes. Ce sont les deux seules conditions où la structure de la forme hélicoïdale complexée par les lipides est la plus élevée, avec une cristallinité de 95%, conditions qui ont probablement contribué à gêner la recristallisation de l'amylopectine durant son stockage. La comparaison avec le traitement IV-HMT, dans les mêmes conditions, montre un comportement différent qui est peut être lié au refroidissement abrupt provoqué par la détente finale aux alentours de T_g , favorisant ainsi la nucléation de l'amylopectine. A la durée de traitement la plus élevée la réorganisation de la structure pendant le stockage est importante, confirmée par une cristallinité de type B de 85%, pour FV-HMT à partir de 3 bar et 2 bar pour les autres procédés.

Tableau III.11 : Taux de cristallinité de l'amidon de maïs à l'état natif et hydrotraité.

Echan.	5 min				10 min				20 min			
	Crist. (%)	A (%)	V_h (%)	B (%)	Crist. (%)	A (%)	V_h (%)	B (%)	Crist. (%)	A (%)	V_h (%)	B (%)
Natif	35±5	100	-	-	35±5	100	-	-	35±5	100	-	-
FV-HMT												
2 bar	35	100	-	-	35	100	-	-	35	100	-	-
3 bar	35	100	-	-	35	95	-	5	25	5	10	85
DV-HMT												
2 bar	35	100	-	-	35	100	-	-	30	5	10	85
3 bar	35	100	-	-	25	60	20	20	30	5	10	85
RP-HMT												
2 bar	20	95	5	-	15	95	5	-	30	5	10	85
3 bar	10	5	95	-	10	5	95	-	30	5	10	85
IV-HMT												
2 bar	15	90	10	-	15	95	5	-	25	60	20	20
3 bar	25	5	10	85	25	5	10	85	30	5	10	85

L'analyse des amidons hydrotraités par IV-HMT, de différentes origines botaniques (maïs standard, cireux, blé et pomme de terre), par diffraction des rayons X a montré des différences structurales, liées aux conditions de traitement (température, teneur en eau et durée de traitement) (Zarguili, 2006). Pour les amidons de céréales, l'intensification des conditions de traitement a contribué à l'abaissement progressif de la cristallinité résiduelle de type A, au profit du V_h , pour finir de disparaître à la pression de traitement de 3 bar. Les types cristallins A et B des amidons de maïs cireux et de pomme de terre, respectivement, ont été conservés pour les faibles conditions et disparaissent totalement pour les pressions de 2 et 3 bar, en donnant des spectres de diffraction de type amorphe. Aussi, Bahrani et al. (2017) ont montré sur des échantillons analysés juste après hydrotraitement de l'AMS par DV, RP et IV-HMT que, quelle que soit la modalité, l'hydrotraitement favorise la formation de complexes amylose-lipides à l'intérieur des granules. Les deux types cristallins coexistent pour les conditions peu intenses et la cristallinité de type A disparaît complètement pour celles plus intenses.

3.2. FTIR

La spectroscopie FTIR est basée sur le principe de l'absorption du rayonnement infrarouge. Lorsque l'énergie fournie par le rayonnement IR est suffisamment proche de celle de vibrations des liaisons chimiques spécifique à l'échantillon traité, celles-ci entrent en résonance, excitant les modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques à ces liaisons chimiques, conduisant ainsi à une absorption de la longueur d'onde donnée. Ainsi, à partir d'un spectre, il est possible d'identifier la nature et d'identifier la quantité des liaisons chimiques constituant le matériau (David, 2017). Dans les figures III.22, 23 et 24 sont présentés, respectivement, les spectres obtenus par FTIR de l'AMS natif et traité hydrothermiquement durant 5, 10 et 20 minutes à différentes pressions et temps de traitement. L'ensemble de ces spectres présentent toutes les liaisons chimiques spécifiques à l'amidon.

L'absorption aux longueurs d'onde inférieures à 900 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation C-OH du cycle pyranique (hétérocycle à 6 sommets : 5 carbones et 1 oxygène) du glucose présent dans l'amidon (Dospinescu-Rosu, 2011) avec des bandes spectrales observées à des longueurs d'onde de 859 cm^{-1} , 762 cm^{-1} et 706 cm^{-1} (Chen et al., 2019a ; Kumar et al., 2017). La bande à 997 cm^{-1} , correspond à des liaisons hydrogène intramoléculaires des groupements hydroxyles en C6. Cette bande, d'après Maldonado Alvarado (2014), est reliée à la structure cristalline et sensible à l'hydratation. D'autres bandes d'absorption caractéristiques sont représentés par les pics observés vers 1077 et 1150 cm^{-1} , attribuées aux liaisons correspondant aux groupements C-O-C glycosidiques (Dragunski et Pawlicka, 2001).

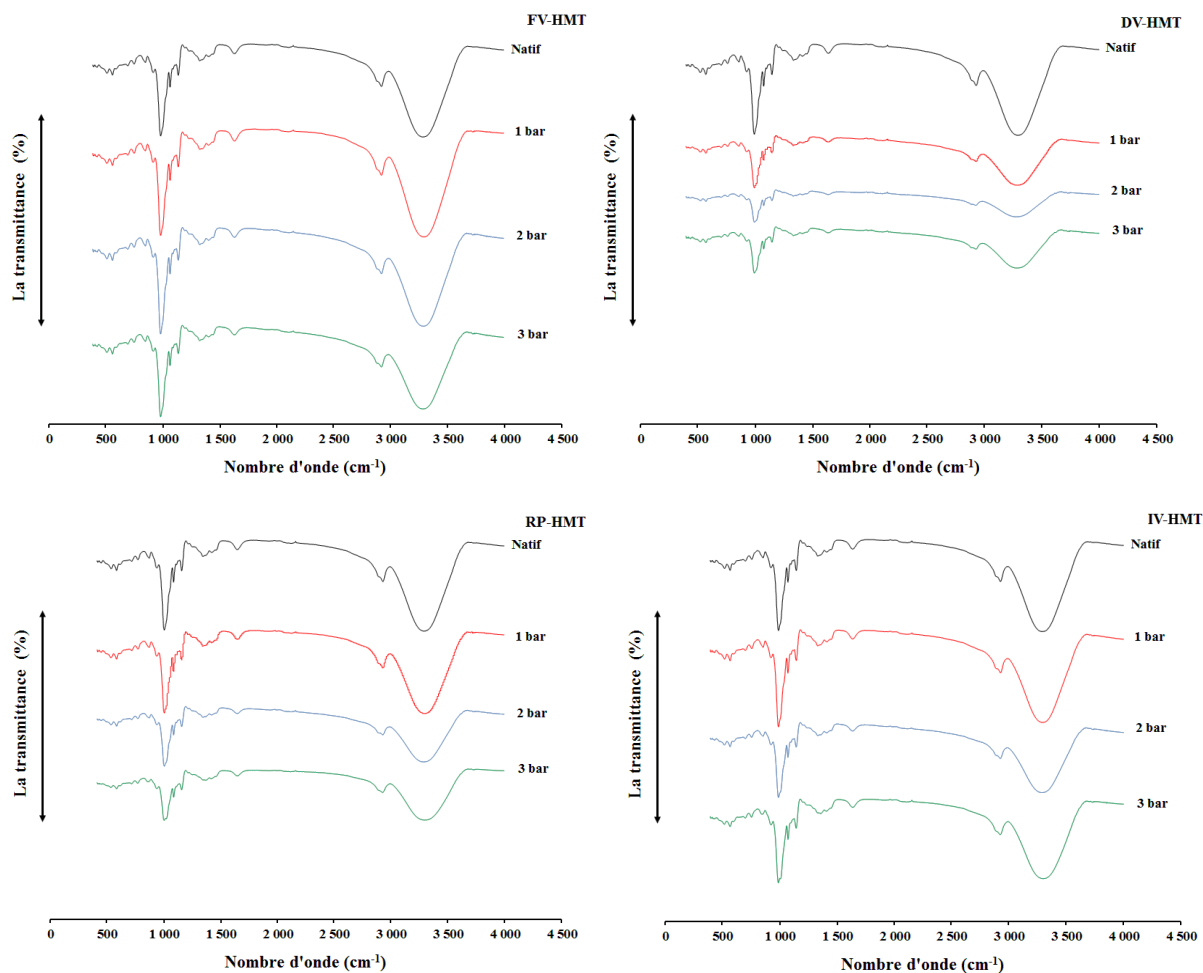


Figure III.21 : Spectres obtenus par FTIR de l'AMS traité durant 5 minutes à différentes PVS.

Les pics identifiés à la longueur d'onde de 1640 cm^{-1} sont caractéristiques de l'eau étroitement liée à la structure interne du granule d'amidon, plus précisément aux vibrations de flexion de la liaison H-OH correspondant aux liaisons hydrogène intra et intermoléculaire (Mathew S., Abraham, 2007). La bande à 2925 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation C-H et/ou celle d'étirement du groupement CH_2 (Guo et al., 2019 ; Luo et al., 2019 ; Dai et al., 2019). Par ailleurs, l'absorbance à cette longueur d'onde a été attribuée par certains auteurs à la formation de complexes amylose-lipides (Alvarez-Ramirez et al., 2018; Chen et al., 2018; Flores-Morales et al., 2012).

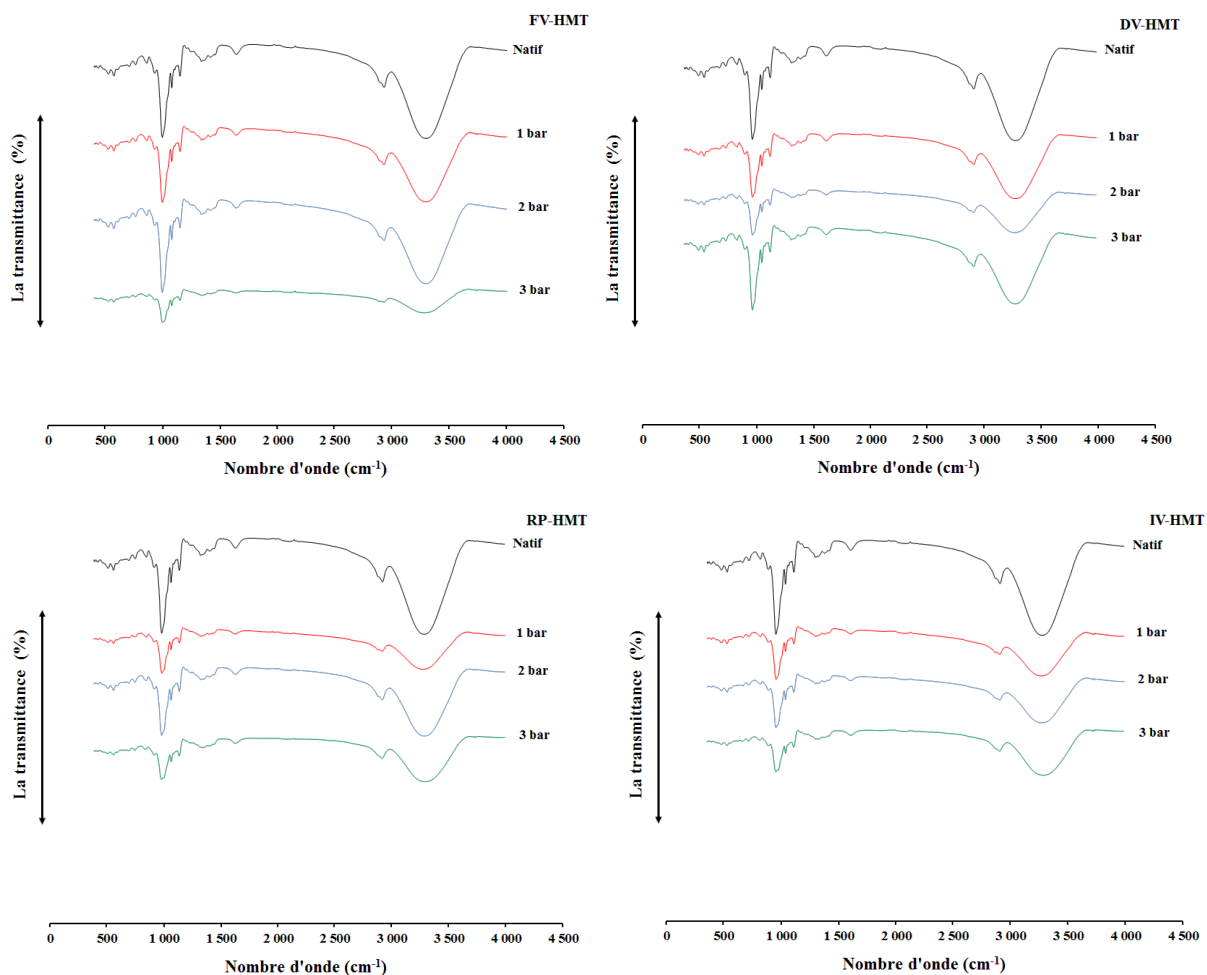


Figure III.22 : Spectres obtenus par FTIR de l'AMS traité hydrotraité durant 10 minutes à différentes PVS.

En ce qui concerne nos échantillons d'amidons, la tendance générale s'oriente vers une absorbance à une longueur d'onde de 2931 cm^{-1} , plus prononcée pour les échantillons hydrotraités à 3 bar, quel que soit le type de procédé. On observe une bande d'absorption importante, correspondant au spectre de longueur d'onde de 3300 cm^{-1} , attribuée à la liaison hydrogène OH qui contribue au complexe vibrationnel des elongations associées avec les liaisons inter- et intramoléculaire des groupements hydroxyles spécifiques de l'amidon (Dospinescu-Rosu, 2011; Dai et al., 2019).

D'après Van Soest et al. (1995) ; Chen et al. (2019b) ; Agama-Acevedo et al. (2018), les absorbances aux environs de 1045 cm^{-1} et 1020 cm^{-1} sont indicatives, respectivement, des quantités de structure cristalline et amorphe présentes dans le granule d'amidon. Les auteurs ont utilisé le ratio des absorbances $1045/1020\text{ cm}^{-1}$ pour quantifier le degré de structure ordonnée de l'amidon de maïs. Une valeur élevée de ce rapport traduit une cristallinité globalement plus importante.

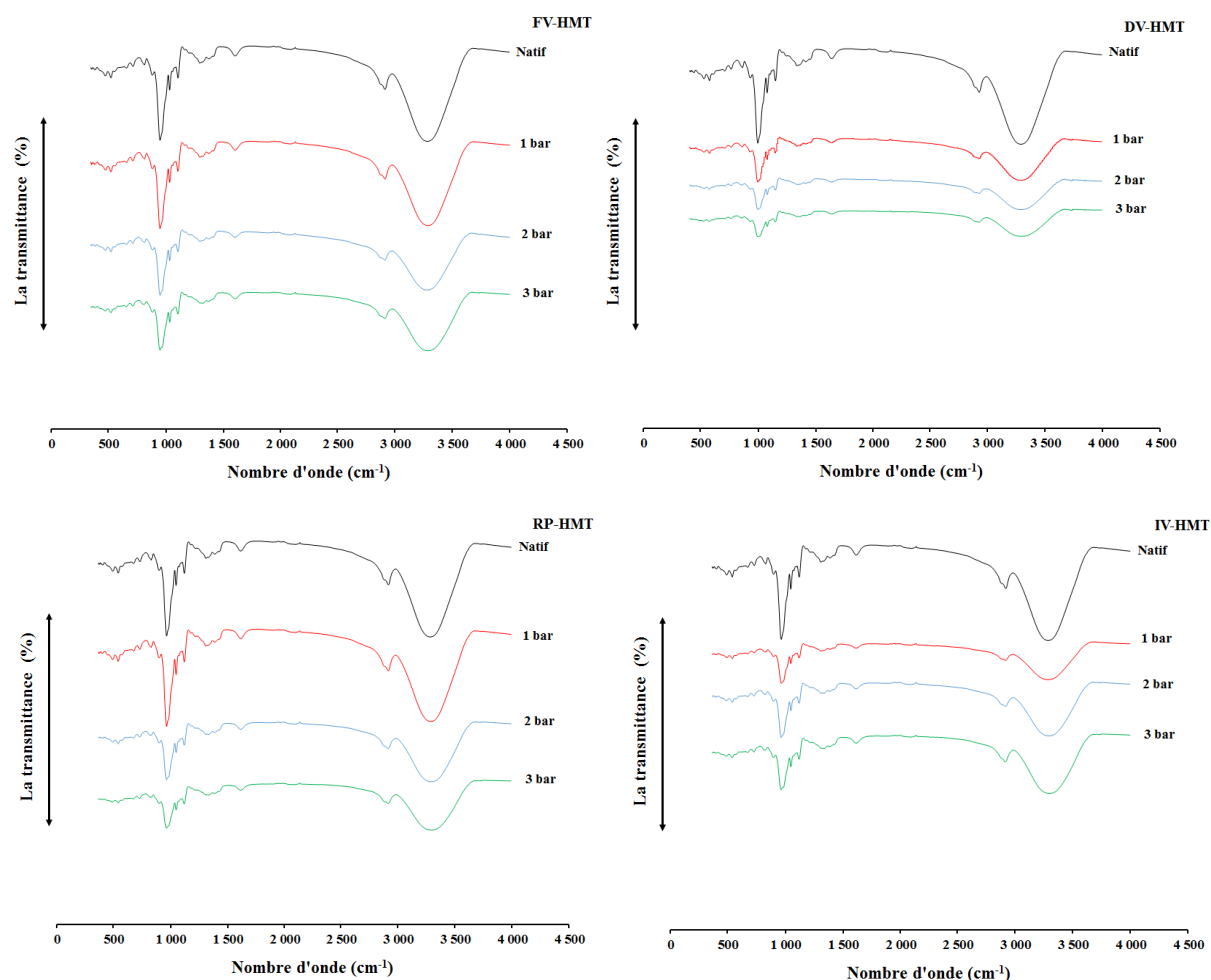


Figure III.23 : Spectres obtenus par FTIR de l'AMS traité durant 20 minutes à différentes PVS.

Tableau III.12 : Ratios d'absorbance (R_1) 1045/1020 pour les quatre procédés et différentes conditions.

		FV-HMT	DV-HMT	RP-HMT	IV-HMT
5 min	1 bar	0,699	0,712	0,711	0,696
	2 bar	0,688	0,706	0,704	0,686
	3 bar	0,781	0,798	0,794	0,789
10 min	1 bar	0,712	0,715	0,714	0,712
	2 bar	0,630	0,672	0,661	0,656
	3 bar	0,701	0,766	0,734	0,715
20 min	1 bar	0,695	0,715	0,701	0,705
	2 bar	0,695	0,721	0,701	0,680
	3 bar	0,697	0,735	0,728	0,713
Natif		0,816			

Les valeurs du ratio des absorbances, noté R_1 , sont données dans le Tableau III.. La comparaison peut être effectuée entre les trois procédés étudiés ainsi qu'entre les différentes pressions et temps de traitement. En ce qui concerne les procédés et pour les traitements à 1 et 2 bar, on peut

identifier globalement deux groupes : FV/IV-HMT et DV/RP-HMT. Le premier groupe, avec un ratio R_1 plus faible se distingue par la présence d'une phase de décompression brusque vers une pression réduite qui, à priori, a induit une réduction de l'ordre cristallin à l'intérieur des chaînes de molécules d'amylopectine. On peut considérer que l'influence mécanique de la détente qui s'effectue avec un ΔP plus important a comme conséquence une limitation de la présence des doubles hélices de l'amylopectine après sa désorganisation (Bahrani, 2012). Cette séparation n'est plus valable pour une pression de traitement de 3 bar où on observe des valeurs de R_1 similaires pour les 4 procédés. Globalement les valeurs de R_1 sont plus élevées à 3 bar qu'à 2 et 1 bar. Ceci peut être mis en relation avec la diminution importante de la cristallinité de type-A et une apparition d'une cristallinité de type-B et de type-Vh qui traduisent respectivement la rétrogradation et la formation de complexes amylose-lipides. Le processus de rétrogradation étant provoqué par le réarrangement et l'association des branches courtes d'amylopectine et par l'association en double hélice des chaînes d'amylose dispersées, grâce aux liaisons hydrogène (Wang et al., 2015).

En ce qui concerne l'influence de la pression lors de l'hydrotraitement sur la cristallinité, on peut observer que lorsque la pression passe de 1 à 2 bar R_1 diminue, ce qui correspond à une perte de la cristallinité de type-A et la faible réorganisation de la structure de l'amylopectine lors du stockage, résultats montrés par l'analyse enthalpique différentielle et la diffraction des rayons X. En revanche, lorsque la pression passe de 2 à 3 bar, R_1 augmente en raison de l'apparition de la cristallinité de type B dans la structure. Ceci se recoupe partiellement avec les résultats obtenus par diffraction (Tableau III.). En effet, une augmentation systématique de la cristallinité entre 2 bar et 3 bar a été observée pour le procédé IV-HMT alors qu'elle est soit constante, soit elle diminue pour les autres procédés.

L'influence du temps de traitement est également différente selon la pression à laquelle s'effectue le traitement. A 1 bar, la cristallinité est quasiment constante avec un rapport R_1 moyen de 0,7, le plus proche de celui de l'amidon natif (0,816). Lorsque la pression passe à 2 bar, l'influence du temps de traitement se traduit systématiquement par une diminution de R_1 entre 5 et 10 minutes puis par une augmentation lorsque le temps passe de 10 à 20 minutes. Ceci peut être également relié à une diminution de la cristallinité de type-A puis une apparition d'une cristallinité de type V_h et/ou de type-B pour un temps de traitement prolongé. A 3 bar, on peut considérer que la cristallinité de type-A a complètement disparu au profit principalement de la cristallinité de type B.

Le rapport des absorbances des longueurs d'onde 1022 cm^{-1} et 995 cm^{-1} (R_2) est également cité dans la bibliographie comme donnant un aperçu sur l'hydratation de la microstructure (Kaur & Singh Gill, 2019 ; Alvarez-Ramirez et al., 2018 ; Wang et al., 2017) ou pour évaluer le degré d'interaction entre l'eau et l'amidon (Chen et al., 2019b). Des valeurs de R_2 élevées traduisent un degré de fusion important de la structure cristalline des granules. Flores-Silva et al. (2018) ont déterminé les rapports R_1 et R_2 pour de l'amidon de maïs suite à la combinaison du procédé HMT avec une sonication (S), soit HMT suivi d'une sonication (HMT-S) soit une sonication suivie de l'hydrotraitement (S-HMT). Les auteurs, ont obtenu des valeurs plus élevées de R_1 pour HMT-S ce qui suggère que ce procédé produit une structure en double hélice plus

ordonnée. En revanche, le procédé S-HMT avec des valeurs de R_1 plus faibles perturbe la structure cristalline des grains d'amidon. Les auteurs corroborent ces résultats avec ceux de l'enthalpie de gélatinisation qui est globalement plus faible pour le procédé S-HMT. Les tableaux III.13 et III.14 donnant respectivement R_1 et R_2 ainsi que le tableau III.1 donnant l'enthalpie de gélatinisation, indiquent que nos valeurs sont très proches de celles de Flores-Silva et al. (2018) mais ne vont pas totalement dans le même sens : les enthalpies de gélatinisation correspondant aux échantillons traités aux pressions les plus élevées, avec des valeurs de R_1 les plus élevées, correspondent aux valeurs de ΔH les plus faibles. Ceci est probablement dû au fait que la mesure de ΔH_G (enthalpie de gélatinisation de la structure résiduelle de type-A) ne prend pas en compte l'apparition des cristallinités de type-B et/ou de type-Vh mais uniquement la diminution de la cristallinité de type-A.

Tableau III.13 : Ratios d'absorbance (R_2) 1015/995 pour les différents procédés et conditions étudiées.

		FV-HMT	DV-HMT	RP-HMT	IV-HMT
5 min	1 bar	0,903	0,919	0,916	0,893
	2 bar	0,882	0,953	0,929	0,920
	3 bar	0,894	0,930	0,890	0,957
10 min	1 bar	0,931	0,931	0,938	0,914
	2 bar	0,890	0,943	0,935	0,941
	3 bar	0,951	0,942	0,964	0,971
20 min	1 bar	0,905	0,937	0,906	0,949
	2 bar	0,929	0,956	0,946	0,947
	3 bar	0,964	0,972	0,969	0,977
Natif		0,796			

D'après le Tableau III., nous pouvons remarquer que les valeurs de R_2 sont systématiquement plus élevées pour les échantillons traités, comparativement à l'amidon natif, ce qui traduit, de façon qualitative, une certaine fusion de la structure semi-cristalline. D'après Wang et al. (2015), les variations de R_2 seraient en lien direct avec le processus de rétrogradation et de réorganisation de la structure de l'amylose/amylopectine. On peut noter que pour des temps de traitement identiques de 20 minutes, la valeur de R_2 augmente avec la pression, pour les 4 procédés étudiés, indiquant un degré de fusion qui augmente avec la pression de traitement. Les valeurs les plus élevées sont ainsi obtenues pour les échantillons traités à 3 bar-20 minutes, valeurs à rapprocher de celles de ΔH_{fusion} qui correspondent à 0 systématiquement (tableau III.1), donc à une fusion totale de la structure. A deux exceptions près (FV-HMT à 1 bar et DV-HMT à 2 bar) il est également observé qu'à pression constante, une augmentation du temps de traitement induit une augmentation de R_2 . Ceci peut être expliqué par une hydratation plus importante due à un temps de traitement prolongé, qui entraîne un processus de fusion plus intense.

Tableau III.14 : Absorbances aux longueurs d'onde de 860 cm^{-1} et de 1344 cm^{-1} en relation avec ΔH_{GR}

Absorbance, λ		FV-HMT		DV-HMT		RP-HMT		IV-HMT	
860 cm^{-1}	Natif	Abs = 0,151							
		Abs	ΔH_{GR} (J/g)	Abs	ΔH_{GR} (J/g)	Abs	ΔH_{GR} (J/g)	Abs	ΔH_{GR} (J/g)
	1 bar/5 min	0,152	0	0,087	0	0,127	0	0,142	0
	1 bar/20 min	0,119	0	0,072	0	0,132	0,43	0,059	0,99
	3 bar/5 min	0,126	0,02	0,074	0,38	0,077	0,65	0,131	1,07
	3 bar/20 min	0,092	3,13	0,045	3,83	0,074	3,72	0,088	4,07
1344 cm^{-1}	Natif	Abs = 0,148							
		Abs	ΔH_{GR} (J/g)	Abs	ΔH_{GR} (J/g)	Abs	ΔH_{GR} (J/g)	Abs	ΔH_{GR} (J/g)
	1 bar/5 min	0,141	0	0,081	0	0,127	0	0,131	0
	1 bar/20 min	0,108	0	0,066	0	0,122	0,43	0,052	0,99
	3 bar/5 min	0,123	0,02	0,071	0,38	0,077	0,65	0,119	1,07
	3 bar/20 min	0,085	3,13	0,032	3,83	0,062	3,72	0,039	4,07

Dutta et Mahanta (2012) montrent que le phénomène de rétrogradation influence directement le mode vibratoire des liaisons C-H au sein de l'amidon, que son occurrence se traduit par une diminution de l'intensité des pics aux longueurs d'onde de 860 cm^{-1} et 1344 cm^{-1} . Dans le Tableau III., qui reprend les valeurs de l'absorbance à ces 2 longueurs d'ondes pour certaines conditions expérimentales, il est clair que la sévérité du traitement a une influence directe sur l'intensité des deux pics, qu'elle soit relative à la pression ou au temps de traitement.

Plus la pression augmente, plus l'intensité des pics diminue, traduisant une réorganisation plus importante de la structure des amylopectines lors du stockage. De la même façon, un temps de traitement plus important conduit à des pics de plus faible intensité. Ces tendances sont corrélées avec les valeurs de ΔH_R obtenues par AED. Plus ΔH_R augmente, plus les hauteurs des pics correspondant aux longueurs d'onde 860 cm^{-1} et 1344 cm^{-1} diminuent (Tableau III.). On peut noter que les absorbances des échantillons traités dans les conditions de traitement les plus faibles (1 bar/5 min) sont assez proches de celles du natif, à part ceux obtenus par le procédé DV-HMT. Ces corrélations sont illustrées sur la Figure III. où il est représenté l'évolution de la hauteur des 2 pics en fonction de ΔH_R pour les 4 types de traitements à 3 bar et pour les temps de traitement de 5, 10 et 20 minutes.

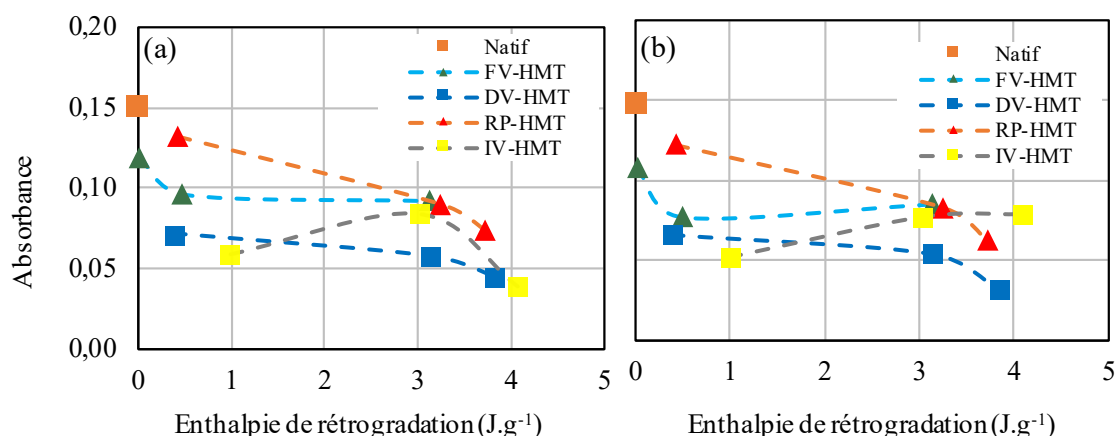


Figure III.24 : absorbances des pics à 866 cm^{-1} (a) et 1344 cm^{-1} (b) en fonction de l'enthalpie de rétrogradation, pour les 4 procédés, pour un traitement à 3 bar/5, 10 et 20 minutes.

4. Conclusion

Cette partie de thèse avait pour objectif d'étudier le comportement de l'amidon de maïs standard traité par des procédés qui se différencient par leurs modalités, liées à la présence d'étapes de mise sous pression réduite avant et après la phase principale d'hydrotraitement (FV, DV, RP et IV-HMT) et de comprendre les modifications physico-chimiques produites dans la structure interne. L'étude a été menée sur différentes conditions de PVS (1, 2 et 3 bar) et de durée d'hydrotraitement (5, 10 et 20 minutes). L'examen de la réorganisation des macromolécules de l'amidon après hydrotraitement a été réalisée à l'aide de techniques d'analyses thermique par méthode calorimétrique (AED) et de structure par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La structure interne des granules d'amidon a subi lors des différents hydrotraitements, dans des conditions de teneur en eau limitées, des modifications importantes ; une déstructuration due à la fusion des phases cristallines, constituées par l'empilement ordonné des doubles hélices d'amylopectine, la solubilisation intra-granulaire de l'amylose, préalablement dispersé dans les phases amorphes, et la complexation de ses chaînes avec les acides gras endogènes. L'amylose étant complexé, une recristallisation de la structure s'est produite lors du stockage (pendant 5 mois) des amidons hydrotraités à basse température, résultant de la réorganisation des chaînes latérales courtes de l'amylopectine.

Toutes ces restructurations internes observées sur les granules d'amidon sont étroitement liées aux conditions qui prévalent lors des traitements mais aussi des différentes modalités des procédés appliqués. En effet, les changements physicochimiques observés au sein dépendent fortement de la teneur en eau et de la température. La teneur en eau résiduelle de l'amidon (0,13 kg H₂O/kg ms) augmente par contact direct de l'amidon avec la vapeur saturée, par absorption de l'eau de condensation de la vapeur. L'acheminement en flux continu de l'humidité vers l'intérieur de la couche d'amidon se termine à l'équilibre hygroscopique. Les teneurs en eau ont été de 0,19, 0,21 et 0,22 pour FV/DV-HMT et de 0,20, 0,25 et 0,27 pour RP/IV-HMT, aux PVS de 1, 2, et 3, respectivement. La mise sous vide du réacteur avant l'injection de la vapeur, (cas des procédés RP et IV-HMT), contribue à accélérer le phénomène de diffusion de la vapeur d'eau au sein de la matrice amyliacée et d'atteindre la température d'équilibre plus rapidement.

