

COMMUNAUTE FRANCAISE DE BELGIQUE  
ACADÉMIE UNIVERSITAIRE WALLONIE-EUROPE  
FACULTÉ UNIVERSITAIRE DES SCIENCES AGRONOMIQUES DE GEMBLoux

**Influence de la température lors du séchage sur les propriétés  
techno-fonctionnelles du maïs**

Paul MALUMBA KAMBA

Dissertation originale présentée en vue de l'obtention du grade  
de docteur en sciences agronomiques et ingénierie biologique

Promoteurs :

Béra, F

Masimango, N.T.

2008

**Malumba Kamba Paul (2008). Influence de la température lors du séchage sur les propriétés techno-fonctionnelles du maïs. (Thèse de doctorat). Gembloux Faculté Universitaire des Sciences agronomiques. 212p., 24 tabl., 60 fig.**

**Résumé :** Le présent travail s'inscrit dans le cadre de la recherche d'une meilleure compréhension de l'incidence des traitements de séchage du maïs sur la séparation des fractions amylacées et protéiques ainsi que sur les propriétés techno-fonctionnelles de ces fractions. L'étude de l'influence des températures de séchage sur les propriétés techno-fonctionnelles du maïs a montré que les températures élevées du séchage provoquent une insolubilisation des protéines salino-solubles et de la zéïne, rendant difficile la séparation des protéines et des amidons au fractionnement du maïs par voie humide. L'évolution des rendements d'extraction de l'amidon et des indices de solubilité des protéines en fonction des températures de séchage a été ajustée d'une façon satisfaisante à l'aide d'un modèle sigmoïdal à deux asymptotes. Ce modèle a l'avantage d'inclure dans sa structure mathématique, des informations sur la dynamique interne de la variation des paramètres suivis. Les corrélations entre les indices de solubilité de différentes familles de protéines du maïs et l'aptitude au fractionnement des grains permettent de préconiser l'utilisation des indices de solubilité des protéines salino-solubles totales comme paramètre d'évaluation de la sévérité de traitement thermique subis par les grains au regard des rendements d'extraction d'amidons observés. Les températures élevées de séchage confèrent aux granules d'amidon une rigidité thermique, qui se manifeste par l'augmentation de leurs températures de début de gélatinisation, par la diminution de leur capacité de gonflement et de rétention d'eau, ainsi que par la diminution de leur solubilité à la gélatinisation. Cette rigidité résulte des restructurations internes aux granules et est la principale cause de l'altération du comportement des amidons pendant leur cuisson en milieu aqueux et de la modification des propriétés rhéologiques et texturales des gels qu'ils forment.

**Malumba Kamba Paul. (2008). Influence of drying temperatures on the techno-functional properties of corn (Thèse de doctorat in french). Gembloux, Belgium. Gembloux Agricultural University. 212p., 24 tabl., 60 fig.**

**Abstract:** The aim of this work was to investigate the effect of drying temperatures on the fractionation of corn kernel into starch-based and protein fractions and on techno-functional properties of these fractions. The study of the influence of high drying temperatures on techno-functional properties of corn has demonstrated that high drying temperatures do provoke a salt-soluble proteins and zein insolubilisation, inducing difficulties in the separation of proteins and starch granules during the corn kernel's wet-milling process. According to the drying temperatures used, the cornstarch recovery and the salt-soluble protein solubility index were adjusted satisfactorily by using a two asymptotic sigmoidal model. This model has the advantage of including on its mathematical structure, information on internal dynamic of the variation of described parameters. The correlations between the solubility index of different families of corn proteins and the aptitude of fractioning corn kernel allowed the use of salt-soluble proteins solubility index as the appropriate parameter to evaluate the severity of thermal treatment endured by the corn in regard to their wet-milling performance. High drying temperatures conferred also to starch granules such a thermal rigidity characterised by the increasing of their onset gelatinisation temperature, by the decreasing of their swelling and water binding capacity, and by the decreasing of their solubility index during gelatinisation. This rigidity results from internal restructurations of the granules and is the main cause of the alteration of pasting behavior and the change of rheological and textural properties of formed cornstarch gel.

**Copyright.** Aux termes de la loi belge du 30 juin 1994, sur le droit d'auteur et les droits voisins, seul l'auteur a le droit de reproduire cet ouvrage de quelque façon et forme que ce soit ou d'en autoriser la reproduction partielle ou complète de quelque manière et sous quelque forme que ce soit. Toute photocopie ou reproduction sous autre forme est donc faite en violation de la dite loi et de ses modifications ultérieures.

*à Amaury-Clément.*

## Table des matières

Remerciements .....	8
Introduction générale.....	1
Chapitre 1. Généralités sur le maïs et son séchage .....	3
1.1. Production et importance du marché du maïs .....	3
1.2. La structure du grain et les composants majeurs du maïs .....	5
1.3. Usages et caractéristiques requises du maïs dans l'industrie agro-alimentaire.....	6
1.3.1. Les usages .....	6
1.3.2. Les propriétés techno-fonctionnelles du maïs .....	7
1.4. Le séchage du maïs .....	8
1.4.1. La nécessité du séchage par entraînement à l'air chaud dans les pays tropicaux	8
1.4.2. Les températures de séchage du maïs et les propriétés des grains .....	9
1.5. Conclusion.....	11
Chapitre 2 : Structure des granules et principales modifications de l'amidon de maïs au cours des traitements thermiques .....	12
Résumé.....	12
2.1. Introduction .....	12
2.2. Structures et composition des amidons de maïs.....	13
2.2.1. Composition des granules d'amidon de maïs.....	13
2.2.2. Organisation structurale des granules de l'amidon .....	14
2.2.3. Structure cristalline des granules d'amidon de maïs .....	16
2.2.4. Morphologie des granules d'amidon de maïs .....	18
2.2.5. Relation structure-fonction chez les granules d'amidon de maïs.....	19
2.2.6. Hétérogénéité des populations des granules de l'amidon de maïs .....	20
2.3. Modifications structurales des amidons lors des traitements thermiques .....	21
2.3.1. La gélatinisation .....	21
2.3.1.1. Phénomène et conditions d'occurrence.....	21
2.3.1.2. Mécanismes de la gélatinisation des amidons.....	22
2.3.2. Transitions vitreuses et phénomènes de relaxation .....	24
2.3.2.1. Phénomènes et conditions d'occurrence .....	24
2.3.2.2. Modifications induites par les transitions vitreuses et la relaxation.....	25
2.3.3. La rétrogradation .....	26
2.3.3.1. Phénomènes et conditions d'occurrence .....	26
2.3.3.2. Modifications induites à la rétrogradation des amidons.....	27
2.3.4. Formation de complexe amylose-lipide .....	28
2.3.4.1. Phénomènes et conditions d'occurrence .....	28
2.3.4.2. Modifications induites par la formation des complexes amylose-lipides ...	29
2.4. Conclusion.....	30
Chapitre 3 : Les protéines du maïs et leur valeur en tant qu'indicateur d'altération des grains au séchage .....	31
Résumé.....	31
3.1. Introduction .....	31
3.2. Généralités sur les familles de protéines du maïs.....	32
3.2.1. Structure des protéines .....	32
3.2.2. Classification des protéines du maïs .....	33
3.2.3. Description des principales familles de protéines du maïs.....	34
3.2.4. Composition en acides aminés des différentes familles des protéines du maïs .	37
3.2.5. Méthodes d'extraction séquentielle et de purification des protéines du maïs....	38
3.3. Dénaturation des protéines pendant le séchage.....	40
3.3.1. Dénaturation et la solubilité des protéines du maïs.....	40
3.3.2. Comportement des protéines du maïs pendant le séchage .....	40
3.3.3. Dénaturation des protéines et aptitude au fractionnement du maïs.....	42

3.3.4. Utilisation des indices de solubilité des protéines comme indicateurs de l'aptitude au fractionnement des grains de maïs .....	43
3.4. Conclusion.....	46
Objectif et stratégie .....	47
Chapitre 4 : Séchage du maïs par entraînement à l'air chaud .....	48
4.1. Introduction .....	48
4.2. Le maïs utilisé .....	48
4.3. Le séchoir .....	48
4.3.1. Description et caractéristiques.....	48
4.3.2. Système d'acquisition des données au cours du séchage .....	49
4.3.3. Le séchage des grains .....	52
Chapitre 5 : Influence de la température du séchage sur le fractionnement du maïs par voie humide.....	54
Résumé .....	54
5.1. Introduction .....	54
5.2. Matériel et méthodes .....	55
5.2.1. Fractionnement du maïs par voie humide .....	55
5.2.1.1. Mode opératoire .....	55
5.2.1.2. Fractions obtenues et bilans de fractionnement .....	58
5.2.2. Modélisation de l'aptitude au fractionnement des grains par voie humide.....	58
5.2.2.1. Les modèles polynomiaux.....	58
5.2.2.2. Le modèle sigmoïdal à deux asymptotes.....	59
5.2.2.3. Ajustements et comparaison des modèles.....	60
5.2.3. Caractérisation des produits extraits .....	60
5.2.3.1. Détermination de la matière sèche des fractions solides.....	60
5.2.3.2. Détermination de la teneur en matière sèche des eaux issues du fractionnement.....	60
5.2.3.3. Détermination de la teneur en amidon des maïs et des amidons extraits....	61
5.2.3.4. Détermination des protéines résiduelles des amidons extraits .....	61
5.2.3.5. Détermination de la teneur en amylose apparente.....	61
5.2.3. Analyse statistique des données .....	62
5.3. Résultats .....	62
5.3.1. Bilan de fractionnement des maïs par voie humide .....	62
5.3.2. Influence de la température de séchage sur le fractionnement des grains.....	65
5.3.3. Influence de la température de séchage sur les caractéristiques des amidons....	66
5.3.4. Modélisation de l'influence des températures sur le fractionnement des grains	67
5.4. Conclusion.....	71
Chapitre 6 : Etude de l'influence de séchage sur les indices de solubilité et sur les caractéristiques des protéines extraites du maïs .....	72
Résumé .....	72
6.1. Introduction .....	72
6.2. Matériel et méthodes .....	73
6.2.1. Préparation des échantillons et broyage des grains .....	73
6.2.2. Extraction séquentielle des protéines et préparation des isolats .....	74
6.2.2.1. Etape 1 : de-lipidation à froid de l'échantillon.....	74
6.2.2.2. Etape 2 : Extraction des protéines salino-solubles .....	74
6.2.2.3. Etape 3 : Extraction des protéines alcool-solubles (zéines) .....	74
6.2.2.4. Etape 4 : Extraction des glutélines alcool-solubles (Glutélines-G1).....	76
6.2.2.5. Etape 5 : Extraction des glutélines –G2 .....	76
6.2.2.6. Etape 6 : Extraction des glutélines –G3 .....	76
6.2.3. Extraction des albumines, des globulines et des matières azotées non protéiques .....	76
6.2.4. Purification des protéines extraites .....	78

6.2.5. Electrophorèse sur gel de polyacrylamide des isolats de protéines du maïs .....	78
6.2.6. Dosage de l'azote et détermination de la teneur en protéines .....	79
6.2.7. Modélisation des indices de solubilité des protéines .....	79
6.2.8. Analyse statistique des données .....	80
6.3. Résultats .....	80
6.3.1. Etude du bilan d'extraction séquentielle des protéines du maïs.....	80
6.3.2. Influence de la température de séchage sur l'extraction séquentielle des protéines .....	82
6.3.2. Modélisation de l'évolution des indices de solubilité des protéines du maïs en fonction de la température de séchage .....	85
6.3.3 Caractérisation des isolats de protéines de grains séchés à différentes températures .....	87
6.3.4. Caractérisation électro-phorétique des isolats de protéines extraites des maïs.	88
6.3.5 Hypothèses relatives aux mécanismes de dénaturation des protéines au séchage .....	92
6.3.5. Corrélation entre les indices de solubilité des protéines et l'aptitude au fractionnement du maïs par voie humide. ....	95
Chapitre 7 : Etude de l'influence des températures de séchage sur les propriétés physico-chimiques des amidons de maïs .....	99
Résumé .....	99
7.1. Introduction .....	99
7.2. Matériel et méthodes .....	100
7.2.1. Echantillons analysés .....	100
7.2.2. Analyse granulométrique des amidons .....	101
7.2.2.1. Principes généraux de la granulométrie laser.....	101
7.2.2.2. Mode opératoire de la granulométrie à laser.....	101
7.2.2.3. Présentation des résultats de la granulométrie à laser .....	102
7.2.3. Analyse calorimétrique différentielle des amidons (ACD).....	103
7.2.3.1. Principe de la méthode et appareillage.....	103
7.2.3.2. Mode opératoire appliqué.....	103
7.2.3.3. Calibration et présentation des résultats.....	103
7.2.4. Caractérisation de la structure cristalline des amidons par diffraction des rayons X.....	104
7.2.4.1. Principe de la méthode .....	104
7.2.4.2. Appareillage et mode opératoire appliqué .....	104
7.2.5. Analyse des granules d'amidon par microscopie.....	105
7.3. Résultats et discussion.....	105
7.3.2. Influence de la température de séchage sur la granulométrie des amidons.....	105
7.3.3. Caractérisation de la structure microscopique des granules d'amidon .....	107
7.3.4. Influence des températures de séchage sur la diffraction des Rayons-X.....	108
7.3.1. Influence de la température de séchage sur les propriétés thermiques des amidons .....	109
7.4. Conclusion.....	115
Chapitre 8 : Etude de l'influence des températures de séchage sur les propriétés technofonctionnelles des amidons de maïs .....	117
Résumé .....	117
8.1. Introduction .....	117
8.2. Matériel et méthodes .....	118
8.2.1. Détermination de la capacité de rétention d'eau et de gonflement des amidons .....	118
8.2.1.1. Détermination de la capacité de rétention d'eau des amidons à froid.....	118
8.2.1.2. Détermination de la capacité de rétention d'eau et de la solubilité des amidons gélatinisés .....	118