Globalement, les résultats obtenus ont montré une augmentation progressive du taux de fusion de la structure cristalline native avec le niveau de pression de vapeur saturée et de la durée du traitement. Pour des conditions identiques, l'intensité du phénomène était fonction du procédé appliqué, du moins vers le plus intense selon l'ordre suivant ; FV-HMT < DV-HMT < RP-HMT < IV-HMT. Quel que soit le procédé, pour la condition la plus intense (3 bar et 20 minutes), la fusion de la structure des grains est totale. Aussi, l'intensification des conditions d'hydrotraitement a eu pour conséquence une accentuation de la formation des complexes amylose-lipides, quantifiée par l'augmentation de leur enthalpie de fusion, mesurée par AED. Dans les conditions de teneurs en eau limitées, prévalant lors des hydrotraitements (<30%), la formation de complexes d'inclusion entre l'amylose et les lipides endogènes de l'AMS s'est produite à l'intérieur des grains, formation confirmée par l'analyse par DRX. L'apparition de complexes a été observée pour RP et IV-HMT pour toutes les conditions d'hydrotraitement,

contrairement aux procédés FV et DV-HMT, dont l'occurrence du phénomène a eu lieu pour des PVS > 1 bar. Par ailleurs, l'importance de la réorganisation des macromolécules d'amylopectine durant le stockage est également liée à l'intensité des changements intervenus dans la structure interne des granules lors des hydrotraitements. En effet, l'apparition de l'endotherme de rétrogradation a été observée uniquement sur les amidons qui ont subi des conditions d'hydrotraitement suffisamment intenses. Pour un temps de traitement de 10 minutes, le phénomène de rétrogradation a été observé dans tous les échantillons, exceptés ceux traités par FV à 1 et 2 bar, et par DV-HMT à 1 bar. Ce qui explique la présence encore importante de structures organisées de cristallites, due à la faible dégradation dans ces conditions d'hydrotraitement de la structure interne des granules.

L'étude du comportement des amidons hydrotraités a permis de dégager deux tendances représentées par les procédés FV/DV-HMT d'un côté et RP/IV-HMT de l'autre. Cette tendance traduit l'avantage de l'effet thermique, apporté par la présence de l'étape de mise sous vide avant le début du traitement, sur l'effet mécanique, dû à la détente brusque à la fin de la phase de maintien de la PVS. L'instauration d'une pression réduite dans le réacteur de traitement avant l'injection de la vapeur d'eau sous pression, étape présente uniquement dans les procédés RP et IV-HMT, contribue à l'accélération des transferts (chaleur et eau) grâce au contact du matériau avec la vapeur d'eau sous pression. L'effet mécanique provoqué par la détente rapide vers le vide après traitement thermique contribue également à amplifier les modifications des propriétés physico-chimiques, mais uniquement lorsque qu'il est associé à l'effet thermique (IV-HMT). Dans le cas du procédé FV-HMT, la détente finale a provoqué un effet inverse à celui observé avec le procédé IV-HMT. En effet, pour des conditions de teneurs en eau et de température identiques au cours de l'hydrotraitement, le refroidissement brutal provoqué par la détente finale dans le cas du procédé FV-HMT contribue à l'arrêt des réactions thermiques, d'où son effet moindre par rapport à l'hydrotraitement par DV-HMT.

En conclusion, malgré des conditions de traitement identiques, la disposition des deux modalités pour les quatre procédés a permis de les classer, en fonction de l'étendue des modifications produites et qui résultent des réarrangements de la structure interne des grains, selon cet ordre décroissant ; IV > RP > DV > FV-HMT. Ce classement montre qu'en conditions hydrothermiques intensifiées, l'effet mécanique est exacerbé en présence de teneurs en eau plus élevées, cas du procédé IV-HMT par rapport à FV-HMT.

5. Références bibliographiques

- Agama-Acevedo, E.; Pacheco-Vargas, G.; Bello-Pérez, L.A. and Alvarez-Ramirez, J.. **2018**. Effect of drying method and hydrothermal treatment of pregelatinized Hylon VII starch on resistant starch content. *Food Hydrocolloids*. 77, 817-824.
- Ahromrit, A.; Ledward, D.A. and Niranjana, K.. **2007**. Kinetics of high pressure facilitated starch gelatinisation in Thai glutinous rice. *J. Food En.* 79, 834.
- 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.
- Alvarez-Ramirez, J.; Rodriguez-Huezo, E.; Meraz, M.; Garcia-Diaz, S.; Flores-Silva, P.C. and Mondragon-Reinoso, L.. **2018**. Spatial variation of in vitro starch and protein digestibility in white wheat bread. *Starch*. 70, 1700025.
- Bahrani, S.A.. **2012**. Modification des Propriétés Physico-Chimiques de l'Amidon par Procédés Hydrothermiques : Contribution à l'étude des Transferts Couplés Chaleur-Masse. PhD thesis, Universit of La Rochelle. France
- 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 and Diffusion Forum Journal*. 312-315, 364-369.
- Bahrani, S.A.; Loisel, C.; Rezzoug, S.A.; Cohendoz, S.; Buleon, A.; Maache-Rezzoug, Z.. **2017**. Physicochemical and crystalline properties of standard maize starch hydrothermally treated by direct steaming. *Carbohydr. Polym.* 157, 380–390.
- 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. and 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. and Vose, J.R.. **1980**. Starch gelatinisation phenomena studied by differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.* 45, 1669–1680.
- Biliaderis, C.G. & Zawistowski, J.. **1990**. Viscoelastic behavior of aging starch-waterprobe interactions. *Carbohydrate Polymers*. 7, 51–70.
- Biliaderis, C.G.. **1992**. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology*. 46, 98–145.
- Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V. and Ball, S.. **1998**. Starch granules: structure and biosynthesis. *Int. J. Biol. Macromol.* 23(2), 855–112.
- 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 Nixtamalization. In: B.M. McKenna, Editor, *Engineering and food engineering science in the food industry* vol. 1, Elsevier, London, UK. 117–125.
- Chen, L.; Tian, Y.; Sun, B.; Cai, C.; Ma, R. and Jin, Z.. **2018**. Measurement and characterization of external oil in the fried waxy maize starch granules using ATR-FTIR and XRD. *Food Chemistry*, 242, 131-138.

- Chen, F., Xie, F., Liu, P., Chen, P.. 2019a. Structure, thermal stability and suspension rheological properties of alcohol-alkali-treated waxy rice starch. *International journal of biological macromolecules*, 134, 397–404.
- Chen, L., McClements, D.J., Zhang, H., Zhang, Z., Jin, Z., Tian, Y.. 2019b. Impact of amylose content on structural changes and oil absorption of fried maize starches. *Food chemistry*, 287, 28-37.
- Chen L, Ren F, Zhang Z, Tong Q, Rashed MMA. 2015. Effect of pullulan on the short-term and long-term retrogradation of rice starch. *Carbohydr Polym* 115, 415–21.
- Chung, H.J., Liu, Q., Hoover, R. 2009. Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. *Carbohydr. Polym.* 75, 436–447.
- Cooke D. & Gidley, M. J.. 1992. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition. *Carbohydr. Res.* 227, 13–112.
- Dai, L., Zhang, J., Cheng, F.. 2019. Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 132, 897–905.
- David, A. .2017. Etude de dérivés de l'amidon : relation entre la structure et la comportement thermomécanique. PhD thesis, Université of Lille 1. France.
- Donovan, J. 1979 Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*. 18, 263–275.
- Dospinescu-Rosu, A-M. 2011. Synthèse et étude d'amidons modifiés pour le développement de procédés d'oxydation du benzo[γ]pyrène, un modèle de polluant organique persistant. PhD thesis, Université of littoral côte d'Opale, Dunkerque. France.
- Dragunski D.C. & Pawlicka A.P..2001. Preparation and characterization of starch grafted with toluene. *Materials Research*, 4, 77-81.
- Dutta, H., & Mahanta, C.I. 2012. Effect of hydrothermal treatment varying in time and pressure on the properties of parboiled rices with different amylose content. *Food research international*, 49, 655-663.
- 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.
- 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. 1988 Physical and chemical characteristics of legume starches. *Animal Plant Sci.* 1, 89–94.
- Flores-Morales, A., Jimenez-Estrada, M., Mora-Escobedo, R.. 2012. Determination of the structural changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS 13C NMR spectroscopy on retrograded starch of maize tortillas. *Carbohydrate polymers*, 87, 61-68.
- Flores-Silva, P.C., Alvarez-Ramirez, J., Luis A. Bello-Perez, L.A..2018. Effect of dual modification order with ultrasound and hydrothermal treatments on starch digestibility. *Starch*, 70, 1700284.

- Gelders, G. G., Duyck, J. P., Goesart, F., and Delcour, J. A. 2005. Enzyme and acid resistance of amylose-lipid complexes differing in amylose chain length, lipid and complexation temperature. *Carbohydrate Polymers*, 60, 379-389.
- 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.
- Guo, J., Kong, L., Du, B., Xu, B. 2019. Morphological and physicochemical characterization of starches isolated from chesnuts cultivated in different regions of China. *International Journal of Biological Macromolecules*, 130, 357–368.
- Hoover, R. & Manuel, H.. 1996. The effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylo maize starches. *J. Cereal Sci.* 23, 153–162.
- Hoover, R. & Vasanathan, T. 1994. Effect of Heat-Moisture Treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, tuber, and legume starches. *Carbohydr. Res.* 252, 33–53.
- Huang, X.Y., Chao, D.Y, Gao J.P, Zhu M.Z., Shi M, Lin HX, . 2009. A previously unknown zinc finger protein, DST, regulates drought and salt tolerance in rice via stomatal aperture control. *Genes & Development* 23 : 1805-17
- 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.
- 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.
- Kaur, H. & Singh Gill, B..2019. Effect of high-intensity ultrasound treatment on nutritional, rheological and structural properties of starches obtained from different cereals. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126, 367–375.
- Kumar, K. Prakash, S. Jan, K. Swer, T.L. Jan, S. Verma, R. Deepika, K. Dar, M.Z. Verma, K. Bashir, K.. 2017. Effects of gamma irradiation on starch granule structure and physicochemical properties of brown rice starch, *Journal of Cereal Science*, 77, 194–200.
- Le Bail, P., Bizot, H., Ollivon, M., Keller, G., Bourgaux, C. & Buléon, A.. 1999. Monitoring the crystallization of amylose-lipid complexes during maize starch melting using synchrotron X-ray diffraction. *Biopolymers.* 50, 99–110.
- Levine, H., & Slade, L. 1990. Influence of the glassy and rubbery states on the thermal mechanical and structural properties of doughs and baked products. In H. Faridi, & J. M. Faubion (Eds.), *Dough rheology and baked products texture*, 157–330.
- 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.
- Luo, K., Lee, D.H., Joy Adra, H., Kim, Y.R..2019. Synthesis of monodisperse starch microparticles through molecular rearrangement of short-chain glucans from natural waxy maize starch. *Carbohydrate polymers*, 218, 261-268.
- Maache-Rezzoug, Z., Zarguili, I., Loisel, C., Queveau, D., and Buléon, A.. 2008. Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after D.I.C. hydrothermal treatment. *Carbohydr. Polym.* 74 (4), 802–812.

- 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.
- Maldonado Alvarado, P.G.. 2014. Facteurs déterminants du pouvoir de panification de l'amidon de manioc modifié par fermentation et irradiation UV. PhD thesis, Université of Montpellier 2. France.
- 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.
- Mathew S., Abraham T.E.. 2007. Physico-chemical characterization of starch ferulates of different degrees of substitution. *Food Chemistry*, 105, 579-589.
- Milles, M., Desjardins, P. J., & Pawel, H. E. 1985. The facial plethysmograph: A new instrument to measure facial swelling volumetrically. *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, 43(5), 346–352.
- 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.
- Mua, J. P., and Jackson, D. S. 1998. Retrogradation and gel textural attributes of com starch amylose and amylopectin fractions. *J. Cereal Sci.* 27:157-166.
- Münzing, K. 1991 DSC studies of starch in cereal and cereal products. *Thermochimica Acta.* 193, 441–448.
- 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.
- 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.
- 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.
- Van den Berg, C. 1981 Vapour sorption equilibria and other water starch interactions: a physico-chemical approach. PhD thesis: Agricultural University Wageningen (The Netherlands).
- Van Soest, J.J.G., Tournois, H., Wit de, D. & Vliegthart, J.F.G. 1995. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 279, 201–214.
- Vermeulen, R., Goderis, B., and Delcour, J.A. 2006. An X-ray study of hydrothermally treated potato starch. *Carbohydr. Polym.* 64, 364–375.
- Waigh, T. A., Gidley, M. J., Komanshek, B. U. and 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. and Crystal, E. 1959. Development and Comparison of Two X-Ray Methods for Determining the Crystallinity of Cotton Cellulose. *J. Appl. Phys.*, 30, 1654.

- Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu, Q., Wang, S.. 2015. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 14, 568-585.
- Wang, R., Chen, C., Guo, S.. 2017. Effects of drying methods on starch crystallinity of gelatinized foxtail millet (γ -millet) and its eating quality. *Journal of food engineering*, 207, 81-89.
- 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.
- Zarguili, I., Maache-Rezzoug, Z., Loisel, C., & Doublier, J.-L. 2009. A mathematical model to describe the change of moisture distribution in maize starch during DIC hydrothermal treatment. *International Journal of Food Science and Technology*, 44(1), 10–17.
- Zobel, H. F., Young, S. N. and Rocca. L. A. 1988. "Starch Gelatinization: An X-Ray Diffraction Study." *Cereal Chemistry* 65 (6):443–46.

CHAPITRE IV

**MODELISATION DES TRANSFERTS
COUPLÉS DANS
LA COUCHE D'AMIDON**

Table des matières

1.	Introduction	153
2.	Mesure des propriétés physiques et thermophysiques des amidons hydrotraîtes	153
2.1.	Propriétés physiques	154
2.1.1.	Suivi de la teneur en eau.....	154
2.1.2.	Mesure de la masse volumique et de la porosité	155
2.2.	Propriétés thermophysiques des amidons hydrotraîtes	157
2.2.1.	Conductivité thermique	158
2.2.1.	Chaleur spécifique	161
2.2.2.	Calcul des constantes d'énergies d'activation pour les deux paramètres thermophysiques	164
2.3.	Modélisation empirique des paramètres thermophysiques	165
2.3.1.	Conductivité thermique	167
2.3.2.	Chaleur spécifique	169
2.3.4.	Diffusivité thermique	172
2.3.5.	Calcul des coefficients d'énergies d'activation des paramètres thermophysiques	173
3.	Modélisation des transferts couplés (Masse-Chaleur).....	173
3.1.	Position du problème	174
3.2.	Transfert de chaleur	175
3.3.	Transfert de masse.....	176
3.4.	Transfert couplé (Masse-chaleur)	177
3.4.1.	Hypothèses simplificatrices	177
3.4.2.	Conditions initiales et aux limites	177
3.5.	Adaptation de l'équation générale de transfert aux spécificités des différents procédés hydrothermiques.	178
3.5.1.	Equations de bilan d'énergie de la phase initiale de l'hydrotraitement	179
3.5.2.	Equations de bilan d'énergie de la phase principale de l'hydrotraitement	179
3.5.3.	Equations de bilan de la phase finale de l'hydrotraitement	181
4.	Résultats de la résolution numérique sous COMSOL Multiphysics®.....	181
4.1.	Répartition des paramètres variables	181
4.1.1.	Variation de la température et de la teneur en eau.....	181
4.1.2.	Variation du taux de condensation et du degré de fusion.....	187
4.1.3.	Variation des propriétés thermophysiques	190
4.2.	Simulation des valeurs ξ_F par le modèle numérique 1D	196
5.	Conclusion.....	198
6.	Références.....	199

Liste des figures

Figure IV.1: Variation de la teneur en eau de l'AMS pendant l'hydrotraitement par quatre procédés.	154
Figure IV.2: Variation de la conductivité thermique en fonction de la température de l'AMS traité durant 5 minutes à trois valeurs de PVS.....	159
Figure IV.3: Variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour l'AMS traité à 10 minutes.	160
Figure IV.4: Variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour l'AMS traité durant 20 minutes.	161
Figure IV.5: Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température de l'AMS hydrotraité durant 5 minutes à trois valeurs de PVS.....	162
Figure IV.6 : Variation de C_p en fonction de la température pour l'AMS hydrotraité durant 10 minutes à trois valeurs de PVS.	163
Figure IV.7: Variation C_p en fonction de la température pour l'AMS hydrotraité durant 20 minutes à trois valeurs de PVS.	164
Figure IV.8 : Endothermes de fusion-gélatinisation de l'AMS à différentes teneurs en eau.....	166
Figure IV.9 : Graphique de Pareto standardisé pour la conductivité thermique.	168
Figure IV.10 : Valeurs de conductivité thermique prédites en fonction des valeurs expérimentales.	168
Figure IV.11: Surface de réponse de la conductivité thermique de l'AMS en fonction de la température et de la teneur en eau.....	169
Figure IV.12 : Graphique de Pareto standardisé pour la chaleur spécifique.	170
Figure IV.13 : Valeurs de chaleur spécifique prédites en fonction des valeurs expérimentales. ...	171
Figure IV.14 : Surface de réponse de la chaleur spécifique de l'AMS en fonction de la température et de la teneur en eau.....	171
Figure IV.15 : Surface de réponse de la diffusivité thermique en fonction de la température et de la teneur en eau.	172
Figure IV.16: Valeurs de diffusivité thermique prédites en fonction des valeurs calculées.....	173
Figure IV.17 : Décomposition du traitement hydrothermique en deux phases distinctes	174
Figure IV.18 : Phénomènes de transfert de chaleur et de masse présents lors des hydrotraitements.	175
Figure IV.19 : Profils de température dans l'épaisseur de la couche d'amidon traitée à 1 bar par les différents procédés hydrothermiques [t_{eq} = 600 s (DV/FV-HMT) et 60 s (RP/IV-HMT)].....	182
Figure IV.20 : Profils de température dans l'épaisseur de la couche d'amidon traitée à 2 bar par les différents procédés hydrothermiques [t_{eq} = 220 s (DV/FV-HMT) et 45 s (RP/IV-HMT)].....	183
Figure IV.21 : Profils de température de la couche d'amidon pour les quatre procédés hydrothermiques et PVS de 3 bar [t_{eq} = 100 s (DV/FV-HMT) et 30 s (RP/IV-HMT)].....	184
Figure IV.22 : Profils de teneur en eau dans la section droite de l'épaisseur de la couche d'amidon lors des différents traitements à PVS de 1 bar.....	185
Figure IV.23 : Evolution de la teneur en eau dans la couche d'amidon pour un traitement à 2 bar.	186
Figure IV.24 : Evolution de la teneur en eau dans la couche d'amidon pour un traitement à 3 bar.	187
Figure IV.25 : Evolution du taux de condensation de la vapeur en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon traités à 20 min/2 bar.	188

Figure IV.26 : Progression la fraction massique des cristallites fondues dans la couche d'amidon par les quatre procédés à PVS de 1 bar pour en fonction du temps de traitement.	189
Figure IV.27 : Evolution de la fraction massique des cristallites fondues dans la structure de l'amidon hydrotraité à PVS de 2 bar.....	190
Figure IV.28 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon pour différents procédés hydrothermiques traités à 20 minutes et à 1 bar.	191
Figure IV.29 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon pour différents procédés hydrothermiques traités à 20 minutes et à 2 bar.	192
Figure IV.30 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon pour les quatre traités à 20 minutes et à 3 bar.....	193
Figure IV.31 : Evolution de la chaleur spécifique en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon lors des hydrotraitements par les quatre procédés traités à 20 minutes et à 1 bar.....	194
Figure IV.32 : Variation de Cp dans l'épaisseur de la couche d'amidon au cours des hydrotraitement à 20 minutes et à 2 bar par les différents procédés traités.	195
Figure IV.33 : Evolution de la chaleur spécifique en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon pour différents procédés hydrothermiques traités à 20 minutes et à 3 bar.....	196
Figure IV.34 : Comparaison de la fraction massique de fusion des cristallites, obtenues à partir du modèle 1D et des valeurs expérimentales.....	197

Liste des Tableaux

Tableau IV.1: Masse volumique et porosité de l'AMS hydrotraité durant 5 min.	156
Tableau IV.2: Masse volumique et porosité de l'AMS hydrotraité pendant 10 min.....	156
Tableau IV.3: Masse volumique et porosité de l'AMS hydrotraité pendant 20 min.....	157
Tableau IV.4 : Energies d'activation des réactions thermiques lors de la mesure de λ et Cp de l'AMS hydrotraité.	165
Tableau IV.5 : Valeurs des températures de fusion.....	166
Tableau IV.6 : Analyse de variance pour la conductivité thermique.....	167
Tableau IV.7 : Analyse de la variance pour la chaleur spécifique.	170
Tableau IV.8 : Energie d'activation des trois paramètres thermophysiques pour différentes valeurs de teneurs en eau de l'AMS.....	173

1. Introduction

La prédiction, durant les traitements hydrothermiques, de l'évolution de la température et de la teneur en eau au sein d'un matériau réactif comme la poudre d'amidon est importante. En effet, l'évolution de ces deux facteurs conditionne, comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, la progression des réactions pendant le traitement thermique (fusion totale ou partielle de la structure cristalline, formation de complexes amylose-lipide) dans la structure interne du granule. L'intérêt de la modélisation des transferts est de comprendre les phénomènes physiques mis en jeu lors des échanges couplés de chaleur et d'humidité, et de prédire les phénomènes physiques complexes, principalement la fusion de la structure semi cristalline, en tenant compte des spécificités propres à chaque procédé mis en œuvre. Pour y parvenir, il est nécessaire de définir les équations décrivant ces transferts, de déterminer les conditions limites, de résoudre ces équations par une méthode numérique et enfin de valider expérimentalement les modèles de transfert macroscopiques.

Nous présenterons dans ce chapitre les résultats de modélisation des transferts simultanés de masse et chaleur au sein de la couche d'amidon grâce à un couplage entre les équations de transferts de chaleur et d'humidité. Ces équations, couplées et discrétisées par éléments finies, ont été résolues à l'aide du logiciel COMSOL *Multiphysics*® par une modélisation 1D.

Les paramètres physiques et thermophysiques qui ont été considérés, sont la masse volumique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la diffusivité thermique. Ces paramètres interviennent, lors d'un traitement thermique, directement dans les transferts couplés de masse et de chaleur. Aussi, des modèles empiriques traduisant ces propriétés ont été déterminés à partir de données expérimentales, tenant compte de la variation de la teneur en eau, de la température mais aussi du changement de structure de l'amidon au cours de son hydrotraitement. Ces modèles ont été utilisés dans la résolution numérique des équations de transferts. Afin d'exprimer au mieux les phénomènes physiques liés aux spécificités des différents procédés, nous avons pris en considération dans les équations, les réductions de la pression pendant les phases initiale et finale, selon les modalités de chaque procédé hydrothermique.

2. Mesure des propriétés physiques et thermophysiques des amidons hydrotraités

Le traitement de l'amidon par les différents procédés hydrothermiques s'effectue par contact direct entre la vapeur saturée sous pression et la couche de matériau. Ce traitement étant appliquée à la surface du matériau, il provoque des gradients de concentration (ou de pression) et de température entre la surface et l'intérieur du produit. 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, atteinte lorsqu'il s'établit un équilibre de pression de vapeur entre le matériau et l'environnement.

Les principaux paramètres qui contrôlent l'hydrotraitement sont le niveau de la pression de la vapeur d'eau dans le réacteur de traitement, donc de température et la durée de traitement. L'épaisseur de la couche d'amidon influence quant à elle l'homogénéité de l'hydrotraitement. A l'aide d'un suivi de température et de teneur en eau effectuées sur trois épaisseurs (5, 10 et 15 mm), à la surface et au fond de la couche d'AMS, au cours d'un traitement par IV-HMT (pression de 3 bar pendant 16

minutes), Zarguili (2006) a montré que le traitement était non homogène pour les épaisseurs importantes. En effet, l'absence du gradient d'humidité a été observée uniquement avec l'épaisseur de 5 mm. Afin d'éviter toute hétérogénéité lors de l'hydrotraitement de l'amidon, c'est cette épaisseur de couche qui a été retenue pour notre étude.

2.1. Propriétés physiques

2.1.1. Suivi de la teneur en eau

Le suivi de la teneur en eau en fonction du temps de traitement pour les différents procédés (DV, RP, IV et FV-HMT) a été réalisé pour trois niveaux de pressions (1, 2 et 3 bar), est présenté dans la Figure IV.1. L'amidon à l'état de poudre, a été introduit dans le réacteur de traitement à la teneur en eau résiduelle de 0,13 (kg H₂O/kg ms). Soulignons que la mesure de la teneur en eau a été effectuée à la fin du traitement, après récupération de l'échantillon.

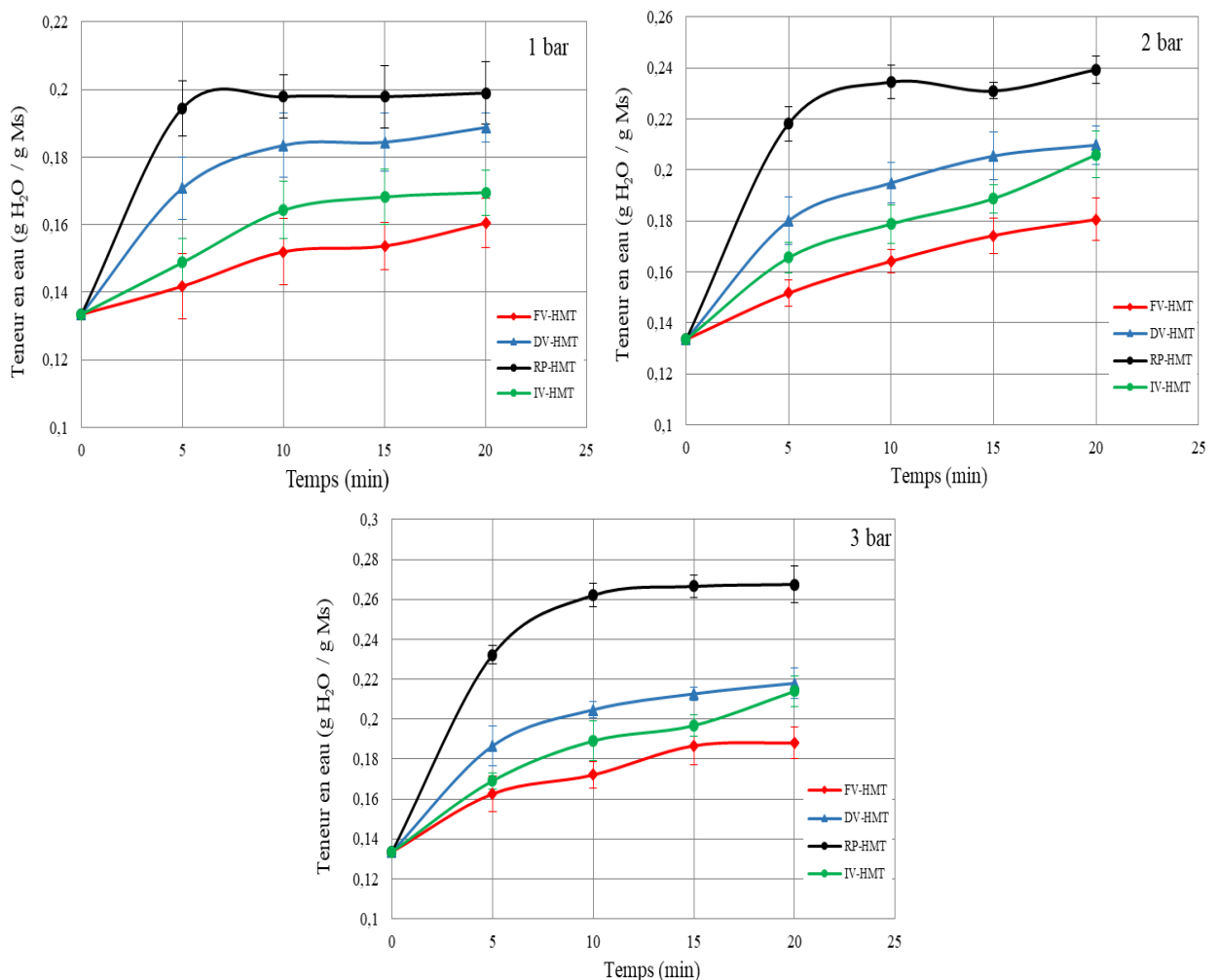


Figure IV.1: Variation de la teneur en eau de l'AMS pendant l'hydrotraitement par quatre procédés.

A partir de la Figure IV.1, nous observons que la teneur en eau augmente avec le temps de traitement, et l'intensité de cet accroissement est fonction du procédé d'hydrotraitement et du niveau de la PVS appliquée. Le profil de variation de la teneur en eau peut être divisé en 3 phases : une phase initiale, où la teneur en eau du produit augmente rapidement, suivie d'une phase intermédiaire, caractérisée

par vitesse d'absorption d'eau moindre et d'une phase finale atteinte lorsque l'équilibre hygroscopique s'établit entre l'amidon et la vapeur d'eau. A 20 minutes de traitement, les teneurs en eau atteintes ont été d'environ 20; 24 et 26,5% (kg H₂O/kg ms) pour l'AMS traité par RP-HMT, de 18,5; 20,5 et 22% (kg H₂O/kg ms) par DV-HMT, de 17; 20,5 et 21,5% (kg H₂O/kg ms) pour celui traité par IV-HMT et de 16,0; 18,0 et 19% (kg H₂O/kg ms) par FV-HMT, respectivement à PVS de 1, 2 et 3 bar.

Rappelons que la présence du vide initial, avant l'injection de la vapeur d'eau sous pression, réduit la résistance de l'air et facilite la diffusion de la vapeur au sein du produit. Ce qui contribue également à générer une quantité de vapeur condensée plus importante, car la quantité d'air réduite dans la chambre de traitement est remplacée par une quantité équivalente de vapeur d'eau. C'est le cas des procédés RP et IV-HMT, dont les teneurs en eau pendant la phase principale sont identiques, si on exclut la phase finale de détente rapide vers la pression réduite. Cette étape participe à l'élimination d'une certaine quantité d'eau, fonction de la différence de pression (ΔP), avant et après la détente. Ce qui explique les teneurs plus faibles des échantillons traités par IV-HMT, dont les écarts avec les échantillons traités par RP-HMT sont de 3 ; 3,3 et 5,3%

2.1.2. Mesure de la masse volumique et de la porosité

Les valeurs de la masse volumique apparente (ρ_b) et réelle (ρ_p) ainsi que la porosité (ε) de l'AMS natif et hydrotraité pendant 5, 10 et 20 minutes, par FV, DV, RP et IV-HMT, à la pression de 1, 2 et 3 bar, sont présentées respectivement dans les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3. Les mesures ont été effectuées sur de l'amidon contenant une teneur en eau de 6% (kg H₂O/kg ms). La masse volumique réelle (ρ_p , particle density) est le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume global, à l'exclusion des pores ouverts occupés par l'air (Mayor et Sereno, 2004; Maroulis et Saravacos, 1990). La masse volumique apparente (ρ_b , Bulk density) est le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume global (Mayor et Sereno, 2004; Maroulis et Saravacos, 1990). ρ_b inclut la contribution des espaces interparticulaires et dépend à la fois de la masse volumique des particules mais aussi de leur arrangement dans le lit de poudre. La porosité (ε) est définie 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 intraparticulaire (ou intra-agglomérats) et la porosité interparticulaire (ou inter-agglomérats), liée à l'aptitude de la poudre à se réarranger lors de la phase de tassement.

Globalement et en tenant compte des écart-types, la masse volumique réelle de l'AMS traité, dans des faibles conditions (1 et 2 bar pendant 5 minutes) par les différents procédés (Tableau IV.1), est identique à celle du natif, avec un ρ_p de 1,392 g/cm³. Pour ces conditions les masses volumiques apparentes (ρ_b) des amidons hydrotraités sont quasiment équivalentes à celle de l'amidon non traité, principalement ceux traités par FV et DV-HMT. En revanche, pour des conditions de pression et de temps de traitement supérieures, particulièrement pour les procédés RP et IV-HMT, les valeurs de ρ_p et ρ_b sont plus élevées par comparaison à celles de l'amidon natif, qui sont de 1,392 ($\pm 0,011$) et 0,805 ($\pm 0,013$), respectivement.

Tableau IV.1: Masse volumique et porosité de l'AMS hydrotraité durant 5 min.

Echantillon	ρ_p (réelle) (g/cm ³)	ρ_b (apparente) (g/cm ³)	Porosité(%)
Natif	1,392 ($\pm 0,011$)	0,805 ($\pm 0,013$)	42,17 ($\pm 0,51$)
FV-HMT			
1 bar	1,490 ($\pm 0,027$)	0,819 ($\pm 0,016$)	45,03 ($\pm 1,21$)
2 bar	1,461 ($\pm 0,013$)	0,821 ($\pm 0,025$)	43,82 ($\pm 1,81$)
3 bar	1,361 ($\pm 0,014$)	0,854 ($\pm 0,009$)	37,26 ($\pm 1,27$)
DV-HMT			
1 bar	1,404 ($\pm 0,013$)	0,816 ($\pm 0,006$)	41,85 ($\pm 0,59$)
2 bar	1,406 ($\pm 0,008$)	0,860 ($\pm 0,010$)	38,80 ($\pm 0,65$)
3 bar	1,366 ($\pm 0,028$)	0,862 ($\pm 0,033$)	36,89 ($\pm 3,41$)
RP-HMT			
1 bar	1,407 ($\pm 0,013$)	0,861 ($\pm 0,010$)	38,82 ($\pm 0,52$)
2 bar	1,403 ($\pm 0,012$)	0,906 ($\pm 0,010$)	35,45 ($\pm 0,89$)
3 bar	1,387 ($\pm 0,019$)	0,932 ($\pm 0,025$)	32,82 ($\pm 1,06$)
IV-HMT			
1 bar	1,415 ($\pm 0,024$)	0,842 ($\pm 0,010$)	40,49 ($\pm 0,96$)
2 bar	1,446 ($\pm 0,026$)	0,843 ($\pm 0,030$)	41,70 ($\pm 1,53$)
3 bar	1,457 ($\pm 0,015$)	0,901 ($\pm 0,025$)	38,11 ($\pm 2,22$)

Les valeurs maximales de la masse volumique réelle et apparente ont été atteintes pour FV-HMT à 2 et 3 bar pendant 20 min (1,577 et 0,990 g.cm⁻³), respectivement, pour DV-HMT à 1bar/20 min (1,508 et 1,099 g.cm⁻³), pour RP-HMT à 1 et 3 bar/20 min, respectivement (1,510 et 1,066 g.cm⁻³) et pour IV-HMT à 1 bar/20 min (1,587 et 1,075 g.cm⁻³). L'augmentation observée des masses volumiques lorsque les conditions d'hydrotraitement ont été intensifiées est liée à la formation d'agglomérats, dont la conséquence directe est la réduction des espaces intergranulaires et donc du volume global. 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'agglomérats est complètement différente de celle des particules individuelles.

Tableau IV.2: Masse volumique et porosité de l'AMS hydrotraité pendant 10 min.

Echantillon	ρ réelle (g/cm ³)	ρ apparente (g/cm ³)	Porosité(%)
Natif	1,392 ($\pm 0,011$)	0,8050 ($\pm 0,013$)	42,17 ($\pm 0,51$)
FV-HMT			
1 bar	1,526 ($\pm 0,024$)	0,879 ($\pm 0,016$)	42,35 ($\pm 1,93$)
2 bar	1,384 ($\pm 0,023$)	0,896 ($\pm 0,008$)	35,26 ($\pm 1,35$)
3 bar	1,354 ($\pm 0,025$)	0,907 ($\pm 0,004$)	33,01 ($\pm 1,11$)
DV-HMT			
1 bar	1,552 ($\pm 0,023$)	0,843 ($\pm 0,007$)	45,67 ($\pm 0,72$)
2 bar	1,521 ($\pm 0,017$)	0,932 ($\pm 0,013$)	38,70 ($\pm 0,72$)
3 bar	1,517 ($\pm 0,016$)	0,957 ($\pm 0,022$)	36,92 ($\pm 1,90$)
RP-HMT			
1 bar	1,511 ($\pm 0,012$)	0,918 ($\pm 0,017$)	39,26 ($\pm 0,94$)
2 bar	1,506 ($\pm 0,018$)	0,921 ($\pm 0,020$)	38,83 ($\pm 1,75$)
3 bar	1,507 ($\pm 0,011$)	0,985 ($\pm 0,029$)	34,64 ($\pm 2,07$)
IV-HMT			
1 bar	1,544 ($\pm 0,025$)	0,875 ($\pm 0,004$)	43,34 ($\pm 0,88$)
2 bar	1,525 ($\pm 0,027$)	0,915 ($\pm 0,022$)	39,98 ($\pm 2,48$)
3 bar	1,521 ($\pm 0,016$)	0,997 ($\pm 0,015$)	34,44 ($\pm 1,64$)

La formation des agglomérats a déjà été observée par analyse granulométrique et microscopique par [Bahrani et al. \(2017\)](#) sur l'AMS hydrotraités par DV, RP et IV-HMT. Ses travaux ont montré que les changements des caractéristiques structurales des granules d'amidon après hydrotraitement, liées à la fusion de la structure semi-cristalline, avaient des conséquences sur leurs morphologies. Pour les faibles conditions d'hydrotraitement, les résultats des mesures par granulométrie laser et microscopie électronique à balayage ont montré un gonflement des granules. La distribution de la taille des grains, était celle de populations formées principalement de particules individuelles. En revanche, pour les conditions plus intenses, la coexistence de particules individuelles avec des particules agrégées a été favorisée par l'étendue de la fusion des grains pendant l'hydrotraitement. En effet, les agrégats observés étaient formés d'un amas de particules collées entre elles par des granules fondus [Bahrani et al. \(2017\)](#). Également, [Herrera-Gómez et al. \(2005\)](#) ont relié la perte de la cristallinité des granules par fusion à la formation des agrégats, lors de traitement thermique en conditions limitées en eau et leurs tailles étaient proportionnelles à l'intensité des conditions appliquées.

Tableau IV.3: Masse volumique et porosité de l'AMS hydrotraité pendant 20 min.

Echantillon	ρ réelle (g/cm ³)	ρ apparente (g/cm ³)	Porosité(%)
Natif	1,392 ($\pm 0,011$)	0,8050 ($\pm 0,013$)	42,17 ($\pm 0,51$)
FV-HMT			
1 bar	1,571 ($\pm 0,012$)	0,897 ($\pm 0,027$)	42,93 ($\pm 1,32$)
2 bar	1,577 ($\pm 0,013$)	0,953 ($\pm 0,035$)	39,59 ($\pm 2,00$)
3 bar	1,558 ($\pm 0,018$)	0,990 ($\pm 0,022$)	36,47 ($\pm 1,62$)
DV-HMT			
1 bar	1,508 ($\pm 0,002$)	1,099 ($\pm 0,011$)	27,14 ($\pm 0,70$)
2 bar	1,496 ($\pm 0,005$)	1,096 ($\pm 0,012$)	26,74 ($\pm 1,02$)
3 bar	1,498 ($\pm 0,003$)	1,008 ($\pm 0,011$)	32,71 ($\pm 0,59$)
RP-HMT			
1 bar	1,510 ($\pm 0,016$)	0,989 ($\pm 0,021$)	34,46 ($\pm 1,99$)
2 bar	1,501 ($\pm 0,005$)	1,038 ($\pm 0,029$)	30,87 ($\pm 2,08$)
3 bar	1,496 ($\pm 0,006$)	1,066 ($\pm 0,010$)	28,74 ($\pm 0,90$)
IV-HMT			
1 bar	1,587 ($\pm 0,026$)	1,075 ($\pm 0,016$)	32,25 ($\pm 0,32$)
2 bar	1,579 ($\pm 0,012$)	1,039 ($\pm 0,028$)	34,21 ($\pm 1,92$)
3 bar	1,503 ($\pm 0,013$)	1,032 ($\pm 0,016$)	31,32 ($\pm 1,62$)

Comme la porosité (ϵ) dépend de la masse volumique réelle et apparente. On retrouve les mêmes tendances que celles observées avec les masses volumiques, à savoir pour les conditions d'hydrotraitement et les procédés peu intenses (1bar/5min et FV/DV) la porosité de l'amidon est quasiment égale à celle du natif (42,17 %). L'augmentation des conditions d'hydrotraitement a conduit à la diminution de la porosité et ce, quel que soit le procédé hydrothermique. La porosité est également affectée par la formation d'agglomérats.

2.2. Propriétés thermophysiques des amidons hydrotraités

La conductivité thermique, la chaleur spécifique et la diffusivité thermique des matériaux sont trois propriétés thermophysiques importantes qui affectent les propriétés de transfert de chaleur. Ces paramètres sont indispensables à l'étude et au contrôle des procédés thermiques alimentaires comme

la cuisson, le séchage ou le refroidissement (Yang et al., 2002). L'ensemble de ces propriétés est intimement lié à la variation de la température et de la teneur en eau et dont l'influence est déterminante sur la progression des réactions biochimiques au sein d'un matériau amylicé. Il existe peu de travaux dans la littérature qui prennent en considération le degré de fusion de la structure, pour exprimer une propriété thermophysique sous forme d'équation.

Afin d'étudier l'effet de la réorganisation de la structure interne subie par les granules d'AMS, les propriétés thermophysiques des amidons hydrotraités par différents procédés (DV, FV, RP et IV-HMT) ont été comparées avec celles de l'amidon natif. Les mesures ont été faites sur des échantillons conditionnés pour avoir une teneur en eau fixe de 6 gH₂O/100g m.s. Le choix d'une teneur aussi basse a été fait afin d'éviter tout risque de changement dans la structure résiduelle du matériau lors de l'application d'un flux de chaleur pendant la mesure et par conséquent biaiser la valeur de la propriété. La teneur en eau réduite a été également associée à des domaines de températures, adoptés lors des mesures de la conductivité thermique par la méthode du fil chaud et de la chaleur spécifique par calorimétrie, allant de 25 à 140 °C et de 40 à 160 °C, respectivement. Ces limites hautes de températures ne permettent pas la fusion des cristallites restants dans la structure de l'amidon après traitement, sachant que pour une teneur en eau de 11,9 (gH₂O/100g m.s) la température de début de fusion est d'environ 160 °C (Tableau IV.5).

2.2.1. Conductivité thermique

Les figures IV.2, IV.3 et IV.4 présentent, respectivement, la variation de la conductivité thermique (λ) en fonction de la température pour l'AMS traité par FV, DV, RP et IV-HMT, durant 5, 10 et 20 minutes. La conductivité thermique de l'amidon natif, mesurée dans le même intervalle de température a varié de 0,05 à 0,31 W.m⁻¹.K⁻¹. Valeurs proches de celles obtenues par Bahrani, (2012) sur l'AMS natif à 14% (g H₂O/g ms) de teneur en eau, à l'aide de la même méthode et pour un intervalle de température allant de 25 à 140 °C. L'écart entre les deux résultats est dû aux teneurs en eau différentes du matériau.

L'hydrotraitement de l'AMS à travers les changements provoqués dans la structure interne des granules a contribué à modifier les valeurs λ par rapport aux valeurs obtenues dans la structure native. Changements qui sont étroitement liés aux conditions de température et de teneur en eau, primant lors des hydrotraitements mais aussi à l'intensité des phénomènes physiques impliqués. En effet, la conductivité thermique augmente avec la température et la teneur en eau du matériau, et diminue lorsque la porosité de la structure augmente (Otero et al., 2010; Park et Jun, 2015).

En tenant compte des écarts types, les conductivités thermiques de l'AMS hydrotraité par FV et DV-HMT dans les faibles conditions, à savoir une durée de traitement de 5 et 10 minutes et quelle que soit la valeur de PVS, sont équivalentes à celles obtenues sur l'amidon natif. Ces résultats traduisent le faible impact des modifications obtenues dans la structure des grains sur ce paramètre.

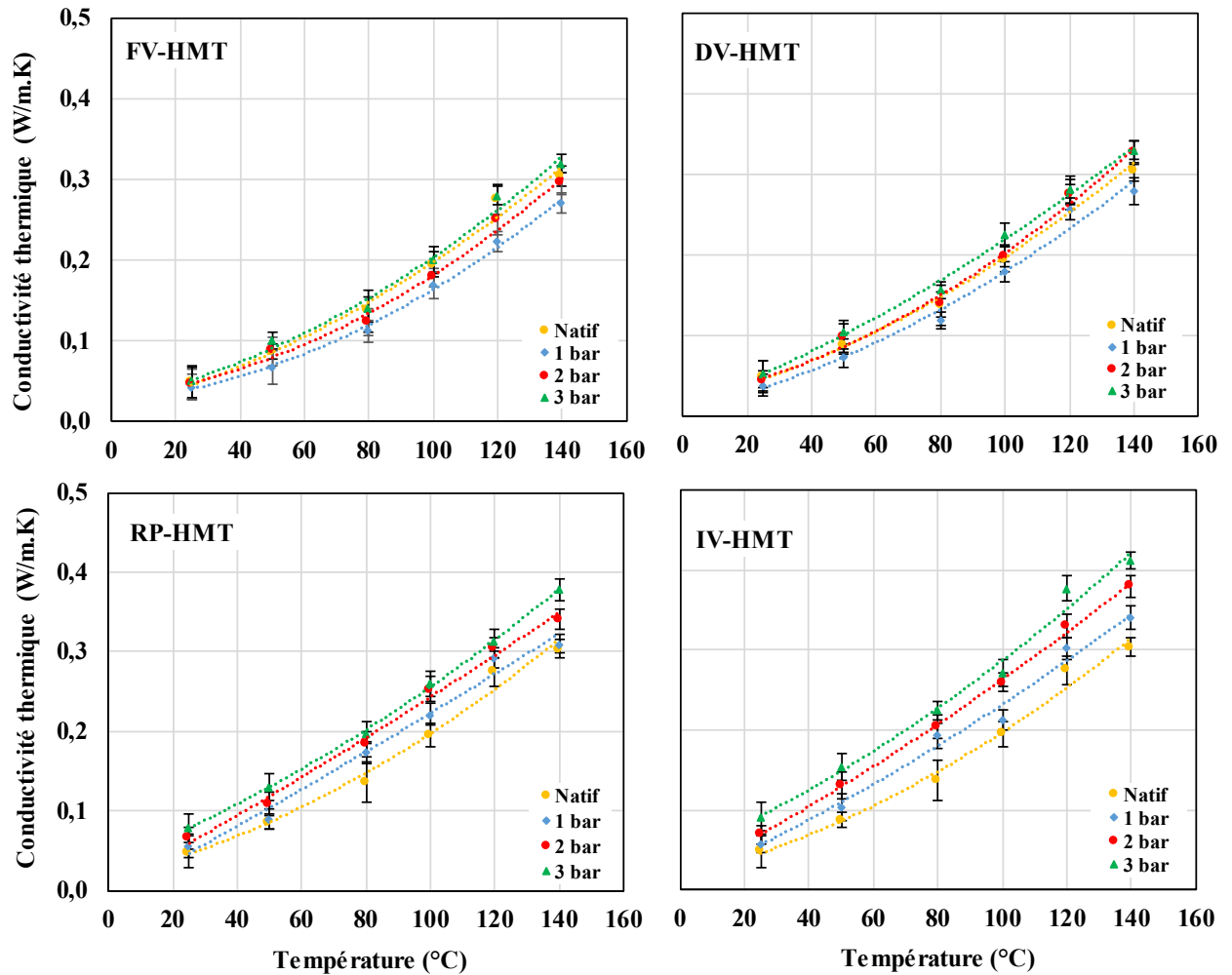


Figure IV.2: Variation de la conductivité thermique en fonction de la température de l'AMS traité durant 5 minutes à trois valeurs de PVS.

A ces conditions, les résultats d'analyse de la mesure de la porosité (Tableaux IV.1 et IV.2) et du degré de fusion de la structure semi-cristalline de l'AMS par AED (Tableau III.4, chapitre 3), ont montré une porosité quasi-équivalente à celle du natif et une fusion ne dépassant pas les 40 et 60% pour, respectivement, 5 et 10 minutes de temps de traitement. En revanche, dans le cas des procédés RP et IV-HMT et pour les mêmes conditions, l'effet de l'hydrotraitement sur les valeurs de λ est significatif (Figures IV.2 et IV.3). En effet, la fusion de la structure cristalline plus importante ainsi que la baisse de la porosité, ont certainement contribué à l'augmentation de la conductivité du matériau. La fusion a été de 72 et 88% pour RP-HMT et de 91 et 97% pour IV-HMT, à 5 et 10 minutes de temps de traitement, respectivement, et la porosité à environ 34% par comparaison à celle du natif de 42%. Une relation linéaire entre la conductivité thermique et la température a été établie par [Muramatsu et al. \(2007\)](#) pour différents produits amyliques, dont l'amidon, présentant des teneurs en eau variant de 15 à 30%. Les auteurs ont montré que pour une même température, la conductivité thermique est plus importante lorsque la masse volumique apparente est plus élevée et donc lorsque la porosité plus faible. La variation de la masse volumique de 840 à 910 kg/m³ a entraîné un gain d'environ 10% pour la conductivité thermique. Pour une masse volumique plus faible, la présence d'air dans la structure du matériau, avec une conductivité thermique très faible (environ 0,025 W/m.K), entraîne une diminution globale de sa conductivité thermique.

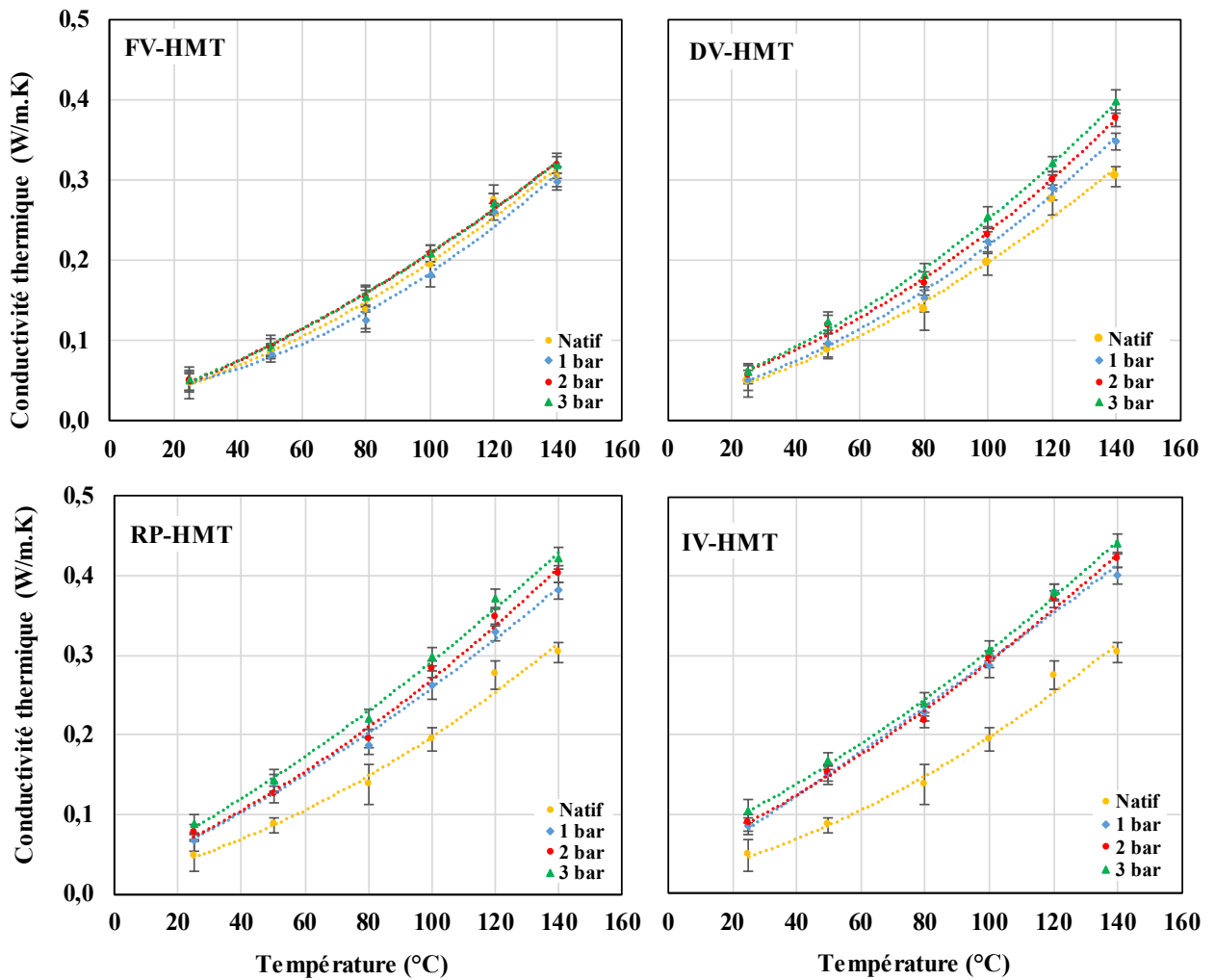


Figure IV.3: Variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour l’AMS traité à 10 minutes.

L’augmentation de la conductivité thermique s’est poursuivie avec le rallongement de la durée de traitement à 20 minutes (Figure IV.4). Durée pour laquelle ont été observés les plus importants degrés de fusion des cristallites et baisses de porosité dans la structure. La fusion de la structure cristalline et par conséquent la présence d’une structure amorphe contribue à augmenter la conductivité du matériau. D’après [Jacobs et Delcour \(1998\)](#), la proportion des constituants amorphes présents dans le granule augmente lorsque les phases cristallines fusionnent, ce qui augmente la mobilité moléculaire dans ces phases. En effet, pour la condition la plus intense (3 bar et 20 minutes), les valeurs de conductivité mesurées ont augmenté, du procédé le moins vers le plus intense, fonction de l’accroissement du degré de fusion de la structure cristalline des grains d’amidon; $FV < DV < RP < IV$ -HMT (Figure IV.4).

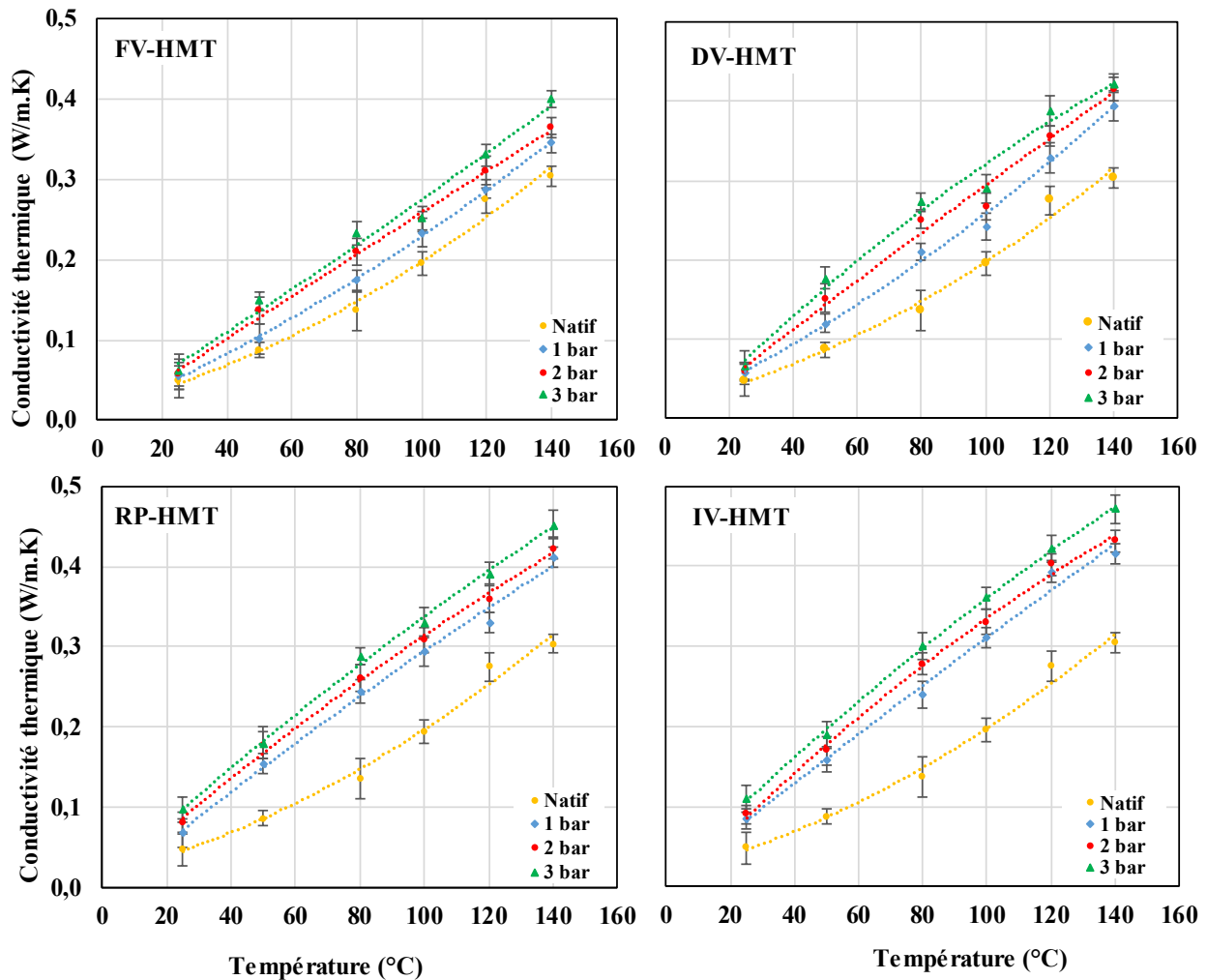


Figure IV.4: Variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour l'AMS traité durant 20 minutes.

2.2.1. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique ou capacité thermique massique (C_p) de l'AMS traité par les différents procédés a été comparée avec celle de l'amidon natif. Comme pour la conductivité thermique, la chaleur spécifique est très sensible à la nature et à la composition du matériau, et augmente avec la température et la teneur en eau (Azadbakht et al., 2013). L'augmentation de l'humidité dans les mélanges eau-amidon, donne des valeurs de C_p proches de celle de l'eau (4,181 kJ/kg.°C) (Perry et al., 1984). Cette propriété thermophysique dépend également d'autres facteurs, comme ceux liés aux changements de structure interne dus aux phénomènes de gélatinisation ou fusion de l'amidon (Hwang et al., 1999 ; Phinney et al., 2017). Phénomènes présents dès que l'amidon est en contact avec de l'eau et de la chaleur.

Dans les figures IV.5, IV.6 et IV.7 sont présentées, les variations de chaleur spécifique, mesurées dans une plage de température variant de 25 à 160 °C, en fonction de la température pour l'AMS traité par FV, DV, RP et IV-HMT, durant 5, 10 et 20 minutes, respectivement. Ces valeurs sont comparées à ceux de l'amidon natif, pour la même plage de température.

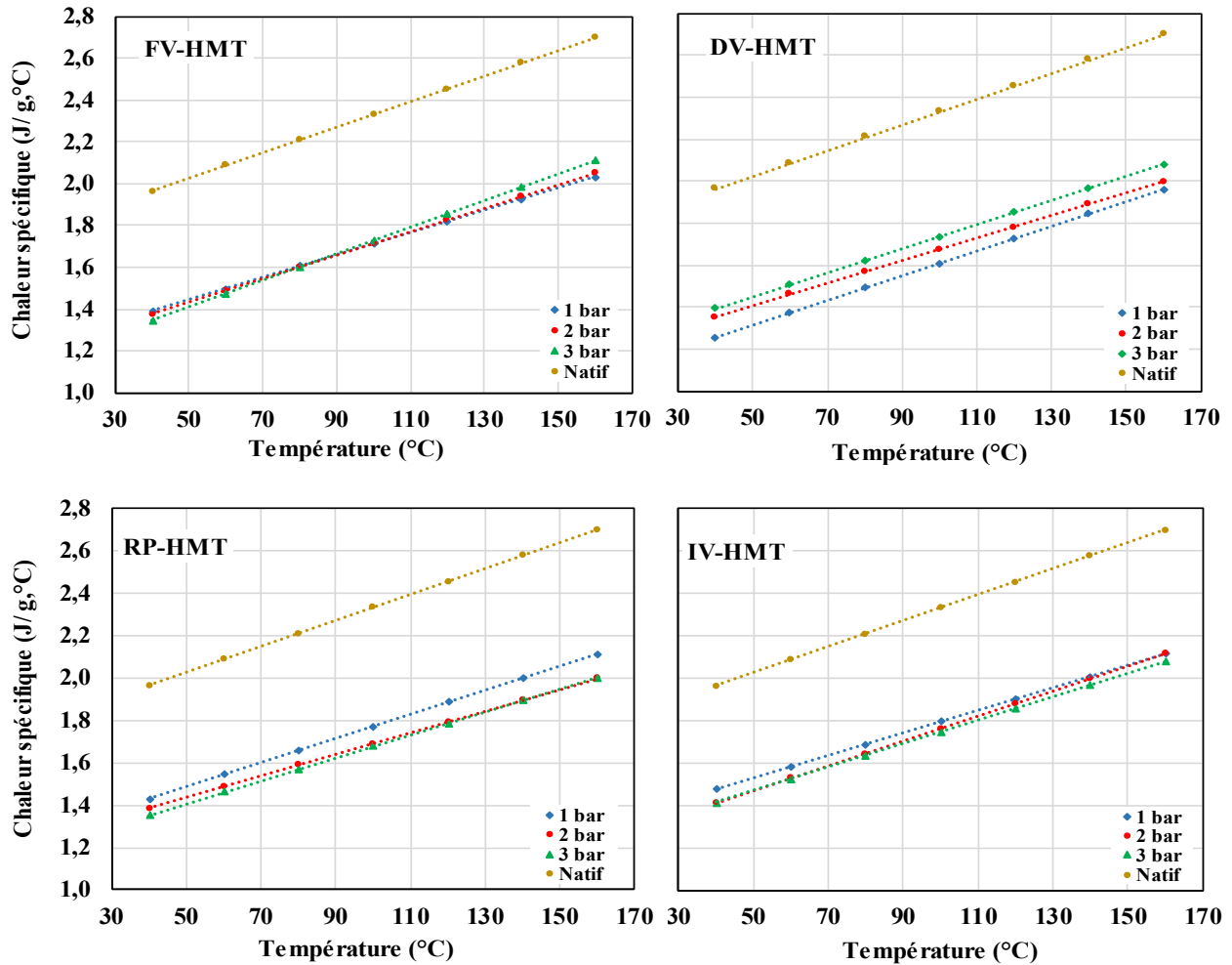


Figure IV.5: Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température de l'AMS hydrotraité durant 5 minutes à trois valeurs de PVS.

L'information qui semble se dégager de ces mesures est que la modification de la structure interne des particules suite à l'application des traitements hydrothermiques a eu comme conséquence une baisse significative des chaleurs spécifiques, en comparaison avec celle de la structure native pour laquelle, la valeur de C_p a varié de 1,96 à 2,7 (kJ/kg °C), sur un intervalle de température allant de 40 à 160 °C. La valeur de C_p obtenue de l'amidon natif est proche de celle donnée par Wang et al. (1999) sur l'amidon de maïs. Les auteurs ont trouvé une chaleur spécifique, mesurée à 40 °C et à une teneur en eau de 13,4 (gH₂O/100g m.s), de $1,795 \pm 0,084$ kJ/kg d'amidon sec °C.

Aussi, l'analyse des valeurs de C_p obtenues à partir des différents échantillons hydrotraités ne fait apparaître aucun effet spécifique au procédé ou à l'intensité des conditions appliqués. En effet, pour une durée de traitement de 5 minutes (Figure IV.5), les valeurs de C_p , pour tous procédés et niveau de pression confondus, ont varié de $1,333 \pm 0,042$ à $2,054 \pm 0,040$. Le même calcul effectué pour les durées de 10 et 20 minutes a donné des valeurs de chaleur spécifique, entre $1,382 \pm 0,010$ et $2,080 \pm 0,048$ (Figure IV.6) et entre $1,367 \pm 0,043$ et $2,040 \pm 0,041$ (Figure IV.7), respectivement.

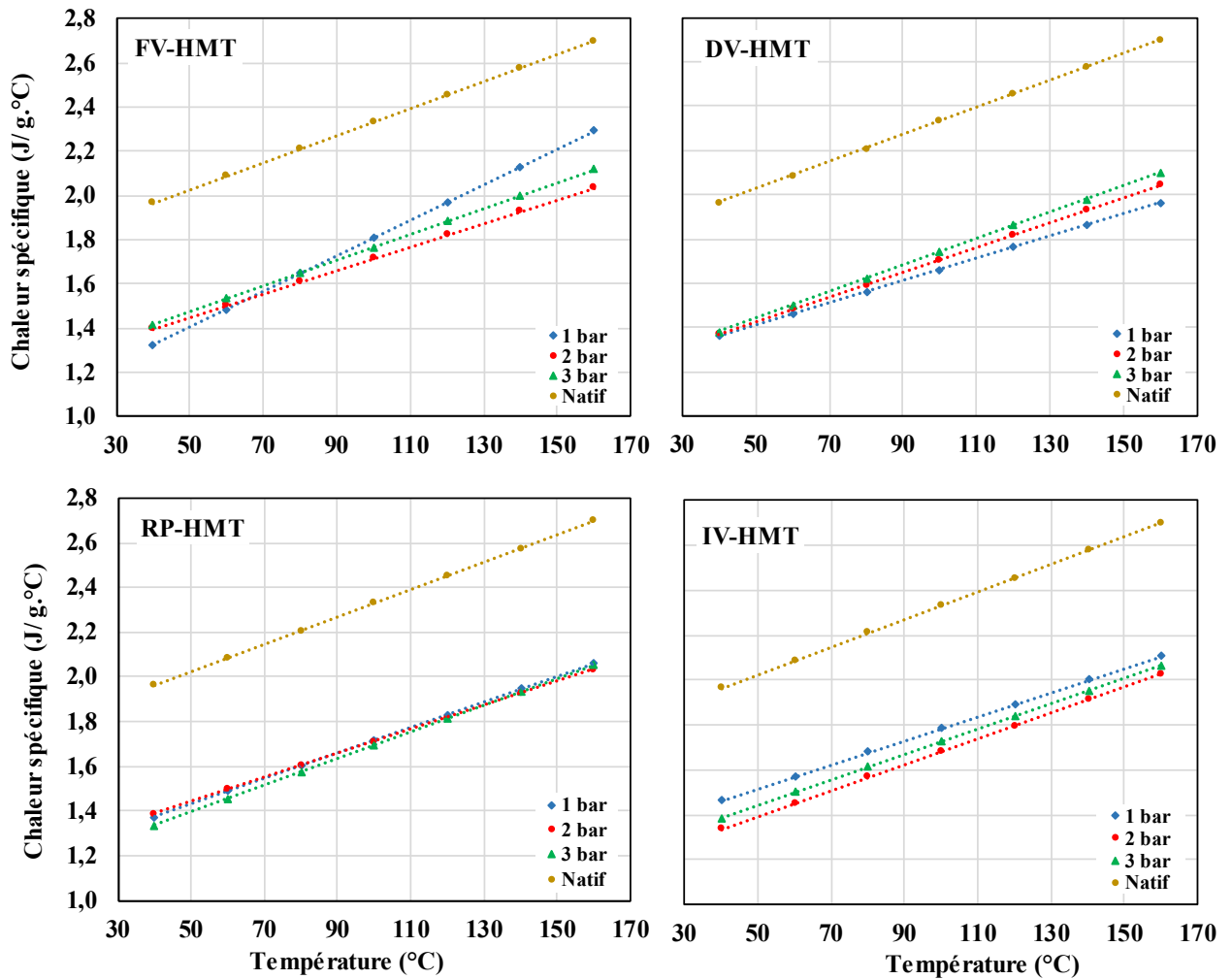


Figure IV.6 : Variation de C_p en fonction de la température pour l’AMS hydrotraité durant 10 minutes à trois valeurs de PVS.