8.2.2. Détermination de la capacité de gonflement des amidons .....	119
8.2.3. Analyse des amidons extraits au visco-amylographe Brabender .....	120
8.2.3.1. Mode opératoire .....	120
8.2.3.2. Paramètres mesurés .....	120
8.2.4. Analyse des propriétés rhéologiques des gels .....	121
8.2.4.1. Préparation des gels .....	121
8.2.4.2. Mesure de la viscosité des gels .....	121
8.2.5. Caractérisation du profil textural des gels .....	122
8.2.5.1. Préparation des gels .....	122
8.2.5.2. Caractérisation du profil textural des gels .....	122
8.2.6. Analyse de la structure des gels au microscope .....	123
8.2.7. Analyse statistique des données .....	123
8.3. Résultats .....	123
8.3.1 Influence du séchage sur la capacité de rétention d'eau et la solubilité des amidons .....	123
8.3.2 Influence du séchage sur la capacité de gonflement des amidons en milieu aqueux .....	125
8.3.3. Comportement des amidons à l'empesage .....	128
8.3.4. Influence du séchage sur les propriétés d'écoulement des gels .....	133
8.3.5. Analyse microscopique de la structure des suspensions aqueuses d'amidons obtenus après traitements thermiques.....	134
8.3.6. Influence du séchage sur les propriétés texturales des gels d'amidon .....	136
8.4. Conclusion.....	138
Chapitre 9 : Etudes comparatives des modifications des amidons induites au séchage des grains et celles induites lors des traitements thermiques des amidons natifs à humidités intermédiaires .....	139
Résumé .....	139
9.1 Introduction .....	139
9.2. Matériel et méthodes .....	141
9.2.1. Echantillons analysés .....	141
9.2.2. Traitement thermique des amidons à humidité intermédiaire .....	141
9.2.3. Analyse calorimétrique différentielle des amidons prétraités .....	142
9.2.4. Analyse des amidons à l'aide du Rapid-Visco-Analyzer .....	143
9.2.5. Etablissement de la cinétique de gonflement des granules .....	143
9.2.5.1. Mode de traitement iso-thermique .....	143
9.2.5.2. Suivi de la cinétique de gonflement .....	144
9.2.6. Analyses statistiques .....	145
9.3. Résultats et discussion.....	145
9.3.1. Etude comparative de la granulométrie des amidons à froid .....	145
9.3.2. Etude comparative des cinétiques de gonflement des granules à la cuisson....	148
9.3.2.1. Influence du séchage sur la cinétique de gonflement des amidons.....	148
9.3.2.2. Modélisation du gonflement des amidons extraits des maïs séchés.....	149
9.3.2.3. Influence du TTHI sur la granulométrie des amidons à la cuisson.....	150
9.3.2.4. Modélisation du gonflement des amidons soumis aux TTHI .....	152
9.3.2.5. Effets des TTHI et du séchage sur le gonflement des amidons .....	153
9.2.3. Etudes comparatives des transitions thermiques des amidons prétraités .....	154
9.3.4. Etude comparative du comportement des amidons prétraités à l'empesage ....	156
9.4. Conclusion.....	160
Conclusions générales .....	161
Références bibliographiques .....	166
Table des figures .....	187
Liste des tableaux .....	192

## Remerciements

Au terme de ce travail, je désire exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont aidé à sa réalisation et à tous ceux qui ont participé au développement de mes idées.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à mes promoteurs, Messieurs les Professeurs Francois Béra et Thaddée Masimango, qui ont accepté de présenter mon projet d'étude à la Coopération Universitaire au Développement (CUD/CIUF) en vue de l'obtention de la subvention qui a permis la réalisation de cette thèse.

Durant les cinq années passées à ses côtés, le Professeur Béra m'a appris à travailler méticuleusement et à avancer méthodiquement dans la recherche. Il n'a pas ménagé son temps pour corriger les épreuves, me prodiguer des conseils et donner des orientations utiles à l'aboutissement de ce travail.

Le Professeur Masimango est resté sensible et attentif à mes préoccupations socio-professionnelles ainsi qu'à celles de ma famille durant mon séjour d'étude en Belgique. L'affection et la confiance qu'il m'a témoignées m'ont aidé à demeurer serein pendant les moments les moins agréables de cette aventure.

Ce projet de recherche a été réalisé au sein des laboratoires de l'Unité de Technologie des Industries Agroalimentaires de Gembloux. Je remercie Monsieur le Professeur Claude Deroanne pour m'avoir offert l'occasion d'y travailler et pour l'intérêt qu'il a accordé à mes travaux tout au long de leurs réalisations.

Monsieur le Professeur Michel Paquot et le Docteur Georges Sinnaeve ont accepté de juger ce travail et d'en être des rapporteurs. Je leur dois une nette amélioration de la qualité de ce document. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance.

Madame la Professeur Marianne Sindic, le Docteur Christophe Blecker, Madame Carine



Massaux et Monsieur Olivier Roiseux ont été membres de mon comité de thèse. Ils m'ont assuré d'un accompagnement scientifique de qualité. A travers eux, je remercie l'ensemble du personnel scientifique de l'Unité de Technologie des IAA.

Je remercie mes collègues Nicolas Jacquet, Caroline Vanderghem, Thomas Happi, Sébastien Ronkart, Jean Detry et Sébastien Janas. Faire la recherche à leur côté a été un réel plaisir.

Monsieur Guy Delimme m'a assuré d'une aide précieuse tout au long de la réalisation de ce travail. Sa disponibilité et sa bonne humeur ont fait de lui un appui pour mon intégration en « Techno ». C'est auprès de lui que je courrais quand rien ne marchait. Merci « Chef » !

Je remercie Mesdames Florence Lefevre, Lynn Doran, Maguy Petré, Françoise Hartert, Rita servais et Messieurs Sandrino Filocco (mon maestro), Dominique Cortèse, Alain Somville, Albert Drouart et Guillaume Maniet pour leur assistance technique et pour leur sympathie. A travers eux, j'adresse mes remerciements à l'ensemble du personnel technique et administratif de la «Techno».

Les échanges que j'ai eus avec mes collègues de l'université de Kinshasa en formation en Belgique ont contribué au développement de mes idées. Je remercie Apollinaire Biloso, Crispin Mulaja, Patience Mpanzu, Jean Piema, David Bunze et Roger Ntoto M'vubu.

Mon séjour en Belgique m'a permis de tisser des liens avec des nombreuses personnes. Que Billy Masolo, Mylliam Umugwaneza, Gloria Isimbi, Doudou Ewuli, Roland Foma, Bienvenu Lutumba, Elise N'guessan et Joëlle Ngatchou trouvent ici le témoignage de mon amitié.

J'adresse enfin mes remerciements à mes parents Jean Kamba et Astrid Ntumba Kalombo ; à mes frères et sœurs Françoise Lupetu, Patience Kapinga, Touska Ntumba et Caro Daniel Kalombo pour l'aide, l'affection et les prières.

## Introduction générale

Le maïs (*Zea mays* L.) est la première production céréalière mondiale (FAOSTAT, 2007). A sa récolte, ses grains présentent des teneurs en eau comprises entre 20 et 33 %<sup>1</sup> (Mourad, 1992) auxquelles correspondent des activités d'eau supérieures à 0,85 aux températures ambiantes (Samapundo et al. 2007). Les grains de maïs récoltés dans ces conditions chauffent rapidement et sont sujets à des proliférations microbiennes. Pour un meilleur stockage aux températures ambiantes, les grains de maïs récoltés humides doivent être séchés jusqu'à des teneurs en eau de l'ordre de 12 %.

La nécessité d'abaisser rapidement la teneur en eau des grains à la récolte, ainsi que le besoin de réduire la durée de séjour des produits récoltés dans les installations de séchage a conduit au développement des séchoirs par entraînement à l'air chaud, qui emploient des températures de l'air de plus en plus élevées. Les températures élevées de séchage, qui permettent de mieux rentabiliser les installations pendant les périodes de pointe des récoltes du maïs, modifient les propriétés d'usage des grains, en induisant notamment des dénaturations de leurs protéines et une diminution de l'aptitude au fractionnement du maïs par voie humide.

Des nombreux travaux réalisés ces 60 dernières années ont été consacrés à l'étude de l'influence des températures de séchage du maïs sur l'aptitude au fractionnement des grains par voie humide (MacMasters et al. 1954 ; MacMasters et al. 1958 ; Watson & Hitara 1962 ; Lasseran 1973 ; Vojnovich et al. 1975 ; Brown et al. 1979 ; Wight 1981 ; Brown et al. 1981 ; Nerying & Reilly 1984 ; Weller et al. 1988 ; Mourad 1992 ; Mistry et al. 1993 ; Mourad et al. 1997 ; Haros & Suarez 1997 ; Singh et al., 1998 ; Haros et al. 2003). Ces travaux, focalisés sur la mise au point d'indicateurs de dégradation thermique subie par les grains au séchage et sur l'évaluation des rendements d'extraction des amidons au fractionnement des grains, ne se sont pas suffisamment penchés sur les modifications des

---

<sup>1</sup> Les teneurs en eau dans cette étude sont présentées en pourcentage sur base des matières humides

propriétés physicochimiques et technofonctionnelles des amidons et des protéines du maïs au séchage, en dépit de leur usage très répandu dans l'industrie agroalimentaire.

La présente thèse porte sur l'influence des températures de l'air employé au séchage sur l'aptitude au fractionnement des grains de maïs et sur les propriétés physicochimiques et technofonctionnelles des amidons et des protéines qui en sont extraits. Au-delà de la mise en évidence des phénomènes qui interviennent dans la modification des propriétés des constituants majeurs des grains au séchage, cette thèse vise à apporter une contribution à la compréhension des mécanismes impliqués dans la modification des propriétés technofonctionnelles du maïs au séchage par entraînement à l'air chaud.

La démarche suivie a consisté à :

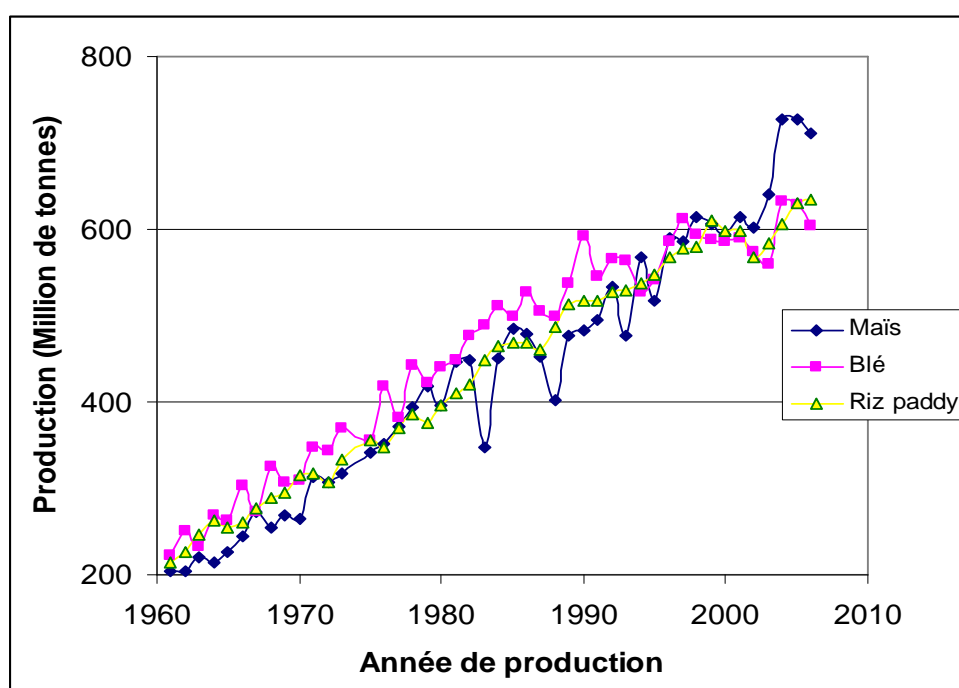
- sécher de façon homogène des grains avec de l'air porté à différentes températures ;
- fractionner ces grains en vue d'obtenir de l'amidon et des protéines du maïs ;
- évaluer les rendements de fractionnement ;
- caractériser les extraits obtenus ;
- étudier le comportement des extraits obtenus dans des conditions définies

# Chapitre 1. Généralités sur le maïs et son séchage

## 1.1. Production et importance du marché du maïs

En cinquante ans, la production mondiale du maïs a connu une expansion importante. Les prévisions pour les années à venir prévoient encore une nette progression de cette production, en raison notamment de la diversification des usages auquel les grains de maïs sont destinés.