Etant donné le faible écart entre les différentes valeurs de C_p , nous avons effectué une analyse statistique de toutes les données expérimentales obtenues sur les échantillons d’amidon hydrotraités. La chaleur spécifique basée sur le calcul de la moyenne de toutes les valeurs obtenues des différents échantillons hydrotraités, pour chaque valeur de température, sur l’intervalle allant de 40 à 160 $^\circ C$. Le C_p moyen a varié de $1,376 \pm 0,056$ à $2,056 \pm 0,091$ avec un coefficient de variation, mesure relative de la dispersion des données par rapport à la moyenne, d’environ 4%. Ce résultat confirme l’effet des modifications de la structure interne des granules sur la baisse de cette propriété par rapport à celle obtenue sur la structure native. Rappelons que les mesures de C_p ont été faites sur des échantillons conditionnés à une teneur en eau fixe de 6 $gH_2O/100g$ m.s., afin d’éviter toutes interactions ou réactions chimiques pouvant se produire entre les composés, en présence d’eau et de chaleur.

A notre connaissance, aucune étude rapportée dans la littérature ne fait état de l’effet du degré de gélatinisation ou fusion dans la structure interne des granules d’amidon sur les mesures de la chaleur spécifique en les dissociant de l’effet de la teneur en eau. En revanche, dans un certain nombre travaux, l’augmentation de la chaleur spécifique a été associée à la progression du phénomène de gélatinisation lors du chauffage avec une augmentation simultanée de la teneur en eau dans le système (Wang et al., 1999 ; Shiotsubo et Takahashi , 1986).

La baisse de C_p des échantillons traités est peut-être liée à la disponibilité de l'eau dans le matériau. En comparant les isothermes d'adsorption d'amidons de différentes origines botaniques hydrotraités par IV-HMT avec leurs natifs respectifs, Zarguili (2006) a observé une diminution de leurs capacités de sorption, et l'écart avec le natif était plus important lorsque les conditions d'hydrotraitement étaient plus élevées.

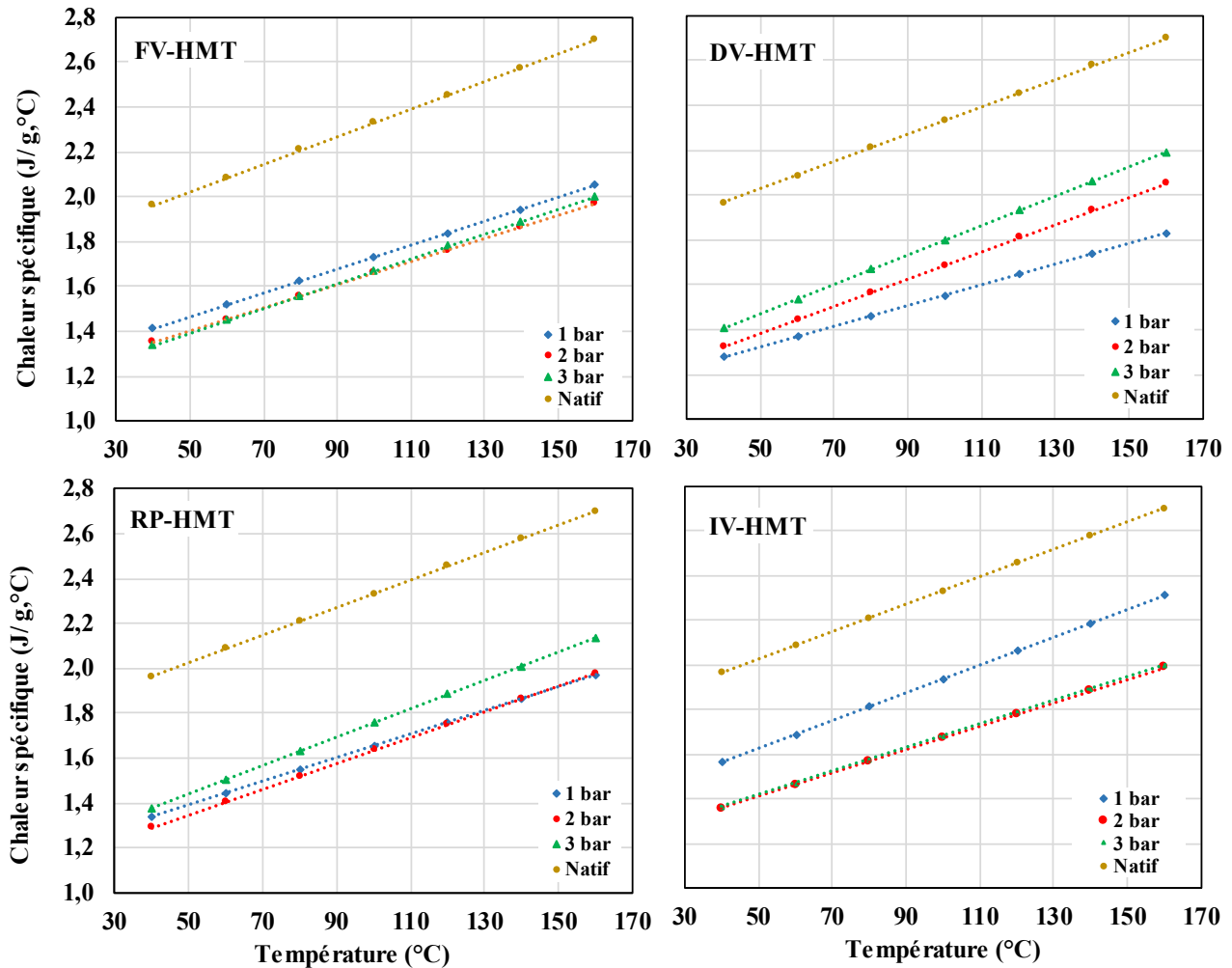


Figure IV.7: Variation C_p en fonction de la température pour l'AMS hydrotraité durant 20 minutes à trois valeurs de PVS.

2.2.2. Calcul des constantes d'énergies d'activation pour les deux paramètres thermophysiques

Dans le Tableau IV.4 sont regroupées les valeurs des constantes d'énergies d'activation calculées à partir des valeurs de la conductivité thermique et de la chaleur spécifiques de l'AMS traité hydrothermiquement par les quatre procédés pour les conditions précédentes, à savoir 5, 10 et 20 minutes pour trois valeurs de PVS. Les constantes énergies d'activation de la conductivité ($E_{a,\lambda}$), montrent une tendance globale à la décroissance en fonction de l'intensité des conditions d'hydrotraitement. Les valeurs de $E_{a,\lambda}$ les plus faibles ont été observées sur l'AMS traité par IV-HMT

à 20 minutes avec une PVS de 2 et 3 bar. Comme pour la variation de la chaleur massique des différents échantillons hydrotraités, aucun effet marqué n'est observé sur les valeurs des constantes d'énergie d'activation ($E_{a,Cp}$).

Tableau IV.4 : Energies d'activation des réactions thermiques lors de la mesure de λ et C_p de l'AMS hydrotraité.

Type de traitement	Pression (bar)	E_{a_λ} (kJ.mol ⁻¹)			$E_{a_{Cp}}$ (kJ.mol ⁻¹)		
		5 min	10 min	20 min	5 min	10 min	20 min
FV-HMT	1	16,8	16,5	16,4	3,56	3,16	3,50
	2	16,3	16,6	15,7	3,76	3,55	3,54
	3	16,4	16,4	15,5	4,24	3,80	3,77
DV-HMT	1	18,3	17,3	16,7	4,19	3,44	3,37
	2	17,5	16,3	16,4	3,66	3,76	4,13
	3	16,3	16,5	15,5	3,76	3,93	4,17
RP-HMT	1	16,1	15,2	15,1	3,68	3,81	3,62
	2	15,1	15,1	13,8	3,46	3,58	4,01
	3	13,9	14,3	13,3	3,68	4,04	4,12
IV-HMT	1	15,8	14,0	14,3	3,39	3,51	3,69
	2	15,1	13,8	14,0	3,81	3,93	3,60
	3	13,4	12,9	13,0	3,62	3,76	3,58

2.3. Modélisation empirique des paramètres thermophysiques

L'étape de modélisation nécessite la connaissance précise des propriétés thermophysiques (conductivité thermique, chaleur spécifique, diffusivité thermique) du matériau étudié, car intervenant dans les transferts couplés de masse et de chaleur, en lien avec sa réactivité au cours d'une transformation. Afin de proposer des modèles empiriques de ces propriétés, tenant compte de la variation de la température, de la teneur en eau et de la progression des réactions de fusion pendant les hydrotraitements, nous avons conditionnés l'AMS natif à différentes teneurs en eau, balayant le domaine des teneurs impliquées dans les procédés étudiés. La prise en compte du changement de structure des cristallites au cours du chauffage de l'amidon de maïs standard à l'état natif en présence de teneurs en eau variables a été obtenue grâce à l'analyse enthalpique différentielle. A partir des thermogrammes (Figure IV.8) les degrés de fusion de la structure ont pu être calculés (Tableau IV.5).

En présence de teneurs en eau basses, les transitions endothermiques, relatives à la fusion des cristallites, se produisent à des températures très élevées (Maache-Rezzoug et al., 2008). Le pic de fusion est de moins en moins visible avec la baisse de la teneur en eau, et se décale vers des températures plus élevées. La présence de l'endotherme est due à la répartition hétérogène de l'eau entre les deux phases, cristalline et amorphe, du matériau. La phase amorphe peu hydratée, déstabilise une partie de la phase cristalline et provoque une fusion coopérative de quelques cristallites. L'eau se redistribue au sein des chaînes libérées et cette redistribution conduit à une fusion à une température plus importante.

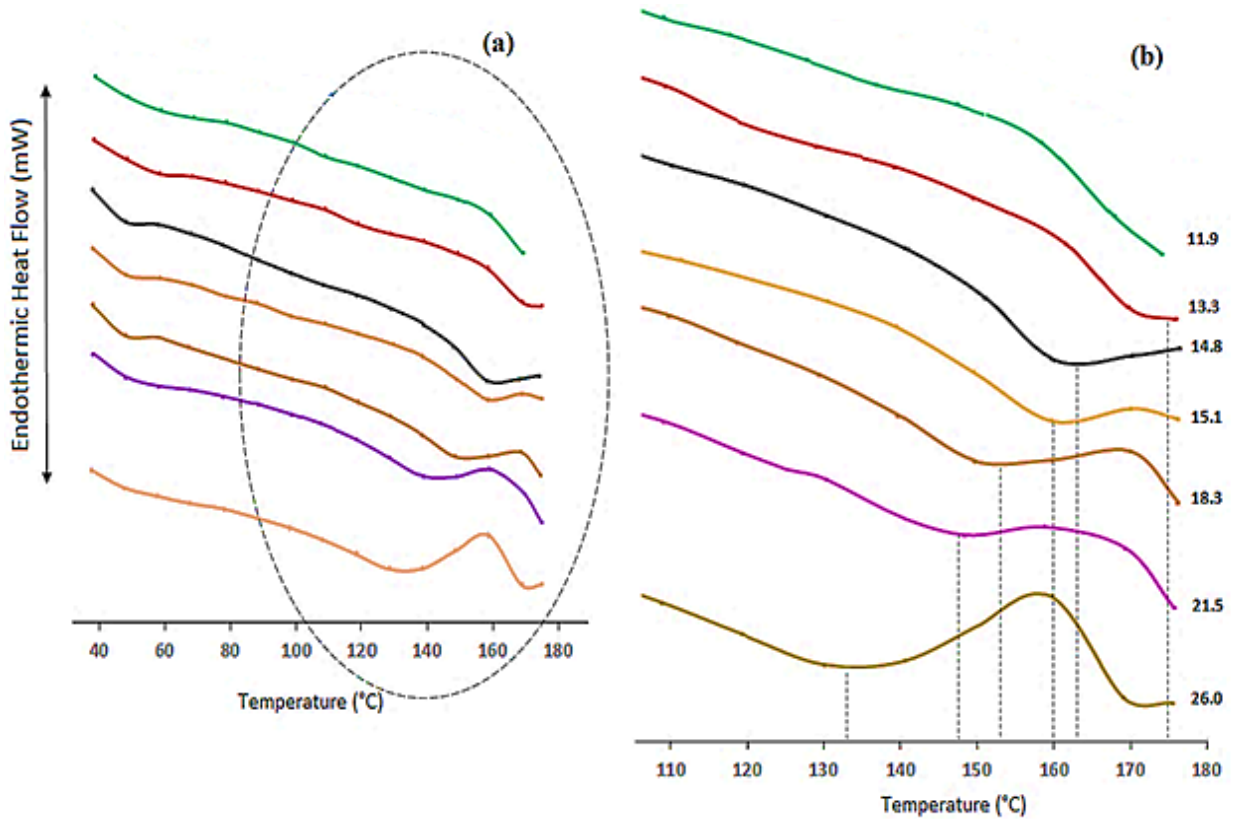


Figure IV.8 : Endothermes de fusion-gélatinisation de l'AMS à différents teneurs en eau.

Une diminution progressive de la température et de l'enthalpie de fusion est observée en fonction de l'augmentation de la teneur en eau. A 26 (g H₂O/ 100g ms), la température de début de fusion de l'AMS est de 120 °C et son enthalpie de 7,6 J/g et pour la teneur en eau la plus faible, de 11,9 (g H₂O/ 100g ms), la température et l'enthalpie de fusion sont de 160,1 °C et 10,3 J/g, respectivement.

Tableau IV.5 : Valeurs des températures de fusion.

W (g H ₂ O/100g db)	T ₀ (°C)	T _p (°C)	ΔH _F (J/g)
11,9	160,1	>180,0	10,3
13,3	156,1	175,0	10,6
14,8	142,2	163,8	9,9
15,1	145,0	160,6	9,6
18,3	133,4	153,4	8,4
21,5	130,0	147,6	8,5
26,0	120,0	132,6	7,6

Ces données ont été utilisées afin d'obtenir des relations empiriques exprimant sous forme d'équation les propriétés thermophysiques en fonction de la température, de la teneur en eau et de l'enthalpie de fusion. L'intérêt d'une formulation d'une propriété thermophysique sous forme d'équations, après leurs validations, est de pouvoir les utiliser dans la modélisation et permettre donc la prévision des valeurs en l'absence de données expérimentales.

2.3.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique apparente de l'AMS natif a été déterminée dans un domaine de température variant entre 25 et 140 °C et des teneurs en eau entre 10,8 à 25 (gH₂O/100g m.s). Afin de tenir compte du changement de structure, nous avons considéré, en plus des deux premiers paramètres, l'enthalpie de fusion comme paramètre d'entrée. La conductibilité thermique a été analysée en fonction de trois paramètres d'entrées ; température (T), teneur en eau (W) et enthalpie de fusion (ΔH_F) de la structure semi-cristalline. Les résultats d'analyse de la variance et le graphique de Pareto standardisé pour ce paramètre sont donnés dans le Tableau IV.6 et la Figure IV.9 respectivement.

L'importance de chaque coefficient de régression a été déterminée à l'aide l'analyse de variance (ANOVA). Cette analyse est basée sur le test de Fisher qui doit statuer sur une hypothèse de départ notée H_0 : «la variance relative à un paramètre et la variance résiduelle sont du même ordre », autrement dit le facteur n'est pas significatif. Si la valeur de Fisher observée (F_{obs}) est supérieure à la valeur de Fisher théorique (F_{th} tabulée), alors H_0 est non retenue et le paramètre est significatif. La valeur de F_{obs} (F-ratio) étant le rapport entre les deux variances. L'analyse de variance fournit également la probabilité $P(F_{obs} \leq F_{th})$, qui permet d'analyser qu'un terme est ou non significatif. Un seuil α est fixé, indiqué par un trait vertical sur le graphique de Pareto, à partir duquel un paramètre est considéré comme significatif si $P(F_{obs} \leq F_{th}) < \alpha$ avec un indice de confiance $(1-\alpha)*100$, ou non significatif si $P(F_{obs} \leq F_{th}) > \alpha$. La valeur de α est généralement fixée à 5%.

Tableau IV.6 : Analyse de variance pour la conductivité thermique.

Source	Sum of square	DF	Mean square	F-ratio	P-value
T	0,0126	1	0,0126	45,86	<0,00001*
W	0,0043	1	0,0043	15,54	0,0008*
ΔH_F	$2,38.10^{-4}$	1	$2,38.10^{-4}$	0,85	0,3671
T ²	$6,10.10^{-5}$	1	$6,10.10^{-5}$	0,22	0,6434
TW	$6,30.10^{-3}$	1	$6,30.10^{-3}$	22,8	0,0001*
T ΔH_F	$2,93.10^{-5}$	1	$2,93.10^{-5}$	0,11	0,7474
W ²	$6,50.10^{-4}$	1	$6,50.10^{-4}$	2,36	0,1402
W ΔH_F	$1,24.10^{-4}$	1	$1,24.10^{-4}$	0,45	0,5101
ΔH_F^2	$1,93.10^{-5}$	1	$1,93.10^{-5}$	0,07	0,7937
TE	$5,51.10^{-3}$	26	$8,19 \times 10^{-8}$		
MAE	$1,06.10^{-2}$				
R ²	0,989				
R ² _{adj}	0,985				

TE : Total Error ; MAE : Mean Absolute Error ; *significant

En se basant sur les valeurs de p-value (Tableau IV.6), sur l'ensemble des influences possibles, seul trois paramètres sont considérés statistiquement comme étant significatifs (T, W et TW). Il apparaît tout à fait logique que les effets directs de la température et la teneur en eau aient une influence significative sur λ . En revanche, la modification de la structure, traduite par le paramètre ΔH , bien qu'ayant lieu, reste limitée devant les effets prépondérants de la température et de la teneur en eau. Pourtant les mesures de la conductivité sur les amidons hydrotraités, mais à W fixe, ont montré

clairement la baisse de λ avec l'augmentation des phases amorphes (§ 2.2.1). Ce résultat est certainement dû au fait que ΔH est un paramètre non indépendant, car lié à la variation de la température et de la teneur en eau, étant donné que le phénomène de fusion de la structure cristalline de l'amidon dépend de T mais principalement de W . On peut considérer que l'effet du changement de structure sur la variation de λ peut être traduit plutôt par l'interaction entre T et W , qui est très significatif.

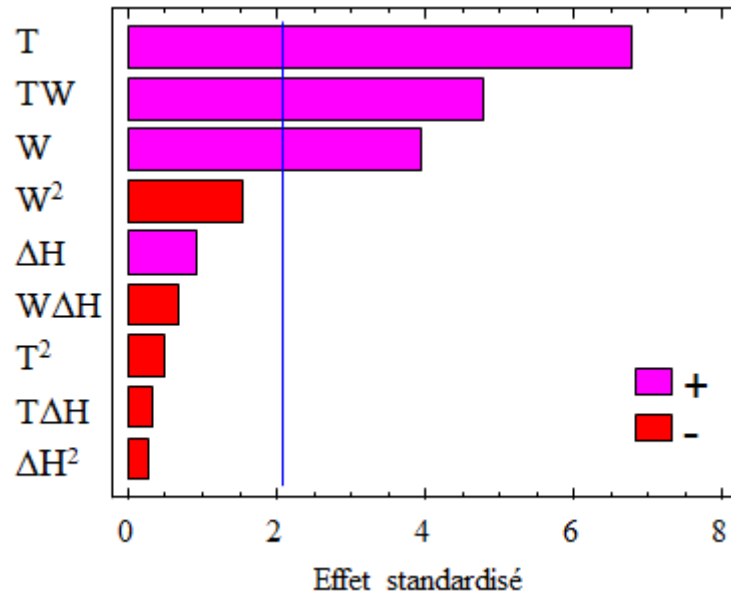


Figure IV.9 : Graphique de Pareto standardisé pour la conductivité thermique.

La figure IV.10 présente les valeurs de la conductivité thermique prédites en fonction des valeurs expérimentales. La qualité du modèle développé a été évaluée sur la base du coefficient de corrélation (R^2), proche de 99%, ce qui suggère que le modèle prédictif représente raisonnablement les valeurs observées.

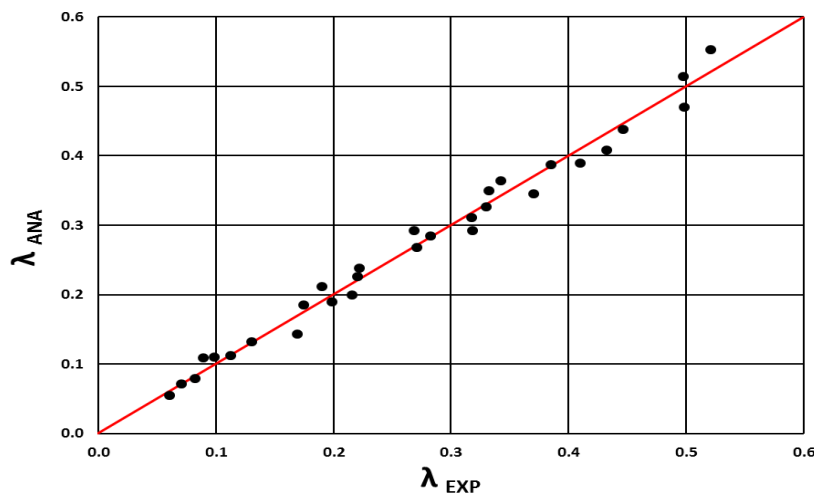


Figure IV.10 : Valeurs de conductivité thermique prédites en fonction des valeurs expérimentales.

En tenant compte uniquement des termes significatifs, une équation (1) simplifiée est proposée, dans laquelle ne figurent que la température, la teneur en eau et l'interaction entre les deux paramètres. La mise à l'écart des termes non significatifs a fait baisser le coefficient de corrélation de 0,989 à 0,98

$$\lambda = -2,7 \cdot 10^{-2} + 1,63 \cdot 10^{-3} T + 1,69 \cdot 10^{-3} W + 8,79 \cdot 10^{-4} TW \quad (1)$$

La figure IV.11 traduit l'influence de ces 2 paramètres sur la conductivité thermique dans un graphique à 3 dimensions dans lequel apparaissent les influences linéaires de T et W sur la conductivité thermique ainsi que l'interaction TW. Pour de faibles températures, λ est relativement stable lorsque W augmente alors que pour les températures élevées, la conductivité augmente de façon importante. Pour une température de 25 °C, une augmentation de W de 10,8 à 25 % induit une augmentation de λ de 0,047 à 0,11 w/mK. Dans les mêmes conditions de teneur en eau mais à une température de 140 °C, λ varie de 0,33 à 0,58 W/mK.

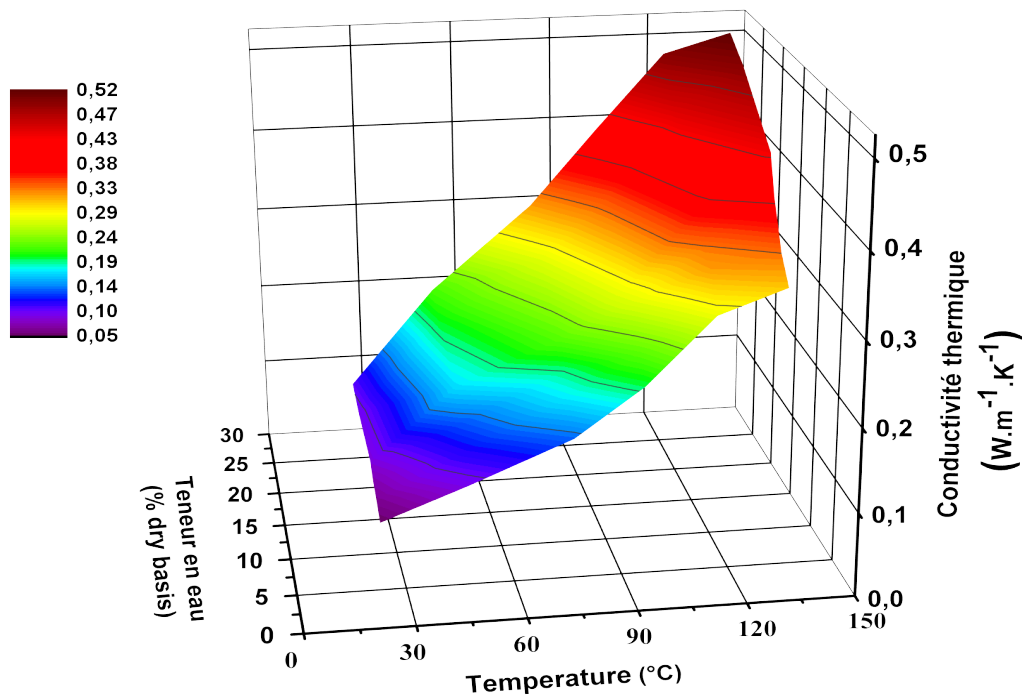


Figure IV.11: Surface de réponse de la conductivité thermique de l'AMS en fonction de la température et de la teneur en eau.

2.3.2. Chaleur spécifique

Comme pour la conductivité thermique, nous avons effectué une étude sur la variation de la chaleur spécifique de l'AMS natif, dans laquelle nous avons simultanément fait varier la température entre 40 et 160 °C et la teneur en eau entre 10,8 et 25 gH₂O/100gms, en intégrant le changement de structure subit par le matériau. Le Tableau IV.7 et la Figure IV.12 présentent, respectivement, l'analyse de la variance et le graphique de Pareto standardisé. Sur la base des valeurs de P-Value, la température (T) et l'influence quadratique de la teneur en eau (W²) sont statistiquement significatives. Il existe donc un maximum de teneur en eau à partir duquel la valeur de C_p du matériau diminue. Cette diminution est probablement liée à la l'immobilisation d'une certaine quantité d'eau lors de la réaction de fusion

des cristallites. Comme pour la conductibilité thermique, l'effet du changement de structure sur C_p peut être relié à l'effet d'interaction qui lie la teneur en eau et la température. Sur les 3 trois interactions possibles, seule l'interaction WT est significative, avec un indice de confiance supérieur à 99,9%.

Tableau IV.7 : Analyse de la variance pour la chaleur spécifique.

Source	Sum of square	DF	Mean square	F-ratio	P-value
T	0,222	1	0,222	150,42	<0,00001*
W	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,09	0,7668
ΔH_F	$3,4 \cdot 10^{-3}$	1	$3,4 \cdot 10^{-3}$	2,31	0,1308
T^2	$3,27 \cdot 10^{-6}$	1	$3,27 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,9625
TW	0,019	1	0,019	12,96	0,0004*
$T \Delta H_F$	$1,44 \cdot 10^{-8}$	1	$1,44 \cdot 10^{-8}$	0,00	0,9975
W^2	1,365	1	1,365	923,71	<0,00001*
$W \Delta H_F$	$3,85 \cdot 10^{-4}$	1	$3,85 \cdot 10^{-4}$	0,26	0,6102
ΔH_F^2	0,0037	1	0,0037	2,51	0,1147
TE	0,243	165	0,0014		
MAE	0,0314				
R^2	0,982				
R^2_{adj}	0,981				

TE : total error ; *MAE* : mean absolute error ; R^2_{adj} : adjusted R^2 ; * significant

Aussi, la qualité du modèle développé a été évaluée sur la base du coefficient de corrélation (R^2) proche de 98%. Les valeurs de la chaleur spécifique prédites en fonction des valeurs expérimentales sont présentées dans la Figure IV.13, dans laquelle la prédiction du modèle est satisfaisante.

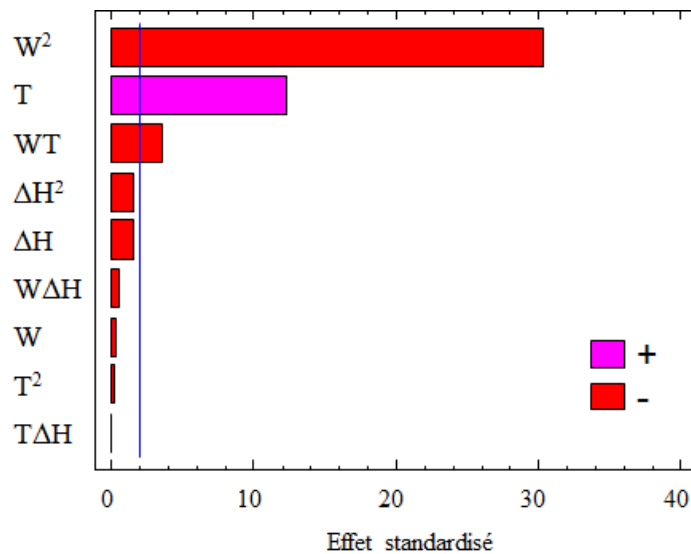


Figure IV.12 : Graphique de Pareto standardisé pour la chaleur spécifique.

En considérant uniquement les termes significatifs, l'équation simplifiée, tenant compte que de l'effet direct de la température, de l'effet quadratique de la teneur en eau au carré et de l'interaction temps teneur en eau. Le R^2 relatif à cette équation est de 98,08 %.

$$C_p = 6,14 \cdot 10^{-2} + 8,91 \cdot 10^{-3} T - 9,23 \cdot 10^{-5} TW - 5,3 \cdot 10^{-3} W^2 \quad (2)$$

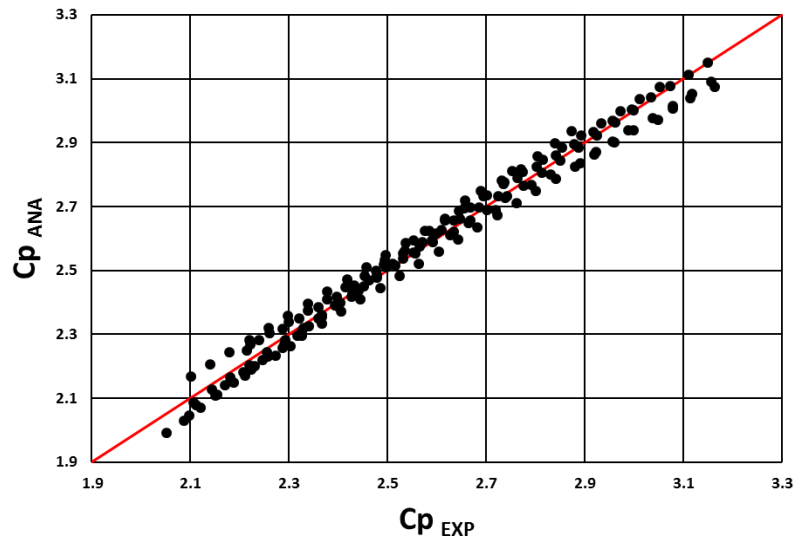


Figure IV.13 : Valeurs de chaleur spécifique prédites en fonction des valeurs expérimentales.

Sur la base de l'équation (2), dans laquelle seules la température et la teneur en eau ont été considérées et en faisant abstraction des termes de ΔH , nous avons tracé les surfaces de réponse (Figure IV.14), montrant l'évolution de C_p en fonction de la variation simultanée de T et W . L'allure de la courbe de la chaleur spécifique de l'amidon montre clairement l'influence quadratique de la teneur en eau sur les valeurs de C_p . L'augmentation de C_p avec la température est suivie d'une décroissance pour les teneurs en eau en présence de températures élevées. Conditions qui permettent l'occurrence du phénomène de fusion.