Avec 200 millions de tonnes (Mt) produites en 1961, la production mondiale du maïs a atteint environ 712 Mt en 2005. Depuis cinq ans, le maïs occupe le premier rang mondial des productions céréalières, devançant le blé et le riz (FAOSTAT, 2007).



**Figure 1.1** : Évolution de la production mondiale des céréales majeures (FAOSTAT, 2007)

Comparativement à toutes les autres céréales, la production de la biomasse énergétique et le rendement à l'hectare du maïs sont les plus élevés (Tableau 1). La faible consommation humaine de cette production en fait l'une des matières premières de choix pour l'alimentation animale et pour les applications industrielles diverses.

**Tableau 1.1** : Production et consommation mondiale du maïs en 2005

	Production (10 <sup>3</sup> tonnes)	Consommation humaine (10 <sup>3</sup> tonnes)	Production d'énergie (10 <sup>9</sup> Kcal)	Superficies cultivées (10 <sup>3</sup> Ha)	Rendement (Kg/Ha)
Maïs	712.334,4	131.389,0	2.493.170,4	145.208,8	4.905,6
Riz Paddy	629.880,9	539.791,7	1.565.883,8	151.722,9	4.151,5
Blé	625.150,9	424.300,7	1.869.826,6	215.893,2	2.895,6
Orge	137.553,2	24.175,6	551.037,9	53.500,4	2.571,1
Sorgho	59.153,6	25.152,9	200.530,6	43.148,0	1.370,9
Millet	30.532,9	24.951,7	98.087,1	33.355,7	915,4
Avoine	23.589,3	1.542,1	137.454,8	11.248,5	2.097,1
Seigle	15.199,4	5.896,1	45.947,8	6.822,6	2.227,8

FAOSTAT 2007.

Bien que cela n'augure pas des meilleures perspectives en termes de concurrence à l'égard de la demande de l'industrie agroalimentaire et de l'assurance de la sécurité alimentaire des pays où l'alimentation humaine dépend largement du maïs, la volonté de réduire la dépendance énergétique vis-à-vis du pétrole, font des biocarburants produits au départ du maïs, un des enjeux majeurs de l'économie de demain (Eaves & Eaves, 2007 ; Lavigne & Powers, 2007).

**Tableau 1.2**: Production et consommation des céréales en R.D. Congo pour l'année 2005

	Production (10 <sup>3</sup> tonnes)	Consommation humaine (10 <sup>3</sup> tonnes)	Production d'énergie (10 <sup>9</sup> Kcal)	Superficies cultivées (10 <sup>3</sup> Ha)	Rendement (Kg/Ha)
Maïs	1.155,26	972,21	4.043,41	1.483,00	779,00
Riz Paddy	315,48	303,81	784,28	417,85	755,00
Millet	36,97	34,09	111,50	55,93	661,00
Blé	11,00	348,96	32,90	10,00	1.100,00 <sup>(*)</sup>
Sorgho	6,29	3,02	21,32	9,52	661,00
Orge	0,53	14,81	2,14	0,82	627,80

FAOSTAT 2007.

(\*) Production essentiellement réalisée en station de recherche.

En République Démocratique du Congo (R.D.C), le maïs est le deuxième produit vivrier après le manioc. Son rendement en culture (en matière sèche produite) et sa teneur en protéines relativement élevée (bien que d'une faible valeur nutritionnelle), en fait une des cultures sur lesquelles repose l'espoir de réduction du déficit protéino-énergétique de la population.

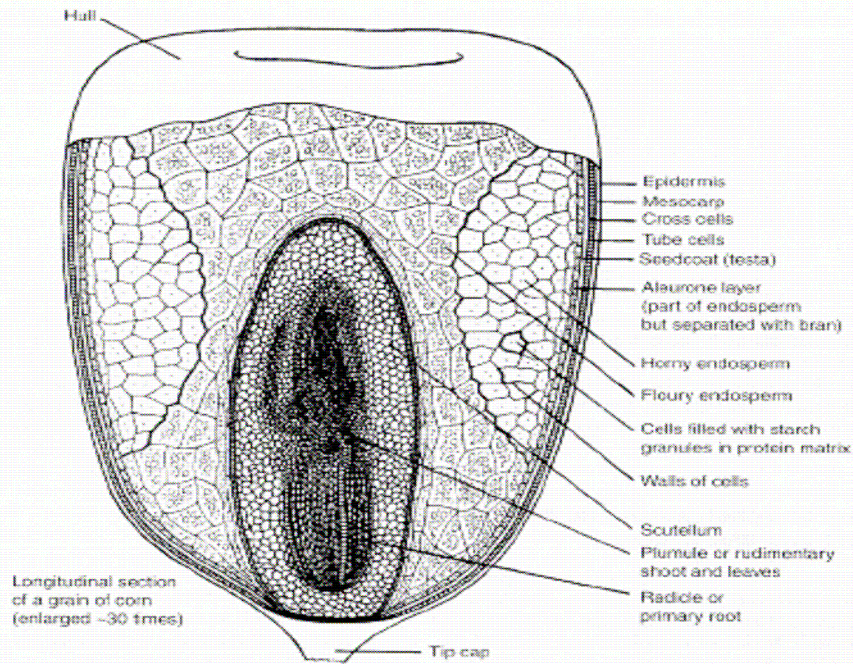
## 1.2. La structure du grain et les composants majeurs du maïs

A l'instar de nombreux produits biologiques, le grain de maïs est caractérisé par une grande hétérogénéité et une complexité de sa structure physique. Comparativement à d'autres céréales (riz, blé, avoine), le maïs est couvert d'une pellicule qui occupe une proportion relativement faible (~ 5%) de la masse totale du grain. Son embryon (germe), qui occupe une position subcentrale, représente environ 11% de poids total du grain et est constitué de 33% d'huile ainsi que des protéines autres que celles de stockage (Corke, 2004).

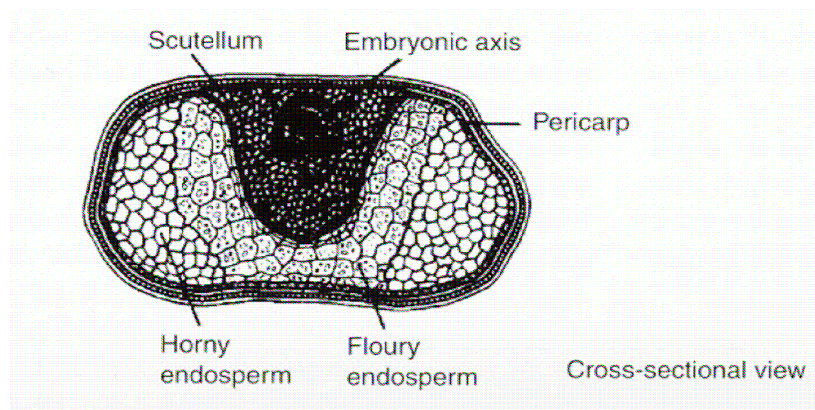
**Tableau 1.3:** Composition chimique du grain de maïs (Earle et al. 1946)

Fraction		Amidon	Protéines	Lipides	Sucres libres	Cendres
Nature	% dans le grain	% du composant dans la fraction sur base de la matière sèche				
Grain entier	100,00	71,50	10,30	4,80	1,97	1,44
Endosperme	81,90	86,40	9,40	0,80	0,64	0,31
Germe	11,90	8,20	18,80	34,50	10,81	10,10
Enveloppe	5,30	7,30	3,70	1,00	0,34	0,84
Funicules	0,80	5,30	9,10	3,8	1,61	1,59

L'endosperme qui constitue la fraction pondérale la plus importante du grain est constitué en majeure partie de l'amidon et de protéines. L'endosperme farineux (Floury endosperm), friable, occupe les parties centrales du grain et entoure l'embryon. L'endosperme corné (horny endosperm), plus dur, occupe quant à lui la périphérie.



**Figure 1.2 :** la structure du grain de maïs suivant une coupe longitudinale (Corke, 2004).



**Figure 1.3 :** structure du grain de maïs suivant une coupe transversale (Corke, 2004).

L'ensemble de la structure du grain de maïs, hormis le funicule (tip cap) qui constitue le point d'attache du grain dans l'épi, est enveloppé d'un péricarpe composé des fibres.

### 1.3. Usages et caractéristiques requises du maïs dans l'industrie agro-alimentaire

#### 1.3.1. Les usages

Les grains de maïs sont utilisés pour la production de produits alimentaires (farine, amidon, pâtes, édulcorants, huile, etc.) et de boissons (sirop, alcool, boissons fermentées) divers. Ils constituent une matière première importante dans l'industrie agro-alimentaire.

L'amidon représente plus de 70% de la matière sèche du grain de maïs. 85% des amidons commercialisés dans le monde sont extraits du maïs par fractionnement en voie humide (Eckhoff, 2004). Hormis leurs utilisations comme aliments énergétiques, les amidons du maïs sont utilisés comme épaississants, gélifiants, stabilisants, liants et agents de rétention d'eau (Singh N. et al. 2003). Ils peuvent également être employés comme composites des polymères utilisés comme emballages biodégradables (Gross et Kalra, 2002 ; Raguez et al. 2008).

Les protéines constituent le deuxième constituant pondéral du grain de maïs. Mis à part les protéines du germe qui sont relativement riches en albumines et en globulines, les protéines du maïs sont d'une faible valeur nutritionnelle. La zéine qui en constitue la fraction majeure est dépourvue de lysine et de tryptophane, deux acides aminés essentiels (Lawton, 2002).

### ***1.3.2. Les propriétés techno-fonctionnelles du maïs***

La techno-fonctionnalité d'un produit se réfère aux propriétés qui peuvent être exploitées pendant un procédé de fabrication industrielle ou encore en vue d'obtenir un produit manufacturé dont les caractéristiques satisfont à un usage spécifique. L'ensemble des propriétés liées à la perception du produit alimentaire en lui-même et les propriétés qui résultent des interactions entre le produit et les procédés de sa transformation, constituent ce qui est désigné dans cette étude comme propriétés techno-fonctionnelles du maïs (PTF).

Les propriétés du maïs requises au niveau de l'industrie agroalimentaire varient énormément et peuvent paraître comme contradictoires, selon l'usage auquel il est destiné. Deux exemples peuvent illustrer cette situation :

- (1) Les grains de maïs destinés au fractionnement par voie humide doivent présenter des rendements d'extraction d'amidon les plus élevés possibles, ce qui suppose un meilleur indice de solubilité des protéines. Le maïs destiné à l'industrie de l'extrusion, par contre, doit avoir des protéines dont le caractère hydrophobe est bien marqué



(Gonzalez, 2004, Robutti, 2002). Le caractère hydrophobe des protéines du maïs est connu comme étant en relation inverse avec les indices de solubilité des protéines du grain (Wall et al. 1975) et est par conséquent associé à des faibles aptitudes de séparation des amidons et des protéines.

(2) L'application des amidons comme épaississants, gélifiants, stabilisants, liants nécessite des granules présentant des grandes capacités de gonflement, de rétention d'eau et de solubilité à la gélatinisation. Cependant, l'utilisation des amidons résistants comme fibre diététique nécessite, par contre, des granules résistant à l'hydrolyse enzymatique, qui généralement présentent des faibles capacités de gonflement, de rétention d'eau et de solubilité à la gélatinisation (Sajilata et al. 2006).

Les deux exemples précités montrent à la fois la diversité des utilisations et des caractéristiques requises du maïs dans l'industrie agroalimentaire. Ainsi, les propriétés techno-fonctionnelles utiles du maïs et de ses dérivés ne peuvent être entrevues qu'au regard des usages précis du produit.

## **1.4. Le séchage du maïs**

### ***1.4.1. La nécessité du séchage par entraînement à l'air chaud dans les pays tropicaux***

Malgré les brillants résultats obtenus en matière d'accroissement des rendements de cultures, la «révolution verte» n'a pu pallier que très partiellement au déficit alimentaire des pays en voie de développement. Ceci s'explique en partie par la subsistance d'importantes pertes après récolte. 25% des cultures tropicales sont perdues avant d'être utilisées (Asiedu, 1991).

Dans des nombreux pays tropicaux, les quantités de maïs disponibles sur le marché demeurent insuffisantes notamment en raison des pertes après récoltes. En République Démocratique du Congo, environ 74.000 tonnes de maïs ont été perdues annuellement entre 1997 et 1999 après leur récolte (PNSAR, 1999). La nécessité de promouvoir des pratiques

optimales de séchage et de rationaliser les opérations de préservation et de transformation apparaissent donc cruciales dans ces milieux.

Les teneurs en eau trop élevées observées à la récolte du maïs en milieu tropical humide ne permettent pas sa conservation en l'état. Pour limiter l'altération des grains, dans les petites exploitations agricoles, le maïs est récolté lorsque les plantes sont suffisamment sèches. Cette pratique présente l'inconvénient de laisser longtemps les épis en plein champ, à la merci des insectes et des rongeurs qui altèrent la qualité finale du produit (Ristanovic, 2002).

Lorsque les épis sont récoltés avant que les grains n'aient atteint leurs teneurs en eau d'équilibre, ceux-ci sont généralement séchés au soleil, à même le sol, sur des nattes, ou bien sur les toits des maisons. Ces pratiques, largement développées dans les zones tropicales arides ou semi-arides, conduisent à des résultats médiocres, car les produits ainsi séchés sont chargés de poussières, et subissent les attaques des animaux, des insectes et des microorganismes. Lorsque la production est importante, comme c'est le cas chez les moyens et grands producteurs, aux méthodes traditionnelles de séchage du maïs se substituent le séchage par entraînement à l'air chaud (Dudez, 1996).

#### ***1.4.2. Les températures de séchage du maïs et les propriétés des grains***

Le séchage est une opération qui permet l'élimination de l'eau d'un produit solide, pâteux, liquide ou en suspension, par changement d'état, sous l'effet simultané de transfert de chaleur et de masse. Il aboutit généralement à un produit fini solide présentant des valeurs d'activité d'eau réduites.

Le séchage par entraînement d'air chaud est l'un des traitements auxquels le maïs est couramment soumis après la récolte. Cette opération permet d'une part de faciliter le transport des grains, et d'autre part d'assurer leur meilleure conservation en évitant les altérations qui peuvent résulter du développement des microorganismes dans le produit.

L'expansion de l'usage des moissonneuses batteuses, qui exigent que le maïs soit récolté quand les grains ont des teneurs en eau comprises entre 30 et 40%, impose que ceux-ci soient rapidement séchés et ramenés à des teneurs en eau de 15% environ. Pendant les périodes de pointe de la récolte, l'accélération de la cadence de séchage s'obtient généralement en augmentant la température et le débit d'air des séchoirs.

Hall (1980) recommande les températures de 43°C pour le séchage des semences ; de 54°C pour le séchage de maïs destiné au commerce général et de 83°C pour le maïs employé dans l'alimentation animale. Cependant, ces prescriptions qui datent des années 1980 ne sont pas suivies à l'échelle industrielle ; les utilisateurs ayant tendance à augmenter la température de séchage jusqu'aux valeurs de 120 ou 130°C afin d'accroître la productivité de leurs séchoirs.

**Tableau 1.4** : Paramètres de séchage continu du maïs par entraînement à l'air en lit fluidisé dans une installation pilote alimentée par 340 à 700 kg/h de maïs humide (29,8%) de 0,16 m<sup>2</sup> de surface (Pallai et al. 2006)

Résultats de séchage/essai	1	2	3	4
Température de l'air de séchage (°C)	150	120	178	190
Température de l'air de séchage à la sortie (°C)	68	46	67	76
Temps moyen de résidence des grains (min)	20	14	11	10
Efficiencé énergétique (kj/kg d'eau enlevée)	2884	3868	3811	3485

Source : Pallai et al. (2006)

Les séchoirs industriels du maïs sont d'une grande diversité. Lasseran (1982) présente une synthèse des caractéristiques techniques des séchoirs industriels du maïs. Ceux-ci emploient des températures de l'air à l'entrée des chambres de séchage comprises entre 60 et 140°C.

En fonction du temps de séjour des grains souhaités et de l'efficiencé énergétique voulue, les séchoirs du maïs par entraînement d'air chaud peuvent être réglés à différentes températures.

Les températures élevées employées au séchage sont cependant susceptibles de modifier de façon irréversible plusieurs caractéristiques des grains. En modifiant la structure et les

propriétés des composants majeurs, elles peuvent affecter de nombreuses propriétés technofonctionnelles du maïs et de ses dérivés.

La caractérisation des modifications des propriétés des grains en fonction des températures appliquées au séchage est nécessaire pour identifier les conditions opératoires qui permettent d'obtenir à l'issue du séchage, des produits dont les qualités sont requises pour différentes filières de valorisation du maïs.

### **1.5. Conclusion**

Le maïs, première culture céréalière mondiale, demeure un produit déficitaire dans de nombreux pays en voie de développement, en raison notamment d'importantes pertes après la récolte, dont il est l'objet. Le séchage par entraînement à l'air chaud est une pratique qui peut stabiliser ce produit en vue de sa conservation à température ambiante. Ce procédé peut cependant modifier les propriétés natives des grains et altérer certaines qualités du maïs exigées dans diverses applications de l'industrie agroalimentaire.

## **Chapitre 2 : Structure des granules et principales modifications de l'amidon de maïs au cours des traitements thermiques**

### **Résumé**

La structure des granules d'amidon et les modifications auxquelles ils sont sujets pendant leurs traitements thermiques sont présentées dans cette revue. Il ressort des connaissances actuelles dans le domaine que les granules d'amidon de maïs (*Zea mays* L.) sont des systèmes semi-cristallins complexes, composés principalement d'amylose et d'amylopectine, pouvant subir des réorganisations profondes au cours des traitements thermiques. La gélatinisation, les transitions vitreuses, les phénomènes de relaxation, la rétrogradation et la formation de complexes amylose-lipides sont les principaux phénomènes impliqués dans ces restructurations, et sont à la base des modifications des propriétés techno-fonctionnelles des produits à base d'amidon soumis au chauffage.

### **2.1. Introduction**

L'amidon est après la cellulose, la principale substance glucidique synthétisée par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. Il constitue une source énergétique indispensable à l'alimentation des êtres vivants. Les sources d'amidon les plus importantes sont représentées par les céréales, les tubercules et les légumineuses. Certains fruits peuvent également être riches en amidon.

L'étude de l'amidon peut être envisagée en le considérant soit comme une entité physique caractérisée par une diversité de forme et de taille (Singh, et al., 2003), soit comme une entité chimique composée principalement de polymères de glucose, ayant une structure cristalline typique (Jenkins et Donald, 1995) et présentant des comportements particuliers en fonction des conditions hydro-thermiques auxquelles ils ont été soumis et des interactions qu'ils peuvent établir avec d'autres constituants (Tolstoguzov, 2003), soit encore comme entité de caractérisation des espèces en botanique (Reichter, 1913).

A l'état natif, l'amidon est insoluble dans l'eau froide et est constitué de granules dont la taille, la composition et les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles dépendent des variétés (Sandhu et al. 2005 ; Seetharaman et al. 2001 ; Li et al. 1994), des conditions de culture (Hardacre & Clark, 2006 ; Paterson et al. 2001) et du rapport amylose/amylopectine. Ces propriétés peuvent cependant évoluer en fonction des traitements auxquels les granules sont soumis, notamment lors de l'application des procédés thermiques.

Les modifications que les traitements thermiques induisent sur les amidons ont l'avantage d'être perçues comme naturelles, et sont de ce fait mieux acceptées par les consommateurs comparativement aux modifications induites par voie chimique (Jacobs, 1998). La maîtrise de ces modifications nécessite cependant que les mécanismes mis en jeu dans la transformation de la structure des granules soient identifiés et les conditions de leur occurrence connues.

Les connaissances sur la structure des amidons et les mécanismes de leurs transformations sont éparpillées et incomplètes (Tang et al. 2006). La présente revue synthétise les connaissances actuelles sur la structure des granules d'amidons de maïs (*Zea mays* L.) et sur les réorganisations qu'ils subissent pendant leurs traitements thermiques.

## **2.2. 2. Structures et composition des amidons de maïs**

### ***2.2.1. Composition des granules d'amidon de maïs***

Les granules d'amidon sont composés d'une proportion d'amylose et d'amylopectine variable avec la variété de maïs. Seetharaman et al. (2002) rapportent des teneurs en amylose variant entre 16,1 et 23,3 % après analyse de 35 variétés différentes de maïs ; Sandhu et al. (2004) ont quant à eux 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).

L'amylose est un homopolymère linéaire de 600 à 6 000 unités D-glucosyl liées par des liaisons  $\alpha$ -D-glucopyranoses (1-4) et par de très rares liaisons  $\alpha$ -D-glucopyranoses (1-6). Il forme des complexes d'inclusion en présence d'acides gras, d'alcools, d'agents tensioactifs et d'autres composés apolaires (Schoch et al. 1944 ; Kugimiya et al. 1980, Tester & Morisson, 1990). La formation de ces complexes peut modifier certaines propriétés technofonctionnelles de l'amidon (Jaisut et al. 2008 ; Kar et al. 2005 ; Kim & Seib, 1993).

L'amylopectine est un homopolymère extrêmement ramifié, composé de dizaines de milliers d'unités glucose (sous la forme D-glucopyranose) et comportant des zones de ramification résultant de la formation de liaisons  $\alpha$ -(1-6). Chez les céréales, l'amylopectine comporte principalement deux types de chaînes : les premières, présentent un degré de polymérisation (DP) de l'ordre de 45 unités de glucose et forment le squelette sur lequel viennent se greffer des chaînes plus courtes du second type, ayant un DP compris entre 15 et 20 unités de glucose (Hizukuri, 1985 ; Oates, 1997). L'amylopectine est le constituant majeur de la phase cristalline du granule. Ji et al. (2004) associent la résistance thermique des amidons extraits de certaines lignées de maïs au pourcentage élevé de courtes chaînes d'amylopectine présent dans leurs parties cristallines. Cette résistance résulterait principalement du grand nombre de ramifications dans la structure cristalline de ces amidons, ce qui leur conférerait une plus grande résistance à la désarticulation pendant leur traitement thermique.

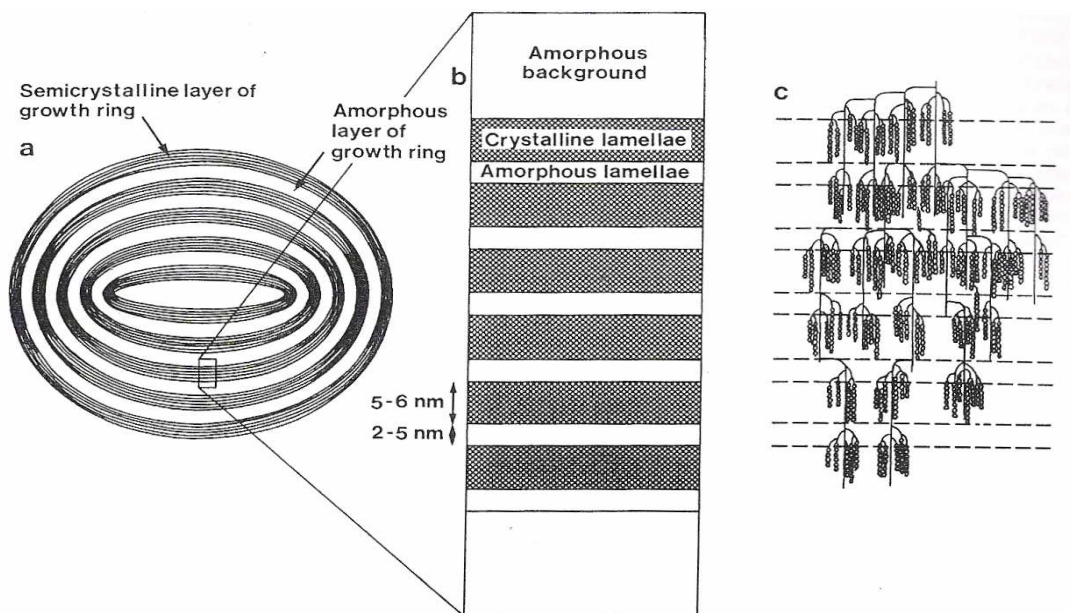
### ***2.2.2. Organisation structurale des granules de l'amidon***

Les granules d'amidon sont des structures semi-cristallines organisées sur une échelle à 4 niveaux : l'échelle moléculaire ( $\sim$ Å), l'échelle lamellaire ( $\sim$ 90Å), l'échelle dite de croissance radiale ( $\sim$ 0,1  $\mu$ m) et l'échelle granulaire (Waigh et al. 2000).