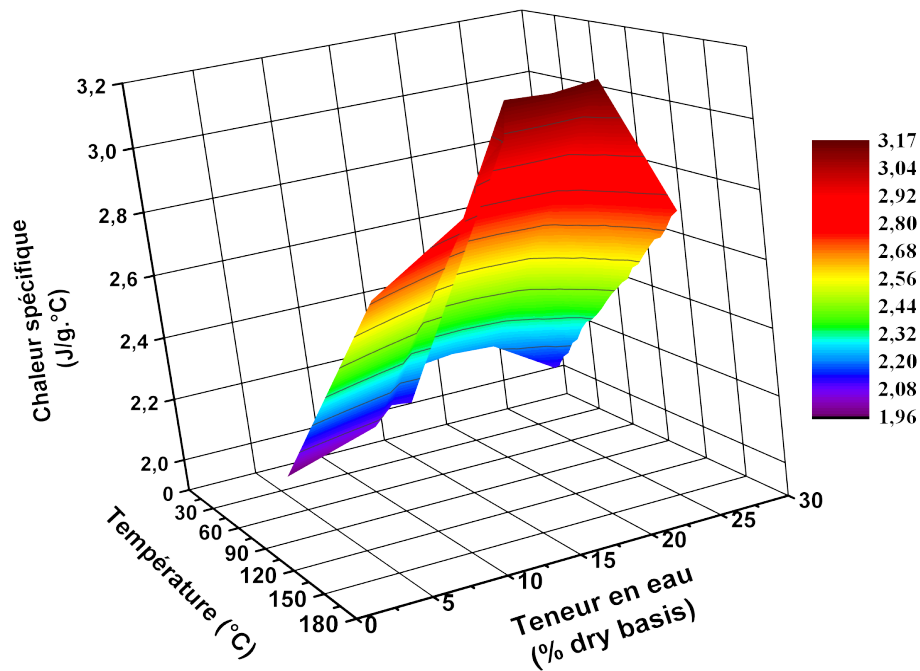


Figure IV.14 : Surface de réponse de la chaleur spécifique de l'AMS en fonction de la température et de la teneur en eau.

2.3.4. Diffusivité thermique

La diffusivité thermique (α) de l'AMS a été calculée à partir des valeurs expérimentales de la conductivité thermique, de la chaleur spécifique et de la masse volumique apparente. Cette grandeur caractérise la vitesse à laquelle la chaleur se propage par conduction dans le matériau. Plus la valeur de α est faible et plus la chaleur met du temps à traverser le matériau. α a été déterminée pour un domaine de température et de teneur allant de 40 à 140 °C et de 10,8 à 25 (gH₂O/100gms), respectivement.

Etant donné les résultats d'analyse statistique, le paramètre indépendant ΔH_{fusion} n'a pas été considéré, dans l'équation (3) du modèle empirique donnant l'influence de la diffusivité thermique en fonction de T et W.

$$\alpha = 6,49 \cdot 10^{-8} + 3,42 \cdot 10^{-10} T - 8,56 \cdot 10^{-9} W + 3,34 \cdot 10^{-10} W^2 + 1,05 \cdot 10^{-10} T \cdot W \quad (3)$$

La Figure IV.15 présente la variation de la diffusivité thermique de l'amidon en fonction des deux variables (T, W). La surface plane confirme bien les influences exclusivement linéaires des deux paramètres.

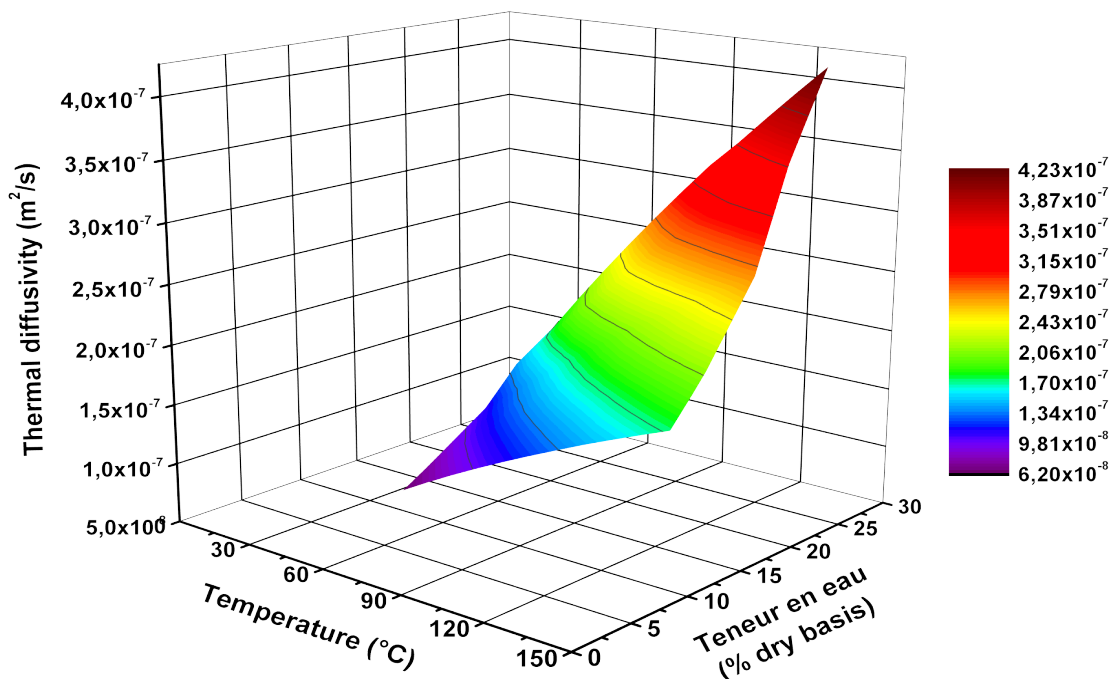


Figure IV.15 : Surface de réponse de la diffusivité thermique en fonction de la température et de la teneur en eau.

La Figure IV.16 présente les valeurs de α prédites en fonction des valeurs expérimentales avec un coefficient de corrélation relatif au modèle proposé de 0,998. Comme pour les deux autres paramètres thermophysiques, l'équation proposée est aussi validée.

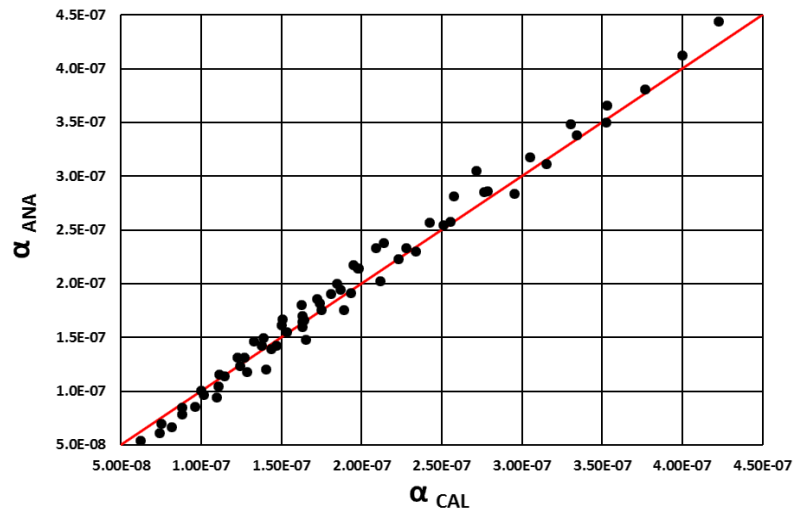


Figure IV.16: Valeurs de diffusivité thermique prédites en fonction des valeurs calculées.

2.3.5. Calcul des coefficients d'énergies d'activation des paramètres thermophysiques

Les coefficients d'énergies d'activation des cinétiques thermiques appliquées lors des mesures des paramètres thermophysiques ont été calculées selon la loi empirique d'Arrhenius. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau IV.8.

Globalement, l'augmentation de la teneur en eau a contribué à la baisse des énergies d'activation des trois paramètres thermophysiques. La valeur de $E_{a,\lambda}$ a baissé de 16,2 kJ.mol⁻¹ avec une variation relative de plus ou moins 4% à 14,2 kJ.mol⁻¹. Les énergies d'activation mesurées pour la conductivité ont baissé de 3,85 à 2,92 kJ.mol⁻¹ avec un écart relatif de plus ou moins 5,7% et celles calculées de la diffusivité thermique, de 12,37 à 10,55 kJ.mol⁻¹.

Tableau IV.8 : Energie d'activation des trois paramètres thermophysiques pour différentes valeurs de teneurs en eau de l'AMS.

W (gH ₂ O/100gms)	$E_{a,\lambda}$ (kJ.mol ⁻¹)	E_{a,C_p} (kJ.mol ⁻¹)	$E_{a,\alpha}$ (kJ.mol ⁻¹)
10,8	16,2 ± 0,63	3,85 ± 0,22	12,37
12,8	14,9	3,46	12,92
14,0	14,4	3,37	12,72
18,4	13,6	3,00	11,97
21,4	15,9	2,97	11,40
25,0	14,2	2,92	10,55

3. Modélisation des transferts couplés (Masse-Chaleur)

L'amidon présente une structure complexe dont les propriétés intrinsèques changent lorsqu'elle subit des traitements thermiques en présence d'humidité. Le milieu étudié est constitué de trois phases : la phase solide, la phase liquide (eau) et la phase gazeuse, composée de vapeur d'eau. Pour modéliser les phénomènes de transfert couplés de chaleur et de masse, il est nécessaire de décrire au mieux les mécanismes physiques se déroulant au sein du matériau. Dans cette partie, les écritures des équations

de bilan sont basées sur la description des phénomènes physiques à l'origine des transferts qui ont lieu lors des différents hydrotraitements. L'échelle macroscopique est choisie pour modéliser les phénomènes des transferts couplés masse-chaleur au sein du matériau, considéré comme 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.

Le modèle proposé par Bahrani (2012), tenant compte uniquement de la présence de la pression réduite lors de la phase initiale de l'hydrotraitement, a été développé pour prendre en compte le passage à une pression réduite finale, présente dans les procédés FV et IV-HMT. Le modèle de transfert intègre aussi la variation, au cours des hydrotraitements, des propriétés thermophysiques de l'amidon ainsi que l'avancement du degré de fusion dans la structure cristalline du matériau. Phénomène qui dépend fortement de la température et de la teneur en eau dans le matériau.

3.1. Position du problème

L'analyse des phénomènes de transfert impliqués lors de l'hydrotraitement par les procédés FV, DV, RP et IV-HMT de l'AMS a été décomposée en deux phases distinctes selon la Figure ci-dessous :

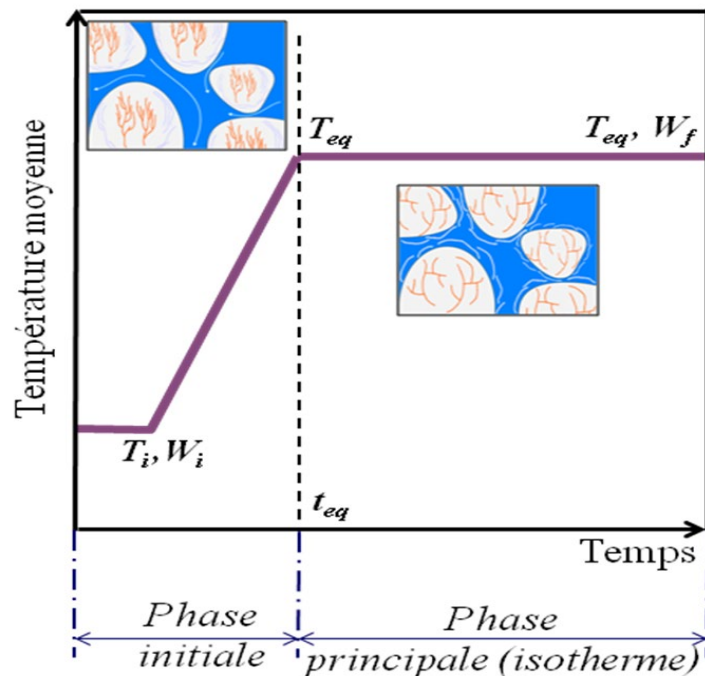


Figure IV.17 : Décomposition du traitement hydrothermique en deux phases distinctes

La phase initiale, débute lorsque l'AMS, à la température initiale (T_i), est mis en contact direct avec la vapeur et s'arrête lorsque le matériau atteint la température d'équilibre de la pression de vapeur saturée (T_{eq}), au bout d'un temps d'équilibre (t_{eq}). t_{eq} dépend de la présence ou non de l'étape initiale de mise sous vide (Figure IV.17).

- La phase principale de l'hydrotraitement commence lorsque T_{eq} est atteinte, et se poursuit jusqu'à la fin de la durée du traitement, fixée ici à 20 minutes. Cette phase étant isotherme, elle se termine avec une teneur eau de l'amidon appelée W_f

3.2. Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur dans un milieu poreux est basé sur des modèles de transfert par conduction, convection et rayonnement thermique. Les équations macroscopiques sont obtenues à partir d'une approche microscopique sur un volume élémentaire représentatif (VER) du milieu poreux. Le transfert de chaleur par conduction est considéré comme le mode de transfert de la chaleur le plus représentatif au sein du matériau poreux.

Dans la phase initiale de l'hydrotraitement, la vapeur d'eau saturée est injectée dans le réacteur, son contact avec les parois froides et la surface du matériau pulvérulent provoque sa condensation, avec un dégagement important de chaleur. Etant donné que le chauffage de la poudre durant cette phase est rapide, de l'ordre de la minute, et que la variation de teneur en eau n'est pas significative, le phénomène de fusion de la structure semi-cristalline des granules d'amidon a été négligé. La température du matériau traité passe de la température initiale (T_i) à celle de la vapeur d'eau saturée (T_{eq}).

Le transfert de chaleur dans le matériau poreux mis sous traitement se fait par différents modes : transfert interne par conduction, transfert par changement de phase, transfert dans la couche limite par convection forcée (conditions sous pression) et par rayonnement (Figure IV.18).

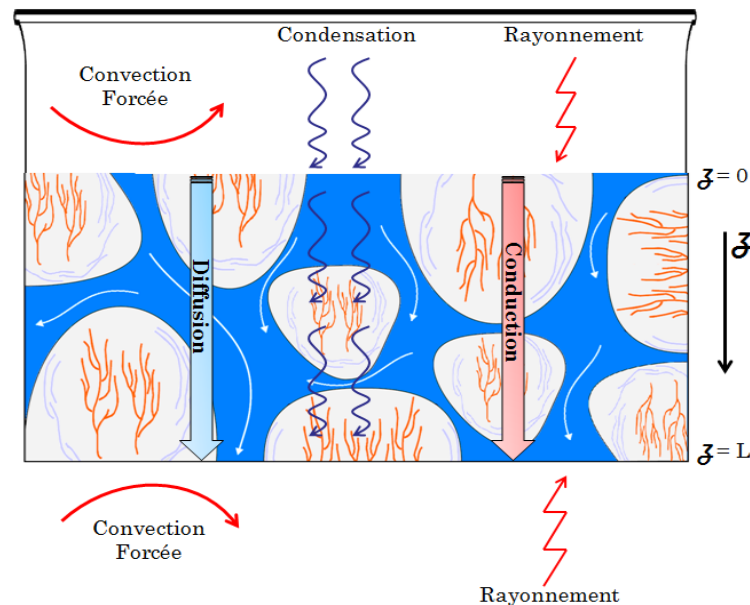


Figure IV.18 : Phénomènes de transfert de chaleur et de masse présents lors des hydrotraitements.

L'équation de bilan d'énergie s'écrit comme suit, en supposant que le procédé est adiabatique :

$$\rho_{app} \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + L_c \cdot I \quad (4)$$

Avec :

ρ_{app} : Masse volumique apparente (kg/m^3)

C_p : Chaleur spécifique effective du produit ($\text{J}/\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}$)

- T : Température (°C)
 t : Temps de traitement (s)
 z : Epaisseur du produit (mm)
 λ : Conductivité thermique effective (W/m.°C)
 L_c : Chaleur latente de condensation (J/kg)
 I : Taux de condensation de la vapeur d'eau (kg/m³.s)

Le taux de condensation est directement proportionnel à la différence de pression de vapeur entre la surface du produit et celle régnant dans la chambre de traitement. Il a été représenté par Bixler (1985) à l'aide de la relation suivante :

$$I = C. (P_{v,env} - P_s) \quad (5)$$

Avec :

- C : Coefficient de condensation (s/m²)
 $P_{v,env}$: Pression de vapeur dans le réacteur loin de la surface du produit (Pa)
 P_s : Pression de vapeur au sein du produit (Pa)

Les pressions partielles de la vapeur d'eau, dans l'ambiance et dans le matériau ont été exprimées par les relations suivantes :

$$P_{v,env} = HR_{env} \cdot P_{sat}(T_{env}) \quad (6)$$

$$P_s = a_w \cdot P_{sat}(T(z)) \quad (7)$$

Avec :

- HR_{env} : Humidité relative de l'air dans le réacteur de traitement.
 $P_{sat}(T)$: Pression de saturation de la vapeur d'eau à la température T .
 a_w : Activité de l'eau dans le produit, déterminée à partir des isothermes de sorption.

Le taux de condensation (I) s'écrit alors :

$$I = C. (HR_{env} \cdot P_{sat}(T_{env}) - a_w \cdot P_{sat}(T(z))) \quad (8)$$

Le taux de condensation de la vapeur dépend de la différence de température, il est donc d'autant plus important que la température à la surface du matériau est basse par rapport à celle régnant dans le réacteur de traitement.

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

$$P_{sat}(T) = 133,32 e^{46,784 - \frac{6435}{T+273,15} - 3,868 \ln(T+273,15)} \quad (9)$$

3.3. Transfert de masse

La variation de la teneur en eau au sein du matériau poreux lors de l'hydrotraitement est due à deux mécanismes ; la diffusion de l'eau basée sur la deuxième loi de Fick et un flux de matière provoqué

par la condensation de la vapeur d'eau. Ce transfert de matière au sein du matériau s'exprime selon la relation suivante :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial W}{\partial z} \right) + \frac{I}{\rho_{bdb}} \quad (10)$$

Avec :

W : Teneur en eau locale (kg H₂O/kg ms)

ρ_{bdb} : Masse volumique apparente de la matière sèche (kg/m³)

D : Diffusivité effective de l'humidité dans le produit (m²/s)

3.4. Transfert couplé (Masse-chaieur)

Il existe dans la littérature de nombreux travaux sur le couplage du transfert simultané de chaleur et de masse dans les milieux poreux (Aghahadi 2019 ; Bahrani et al., 2014 ; Luikov 1966 et 1975). Les modèles proposés sont basés sur la prise en considération de la coexistence des phases liquide et vapeur au sein du matériau dans les deux équations de bilan. Dans notre cas, le couplage des équations de transferts a été réalisé à l'aide du terme représentant la contribution de la condensation de la vapeur d'eau pendant l'hydrotraitement dans les deux équations, mais aussi par λ et C_p qui dépendent tous deux de T et W .

$$\rho_{bs} \cdot C_{ps} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) + L_c \cdot I \quad (11)$$

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

3.4.1. Hypothèses simplificatrices

Le modèle proposé de transfert couplé est basé sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- Echelle macroscopique choisie pour le développement du modèle proposé.
- Milieu poreux supposé homogène et isotrope.
- Phase liquide constituée d'eau pure.
- Phases liquide et gazeuse considérées thermodynamiquement en équilibre local.

3.4.2. Conditions initiales et aux limites

L'échantillon à l'état natif a une teneur en eau initiale (W_i) et une température initiale (T_i) données.

Conditions initiales :

$$\forall z \quad t = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} T = T_i = 25 \text{ } ^\circ\text{C} \\ W = W_i = 0,1335 \left(\frac{gH_2O}{gms} \right) \end{array} \right. \quad (12)$$

$$\left. \begin{array}{l} T = T_i = 25 \text{ } ^\circ\text{C} \\ W = W_i = 0,1335 \left(\frac{gH_2O}{gms} \right) \end{array} \right\} \quad (13)$$

Conditions aux limites :

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.

à $z = 0 \text{ mm}$

$$-\lambda \cdot \nabla T = h_c \cdot (T_{env} - T) + \sigma \cdot \varepsilon_S \cdot (T_{env}^4 - T^4) \quad (14)$$

$$\nabla W = 0 \quad (15)$$

à $z = 5 \text{ mm}$

$$\lambda \cdot \nabla T = h_c \cdot (T_{env} - T) + \sigma \cdot \varepsilon_{RC} \cdot (T_{env}^4 - T^4) \quad (16)$$

$$\nabla W = 0 \quad (17)$$

Avec :

h_c : Coefficient d'échange thermique par convection forcée ($\text{W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$)

σ : Constante de Stefan-Boltzmann, prise égale à $5,67 \cdot 10^{-8}$ ($\text{W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}^4$)

T_{env} : Température environnante au contact des parois du réacteur ($^\circ\text{C}$)

ε_S : Emissivité de l'amidon, prise égale à 0,9, valeur utilisée pour les matériaux amylicés (Monteau, 2008),

ε_{RC} : Emissivité du récipient en aluminium, prise égale à 0,04 (Knudsen et al., 1973).

3.5. Adaptation de l'équation générale de transfert aux spécificités des différents procédés hydrothermiques.

Quelle que soit la phase du traitement, le bilan de masse s'écrit selon l'équation suivante :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \nabla(D \cdot \nabla W) + \frac{I}{\rho_{appS}} \quad (18)$$

En revanche, l'équation de bilan d'énergie est différente, car elle dépend des modalités propres de chaque procédé, et s'exprime par des équations tenant compte de la présence ou non de la phase de mise sous pression réduite.

3.5.1. Equations de bilan d'énergie de la phase initiale de l'hydrotraitement

A. Procédés hydrothermiques sans étape de mise sous vide initiale (FV et DV-HMT)

$$\rho_{app} \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \cdot \nabla T) + L_c \cdot I \quad (19)$$

B. Procédés hydrothermiques avec étape de mise sous vide initiale (RP et IV-HMT)

La présence de l'étape de mise sous vide du réacteur de traitement, avant l'injection de la vapeur sous pression, dans le cas du procédé RP et IV-HMT, a été prise en compte à l'aide d'un terme source. Ce terme additionnel (Γ_{vi}), qui est proportionnel à la différence de température entre le matériau et l'environnement, représente le potentiel de gain de chaleur par unité de volume, du fait de la dépression. Γ traduit donc l'intensification du phénomène de diffusion de la vapeur dans le matériau grâce à la réduction de la résistance de l'air. Il s'exprime sous la forme :

$$\Gamma_{vi} \cdot (T_{env} - T) \text{ (W. m}^3\text{)} \quad (20)$$

L'équation de bilan d'énergie dans le cas des deux procédés s'écrit alors :

$$\rho_{app} \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \cdot \nabla T) + L_c \cdot I + \Gamma_{vi} \cdot (T_{env} - T) \quad (21)$$

Avec :

Γ_{vi} : Coefficient estimé d'intensification de transfert, dû à la présence de la phase initiale de mise sous vide du réacteur.

3.5.2. Equations de bilan d'énergie 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. L'ensemble de ces phénomènes est bien souvent représenté par la seule loi de Fick, avec un coefficient de diffusion qu'on qualifie d'effectif. L'assimilation des mouvements d'eau au sein du matériau induit des gradients de pression significatifs, le potentiel de transfert peut s'exprimer en termes de différence de pression partielle (Bahrani et al., 2011).

Dans cette phase principale d'hydrotraitement, qui est suffisamment lente par comparaison avec la phase initiale, nous avons montré dans le chapitre précédent selon les conditions appliquées, l'occurrence des phénomènes de fusion des cristallites d'amylopectine et la formation de complexes amylose lipides. Dans l'équation de bilan d'énergie, nous avons ajouté un terme source qui tient compte du changement de la structure interne des granules. Ce terme a été lié principalement à la quantité de chaleur mobilisée par le matériau lors du phénomène de fusion. En revanche, la contribution d'énergie due à l'apparition de complexes amyloses lipides a été négligée.

La phase principale de traitement est identique aux quatre procédés.

$$\rho_{app} \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \cdot \nabla T) + L_c \cdot I - \theta \cdot \Delta H_{fusion} \quad (22)$$

Avec

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

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

Le terme source Θ de l'équation de bilan d'énergie a été exprimé à l'aide de la vitesse de progression du phénomène de fusion des cristallites durant l'hydrotraitement selon la relation suivante (Bahrani 2012) :

$$\text{Avec} \quad \frac{\partial \xi_{fondu}}{\partial t} = \frac{\partial \xi_{fondu}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \xi_{fondu}}{\partial W} \frac{\partial W}{\partial t} \quad (23)$$

$$\Theta = \rho_{bdb} \cdot \frac{\partial \xi_{fondu}}{\partial t}$$

Où :

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

$\partial \xi_{fondu} / \partial t$: vitesse de fusion de la structure cristalline (s^{-1}).

$\xi_{fondu} = f(T, W)$ est une fonction tabulée à partir des valeurs expérimentales et interpolée.

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

$$\frac{d\xi_{fondu}}{dt} = k e^{-k(t-t_{eq})} \quad (24)$$

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 de l'hydrotraitement (s).

La fraction massique de l'amidon fondu (ξ_{fondu}) pendant l'hydrotraitement a été déterminée à partir des enthalpies de gélatinisation mesurées par AED sur l'échantillon natif et sur la structure résiduelle de l'amidon traité:

$$\xi_{fondu} = \frac{\Delta H_{natif} - \Delta H_{résiduelle}}{\Delta H_{natif}} = \frac{\Delta H_{fondu}}{\Delta H_{natif}} \quad (25)$$

Où :

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

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

3.5.3. Equations de bilan de la phase finale de l'hydrotraitement

A. Procédés hydrothermiques sans étape de détente vers la pression réduite (DV et RP-HMT)

$$\rho_{app} \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \cdot \nabla T) + L_V \cdot I \quad (26)$$

B. Procédés hydrothermiques avec étape de détente vers la pression réduite (FV et IV-HMT)

L'étape de détente rapide de la pression de traitement vers la pression réduite de 50 mbar, dans le cas des procédés FV et IV-HMT a été prise en compte dans un terme source, proportionnel à la différence de température entre celle du matériau avant la détente et de l'environnement après la détente. Ce terme additionnel (Γ_{vf}), traduit le phénomène explosif qui accompagne la chute abrupte de pression dans le réacteur de traitement. La flash évaporation de la vapeur d'eau contenue dans le matériau lors de la détente provoque un refroidissement et un effet mécanique à travers un cisaillement intense de la matière, fonction de la différence de température.

$$\rho_{app} \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \cdot \nabla T) + L_V \cdot I + \Gamma_{vf} \cdot (T_{env} - T) \quad (27)$$

Avec :

Γ_{vf} : Coefficient estimé d'intensification de transfert, dû à la détente abrupte de la haute pression de vapeur vers une pression réduite.

L_V : Chaleur latente de vaporisation (J/kg)

4. Résultats de la résolution numérique sous COMSOL Multiphysics®

La résolution numérique du modèle de transfert couplé des différents procédés hydrothermiques (FV, DV, RP et IV-HMT et FV-HMT) a été réalisée sur Comsol Multiphysics®, avec les équations de transfert qui tiennent compte des modalités propres à chaque procédé. La durée de l'hydrotraitement analysée est de 20 minutes pour des pressions de vapeur de 1, 2 et 3 bar. Les résultats obtenus du modèle numérique se sont basés sur les données expérimentales. Afin de prendre en considération la présence du vide final, les figures suivantes contiennent une courbe enregistrée au-delà du temps du traitement de 20 minutes.

4.1. Répartition des paramètres variables

Les résultats de la simulation numériques ont permis de donner la répartition spatiale des paramètres variables (Température, teneur en eau, degré de fusion, conductivité thermique et chaleur spécifique) pour différentes positions dans la couche d'amidon, en fonction du temps d'hydrotraitement par les quatre procédés.

4.1.1. Variation de la température et de la teneur en eau

Les profils de température en fonction de l'épaisseur de l'AMS traité à 1 bar (100 °C), 2 bar (120 °C) et 3 bar (133 °C) sont données respectivement dans les figures IV.19, IV.20 et IV.21.

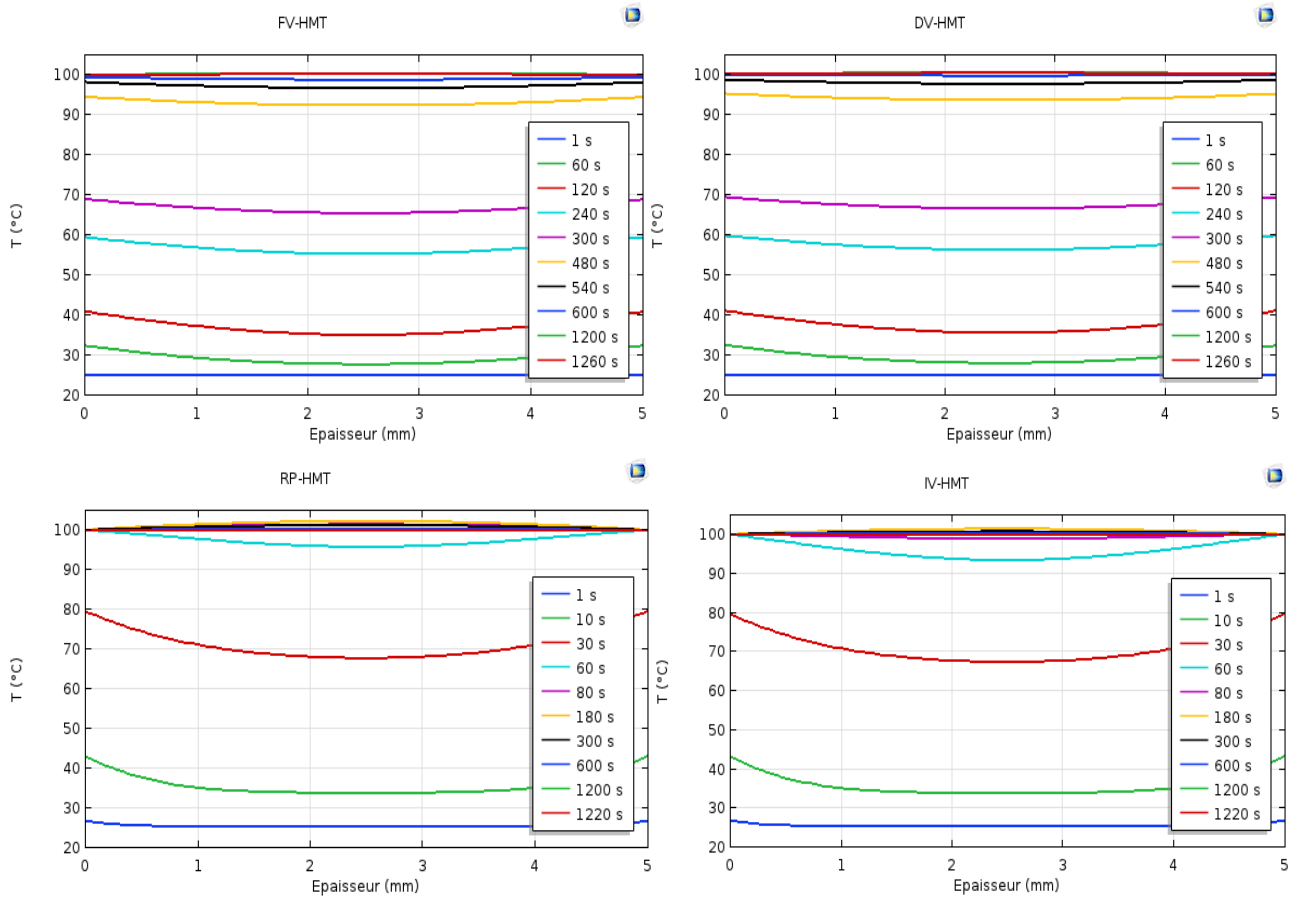


Figure IV.19 : Profils de température dans l'épaisseur de la couche d'amidon traitée à 1 bar par les différents procédés hydrothermiques [$t_{eq} = 600$ s (DV/FV-HMT) et 60 s (RP/IV-HMT)].

Au début de l'hydrotraitement, on observe la présence de forts gradients de température entre la surface et le fond de la couche d'amidon ($t < t_{eq}$), la distribution des champs de températures est non-homogène et devient homogène dans tout le matériau lorsque la température d'équilibre de la vapeur sous pression est atteinte ($T = T_{eq}$). Lorsque $t = t_{eq}$, débute la phase principale de l'hydrotraitement, phase isotherme.