La structure granulaire est assurée par des liaisons glucosidiques qui forment les homopolymères (amylose et amylopectine) à la base de la formation des granules, ainsi que par des interactions de Van der Waals et des ponts hydrogène qui stabilisent l'organisation

des polymères d'hydrates de carbone en doubles hélices (échelle moléculaire), l'empilement des doubles hélices en structures cristallines (échelle lamellaire) et la succession des phases amorphes et cristallines (échelle de croissance radiale) qui constituent le granule de l'amidon (Imberty et al. 1991 ; Van den Berg, 1981).

A l'état natif, le granule d'amidon comporte des zones cristallines et des zones amorphes, disposées sous forme de structures lamellaires concentriques (French, 1984). Les parties cristallines, dispersées dans une phase amorphe discontinue, sont constituées principalement de chaînes d'amylopectines organisées en doubles hélices, groupées densément (clusters), parallèles les unes aux autres (figure 2.1) alors que l'amylose et les points de ramification des liaisons  $\alpha$ -D-glucopyranoses (1-6) des amylopectines sont principalement localisés dans les parties amorphes du granule (Imberty et al. 1991 ; Jenkins & Donald, 1996).

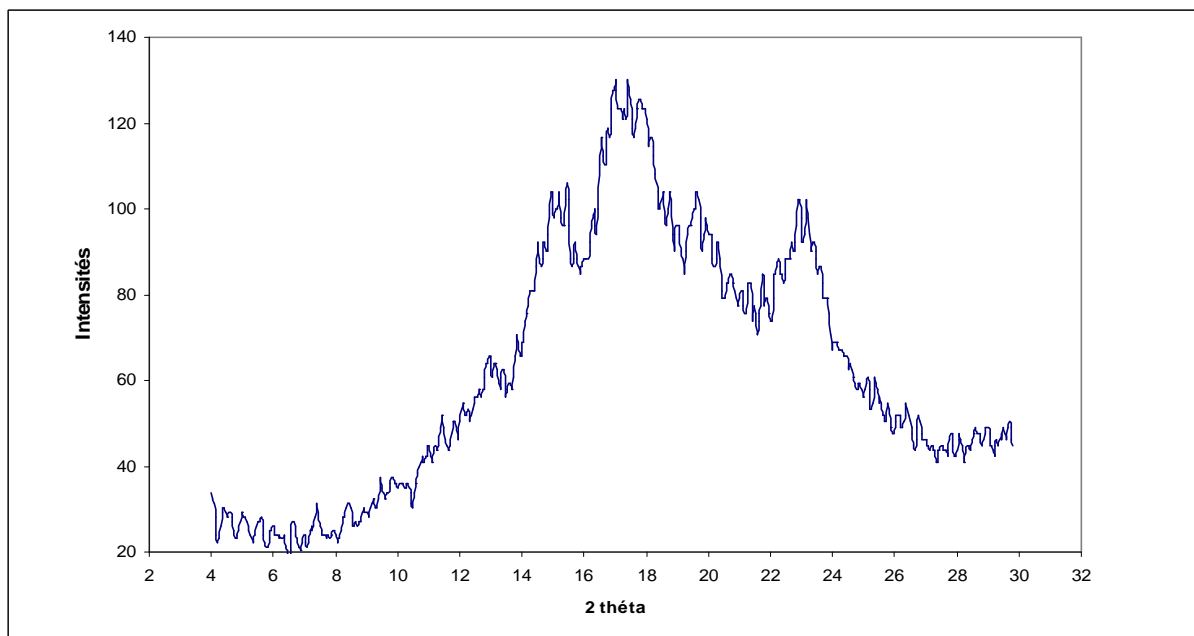


**Figure 2.1** : Représentation schématique de la structure du granule de l'amidon d'après Jenkins & Donald (1996) : (a) granule de l'amidon avec alternance des phases amorphes et semi-cristallines ; (b) vue éclatée des phases semi-cristallines ; (c) structure en pelote de l'amylopectine dans les phases semi-cristallines des granules. (Commentée et complétée par Jacobs & Delcour (1998)).



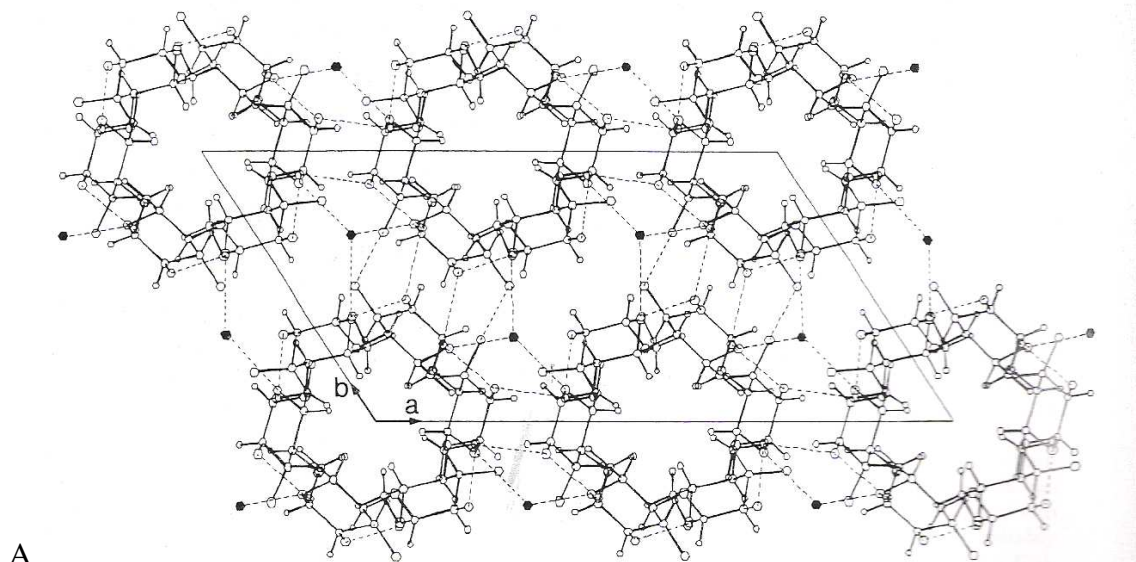
### 2.2.3. Structure cristalline des granules d'amidon de maïs

En fonction de l'arrangement des monomères de glucose présents dans les doubles hélices d'amylopectines, du nombre de molécules d'eau emprisonnées dans la structure, du degré de ramification d'amylopectines et des interactions diverses entre les polymères présents, les phases cristallines des amidons présentent différentes formes cristallines (Imberty et al. 1988) qui peuvent être reconnues en examinant leur diagramme de diffraction des rayons-X. A l'état natif, le diagramme de diffraction des rayons-X des amidons de maïs est caractéristique des amidons de type A (figure 2.2) avec des pics majeurs de diffraction observés aux angles d'émission (2 théta) de 15 ; 17 ; 18 ; 20 et 23 (Imberty et al. 1988).

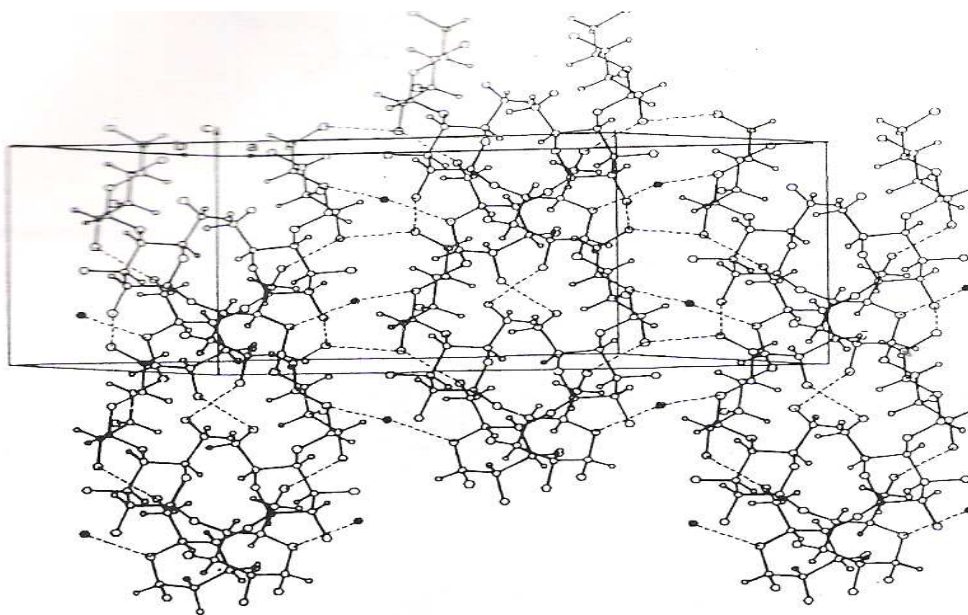


**Figure 2.2 :** Diagramme de diffraction des rayons-X des amidons natifs de maïs de type A

Dans cet état, les doubles hélices d'amylopectines cristallisent en conformation monoclinique, emprisonnant en leur sein 4 molécules d'eau pour chaque tour d'hélice (Figure 2.3).



A



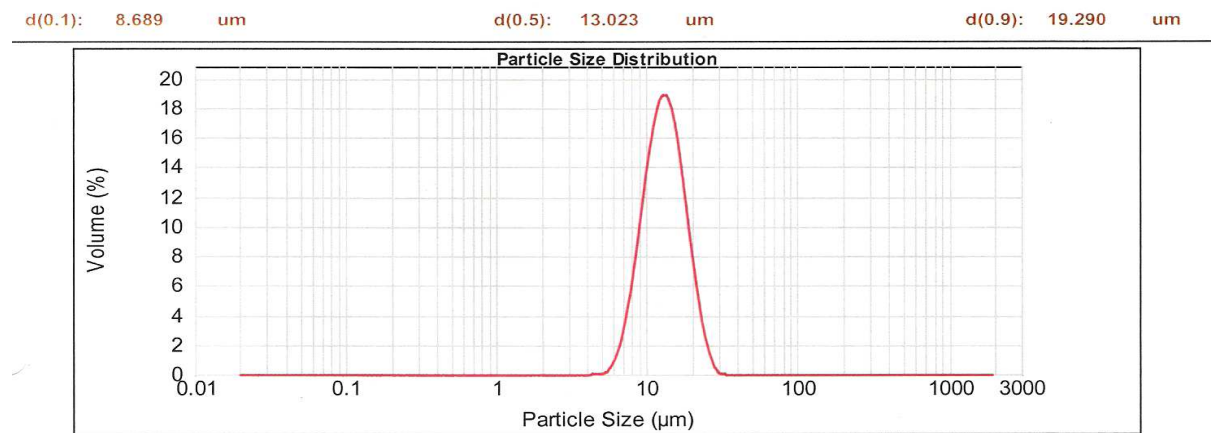
B

**Figure 2.3:** Projection plane (2.3A) et stéréoscopique (2.3B) de l'arrangement moléculaire des doubles hélices d'amylopectine dans une structure de l'amidon de type A d'après Imberty et al. (1988). (Les • représentent les molécules d'eau).

Les granules de type B constitutifs des amidons extraits des tubercules et racines cristallisent quant à eux suivant un système hexagonal et sont plus riches en eau. La faible compacité des amidons de type B permet leur évolution vers des morphologies cristallines de type A, beaucoup plus stables, lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques en présence d'une quantité d'eau très limitée (Hoover et Vasanthan, 1994 ; Stute, 1992 ; Vasanthan et al.1995).