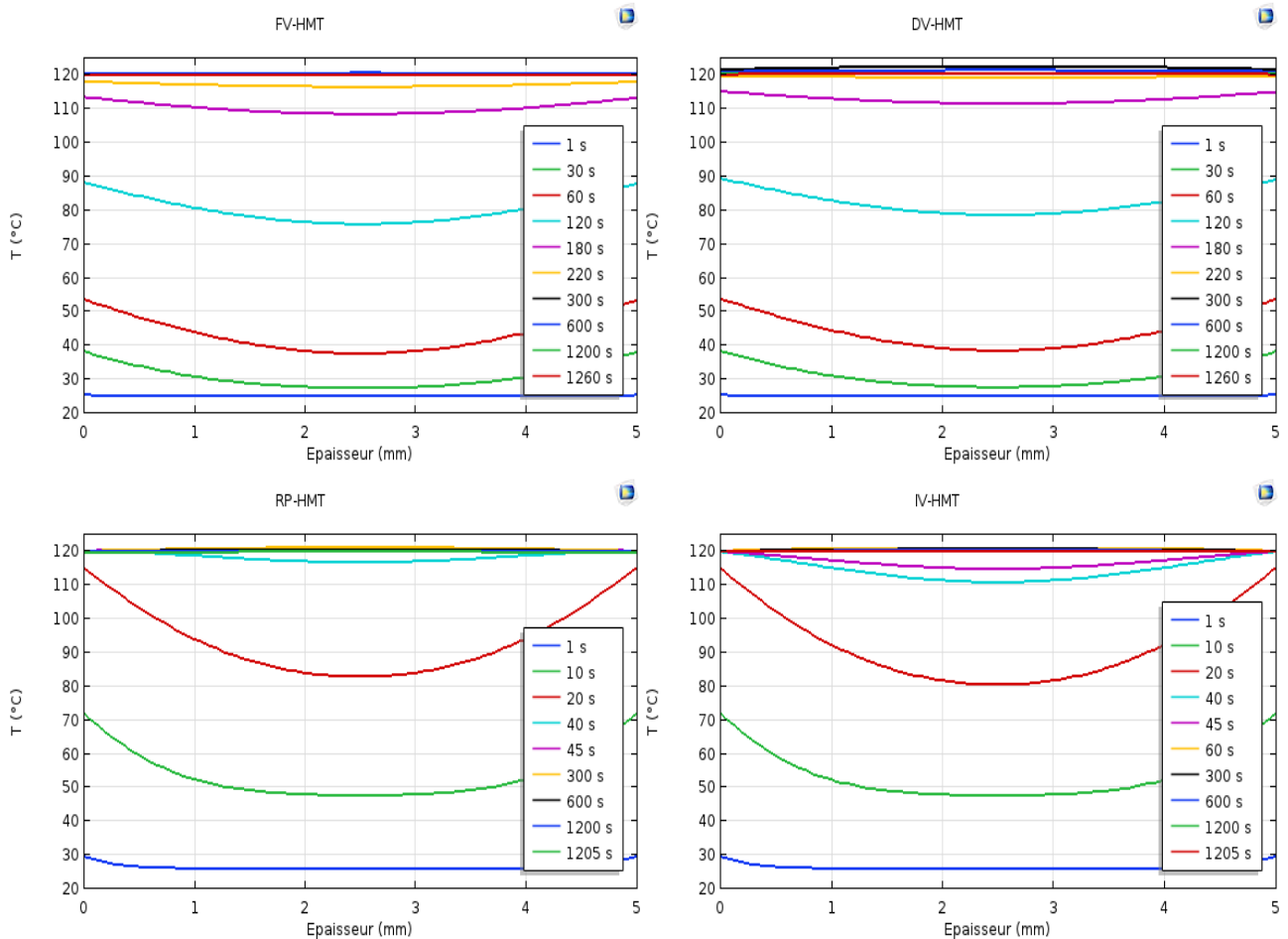


Figure IV.20 : Profils de température dans l'épaisseur de la couche d'amidon traitée à 2 bar par les différents procédés hydrothermiques [$t_{eq} = 220$ s (DV/FV-HMT) et 45 s (RP/IV-HMT)].

Les évolutions de la température entre la surface du matériau et la demi-épaisseur montrent une différence marquée entre les procédés DV et FV-HMT d'un côté et RP et IV-HMT de l'autre (Figure IV.19). En début de traitement, ces quatre procédés se répartissent en deux catégories selon l'absence, pour les deux premiers, ou la présence, pour les seconds, de l'étape de mise sous vide du réacteur de traitement avant l'injection de la vapeur d'eau sous pression. En effet, la présence du vide initial dans le cas des procédés RP et IV-HMT a accéléré le transfert de chaleur et la température d'équilibre a été atteinte au bout de 60 secondes à la pression de vapeur de 1 bar. En revanche, en l'absence de l'étape de mise sous vide du réacteur, cas des procédés DV et FV-HMT, la vitesse de progression la chaleur étant plus lente, la durée pour atteindre la température d'équilibre de la vapeur saturée est d'environ 600 s, quasiment multiplié par un facteur de 10. On peut aussi remarquer à cette pression, la quasi-absence de gradient de température entre la couche superficielle et la demi-épaisseur pour DV et FV-HMT au contraire des deux autres procédés où il est légèrement plus important.

Pour les pressions de 2 (Figure IV.20) et 3 bar (Figure IV.21), les températures d'équilibre ont été atteintes plus rapidement, au bout de 220 s et 100 s pour DV/FV-HMT, respectivement, et au bout de 45 s et 30 s pour RP/IV-HMT, respectivement. L'effet de la pression réduite avant l'injection de la vapeur d'eau sur la température de l'échantillon a déjà été montré par [Bahrani \(2012\)](#). Les résultats

obtenus à partir de son modèle numérique, pour les traitements à 1 et 2 bar par DV et RP-HMT concordent avec nos résultats.

A partir de la pression de vapeur de 2 bar, les gradients de température entre la surface et la demie épaisseur deviennent importants, principalement pour RP/IV à la pression 3 bar où on observe de forts gradients de températures. Par conséquent, les températures d'équilibre sont atteintes rapidement, au bout de 5 s la température d'équilibre est obtenue au niveau de la couche superficielle du matériau (Figure IV.21). Le fort écart initial entre la température de la 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 importants avec la pression de saturation. A la fin de la phase initiale, l'apport des flux par condensation diminue progressivement à cause des faibles différences de pression de vapeur d'eau en surface. L'activité 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.

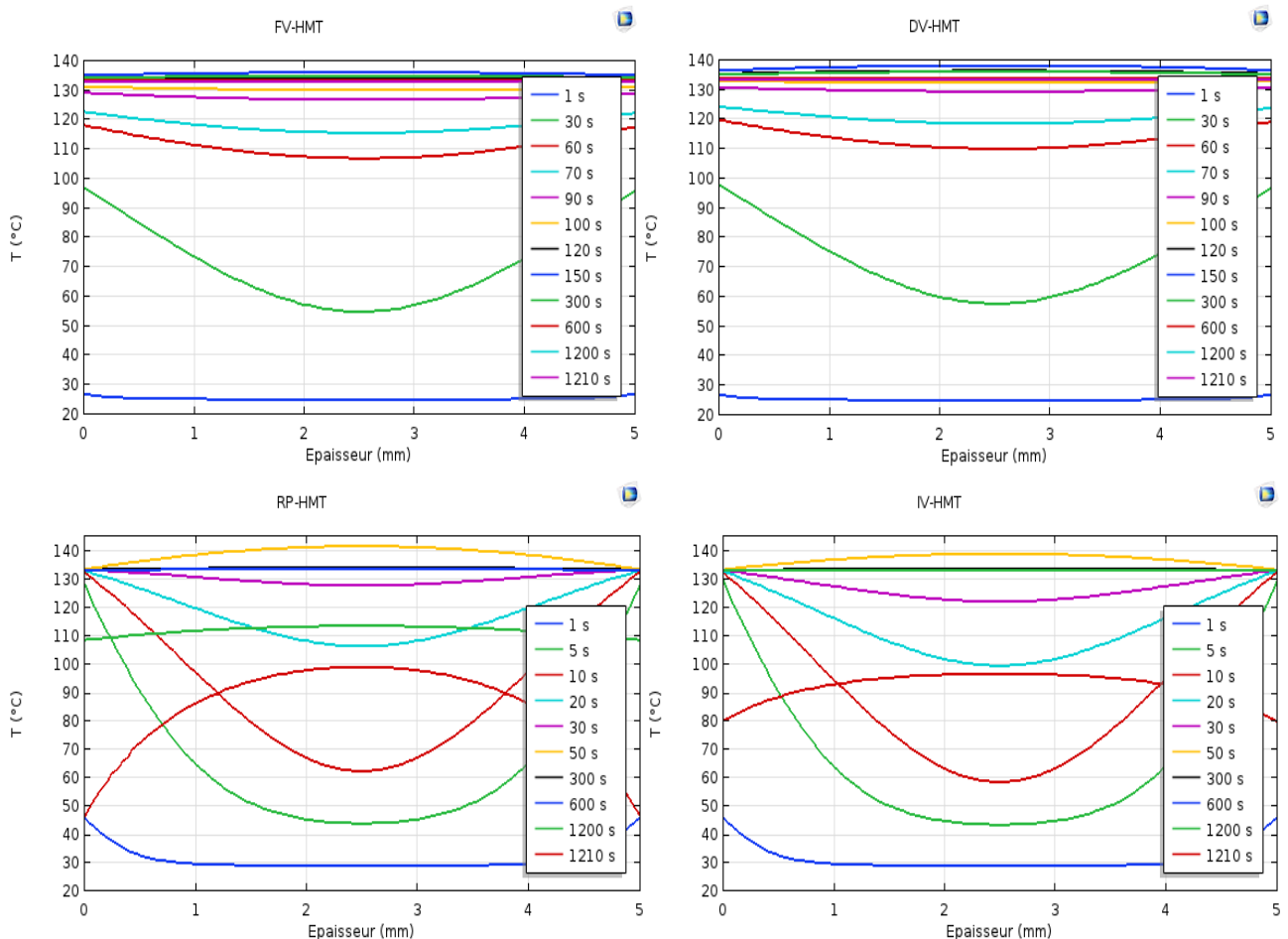


Figure IV.21 : Profils de température de la couche d'amidon pour les quatre procédés hydrothermiques et PVS de 3 bar [$t_{eq} = 100$ s (DV/FV-HMT) et 30 s (RP/IV-HMT)].

Les distributions de teneur en eau dans la direction de l'épaisseur pour les différents procédés étudiés sont données, respectivement dans les figures IV.22, IV.23 et IV.24. Quels que soient le procédé ou le niveau de pression de vapeur utilisés, les profils de variation de la teneur en eau montrent l'absence

de gradients dans couche du matériau traité. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Zarguili (2006), lors de l'hydrotraitement de la couche d'AMS par le procédé IV-HMT, pour trois épaisseurs (5, 10 et 15 mm). L'auteur a montré l'absence de gradient d'humidité pour uniquement l'épaisseur la plus faible. Rappelons cependant, que les teneurs en eau données par le modèle numérique correspondent aux valeurs obtenues à la fin du traitement, après les détente vers la pression atmosphérique pour les procédés DV/RP-HMT et vers une pression réduite pour FV/IV-HMT.

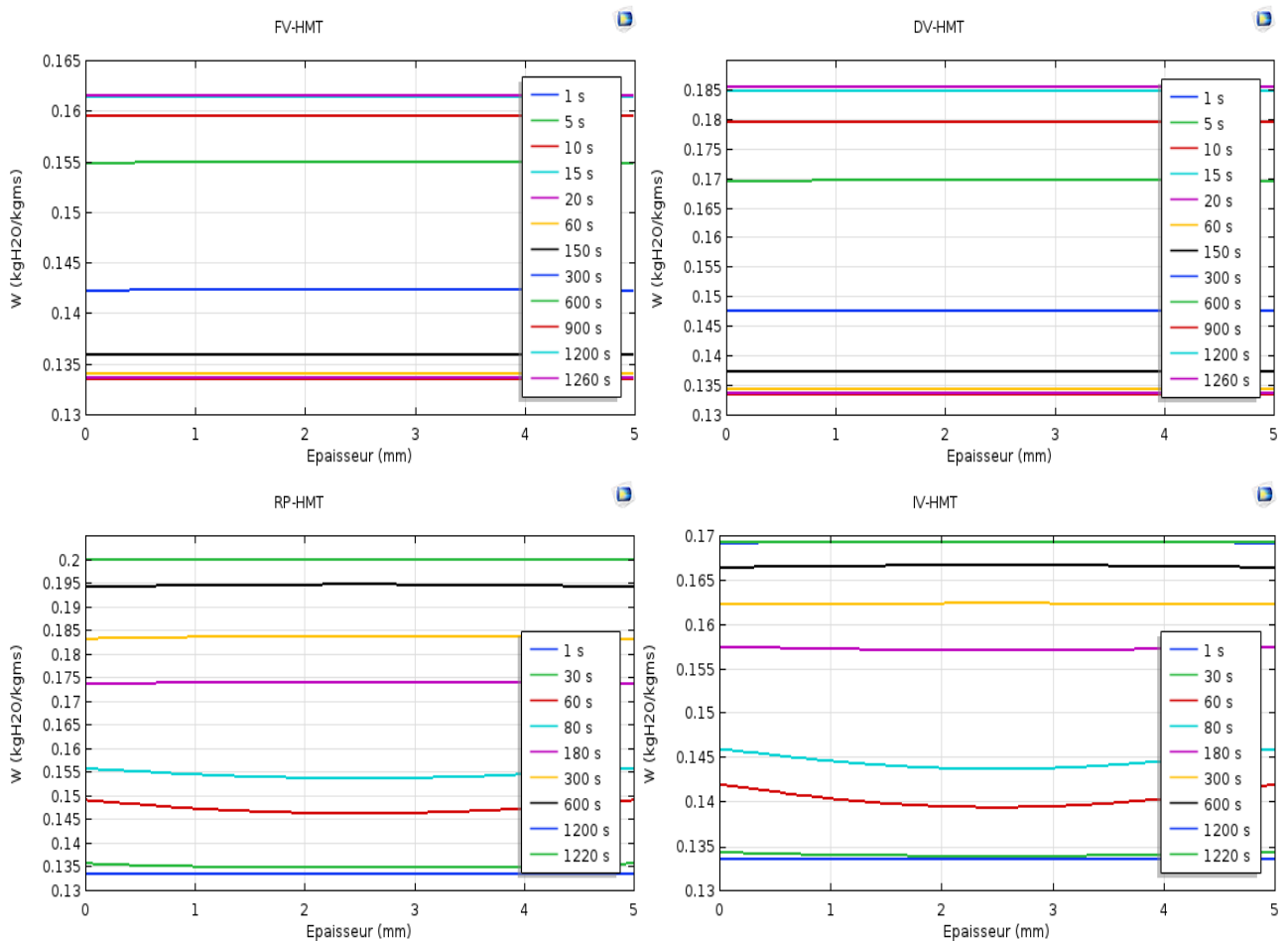


Figure IV.22 : Profils de teneur en eau dans la section droite de l'épaisseur de la couche d'amidon lors des différents traitements à PVS de 1 bar.

Dans la phase initiale de l'hydrotraitement, on peut relever pour les quatre procédés, que l'augmentation de la teneur en eau est contenue et les valeurs relevées sont quasiment proches de la teneur résiduelle de l'amidon natif, 13,5 kg (H₂O/kg ms.100). En revanche, dans la phase principale de l'hydrotraitement, phase isotherme, la teneur en eau de la poudre a augmenté avec une vitesse d'absorption plus élevée pour les procédés RP et IV-HMT par rapport aux procédés DV et FV-HMT. Par exemple, à PVS de 1 bar et 300 s (Figure IV.22) les teneurs en eau sont de 14,7, 14,2, 18,4, 16,2 (H₂O/kg ms.100) pour les procédés DV, FV, RP et IV-HMT, respectivement. La différence de teneurs entre les procédés RP/IV-HMT d'une part et DV/FV-HMT d'autre part est due à la détente finale vers la pression réduite. Cette détente contribue par flash évaporation à l'élimination d'une certaine quantité d'eau, fonction de la différence de pression (ΔP).

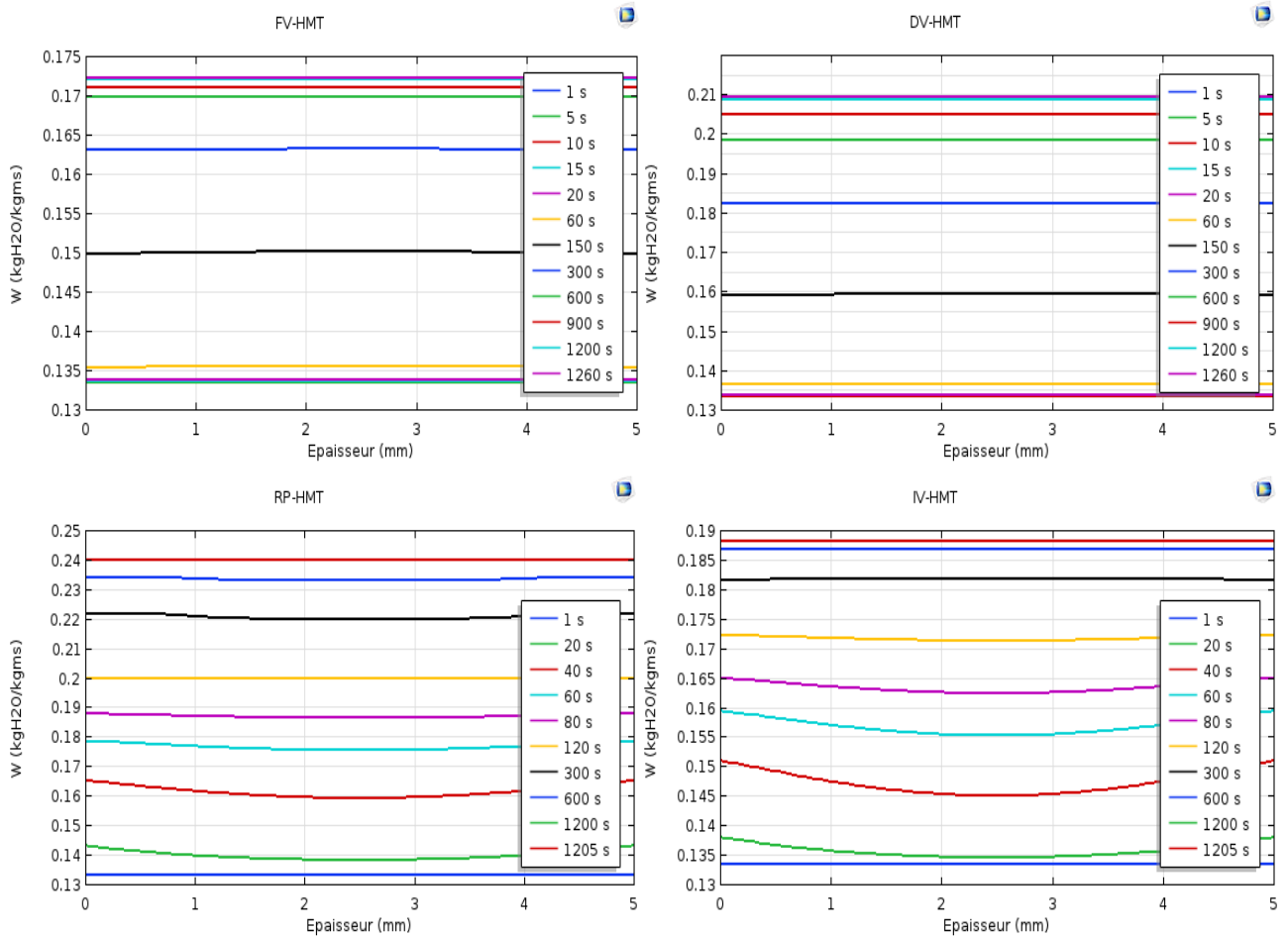


Figure IV.23 : Evolution de la teneur en eau dans la couche d'amidon pour un traitement à 2 bar.

L'accroissement de l'intensité du traitement provoque une augmentation de la teneur en eau, due à la présence d'une densité de flux de matière condensée plus importante lorsque la pression de vapeur est élevée (Figures IV.23 et IV.24). Les résultats obtenus par analyse numérique rejoignent ceux obtenus expérimentalement.

Pour une pression de vapeur saturée de 3 bar (Figure IV.24), des gradients d'humidité subsistent dans la phase de mise en régime qui disparaissent au bout de 60 s. Ces gradients restent néanmoins moins importants que ceux thermiques.

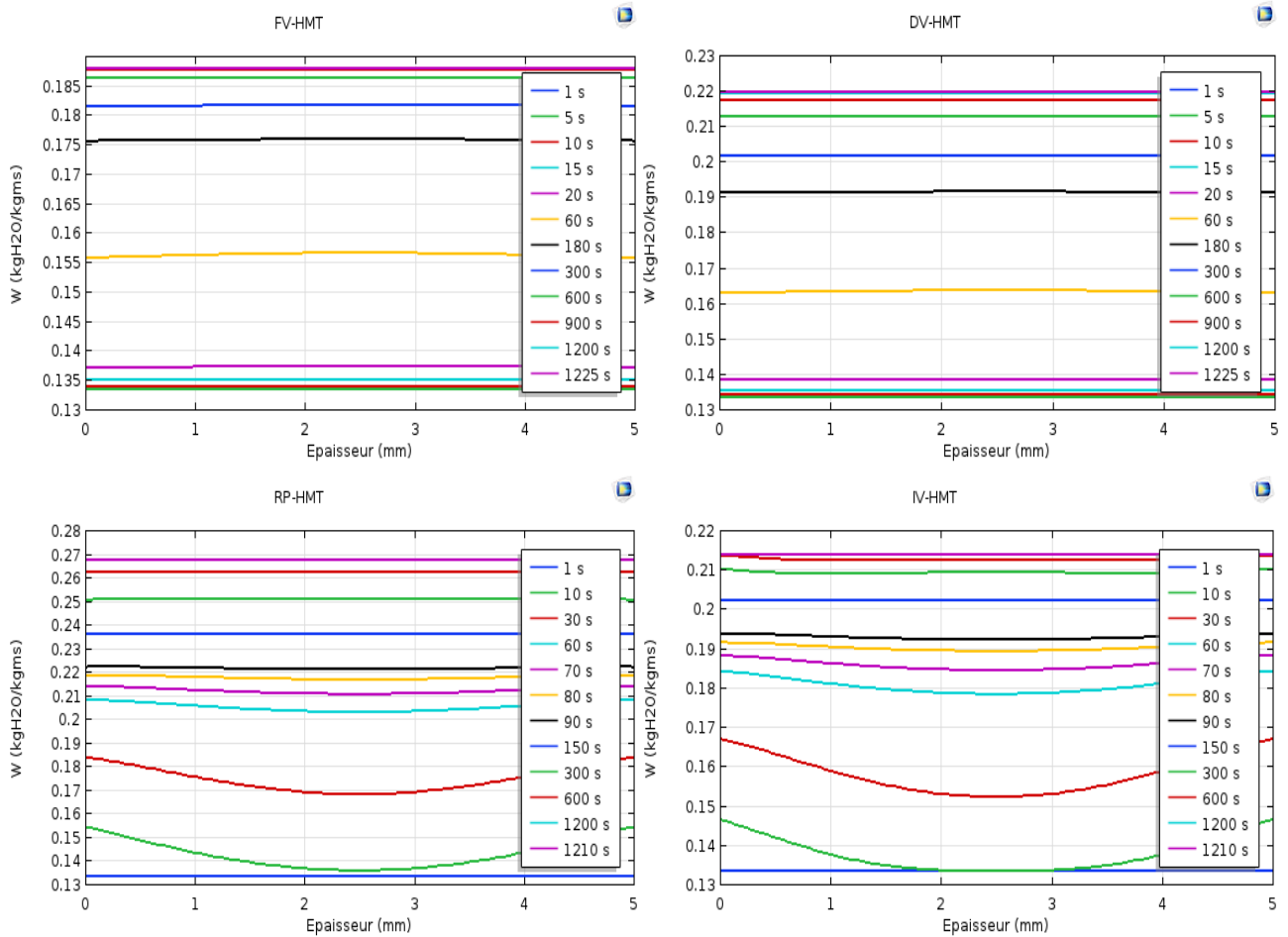


Figure IV.24 : Evolution de la teneur en eau dans la couche d'amidon pour un traitement à 3 bar.

4.1.2. Variation du taux de condensation et du degré de fusion

Rappelons que le taux de condensation de la vapeur dépend de la différence de température entre la surface du matériau et la température d'équilibre de la vapeur saturée. Il est d'autant plus important que la température à la surface du matériau est basse. Le fort écart entre les deux températures est obtenu durant la phase initiale de l'hydrotraitement, phase caractérisée par des pressions de vapeur en surface faibles. Ces conditions contribuent à créer un important flux de chaleur par condensation, qui a pour effet d'augmenter rapidement la température superficielle de la couche d'amidon.

Le profil de répartition du taux de condensation de la vapeur dans l'épaisseur de la couche d'amidon est donné dans la Figure IV.25, pour les quatre procédés hydrothermiques pour une pression de vapeur intermédiaire de 2 bar. En raison de la présence de l'étape du vide initial avant l'injection de la vapeur pour les procédés RP et IV-HMT, les taux de condensation obtenus sont les plus importants étant donné les écarts plus élevés, pour ces deux procédés, entre la pression de vapeur d'eau à la surface du matériau pulvérulent et celle de la vapeur sous pression.

A la pression de 2 bar et en début de traitement, le profil enregistré du taux de condensation de la vapeur est homogène au sein de l'épaisseur de la couche d'amidon pour les procédés DV et FV-HMT.

En revanche pour les procédés RP et IV-HMT, des variations importantes du taux de condensation sont observées, principalement à 20 s, dues aux forts gradients de pression de vapeur d'eau entre la surface et l'intérieur des couches d'amidon. L'apport des flux de matière par condensation diminue progressivement à cause des faibles gradients de pression à la fin de la phase initiale, lorsque les températures d'équilibre sont atteintes, soit au bout d'environ 60 secondes.

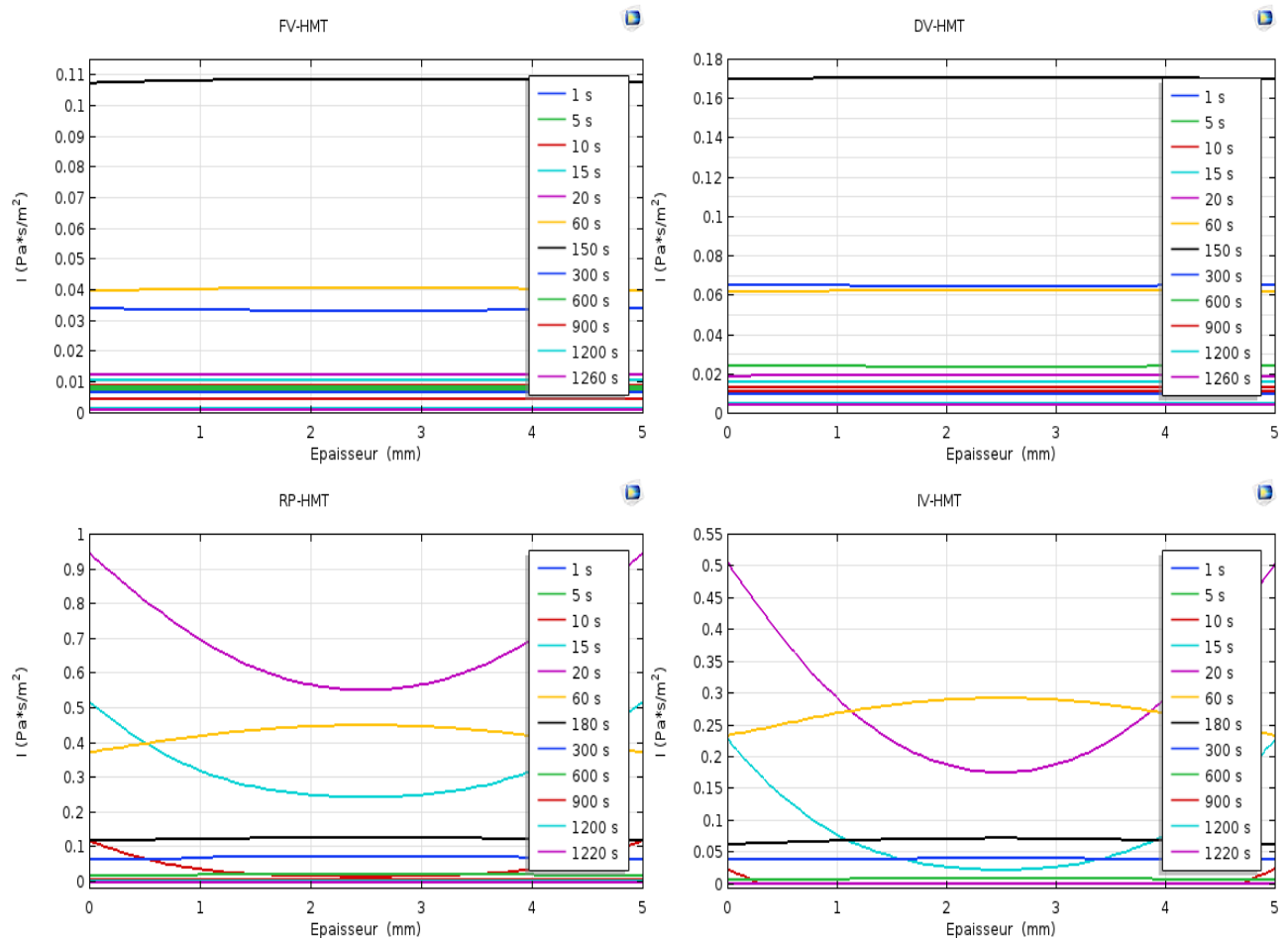


Figure IV.25 : Evolution du taux de condensation de la vapeur en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon traités à 20 min/2 bar.

Les changements physicochimiques pouvant se produire au sein de la matrice amyliacée dépendent fortement des conditions de teneur en eau et de température, présentes lors des traitements. L'eau doit être en quantité suffisante pour hydrater les molécules et permettre le phénomène de fusion des granules d'amidon. Dans le chapitre précédent nous avons montré que la fusion de la structure semi cristalline de l'amidon de maïs standard peut être partielle ou totale, selon les conditions d'hydrotraitement appliquées, comme déjà observé par [Bahrani \(2012\)](#) et [Maache-Rezzoug et al. \(2008\)](#). En effet, la progression de la réaction de fusion dans la structure interne des granules, est étroitement liée à la quantité d'eau et la température du milieu.

La répartition de la fraction massique des cristallites fondus dans la structure de l'amidon est donnée, pour les quatre procédés, dans les figures IV.26 et IV.27 pour les pressions de traitement de 1 et 2 bar, respectivement. Les profils constants sur toute l'épaisseur peuvent traduire une certaine homogénéité de traitement de la couche d'amidon. A 1 bar, la fraction massique des cristallites

fondues la plus faible est obtenue pour le procédé FV-HMT, suivi par DV-HMT, RP-HMT et enfin par IV-HMT. A 2 bar (Figure IV.27) et pour les procédés les plus intenses (RP et IV-HMT), les valeurs des fractions massique ont progressé dans le même ordre que précédemment et sont quasiment proches de 1, traduisant une fusion presque totale des cristallites. Les résultats obtenus par simulation numérique sont conformes aux résultats observés par AED (chapitre 3 paragraphe § 2).

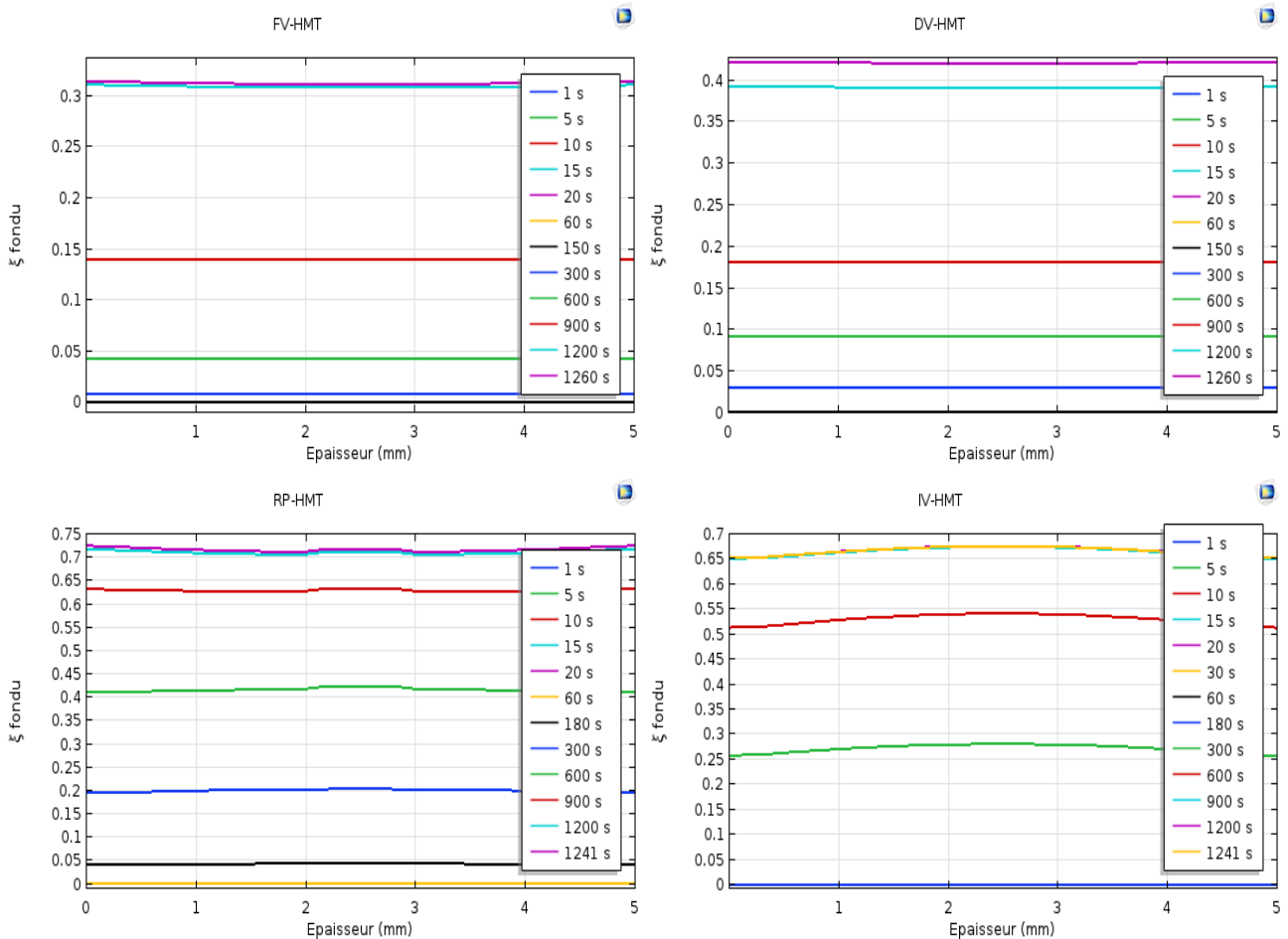


Figure IV.26 : Progression la fraction massique des cristallites fondues dans la couche d'amidon par les quatre procédés à PVS de 1 bar en fonction du temps de traitement.

Par ailleurs, on peut relever sur la courbe de distribution de la fraction massique des cristallites fondues par RP-HMT des fluctuations tout au long de l'épaisseur de l'échantillon. Ces fluctuations ne peuvent relever de la non homogénéité du traitement mais plutôt d'un problème de simulation numérique, dû au nombre des nœuds du maillage en géométrie 1D.

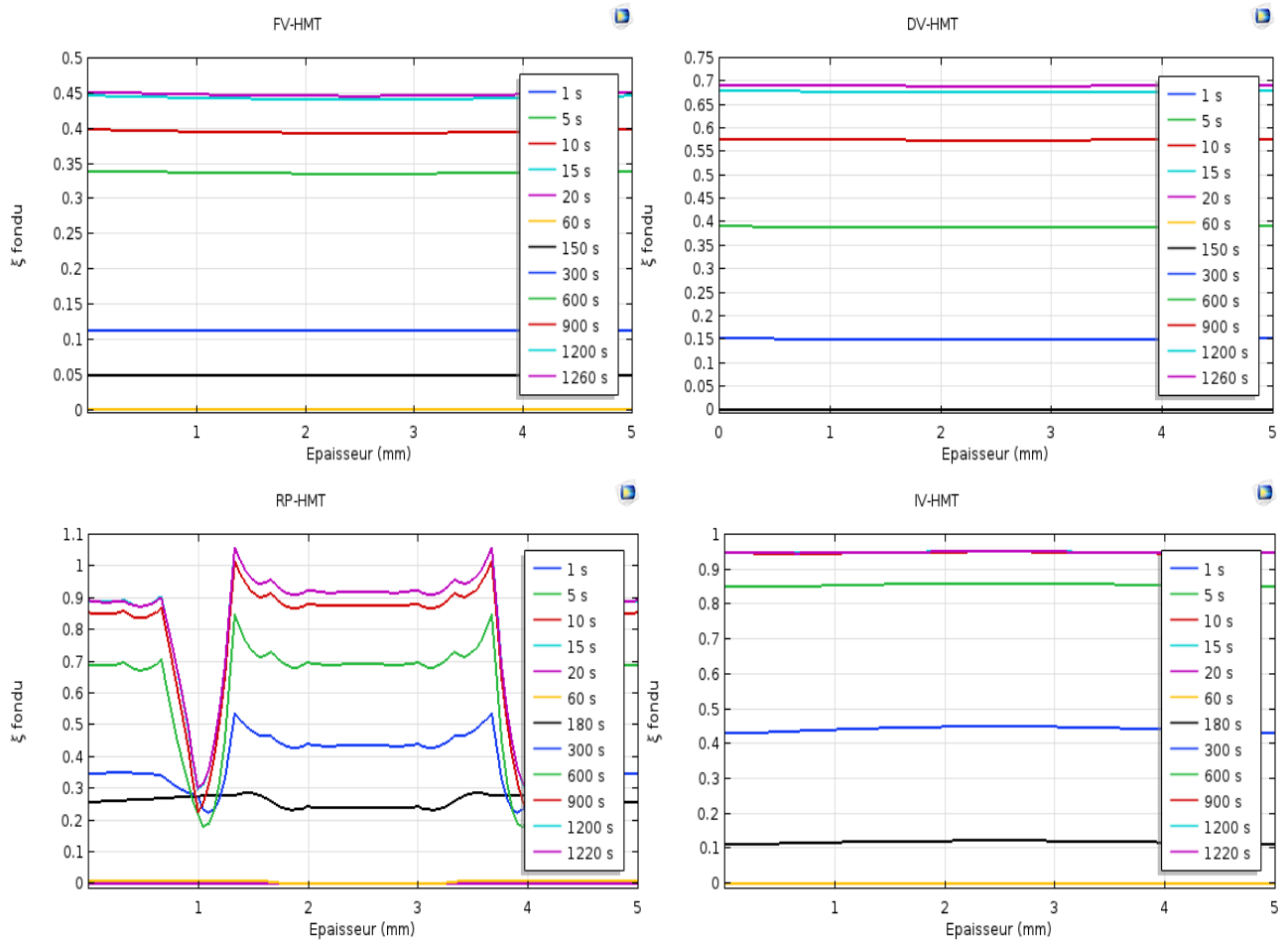


Figure IV.27 : Evolution de la fraction massique des cristallites fondus dans la structure de l'amidon hydrotraité à PVS de 2 bar.

4.1.3. Variation des propriétés thermophysiques

A partir des mesures expérimentales, des équations polynomiales exprimant la conductivité thermique et la chaleur spécifique, en fonction de la température et de la teneur en eau, ont été proposées et vérifiées. Ces équations sont valables pour des domaines de températures allant de 25 à 140°C et de 40 à 160 °C, respectivement, et pour des teneurs en eau variant de 10,8 à 25 et de 11,9 à 26 gH₂O/100gms, respectivement. Les deux équations empiriques ont été injectées dans le modèle numérique. L'intérêt de la simulation est de pouvoir suivre l'évolution des deux paramètres thermophysiques, dans les conditions réelles de l'hydrotraitement, données difficilement accessibles expérimentalement.

Dans les figures IV.28, IV.29 et IV.30 sont présentées les variations de la conductivité thermique (λ) en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon traitée par les différents procédés hydrothermiques, pendant 20 minutes à la pression de vapeur de 1, 2 et 3 bar, respectivement. On peut relever, à partir des graphiques, une progression significative de la valeur de λ entre la phase transitoire et celle isotherme, correspondant à la phase principale de l'hydrotraitement et ceci quel que soit le procédé.

A la pression de 1 bar (Figure IV.28), l'évolution de la conductivité se caractérise par l'absence de gradient dans l'épaisseur de la couche d'amidon pour les procédés FV et DV. Ces gradients qui

apparaissent dans la phase initiale de l'hydrotraitement, augmentent avec la pression de traitement, principalement à PVS de 3 bar (Figure IV.30), et avec la présence de l'étape de mise sous vide avant l'injection de la vapeur d'eau, pour les procédés RP et IV. La présence de ces forts gradients est directement liée aux variations rapides de température entre la surface et le fond de la couche d'amidon en début de traitement. Les gradients de λ se réduisent pour s'annuler au bout de 60 secondes à 1 et 2 bar et 20 s à 3 bar pour RP et IV-HMT. Ils disparaissent également pour les procédés FV et DV-HMT au bout d'environ 150 et 60 s à 2 et 3 bar, lorsque la température d'équilibre est atteinte, coïncidant avec la fin de la phase transitoire.

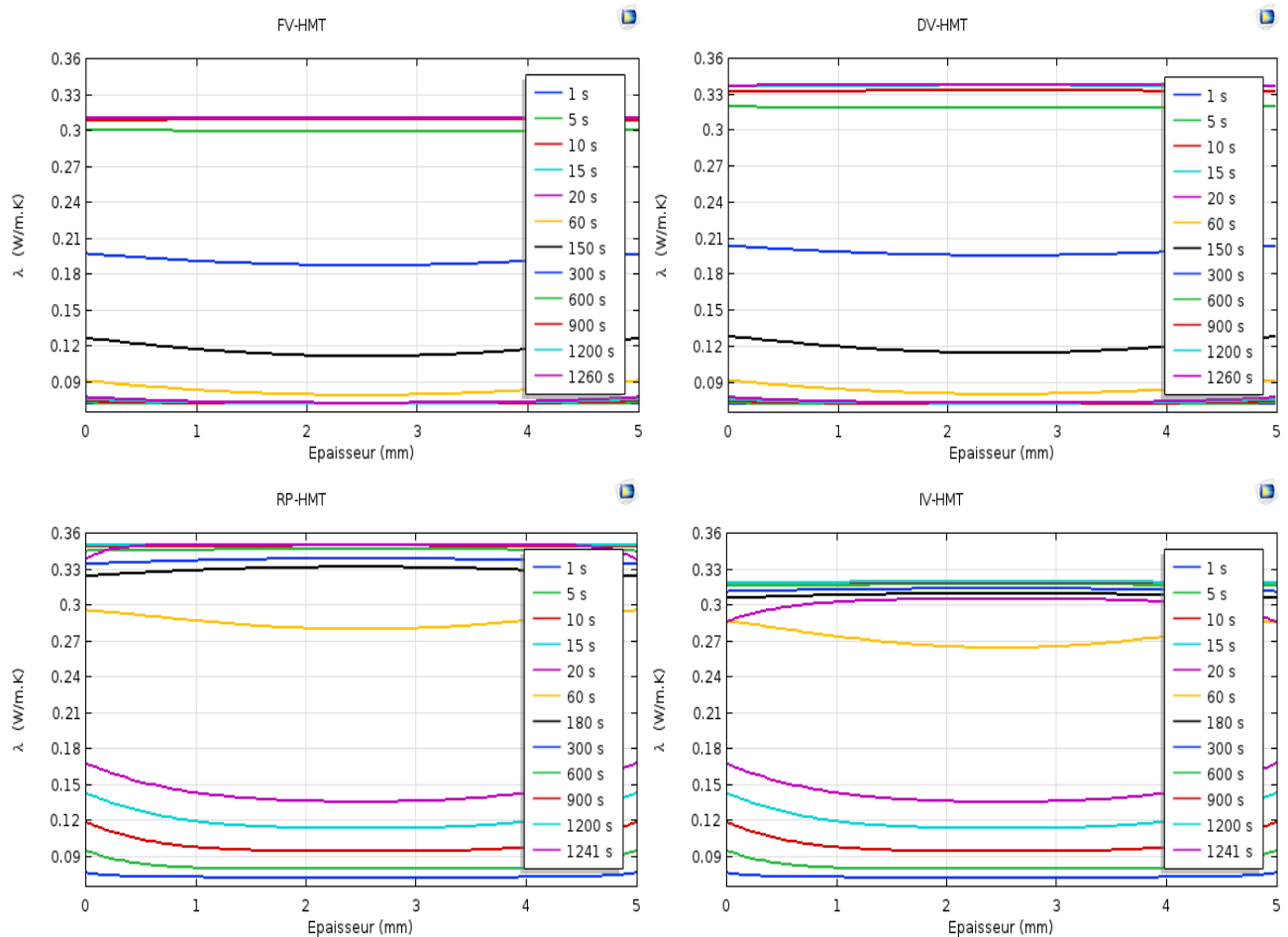


Figure IV.28 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon pour différents procédés hydrothermiques traités à 20 minutes et à 1 bar.

Les valeurs de λ prédites par les modèles pour la pression de 1 bar et 1200 s, (Figure IV.11), ont été d'environ 0,31 ; 0,33 ; 0,35 et 0,32, pour respectivement les procédés FV, DV, RP et IV-HMT. Ces valeurs correspondent à des teneurs en eau prévalant pendant les hydrotraitements d'environ de 15,0 ; 18,5 ; 20,0 et 17,0%, respectivement. Les valeurs de λ mesurées sur les échantillons hydrotraités pour les mêmes conditions ont été de 0,23 ; 0,24 ; 0,29 et 0,31 $W.m^{-1}.K^{-1}$, respectivement.

Comme déjà précisé, l'estimation de la conductivité thermique est réalisée par minimisation des écarts quadratiques entre les valeurs théoriques de λ calculées par le modèle numérique et les valeurs expérimentales. Ces valeurs sont conformes à la fonction polynomiale $\lambda(T,W)$ entrée dans le modèle.

Dans le domaine de T et de W, il est normal qu'il y ait des différences entre les valeurs mesurées et celles prédites, avec une légère surestimation de celles-ci par rapport aux valeurs expérimentales.

La même tendance est observée à la pression de 2 bar (Figure IV.29), où les valeurs prédites de λ ont été de 0,38 ; 0,42 ; 0,45 et 0,40 pour respectivement, FV, DV, RP et IV-HMT et celles mesurées expérimentalement ont été de 0,31 ; 0,36 ; 0,36 et 0,40.

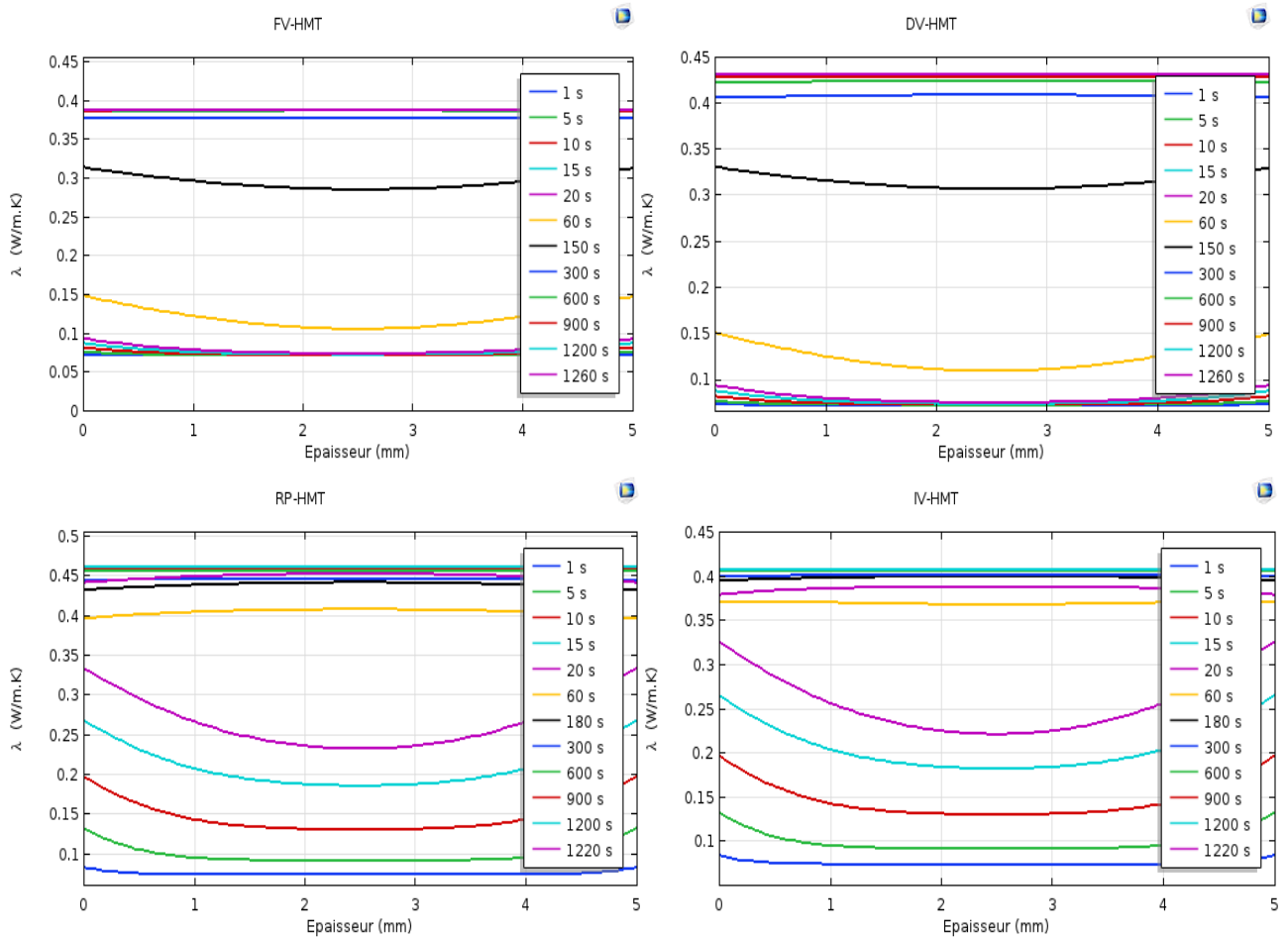


Figure IV.29 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon pour différents procédés hydrothermiques traités à 20 minutes et à 2 bar.

La conductivité mesurée à la température de 140 °C et à la teneur en eau de 6 (gH₂O/100gm.s.), sur les échantillons hydrotraités à la pression de 3 bar (133°C), a été de 0,40 ; 0,42 ; 0,45 et 0,47 pour FV, DV, RP et IV-HMT, respectivement. Celles prédites par le modèle dans la phase isotherme (Figure IV.30) dans le même ordre de procédé ont été de 0,45 ; 0,49 ; 0,54 ; 0,48.

La comparaison entre les trois conditions de pression a confirmé la surestimation des valeurs prédites par rapport à celles mesurées. Les écarts moyens entre elles ont été de 0,06, 0,07 et 0,05 W.m⁻¹.K⁻¹, à la pression de 1, 2 et 3 bar, respectivement. Compte-tenu des différences de teneurs en eau dans les deux cas considérés, nous pouvons conclure que les estimations des valeurs à partir du modèle sont satisfaisantes.

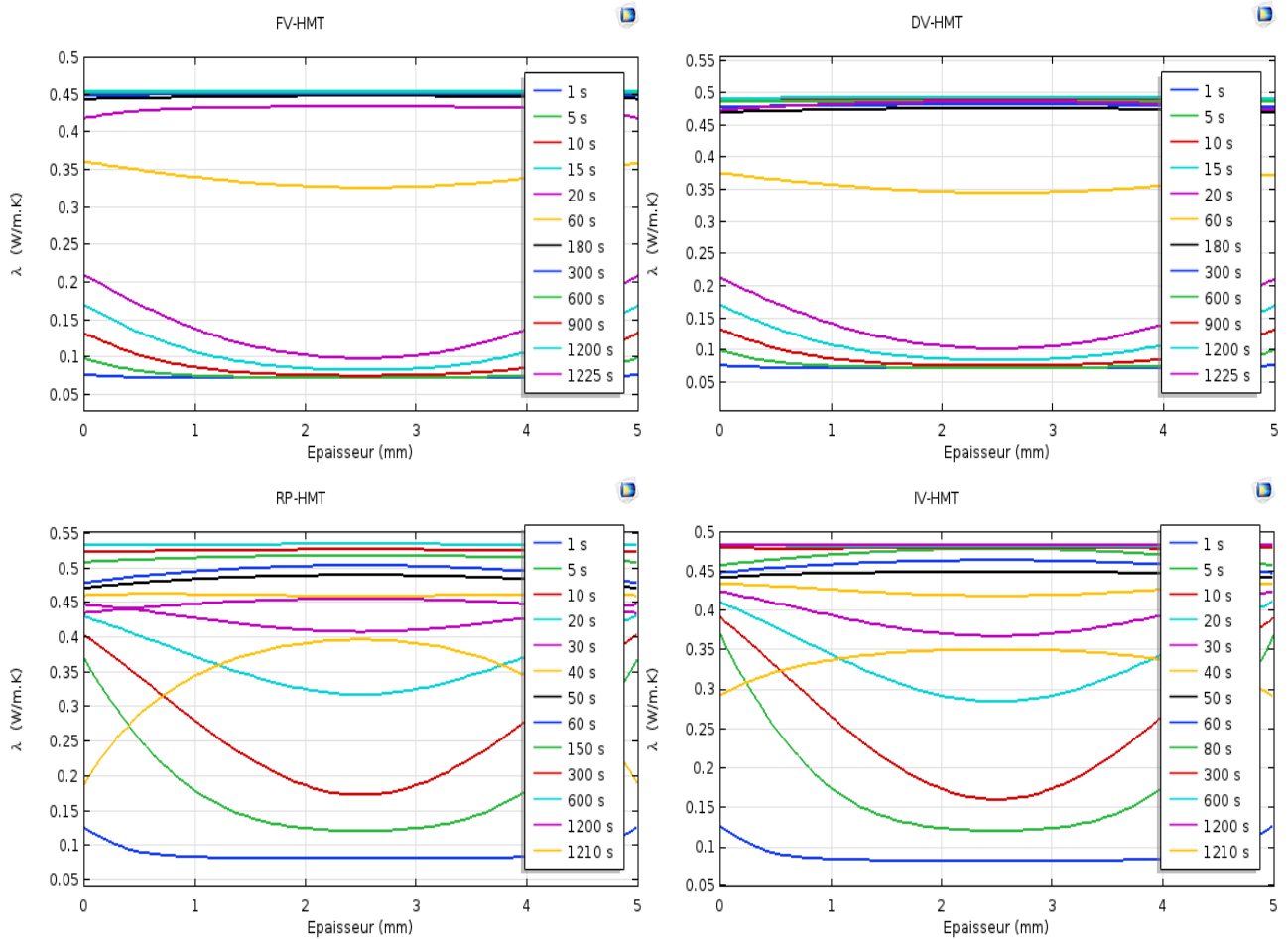


Figure IV.30 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon pour les quatre traités à 20 minutes et à 3 bar.

Les figures IV.31, IV.32 et IV.33 présentent la variation de la chaleur spécifique dans l'épaisseur de la couche d'amidon pour les différents procédés hydrothermiques, traités pendant 20 minutes à 1, 2 et 3 bar.

Les profils de variation de la chaleur spécifique (C_p) dans la couche de poudre montrent une progression des valeurs de C_p avec l'avancement du temps d'hydrotraitement. C_p atteint une valeur maximale au bout d'un certain temps. Ce temps est fonction de la présence ou pas de l'étape de mise sous vide avant l'injection de la vapeur, étape qui intervient dans l'accélération des transferts thermiques. Quel que soit le procédé, les valeurs de C_p prédites par le modèle numérique sont d'environ 2,70 et 2,85 $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$.

Comme pour les résultats de la conductivité thermique, la comparaison entre les valeurs expérimentales, obtenues à partir de l'AMS traité à 1 et 2 bar à la température de 100 et 120 °C , avec celles prédites par le modèle, montre des valeurs de C_p surestimées par ce dernier. En effet, les valeurs de C_p des échantillons hydrotraités par les quatre procédés, de 1,82 et 1,78 $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$, ont été mesurées à une teneur en eau de 6 ($\text{gH}_2\text{O}/100\text{gm.s.}$), alors que les teneurs en eau mise en jeu pendant les hydrotraitements, à ces conditions de température, se situent entre 18,5 et 24 % ($\text{gH}_2\text{O}/100\text{gm.s.}$).

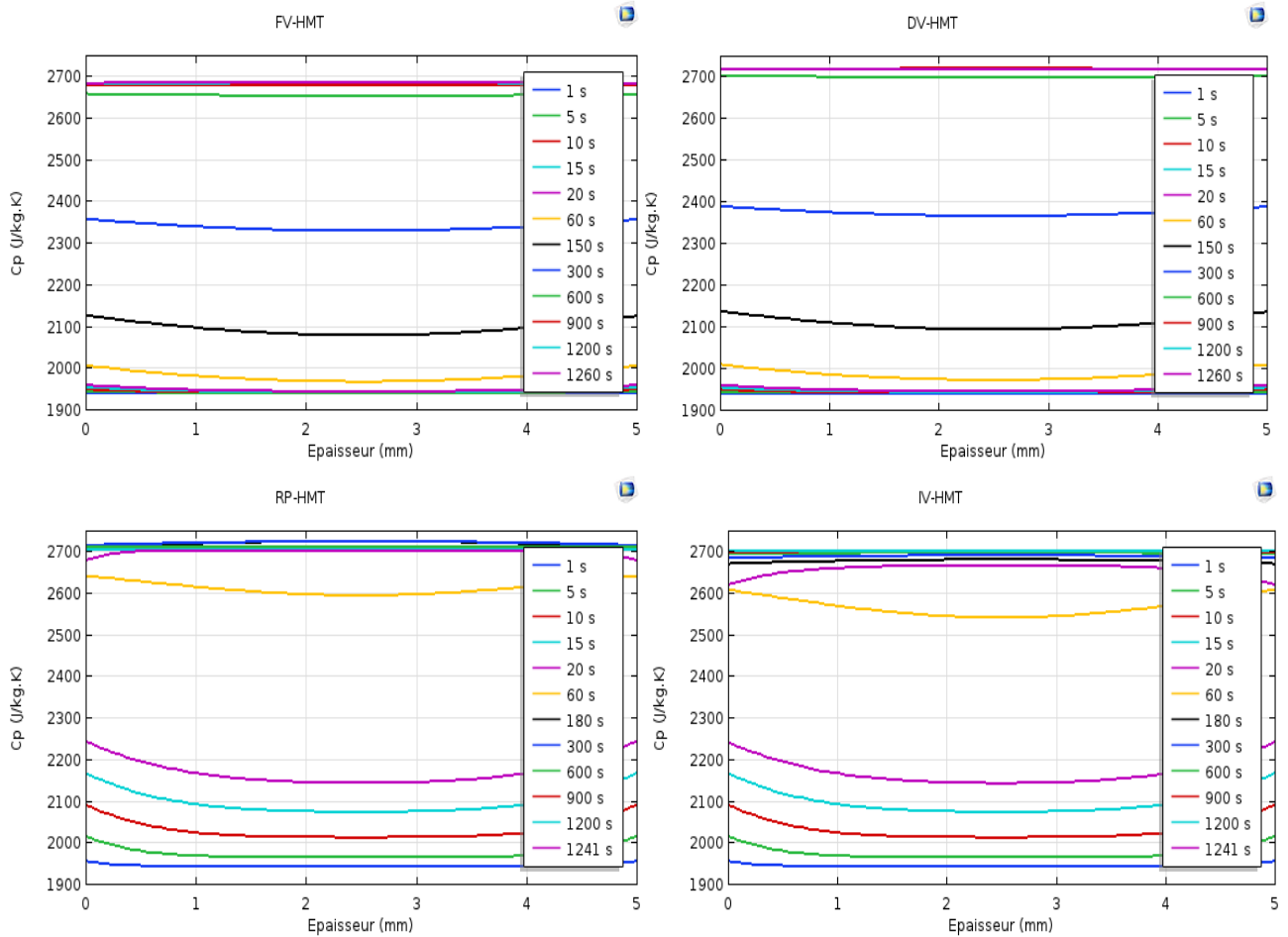


Figure IV.31 : Evolution de la chaleur spécifique en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon lors des hydrotraitements par les quatre procédés traités à 20 minutes et à 1 bar.

Par-ailleurs, les équations du modèle indiquent que les valeurs de C_p deviennent constantes lorsque pratiquement les gradients thermiques disparaissent dans la phase de mise en régime (Figures IV.19, IV.20 et IV.21). Au bout d'environ 600, 300 et 180 s pour FV et DV-HMT et de 180, 60 et 40 s pour RP et IV-HMT, à la pression de 1 (Figure IV.31), 2 (Figure IV.32) et 3 bar (Figure IV.33), respectivement.

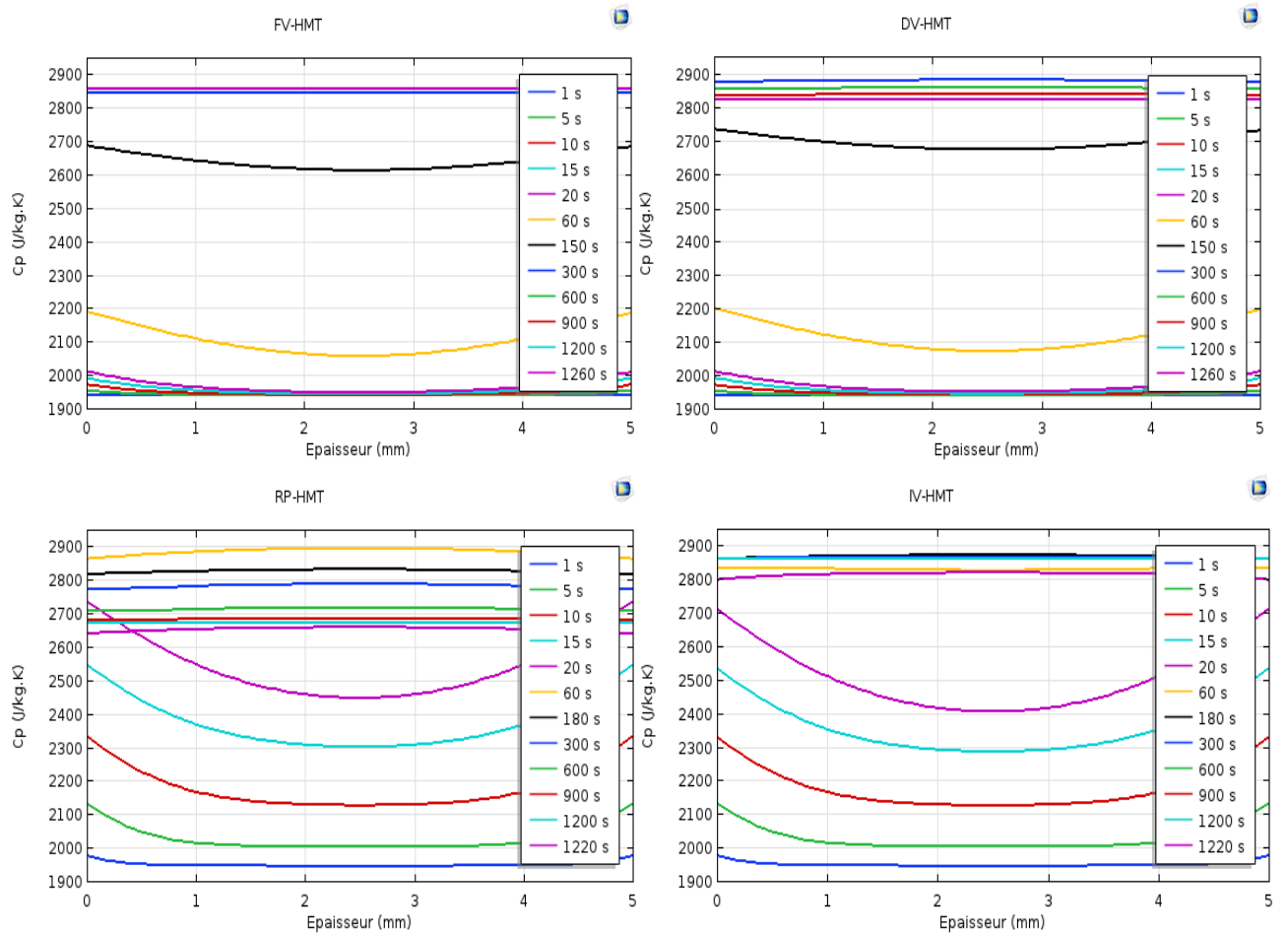


Figure IV.32 : Variation de C_p dans l'épaisseur de la couche d'amidon au cours des hydrotraitements à 20 minutes et à 2 bar par les différents procédés traités.

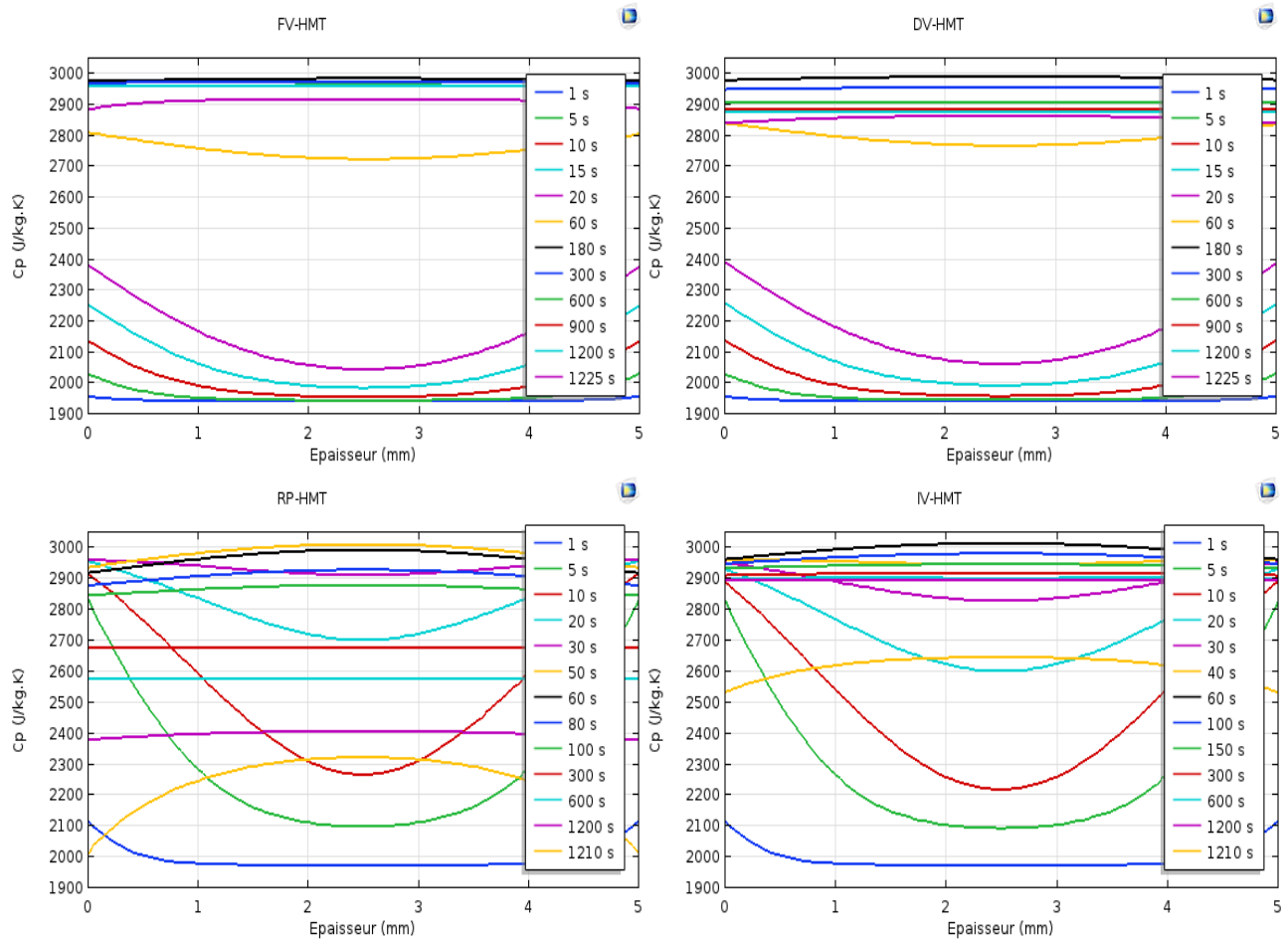


Figure IV.33 : Evolution de la chaleur spécifique en fonction de l'épaisseur de la couche d'amidon pour différents procédés hydrothermiques traités à 20 minutes et à 3 bar.