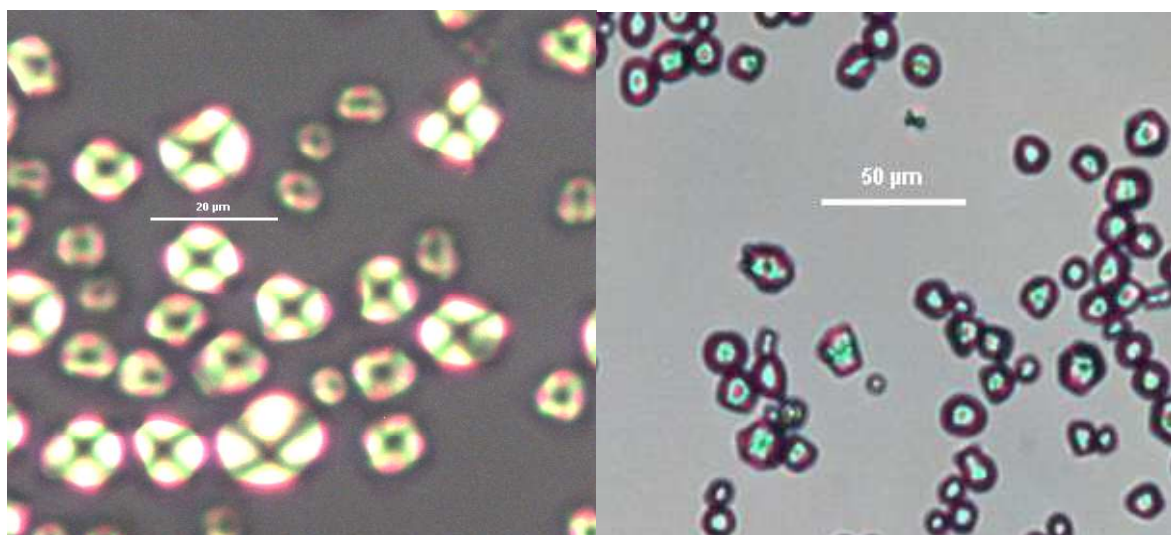
### 2.2.4. Morphologie des granules d'amidon de maïs

A l'état natif, les granules de l'amidon de maïs présentent des diamètres qui s'échelonnent de 1 à 20  $\mu\text{m}$  (Singh et al. 2003) avec un diamètre médian situé autour de 13  $\mu\text{m}$  (Figure 2.4).



**Figure 2.4:** Distribution granulométrique (diamètre) des granules de l'amidon natif de maïs. d(0,5) indique le diamètre médian de la population.

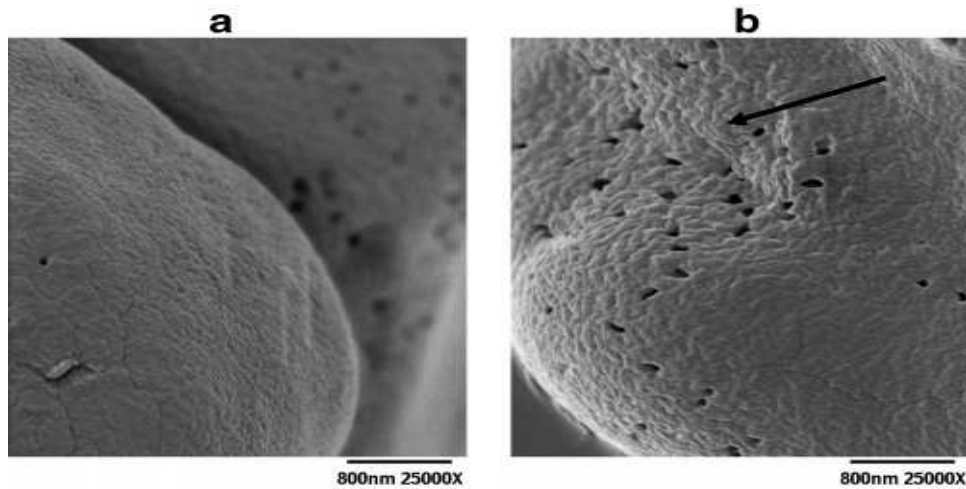
Débarassés des protéines adhérentes à leur surface et d'autres éléments de la matrice originelle, les granules de l'amidon de maïs présentent des formes polyédriques. Au microscope sous lumière polarisée, ils apparaissent comme des sphéro-cristaux qui s'illuminent en étant traversés par une croix noire (Figure 2.5).



**Figure 2.5 :** Granules de l'amidon de maïs observés au microscope optique sous lumière polarisée (à gauche) et non polarisée (à droite)

La microscopie électronique a montré l'existence de micropores à leur surface des amidons de

maïs (Altay & Gunasekaran, 2007 ; Fannon et al, 1992) et a permis de mettre en évidence la structure lamellaire des granules d'amidon (French, 1984). D'après Fannon et al. (1992) ces micropores à la surface des granules seraient responsables de la plus grande susceptibilité à l'hydrolyse enzymatique des amidons qui en comportent.



**Figure 2.6:** Surface des granules de l'amidon de maïs séché à 20°C (a) et à 100°C (b) observée en microscopie électronique (Altay & Gunasekaran, 2006)

#### ***2.2.5. Relation structure-fonction chez les granules d'amidon de maïs***

Les propriétés fonctionnelles des amidons de maïs sont étroitement liées à la structure des granules. Mua & Jackson (1997) ont étudié les relations existant entre les propriétés fonctionnelles, la structure moléculaire de l'amylose et de l'amylopectine, le comportement thermique des amidons pendant l'empesage et la formation des gels. D'après ces auteurs, les chaînes d'amylose de haut poids moléculaire permettent d'obtenir des gels visqueux et fermes. Les amidons pourvus d'amylopectines de haut degré de ramification (> 1,5), de courtes chaînes (DP 15-18), et de degré de cristallinité élevé (>28%) conduiraient à des pics de viscosité à températures élevées pendant l'empesage, à des empois de faible viscosité et à des gels moins fermes que ceux obtenus avec des amidons pourvus d'amylopectine de haut degré de polymérisation. Mua & Jackson (1998) ont montré en outre que les enthalpies de gélatinisation des amidons sont essentiellement dues à la fusion des amylopectines et 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 amidons étant des systèmes complexes, leurs propriétés résultent de caractéristiques de leurs éléments structuraux, avec des interactions mutuelles possibles entre ces derniers. Il ressort des travaux visant à mettre en évidence le rôle du rapport amylose/amylopectine dans les granules, que les amidons riches en amylose présentent une rigidité thermique et enzymatique importante (Sandhu et al. 2005 ; Liu, X., 2007, Saito et al. 2001).

Les propriétés rhéologiques des amidons sont en outre directement liées à la taille des granules (Christianson & Bagley, 1983 ; Evans & Lips, 1992 ; Nayouf et al. 2003 ; Sandhu & Singh, 2007 ; Tsai & Li, 1997) ainsi qu'à leur aptitude à diffuser l'amylose en milieu continu pendant le chauffage (Evans & Lips, 1992 ; Lu et al. 2007).

#### ***2.2.6. Hétérogénéité des populations des granules de l'amidon de maïs***

Les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des amidons de maïs dépendent des variétés d'où ils ont été extraits (Sandhu & Singh, 2007 ; Sandhu et al. 2004 ; Seetharaman et al. 2001 ; Mua & Jackson, 197 ; Li et al. 1994). Ces propriétés résultent d'une ou de plusieurs caractéristiques des granules et reflètent une caractéristique moyenne attribuable à l'ensemble de la population des granules présents dans l'échantillon.

Les caractéristiques des granules, pris individuellement, peuvent varier au sein d'une même population d'amidon en fonction de taille de ceux-ci. Opérant une séparation des granules issus d'une même population d'amidon, en fonction de leur taille, Sahai et Jackson (1996) ont montré que les différentes fractions granulométriques obtenues présentent des degrés de cristallinité et des indices de solubilité différents. Ceci ne peut s'expliquer que par des différences dans l'architecture interne des granules, liées à leur taille. D'après Sahai & Jackson (1994) les granules d'amidon de grandes tailles sont plus sensibles aux traitements thermiques et à l'hydrolyse enzymatique que les granules de petites tailles.

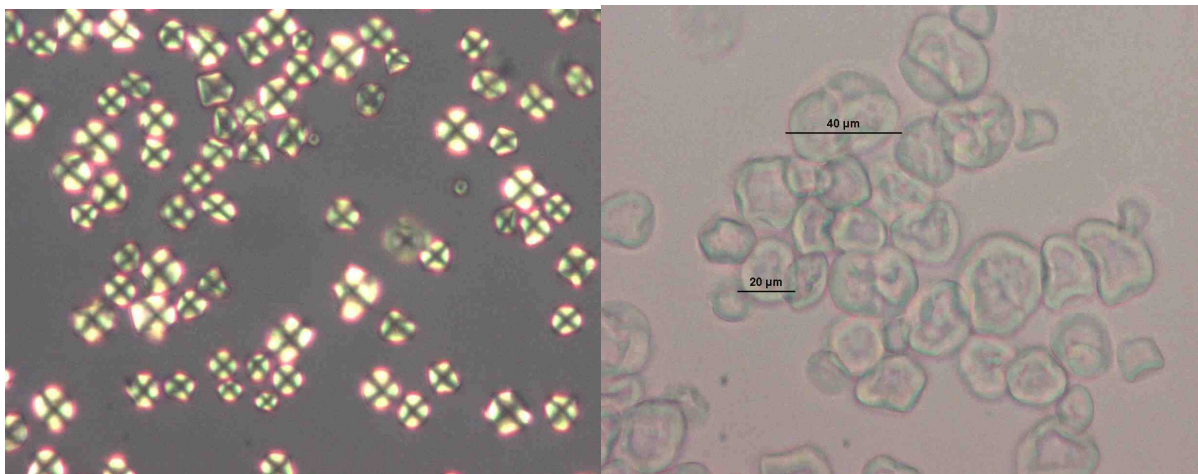
## 2.3. Modifications structurales des amidons lors des traitements thermiques

Le comportement des amidons lors des traitements thermiques résulte des restructurations de l'architecture interne des granules. La gélatinisation, les transitions vitreuses, la formation de complexes amylose-lipides et de la rétrogradation sont les phénomènes les plus étudiés.

### 2.3.1. La gélatinisation

#### 2.3.1.1. Phénomène et conditions d'occurrence

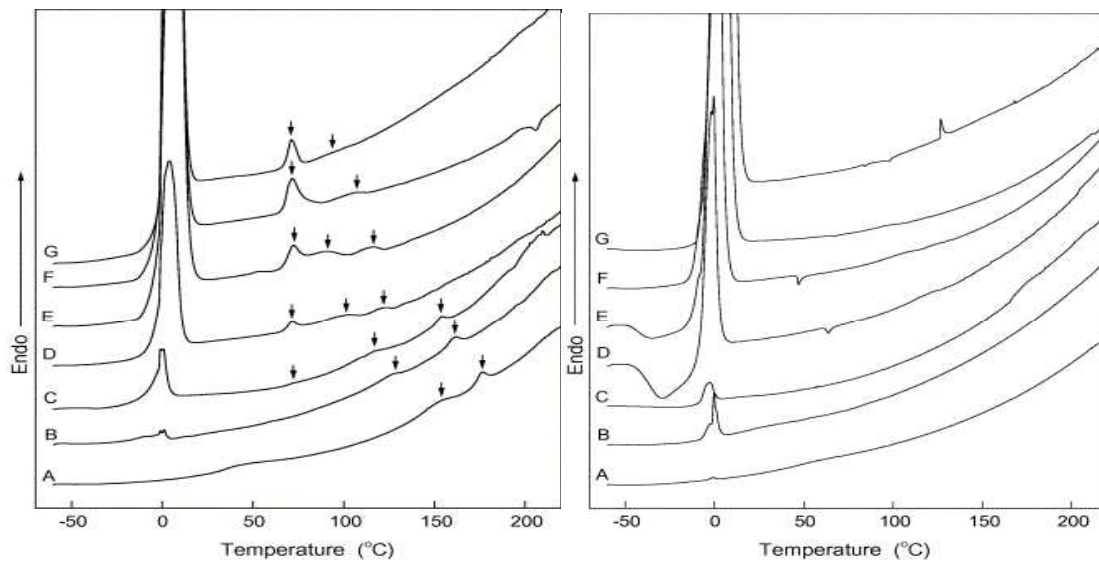
La gélatinisation est la transformation la plus remarquable que subissent les amidons pendant leurs traitements thermiques en milieu aqueux. Elle est caractérisée par la modification irréversible de plusieurs paramètres dont la taille et la cristallinité des granules (Atwel et al. 1988). Du point de vue macroscopique, elle se traduit par la modification de la viscosité et de la texture des empois d'amidon (Lu et al. 2007 ; Mabit et al. 2003; Doublier et al. 1987).



**Figure 2.7:** Vue microscopique sous lumière polarisée de granules de l'amidon de maïs à l'état natif (à gauche) et gélatinisés à 70°C (à droite) en présence d'un excès d'eau.

La gélatinisation nécessite la présence d'eau en quantité suffisante dans le milieu. Spigno & De Faveri (2004) ont montré que les énergies d'activation de la gélatinisation diminuent avec l'augmentation de la teneur en eau, pour se stabiliser à partir de 60% d'eau. Biliaderis et al. (1980) et Donovan (1979) ont montré qu'à faibles teneurs en eau, les amidons gélatinisent à des températures beaucoup plus élevées qu'en présence d'un excès d'eau. Zhong et Sun

(2005) ont montré par Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD), qu'aux teneurs en eau inférieures à 29,5%, l'endotherme de gélatinisation se déplace à des températures élevées et se dédouble (Figure 2.8).



**Figure 2.8 :** Thermogrammes des amidons natifs (à gauche) et gélatinisés (à droite) de maïs à différentes teneurs en eau : A 18,5% ; B 24,0% ; C 29,5% ; D 39,3%, E 49,1%, F 59,5% ; G 75,9%. A gauche (Zhong & Sun, 2005).

### 2.3.1.2. Mécanismes de la gélatinisation des amidons

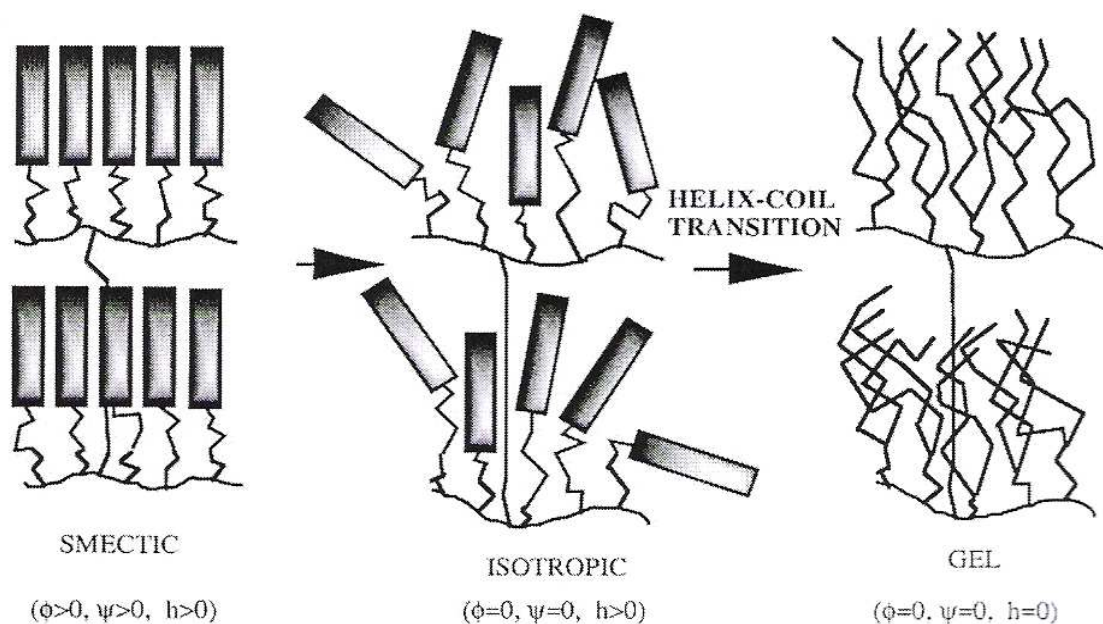
La gélatinisation est avant tout un phénomène impliquant la fusion des phases cristallines des granules, constituées par des empilements ordonnés des doubles hélices d'amylopectines structurées en lamelle (Cooke & Gidley, 1992 ; Jane et al. 1999 ; Jenkins & Donald, 1998 ; Tester & Morrison, 1990 ; Waigh et al. 2000 ; Zobel et al. 1988) et une solubilisation des d'amyloses préalablement dispersés dans les phases amorphes des granules.

Waigh et al. (2000) ont suggéré un scénario de gélatinisation en milieu aqueux, durant lequel la disparition de l'arrangement lamellaire des doubles hélices d'amylopectine, associé à la perte de la cristallinité des granules, et la disparition de la structure en double hélice des chaînes d'amylopectine interviennent simultanément

En étudiant la cristallinité des granules par diffraction des rayons-X, la structure en double

hélice d'amylopectine par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, ainsi que les enthalpies de gélatinisation des amidons en présence d'un excès d'eau, Cooke & Gidley (1992) ont observé la concomitance de la perte de la cristallinité et de la disparition de la structure en double hélice d'amylopectine. Ces auteurs attribuent l'enthalpie de gélatinisation observée à la disparition de la structure en double hélice des amylopectines (dédoublément des chaînes d'amylopectines dans les parties cristallines du granule).

Dans un environnement où la teneur en eau du milieu est limitée, Waigh et al. (2000) proposent un autre modèle décrivant le déroulement de la gélatinisation des amidons en deux étapes distinctes (Figure 2.9). La perte de l'arrangement lamellaire (perte de la cristallinité) apparaîtrait en premier lieu (transition smectic-isotropique) pendant la montée en température du système et serait suivie du dédoublement des brins d'amylopectines initialement présents dans les doubles hélices (perte de l'ordre moléculaire) aux températures plus élevées.



**Figure 2.9:** Modèle en deux étapes de la gélatinisation de l'amidon proposé par Waigh et al. (2000). (La phase intermédiaire est déterminée par la longueur des doubles hélices d'amylopectines,  $\Phi$  rend compte de l'orientation radiale,  $\Psi$  rend compte de l'existence de la structure lamellaire,  $h$  rend compte de l'hélicité des chaînes d'amylopectines.).



Ce modèle permet d'expliquer le dédoublement des pics observé à l'ACD des amidons en présence d'eau en quantité réduite, ainsi que la disparition précoce de la cristallinité des granules, bien avant leur complète gélatinisation (Svensson & Eliasson, 1995).

En étudiant la gélatinisation des amidons soumis aux traitements thermiques en présence des teneurs en eau réduite par ACD, Donovan et al. (1983) et Lim et al. (2001) ont également observé le dédoublement de pic de gélatinisation avec une perte de biréfringence des granules associée à un seul de ces deux pics.

### ***2.3.2. Transitions vitreuses et phénomènes de relaxation***

La transition vitreuse est un phénomène dont l'importance technologique est reconnue depuis de très nombreuses années. Elle affecte principalement les substances amorphes ou les zones amorphes des matériaux partiellement cristallins (Le Meste & Simatos, 1990).

#### **2.3.2.1. Phénomènes et conditions d'occurrence**

Aux basses températures, les molécules qui constituent les phases amorphes des granules de l'amidon sont peu mobiles et figées dans un état vitreux (Zeleznač & Hoseneý, 1987). Lorsque la température des granules augmente, la mobilité des composants des phases amorphes s'accroît, rendant ces phases plus flexibles (viscoélastiques) (Roos 1995). Le passage des solides amorphes d'un état vitreux à un état caoutchouteux sous l'effet de la chaleur est une caractéristique de tous les polymères et constitue la transition vitreuse (Flory, 1971). Cette transition se traduit par une variation de la chaleur spécifique mesurable par l'analyse calorimétrique différentielle (Zeleznač & Hoseneý, 1987).

Les transitions vitreuses ne sont pas faciles à mettre en évidence chez l'amidon. En effet, les températures auxquelles elles apparaissent varient avec le degré de polymérisation des constituants des phases amorphes et avec la teneur en eau du produit (Roos, 1995 ; Simatos, 2002 ; Slade & Levine, 1988 ; Slade & Levine, 1991). L'hétérogénéité de la longueur des chaînes d'amylose de la phase amorphe (Hizukuri et al. 1981), les chevauchements des

transitions thermiques, les variations des conditions d'analyse et la limitation de la sensibilité des appareils disponibles sont les facteurs qui expliquent que l'identification des températures de transition vitreuse des amidons soit aussi malaisée.

Chanvrier et *al.* (2005) ont observé deux pics de transition vitreuse d'amidon de maïs à 10% de teneur en eau, respectivement à 55°C et 110°C. Lim et al. (2001) ont observé une transition vitreuse des amidons de maïs à 15% de teneur en eau intervenant à 52,3°C alors qu'en présence d'un excès d'eau, les mêmes échantillons présentent des transitions vitreuses aux températures de l'ordre de -9,3 °C.

Outre l'existence des transitions vitreuses de l'amidon, de nombreux auteurs ont mis en évidence par ACD la présence d'un pic endothermique à des températures légèrement inférieures à celle des transitions vitreuses des amidons (Lim et al. 2001 ; Kalichevsky et al. 1992 ; Shogren, 1992). Ce pic, attribué au phénomène de relaxation de la phase amorphe des granules à l'état vitreux, résulte des réarrangements ayant lieu dans le solide amorphe figé dans un état métastable (Lim et al. 2001). Les phénomènes de relaxation traduisent une évolution du matériau vitreux vers un équilibre, sans nécessairement donner lieu à une augmentation significative de la mobilité moléculaire de la phase amorphe.

#### 2.3.2.2. Modifications induites par les transitions vitreuses et la relaxation

Les transitions vitreuses quoique n'induisant pas de modifications majeures des phases cristallines des granules, jouent cependant un rôle non négligeable dans la définition des propriétés de mise en œuvre des amidons (Della Valle et al. 2006). Au-delà de la simple restructuration des constituants de la phase amorphe, les transitions vitreuses peuvent modifier le comportement des amidons pendant la gélatinisation (Kweon et al. 2008 ; Slade & Levine, 1988 ; Yost & Hosney, 1986). Ces modifications sont principalement dues aux interactions que les chaînes d'amylose présentes dans les phases amorphes peuvent établir entre elles et avec les composés des phases cristallines du granule. Marchant & Blanchard

(1978) ont été les premiers auteurs à proposer une théorie «*d'interdépendance des énergies*» qui gouvernent la stabilité des cristallites d'amidon et la conformation moléculaire d'amyloses présentes dans les phases amorphes des granules.

D'après cette théorie, les transitions vitreuses, ainsi que les phénomènes de relaxation, en modifiant la conformation moléculaire des polymères présents dans les phases amorphes des granules, affectent également la stabilité des cristallites au travers des entrelacements des chaînes d'amyloses avec les extrémités d'amylopectines qui constituent les cristallites. En retour, les phases cristallines en subissant la fusion pendant la gélatinisation, augmentent la proportion des constituants amorphes au sein des granules et influencent ainsi la mobilité moléculaire dans ces phases. L'interdépendance des modifications de structures des phases amorphes et des phases cristallines sont probablement à la base des modifications des propriétés thermiquement des amidons prétraités soit en présence des teneurs en eau réduites, soit à des températures n'induisant pas une complète gélatinisation en milieu saturé en eau (annealing) (Jacobs et Delcour, 1998).

### ***2.3.3. La rétrogradation***

#### **2.3.3.1. Phénomènes et conditions d'occurrence**

Pendant la gélatinisation, les granules d'amidon gonflent, deviennent flexibles ; certains éclatent et laissent diffuser l'amylose dans le milieu continu. Au refroidissement, lorsque la concentration en amidon le permet, les polymères diffusés en milieu continu forment un réseau tridimensionnel, emprisonnant l'eau et les résidus des granules éclatés en leur sein. Pendant leur conservation à basses températures, les gels formés à l'empesage durcissent et donnent lieu à des modifications des propriétés texturales (Miles et al. 1985). Le terme rétrogradation désigne les changements intervenant dans la structure des granules et dans leur milieu de dispersion au cours du refroidissement ou pendant la conservation des empois d'amidon aux basses températures (Hermansson & Svegmärk, 1996). Ces changements

résultent d'une réorganisation de l'amylose et de l'amylopectine après la gélatinisation et tendent à conférer à ces derniers un nouvel équilibre conformationnel. En effet, quoique chimiquement très proches, l'amylose et l'amylopectine sont incompatibles en solutions concentrées et se séparent spontanément à des températures inférieures à 90°C. Il s'ensuit la formation de deux phases, composées à plus de 70% du même polymère (Buléon et al. 1990).

### 2.3.3.2. Modifications induites à la rétrogradation des amidons

La rétrogradation comporte des restructurations à court terme qui impliquent principalement des modifications structurales de l'amylose, ainsi que celles apparaissant après des longues durées de conservation des empois, que l'on attribue à la recristallisation des chaînes d'amylopectines. Les réarrangements de l'amylose semblent être à la base des modifications qui ont lieu au cours du refroidissement des empois juste après la gélatinisation ; ils sont responsables du développement de la texture du gel. En conservation, la texture des gels semble être principalement affectée par la recristallisation de l'amylopectine, phénomène qui s'accompagne d'une libération partielle de l'eau emprisonnée dans le gel et d'une séparation de phase appelée synérèse (Miles et al. 1985).