4.2. Simulation des valeurs ξ_F par le modèle numérique 1D

Les courbes de simulation de la fraction massique de fusion des cristallites (ξ_F) obtenues à l'aide du modèle 1D sont données dans la Figure IV.34. La simulation permet de visualiser la progression du phénomène de fusion de la structure cristalline des granules d'amidon pendant leur hydrotraitement. Rappelons que les fractions massiques de la structure fondue de l'amidon ont été déterminées à partir des enthalpies résiduelles de l'AMS hydrotraité et du natif, mesurées par AED (chapitre 3).

L'évolution des courbes de la fraction massique de fusion des cristallites, fonction tabulée par T et W, dépend de l'intensité des transferts couplés chaleur-humidité qui ont lieu durant les hydrotraitements, du procédé le moins intense vers le plus intense selon cet ordre ; FV-HMT < DV-HMT < RP-HMT < IV-HMT. Pour la condition d'hydrotraitement intermédiaire, le traitement avec une vapeur saturée de 2 bar a contribué à atteindre au bout de 800 s de traitement une fusion maximale des cristallites, d'environ 90%. Ce même taux de fusion a été obtenu par RP-HMT après 1200 s. Pour les deux autres procédés et pour la même durée de traitement, les taux de fusion maximaux obtenus ont été de 70% et 30%, par DV-HMT et FV-HM, respectivement.

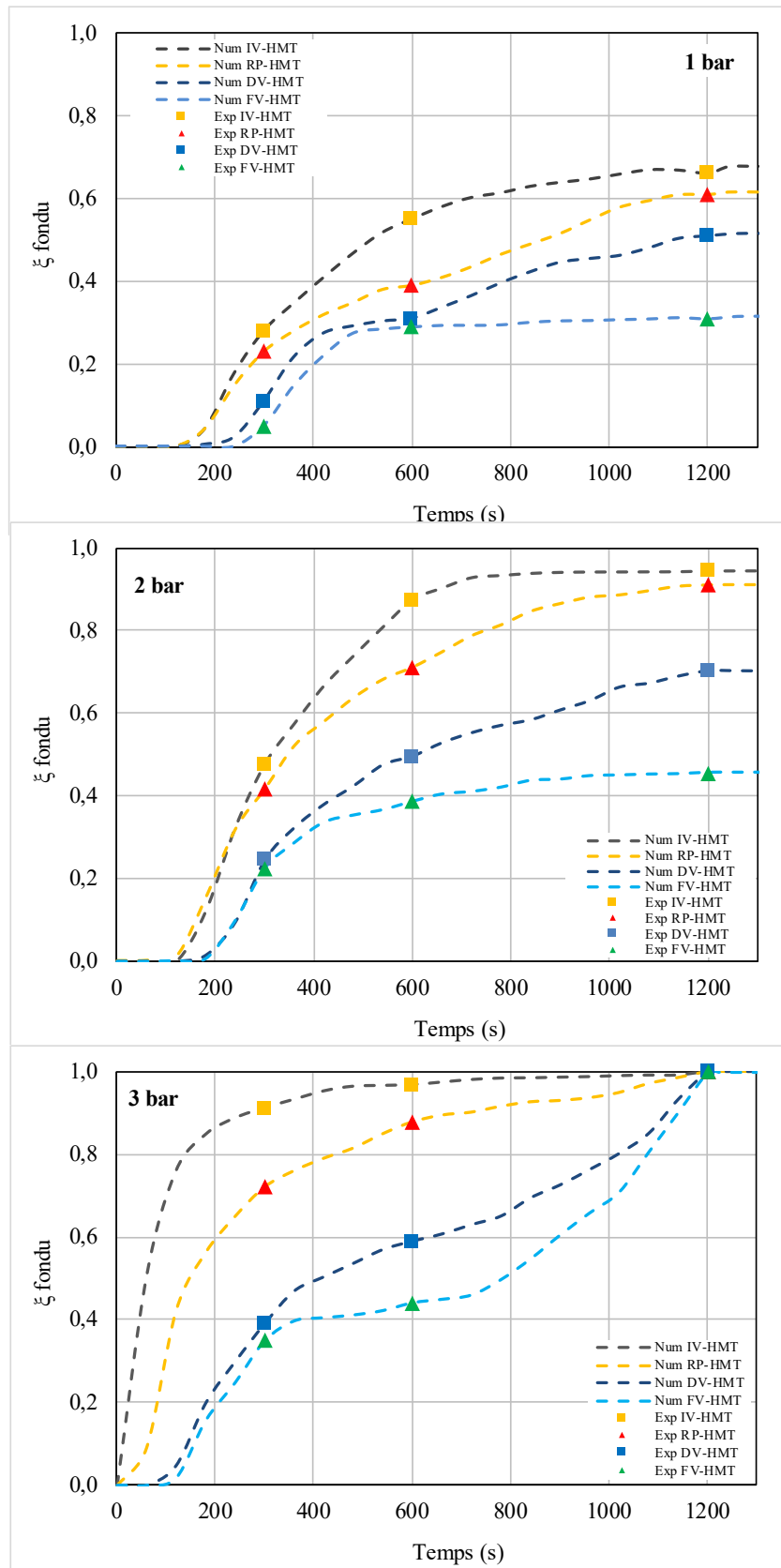


Figure IV.34 : Comparaison de la fraction massique de fusion des cristallites, obtenues à partir du modèle 1D et des valeurs expérimentales.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté et discuté les résultats expérimentaux des mesures des propriétés physiques et thermophysiques de l'AMS traité par les différents procédés hydrothermiques et ceux du natif. Les résultats ont montré que les paramètres physiques (masse volumique apparente, masse volumique réelle et la porosité) et thermophysiques (chaleur spécifique, conductivité et diffusivité thermique) ont été affectés par les conditions prévalant lors des traitements (température et teneur en eau), et par l'ampleur des modifications internes dans la structure des grains d'amidon. Les différences observées entre les valeurs obtenues à partir de l'amidon natif et ceux traités sont liées à l'intensité des phénomènes physiques impliqués, fonction des spécificités propres à chaque procédé.

Des équations empiriques des propriétés thermophysiques ont été proposées, traduisant la variation in situ de la température et de la teneur en eau, en tenant compte de l'avancement de la réaction de fusion pendant les hydrotraitements. Les paramètres ont été mesurés pour de teneurs en eau allant de 11,9 à 26 g H₂O/ 100g ms, intervalle correspondant aux humidités impliquées dans les différents procédés. Les résultats des analyses statistiques ont montré que la température (T) et la teneur en eau (W) ont une influence significative sur les paramètres thermophysiques. En revanche, l'influence de l'enthalpie de fusion des cristallites (ΔH_F) a été limitée devant les effets prépondérants de T et W. Ce résultat est dû au fait que ΔH est un paramètre non indépendant, car lié à la variation de la température et de la teneur en eau, puisque le phénomène de fusion des cristallites dépend de T et de W. Par conséquent, l'effet de l'enthalpie de fusion des cristallites sur les paramètres thermophysiques peut être traduit par l'interaction de T avec W, facteur qui a été très significatif. Les équations des modèles prédictifs développés pour les trois paramètres thermophysiques tenant compte uniquement des termes significatifs, ont représenté les valeurs expérimentales de façon très satisfaisante.

La résolution numérique des équations par Comsol®, a permis de donner pour les quatre procédés, une répartition spatiale de différents paramètres variables (température, teneur en eau, taux de condensation, degré de fusion, conductivité thermique et chaleurs spécifique), dans la couche d'amidon en fonction du temps de traitement. Les évolutions des paramètres ont montré des écarts significatifs entre les procédés, selon l'absence (DV et FV-HMT) ou la présence (RP et IV-HMT) de l'étape de mise sous vide du réacteur de traitement, avant l'injection de la vapeur d'eau sous pression. Durant la phase initiale de l'hydrotraitement, phase de mise en régime, de forts gradients ont été observés, principalement pour RP et IV-HMT à la pression de traitement de 3 bar, dus aux faibles pressions de vapeur à la surface de la couche de matériau créant ainsi un important flux de chaleur par condensation. Ces gradients ont disparu dans la phase établie, correspondant à l'étape principale de l'hydrotraitement. Les valeurs des paramètres thermophysiques obtenues ont été en accord avec celles mesurées expérimentalement et ont confirmé l'ordre des procédés établi selon leurs intensités.

L'étude de simulation du modèle numérique 1D de transfert couplé chaleur-humidité a permis de visualiser la progression du phénomène de fusion de la structure cristalline des granules d'amidon, à l'aide des courbes de variation de la fraction massique de fusion des cristallites (ξ_F), pour chaque type de procédé hydrothermique et pour les trois valeurs de PVS.

6. Références

- Aghahadi, M.. **2019**. Etude expérimentale et modélisation physique des transferts couplés chaleur-humidité dans un isolant bio-sourcé. PhD thesis University of Bourgogne Franche-Compte. France
- Azadbakht, M.; Khoshtaghaza, M.H.; Ghobadian, B. and Minaei, S.. **2013**. Thermal Properties of Soybean Pod as a Function of Moisture Content and Temperature. *American Journal of Food Science and Technology*. 1, 9–13.
- Bahrani, A.S.. **2012**. Modification Des Propriétés Physico-Chimiques de l'Amidon Par Procédés Hydrothermiques: Contribution à l'étude des transferts couplés. PhD thesis University of La Rochelle. France
- Bahrani, A.S.; Loisel, C.; Monteau, J.Y.; Rezzoug, S.A. and Maache-Rezzoug, Z.. **2011**. Estimation of Effective Moisture Diffusivity in Starchy Materials Following Hydrothermal Treatments. *Defect and Diffusion Forum Journal*. 312-315, 364-369.
- Bahrani, S.A.; Monteau, J.Y.; Rezzoug, S.A.; Loisel, C. and Maache-Rezzoug, Z.. **2014**. Physics-based modeling of simultaneous heat and mass transfer intensification during vacuum steaming processes of starchy material. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85, 216–226.
- Bahrani, S. A.; Loisel, C.; Rezzoug, S.A.; Cohendoz, S.; Buleon, A. and Maache-Rezzoug, Z.. **2017**. Physicochemical and crystalline properties of standard maize starch hydrothermally treated by direct steaming. *Carbohydrate Polymers*. 157, 380–90.
- Bakshi, A. S., & Singh, R. P..**1980**. Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *Journal of Food Science*. 45, 1387–1392.
- 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.
- Herrera-Gómez, A.; Canónico-Franco, M. and Ramos, G.. **2005**. Aggregate formation and segregation of maize starch granules cooked at reduced moisture conditions. *Starch/Stärke*. 57, 301–309.
- Hwang, C. H., Heldman, D. R. Chao, R. R. and Taylor. T. A. **1999**. Changes in Specific Heat of Corn Starch Due to Gelatinization. *Journal of Food Science* 64,141–44.
- Iupac, **1994**. *Pure Applied Chemistry* 66, 1739.
- Jacobs, H. and Delcour. J. A.. **1998**. Hydrothermal Modifications of Granular Starch, with Retention of the Granular Structure: A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 46(8), 2895–2905.
- Knudsen, J.G.; Bell, K.J.; Holt, A.D.; Hottel, H.C.; Sarfim, A.F.; Standiford, F.C.; Stuhlbarg, D. and Uhl, V.W.. **1973**. Physical and chemical data. Section 10, Perry's Chemical Engineers' Handbook 5th ed, McGraw-Hill, New York.
- Le Meste, M. and Chiotelli, E.. **2002**. Interactions entre l'eau et les autres constituants alimentaires. Rôle dans la conformation, la stabilité et la fonctionnalité des molécules. In Le Meste, M., Lorient, D. et Simatos, D. Edts. *L'eau dans les aliments*. 21-47.

- Luikov, A.V.. **1966**. Heat and Mass Transfer in Capillary-Porous Bodies. In Academy of Sciences, 482.
- Luikov, A.V.. **1975**. System of differential equations of heat and mass transfer in capillaryporous bodies. *Int. J. Heat Mass. Transfer.* 18, 1–14.
- Maache-Rezzoug, Z. ; Zarguili, I. ; Loisel, C. ; Queveau, D. and Buléon. A.. **2008**. Structural Modifications and Thermal Transitions of Standard Maize Starch after DIC Hydrothermal Treatment. *Carbohydrate Polymers.* 74, 802–12.
- Maroulis, Z.B. ; Drouzas, A.E. and Saravacos, G.D..**1990**. Modeling of thermal conductivity of granular starches. *Journal of Food Engineering.* 11(4), 255–27.
- Mayor, L., and Sereno. A.M.. **2004**. Modelling Shrinkage during Convective Drying of Food Materials: A Review. *Journal of Food Engineering.* 61,373–86.
- 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.
- Muramatsu, Y.; Greiby, I.; Mishra, D.K. and Dolan. K.D.. **2017**. Rapid Inverse Method to Measure Thermal Diffusivity of Low-Moisture Foods. *Journal of Food Science.* 82, 420–28.
- Otero, L.; Guignon, B.; Aparicio, C. and Sanz. P. D.. **2010**. Modeling Thermophysical Properties of Food under High Pressure. *Food Science and Nutrition.* 50, 344–68.
- Park, S. H. and Jun. S.. **2015**. Practical Estimation of the in Situ Physical Properties of Foods under High Pressure. *Food Science and Biotechnology.* 24, 777–82.
- Perry, S.F; Davie, P.S.; Daxboeck, C.; Ellis, A.G. and Smith, D.G.. **1984**. Perfusion methods for the study of gill physiology. In: Hoar WS, Randall DJ (eds) *Fish physiology*, vol XB. Academic Press, London, 326-38.
- Peczalski, R. and Laurent. M.. **2000**. Transfert Dans Les Aliments Solides – Modèles F2000, Physiques et Mathématiques. *Techniques de l'ingénieur.*
- Phinney, D.G. & Pittenger, M.F.. **2017**. Concise Review: MSC-Derived Exosomes for Cell-Free Therapy. *Stem Cells*, 35, 851–858.
- Shiotsubo, T. & Takahashi, K.. 1986. Changes in enthalpy and heat capacity associated with the gelatinization of potato starch, as evaluated from isothermal calorimetry. *Carbohydr. Res.* 158, 1.
- Hwang, C.H.; Heldman, D.R.; Chao, R.R. and Taylor. T.A.. **1999**. Changes in Specific Heat of Corn Starch Due to Gelatinization. *Journal of Food Science.* 64, 141–44.
- Yang, G.C.C. and Tsai. C.M.. **2008**. Effects of Starch Addition on Characteristics of Tubular Porous Ceramic Membrane Substrates. *Desalination*, 233. Elsevier B.V.129–36.
- 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.

Conclusion générale

Cette thèse s'est consacrée à la compréhension des modifications physicochimiques produites, dans la structure interne d'un matériau biopolymère, au cours d'un traitement hydrothermique par quatre procédés (DV-HMT, RP-HMT, IV-HMT et FV-HMT). L'objectif final était de proposer un modèle phénoménologique de transferts couplé capable de prédire les changements des paramètres thermiques et la progression du phénomène de fusion des phases cristallines, constituées par l'empilement ordonné des doubles hélices d'amylopectine de l'amidon de maïs standard (AMS). Afin de contribuer à la compréhension des effets dus à la présence des étapes de mise sous pression réduite avant le traitement et celle de la détente brusque vers des pressions négatives, la modélisation a tenu compte des spécificités propres à chaque procédé.

La synthèse bibliographique a permis de constater que les applications de l'amidon sont très variées dans de nombreux domaines, alimentaires et non-alimentaires. Son utilisation comme matériau biosourcé dépend de ses performances, liées directement à ses qualités d'usage. L'étude bibliographique a mis en évidence la complexité de la maîtrise des traitements hydrothermiques en raison des interactions liées au fort couplage entre les phénomènes de transfert de chaleur et de matière et la réactivité physicochimique du matériau biopolymère. A cela s'ajoute les difficultés d'instrumentation pour suivre en temps réel la variation de la teneur en eau, conditionnant l'avancement de ces réactions. Les nombreux travaux cités dans la littérature, traitant des procédés hydrothermiques appliqués à l'amidon, font référence principalement aux procédés HMT. Les modifications des propriétés physicochimiques observées résultent des réarrangements de la structure interne des grains, fonction du type de procédés, des principaux paramètres opératoires (température, teneur en eau, durée de traitement), de l'état de la structure granulaire et de la composition chimique de l'amidon.

Cette synthèse a permis de dégager des pistes d'études pour nos travaux, regroupées principalement autour des objectifs suivants :

- Etude de l'effet de l'intensité des traitements hydrothermiques (temps, température) par différents procédés sur les propriétés physicochimiques et thermophysiques de l'amidon de maïs.
- Détermination de relations mathématiques, exprimant la variation des propriétés thermophysiques en fonction des variables clés (teneur en eau, température et changement de structure).
- Etude théorique des transferts simultanés de chaleur-masse pour les procédés hydrothermiques étudiés, tenant compte des spécificités propres à chaque procédé.

- Proposition d'un modèle numérique de transfert, permettant de simuler la progression du phénomène de fusion de la structure cristalline des granules d'amidon.

Les résultats ont montré que la structure interne des granules d'amidon a subi des modifications importantes pendant les différents hydrotraitements. Malgré des conditions de teneur en eau limitées (<30%), des déstructurations ont été observées dues à la fusion des phases cristallines, à la solubilisation intra-granulaire de l'amylose et à la complexation de ses chaînes avec les acides gras endogènes. La restructuration s'est également poursuivie pendant le stockage par une recristallisation des cristallites, résultant de la réorganisation des chaînes latérales courtes de l'amylopectine. Toutes ces modifications internes observées sur les granules d'amidon étaient étroitement liées à l'intensité des procédés et aux conditions appliquées.

Les analyses thermiques, effectuées sur la structure résiduelle de l'AMS ont montré une augmentation systématique des températures de transition et une réduction des enthalpies, selon l'intensité du procédé appliqué ; FV<DV<RP<IV-HMT. L'analyse du comportement en gélatinisation des amidons hydrotraités par AED, a permis d'accéder directement aux propriétés de la structure résiduelle. Quel que soit le type de procédé hydrothermique et le temps de traitement appliqué, l'augmentation de la pression de vapeur saturée (PVS) a entraîné un décalage systématique des endothermes de gélatinisations des amidons hydrotraités vers des températures de transition plus élevées. L'accroissement des températures caractéristiques (T_o , T_p et T_f) est dû aux changements structuraux provoqués à l'intérieur du grain, impliquant principalement les interactions amylose-amylose et amylose-lipides. Ces interactions réduisent la mobilité dans les régions amorphes.

La largeur de l'endotherme de gélatinisation (R), reflète le degré d'hétérogénéité des cristallites dans le granule d'amidon. La réduction de R observée sur l'AMS traité par les quatre procédés, par comparaison au natif, traduit le fait qu'il s'est produit d'abord la fusion des cristallites de faible taille et de faible cohésion, et ceux restant dans la structure résiduelle ont des tailles plus grandes et/ou présentent des forces de cohésion importantes, qui nécessiteraient pour leurs fusions des énergies plus élevées. En effet, les cristallites de structure plus lâches sont susceptibles d'être influencés davantage par la dégradation thermique, alors que ceux thermiquement plus stables restent intacts après le traitement, ce qui a pour conséquence, le déplacement des températures de transition vers des valeurs plus élevées. L'hydrotraitement a aussi contribué à la diminution progressive de l'enthalpie de gélatinisation (ΔH), lorsque les conditions de pression et de durée de traitement ont augmenté. La diminution de ΔH mesurée sur la structure résiduelle traduit la perte simultanée de l'arrangement lamellaire des doubles hélices d'amylopectine et la rupture des liaisons hydrogène. Cette baisse graduelle de ΔH renseigne sur le phénomène de fusion des cristallites.

Globalement, les résultats obtenus ont montré une augmentation progressive de la fraction massique de la structure d'amidon fondu (ζ_F) lorsque le niveau de PVS et la durée du traitement ont augmenté. Pour des conditions identiques, l'intensité du phénomène était fonction du procédé appliqué, du moins vers le plus intense selon l'ordre suivant ; FV-HMT<DV-HMT<RP-HMT<IV-HMT. Quel que soit le procédé, pour la condition la plus intense de 3 bar et 20 minutes, la fusion de la structure cristalline était totale.

Aussi, l'intensification des conditions d'hydrotraitement a eu pour conséquence la formation à l'intérieur des granules, de complexes d'inclusion entre l'amylose et les lipides endogènes. Les observations par diffraction des rayons X ont montré une diminution progressive du polymorphisme de type A et l'émergence de nouveaux pics caractéristiques des structures de types V_h et B. L'apparition de la structure V_h permet de confirmer que le phénomène de complexation de l'amylose avec les lipides endogènes a eu lieu pendant les hydrotraitements. La formation de ces complexes a été observée pour RP et IV-HMT pour toutes les conditions d'hydrotraitement, contrairement aux procédés FV et DV-HMT, dont l'occurrence a eu lieu uniquement pour des conditions de pression de vapeur supérieures à 1 bar. La réorganisation des macromolécules d'amylopectine durant le stockage a été également liée à l'intensité des changements intervenus dans la structure interne des granules suite à l'application des hydrotraitements. Le degré d'association intermoléculaire lors du refroidissement a été d'autant plus important que les conditions d'hydrotraitement ont été intenses. L'endotherme de rétrogradation a été observé seulement sur les amidons qui ont subi des conditions d'hydrotraitement suffisamment intenses, à savoir une durée de 10 minutes pour RP et IV-HMT et quelle que soit PVS, à partir, respectivement, de 1 et 2 bar pour DV-HMT et FV. La faible dégradation de la structure interne des grains dans ces faibles conditions d'hydrotraitement, et la présence d'une structure résiduelle encore organisée n'a pas permis une restructuration significative des cristallites.

Toutes ces analyses du comportement physicochimique des amidons hydrotraités ont permis de répartir les procédés en deux groupes, selon le degré d'intensité des changements structuraux observés ; d'un côté les procédés FV/DV-HMT et de l'autre RP/IV-HMT. Cette répartition traduit l'avantage de l'effet thermique, apporté par la présence de l'étape de mise sous vide avant le début du traitement thermique, sur l'effet mécanique, obtenu par la détente brusque vers une pression réduite. En effet, l'étape initiale de mise sous vide du réacteur de traitement, présente dans les procédés RP et IV-HMT, contribue à l'accélération des transferts grâce au contact forcé entre le matériau et à la vapeur sous pression. La détente abrupte vers le vide à la fin du traitement thermique peut contribuer à amplifier les modifications des propriétés physico-chimiques, uniquement lorsque qu'elle est associée à l'effet thermique en début de traitement (IV-HMT). En effet, en absence de l'étape initiale de mise sous vide, la détente finale dans le cas du procédé FV-HMT eu un effet inverse à celui observé avec IV-HMT. Bien que les conditions de teneurs en eau et de température soient identiques, le refroidissement brutal, provoqué par la détente finale dans le cas du procédé FV-HMT, a contribué à l'arrêt des réactions thermiques, au contraire du procédé DV-HMT.

La modélisation des transferts dans le matériau a été abordée par une approche expérimentale et théorique. Dans l'approche expérimentale, les paramètres physiques (masse volumique apparente, masse volumique réelle et porosité) et thermophysiques (chaleur spécifique, conductivité et diffusivité thermique) ont été mesurées, tenant compte de la variation de W , de T et ξ_F . Les résultats expérimentaux des mesures des propriétés physiques et thermophysiques de l'AMS traité et du natif ont montré que ces paramètres étaient fortement influencés par l'intensité des procédés et les conditions appliquées, et par conséquent par l'ampleur des modifications obtenues dans la structure interne des grains.

Afin de tenir compte de la variation des paramètres thermophysiques lors des hydrotraitements de l'amidon dans les équations de transferts, des modèles empiriques ont été proposés, traduisant la

variation in situ de la température (T), de la teneur en eau (W) et de l'avancement de la réaction de fusion, à l'aide de l'enthalpie de fusion (ΔH_F). Les résultats des analyses statistiques ont montré que les paramètres d'entrées (T et W) avaient une influence significative sur les propriétés thermophysiques. En revanche, ΔH_F qui n'est pas un paramètre d'entrée puisque liée à T et W, son influence a été limitée devant les effets prépondérants de la température et la teneur en eau.

Le modèle phénoménologique développé a permis d'exprimer au mieux les phénomènes physiques liés aux spécificités des différents procédés. Dans les équations, les réductions de la pression pendant les phases initiale et finale ont été prises en considération, selon les modalités de chaque procédé. Pour cela, dans l'équation de bilan un terme source a été ajouté, représentant le potentiel de gain et/ou de perte de chaleur. Quant aux réactions de fusion, elles ont été intégrées à travers l'ajout d'un terme source lié à la fraction massique de la structure semi-cristalline fondue. Les équations couplées ont été discrétisées par la méthode des éléments finis et résolues à l'aide du logiciel COMSOL *Multiphysics*® par une modélisation 1D. La résolution numérique des équations a permis de donner pour les quatre procédés, une répartition spatiale dans la couche d'amidon des différents paramètres variables, tel que la température, la teneur en eau, le degré de fusion, ...etc, pour trois valeurs de PVS.

En début de traitement, les profils de température dans l'épaisseur de la couche d'amidon ont été distincts, selon l'absence (DV et FV-HMT) ou la présence (RP et IV-HMT) de l'étape de mise sous vide du réacteur avant l'injection de la vapeur d'eau sous pression. La présence du vide initial a accéléré le transfert de chaleur et les températures d'équilibre ont été atteintes rapidement. En revanche, en l'absence de cette étape, la vitesse de progression de la chaleur a été plus lente, le temps a été multiplié par quasiment un facteur de 10. En effet, dans le cas des procédés RP et IV-HMT, la phase initiale de l'hydrotraitement est caractérisée par des pressions de vapeur en surface plus faibles et donc par des écarts plus importants avec la pression de saturation. Par conséquent, un flux de chaleur élevé est créé par condensation, qui a pour effet d'augmenter rapidement la température superficielle de la couche d'amidon. Par conséquent, de forts gradients de température ont été observés pour ces deux procédés, principalement à PVS de 3 bar. Ces gradients ont été réduits rapidement, comparativement aux procédés DV et FV-HMT, pour disparaître complètement dans la phase établie, correspondant à l'étape principale d'hydrotraitement.

Aussi, l'accroissement de l'intensité du traitement provoque une augmentation de la teneur en eau, due à la présence d'une densité de flux de matière condensée plus importante lorsque la pression de vapeur est élevée. Contrairement à la température, les profils de distribution de teneur en eau dans la direction de l'épaisseur se sont caractérisés par l'absence de gradients d'humidité et ceci quels que soient le procédé ou le niveau de pression de vapeur utilisés. Dans la phase initiale, c'est la cinétique thermique qui domine les échanges internes avec des temps caractéristiques plus grands que celles de la diffusion fickienne. En effet, les teneurs en eau relevées dans la phase initiale de l'hydrotraitement ont été quasiment proches de la teneur résiduelle de l'amidon natif (13,5 kg H₂O/kg ms.100). En revanche, dans la phase principale, phase isotherme, les teneurs ont augmenté, avec des vitesses plus élevées pour les procédés RP et IV-HMT. A PVS de 1 bar et 300 s, les valeurs de W ont été de 14,7, 14,2, 18,4, 16,2 (kg H₂O/kg ms.100) pour les procédés DV, FV, RP et IV-HMT, respectivement. Par ailleurs, la différence de teneurs entre les procédés RP/IV-HMT d'une part et DV/FV-HMT d'autre

part est due à la détente finale vers la pression réduite, qui contribue par flash évaporation à l'élimination d'une certaine quantité d'eau, fonction de la différence de pression (ΔP).

L'étude de validation du modèle numérique 1D du transfert couplé chaleur-humidité a été réalisée en comparant les résultats de la fraction massique de fusion des cristallites (ξ_F), fournis par le modèle COMSOL® avec ceux déterminés expérimentalement, à partir des enthalpies résiduelles de l'AMS hydrotraité et du natif par AED. Les résultats obtenus ont montré une prédiction de ξ_F , très proche des valeurs expérimentales, pour tous les procédés étudiés et les conditions analysées (1, 2 et 3 bar et une durée de traitement de 20 minutes), validant ainsi les modèles théoriques.

Les mesures expérimentales et celles issues de la simulation ont permis de montrer la manifestation simultanée des mécanismes de transfert de chaleur et de matière sur les modifications de la structure interne des granules. L'ensemble des résultats fournit une base de compréhension des phénomènes dans le domaine de la transformation physique des amidons. Un certain nombre de perspectives peuvent être dégagées pour améliorer la maîtrise des procédés de transformation et sur la prédiction des modèles phénoménologiques, d'une structure adaptée pour un besoin industriel spécifique.

En premier lieu, il conviendrait d'améliorer la validation du modèle en ajoutant une étude de sensibilité des modèles numériques aux variations des paramètres d'entrée. Cette analyse permettra de mettre en évidence les paramètres d'entrée dont la variation influence le plus les variables réponses.

Dans une perspective d'une meilleure prédiction du modèle phénoménologique, il serait judicieux d'utiliser des techniques analytiques de mesure en ligne, sous des conditions de pression, qui nous permettraient de suivre la répartition de l'humidité dans la couche du matériau, associer à une cartographie de la température dans les couches internes, et en particulier près des parois et de l'interface. La spectroscopie proche infrarouge, technique analytique souvent employée en ligne dans le but de contrôler la composition chimique et les propriétés physiques, pourrait nous permettre d'accéder en temps réel aux caractéristiques du matériau.

Sur le plan applicatif, des travaux seront menés afin d'étudier le potentiel des amidons hydrotraités pour la formulation de comprimés pharmaceutiques, en tant qu'excipient. Les excipients sont des matériaux sans activité thérapeutique qui entrent dans la composition d'un médicament ou utilisés pour sa fabrication. La comprimabilité d'un matériau pulvérulent, par compression directe, est une propriété qui englobe son aptitude à l'écoulement, la densification et à l'acquisition de cohésion sous l'application d'une contrainte. La compréhension des mécanismes physiques sous-jacents au comportement macroscopique de ce type de matériau est indispensable pour contrôler leurs propriétés de résistance et de rupture. De nombreux paramètres contribuent à la réponse macroscopique du matériau granulaire lors des différentes sollicitations, tels que le volume, les propriétés mécaniques des différentes phases, la structure du squelette granulaire, la taille des particules et leur distribution.

Valorisation Scientifique

Communications nationale et internationale

L. Aklouche, C. Loisel, D. Queveau, B. Pontoire, S-A. Rezzoug & Z. Maache-Rezzoug. **2017**. Thermal and structural properties of standard maize starch by direct steaming treatment: impact of process intensification. Présentation par poster congrès **Biopolymers 2017 Key ingredients for the food transition**. Nantes, du 29 Novembre au 1 Décembre, France.

L. Aklouche, J.Y. Monteau, S.A. Rezzoug, T. Maugard, L. Guihard, S. Cohendoz & Z. Maache-Rezzoug. **2018**. Prediction of thermal conductivity and specific heat of native maize starch and comparison with hydrothermal treated starch. Communication orale, **Icome18**. San Sebastien, 30 Avril au 04 Mai 2018 (Espagne).

Publication 2019

L. Aklouche, J.Y. Monteau, S.A. Rezzoug, T. Maugard, L. Guihard, S. Cohendoz & Z. Maache-Rezzoug. **2019**. Prediction of thermal conductivity and specific heat of native maize starch and comparison with hydrothermal treated starch. *Journal of Renewable Materials*, vol.7, pp.535-546.