La rétrogradation dépend de nombreuses variables dont notamment la structure de l'amylose et de l'amylopectine, le rapport amylose/amylopectine, la concentration en amidon, son origine botanique et la concentration en d'autres constituants du milieu (Jacobson et al. 1997). Elle est d'autant plus importante que les amidons sont riches en amylopectine (Fredriksson et al. 1998) et peut induire des phénomènes non désirés comme le rassissement des produits de boulangerie (Keetels, 1995 ; Morris, 1990).

D'après Jouppila et al (1998), la cinétique de rétrogradation dépend de la teneur en eau du gel et de la température de sa conservation. Pour autant que la température soit inférieure à 90°C, la recristallisation de l'amidon pendant la rétrogradation aboutit à la formation des structures d'autant plus parfaites que la température de conservation augmente.

## ***2.3.4. Formation de complexe amylose-lipide***

### 2.3.4.1. Phénomènes et conditions d'occurrence

En présence des lipides, le comportement thermique des amidons se modifie, avec apparition d'un endotherme réversible qui résulte de la formation d'un complexe attribué à l'amylose et aux acides gras. Schoch et Williams (1944) ainsi que Mikus et al. (1946) sont probablement les premiers auteurs à avoir mis en évidence ces complexes ainsi que certains de leurs effets sur le comportement des amidons. Schoch & Williams (1944) ont montré que les lipides précipitent l'amylose en milieu aqueux sous la forme d'un complexe microcristallin. Mikus et al. (1946) ont précisé la nature hélicoïdale de ce complexe, avec le positionnement interne de la partie apolaire des acides gras dans le complexe formé.

Kugimiya et al. (1980) ont montré par ACD l'existence du pic endothermique réversible attribuable à la formation du complexe d'inclusion entre les polymères de l'amidon et les lipides. L'inexistence d'un tel pic dans les amidons extraits des variétés de maïs dépourvues d'amylose (waxy) a confirmé la nature amylosique du polymère interagissant avec les lipides pour former ces complexes d'inclusion. Kugimiya et al. (1980) et Zobel et al. (1988) ont établi par diffraction des rayons-X la forme cristalline de type-V de ces complexes hélicoïdaux et ont montré que ceux-ci, à défaut d'exister préalablement dans les granules, peuvent être induits par le traitement thermique de l'amidon en présence d'acides gras.

La complexation de l'amylose par les lipides dépend du degré de polymérisation de celui-ci, de la longueur des acides gras mis en œuvre et des températures de complexation. Les longues chaînes d'amylose induisent la formation de beaucoup plus de complexes amylose-lipide et améliorent leur thermo-stabilité (Gelders et al. 2004). La structure des complexes formés varie cependant en fonction de la température à laquelle la complexation se réalise (Gelders, 2005). Aussi, les traitements thermiques des produits riches en amidon en présence des lipides, comme c'est le cas au séchage du maïs, peuvent générer des modifications des

propriétés techno-fonctionnelles attribuables à la formation des complexes amylose-lipides.

Si la formation de ces complexes est évidente pendant le traitement thermique des amidons, leur préexistence dans les amidons natifs n'est pas encore démontrée (Morrison, 1988). Morrison et Milligan (1982) soutiennent l'idée selon laquelle l'amylose et les lipides coexistent indépendamment dans les amidons natifs et ne forment de complexes que pendant les traitements thermiques des amidons.

#### 2.3.4.2. Modifications induites par la formation des complexes amylose-lipides

Des nombreux auteurs associent plusieurs modifications des amidons soumis aux traitements thermiques à la formation des complexes amylose-lipides. Hoover & Manuel (1996) ; Kaur & Singh (2000) ; Nakazawa & Wang (2004) ; Raphaelides & Georgiadis (2008) et Olayinka et al. (2008) expliquent la diminution de la solubilité et de l'aptitude au gonflement des granules d'amidons par la formation de ces complexes. D'après Lim et al. (2001) les traitements thermiques induisent une formation des complexes amylose-lipides supplémentaires, qui se traduit par l'augmentation des enthalpies de fusion de ces complexes à l'ACD. Donovan et al. (1983) attribuent également l'augmentation des températures de gélification des amidons prétraités thermiquement à la synthèse des complexes amylose-lipides supplémentaires.

Le mécanisme de formation de ces complexes lors des traitements thermiques et leur implication dans la modification des propriétés des amidons demeurent encore mal compris. Ce qui est actuellement admis est la formation accrue de ces complexes dans les amidons riches en amylose (Blazek & Copeland, 2008) et en lipides (Nakazawa & Wang, 2004), ainsi que l'amplification du caractère résistant des amidons riches en ces composés lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques en milieu présentant des teneurs en eau réduites (Ito et al. 1999 ; Kishida et al. 2001 ; Liu, X. et al. 2007).

## 2.4. Conclusion

A l'état natif, les granules d'amidon sont des systèmes complexes comportant des phases cristallines constituées des doubles hélices d'amylopectines groupées densément, dispersées dans une phase amorphe discontinue riche en amylose située au niveau des ramifications d'amylopectines. Les amidons de maïs présentent une morphologie cristalline de type-A, caractérisée par une grande compacité et une meilleure stabilité thermique comparativement aux cristallites de type B, constitutifs des amidons des tubercules et des racines.

Les propriétés développées par différentes populations d'amidons reflètent les caractéristiques structurales des granules, attribuables à la variété à laquelle ils ont été extraits. Au sein d'une même population, ces propriétés peuvent varier en fonction de la taille des granules. Les amidons natifs des variétés courantes de maïs présentent des diamètres qui s'échelonnent de 1 à 20  $\mu\text{m}$  suivant une distribution uni-modale, avec un diamètre médian situé autour de 13  $\mu\text{m}$ .

Lorsqu'ils sont portés à des températures élevées, les granules d'amidons subissent des phénomènes de gélatinisation, des transitions vitreuses, des relaxations des phases amorphes, des rétrogradations et peuvent donner lieu à la formation des complexes amylose-lipides supplémentaires. La gélatinisation des amidons implique des restructurations des phases cristallines ; les transitions vitreuses et les phénomènes de relaxations traduisent quant à eux des restructurations ayant lieu au sein des phases amorphes des granules. Ces différentes phases appartenant aux mêmes entités granulaires peuvent interagir et donner lieu à des modifications attribuables aux granules d'amidon considérés comme entités à part entière.

Des relations étroites existent entre la structure des granules d'amidon et les propriétés qu'ils développent lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques. Ces propriétés semblent être liées à la structure de l'amylose et de l'amylopectine ; aux interactions pouvant exister entre ces deux fractions majeures des granules ; à la taille des granules ainsi qu'à la nature du milieu environnant les granules au chauffage.

## **Chapitre 3 : Les protéines du maïs et leur valeur en tant qu'indicateur d'altération des grains au séchage**

### **Résumé**

Le maïs contient de nombreuses familles de protéines, qui se différencient par leurs organisations structurales et par l'affinité qui en découle à l'égard des solvants de force ionique et de pH différents. La caractérisation physicochimique et structurale de ces protéines et la connaissance de leurs comportements thermiques sont susceptibles de faciliter le choix des indicateurs de suivi de la sévérité du séchage des grains de maïs à diverses températures, et peuvent aider à la compréhension des propriétés fonctionnelles développées par le maïs et ses dérivés. La présente revue bibliographique donne un aperçu des différentes familles des protéines du maïs, des protocoles développés pour leur extraction, des mécanismes impliqués dans leurs dénaturations thermiques et de leurs indices de solubilité considérés comme variable de prévision de l'aptitude au fractionnement du maïs par voie humide.

### **3.1. Introduction**

Le maïs produit chaque année environ 46 millions de tonnes de protéines (Eckhoff, 2004). En dépit de l'importante production mondiale de cette céréale, les travaux de recherche consacrés à la caractérisation de ses protéines et aux modifications qu'elles subissent pendant leur mise en œuvre sont restés peu nombreux ; probablement à cause de leur faible valeur nutritionnelle (Landry & Moureaux, 1980), aux difficultés de mise en œuvre de leur extraction et aux propriétés interfaciales peu favorables à leur utilisation comme agents stabilisateurs des émulsions et des systèmes foisonnés.

Les comportements des protéines du maïs sont cependant déterminants pour de nombreuses propriétés des produits dérivés du maïs. Chanvrier et al. (2006) et Robutti et al. (2002) ont montré que les qualités des produits d'extrusion du maïs tiennent des interactions qui peuvent s'établir entre les protéines et les amidons pendant leurs traitements thermomécaniques.



Robutti et al. (1997) ont quant à eux montré que la dureté des grains de maïs ainsi que les propriétés résultant de celle-ci sont déterminées par la composition de leurs protéines. La dénaturation de ces protéines serait à la base de la diminution des faibles rendements d'extraction d'amidon lors du fractionnement du maïs par voie humide (Singh et al. 1997).

L'une des pratiques dont les implications sur la qualité des protéines du maïs doivent être connues et maîtrisées, est le séchage des grains par entraînement d'air chaud. En effet, des études antérieures ont montré que les grains de maïs séchés à des températures très élevées perdent leur pouvoir germinatif (Lupano & Anon, 1983) ainsi que des nombreuses activités enzymatiques (French & Kingslover, 1962 ; Bautista & Linko, 1962). Certaines familles des protéines du maïs deviennent insolubles (Wall et al. 1975; Wight, 1981b) et perturbent le fractionnement des grains par voie humide (Lasseran, 1973 ; Wight, 1981). La compréhension des mécanismes impliqués dans l'altération des protéines s'avère par conséquent importante dans l'optique de la mise en place d'une stratégie d'optimisation du séchage des grains.

L'objectif de la présente revue bibliographique est de donner un aperçu sur les familles des protéines du maïs, sur les protocoles développés pour leurs extractions séquentielles, sur les mécanismes impliqués dans leurs dénaturations pendant le séchage par entraînement d'air chaud des grains, ainsi que sur le choix porté sur leurs indices de solubilité en tant que variable de prévision de l'aptitude au fractionnement par voie humide des grains de maïs.

## **3.2. Généralités sur les familles de protéines du maïs**

### ***3.2.1. Structure des protéines***

Les protéines ont une structure d'ensemble imposée par la séquence des acides aminés qui les constituent, appelée structure primaire. La structure primaire des protéines impose un certain nombre de contraintes à la chaîne polypeptidique et induit des interactions entre différentes parties de celle-ci. Il en résulte généralement des conformations régulières dont notamment les structures en hélices  $\alpha$  ou en feuillets plissés  $\beta$ , dénommées structures secondaires des

protéines. Les hélices et les feuillets plissés reliés par des boucles de conformation non régulière, se replient en unités compactes et globulaires appelées domaines, dont l'organisation tridimensionnelle constitue la structure tertiaire de la protéine. Certaines protéines ont une seule chaîne polypeptidique, d'autres en contiennent plusieurs, disposées suivant des conformations spécifiques (Weinman et Méhul, 2000). On dit des protéines qu'elles possèdent une structure quaternaire si elles renferment deux ou plusieurs chaînes de polypeptides unies par des forces autres que les liaisons covalentes.

La description des structures des protéines du maïs est encore à l'état embryonnaire. Peu de travaux ont en effet été consacrés à la description des structures des différentes familles de protéines du maïs, à cause probablement des difficultés de leur extraction à l'état natif et du faible intérêt accordé aux usages spécifiques des protéines du maïs dans le passé.

### ***3.2.2. Classification des protéines du maïs***

Osborne et Mendel (1914) ont été les premiers auteurs à proposer une classification des protéines du maïs basée sur leur extraction séquentielle dans des solvants de forces ioniques et de pH différents. Cette classification regroupe les protéines du maïs en quatre familles à savoir : les albumines ; les globulines ; les prolamines (zéine) et les glutélines.

**Tableau 3.1** : Classification des protéines des grains de maïs (en %)

	Caractéristiques de solubilité
Albumine	Solubles dans l'eau
Globuline	Solubles dans les solutions salines
Prolamine (Zéine)	Soluble dans l'éthanol
Glutélines	Solubles dans les solutions alcalines diluées

Source : Osborne et Mendel (1914)

L'amélioration des protocoles d'extraction des protéines du maïs a permis, à la suite des travaux d'Osborne et Mendel (1914) de subdiviser certaines de ces familles de protéines du maïs en sous familles présentant des caractéristiques bien identifiées.

### ***3.2.3. Description des principales familles de protéines du maïs***

#### **3.2.3.1. Les albumines et les globulines**

Les albumines sont solubles dans l'eau et dans des solutions salines. Les globulines quant à elles ne sont solubles que dans les solutions salines diluées. Dans les grains, ces deux familles des protéines se trouvent principalement dans l'aleurone et dans le germe (Hoseney, 1986). Leurs proportions dans l'endosperme sont généralement faibles (Paulis et Wall, 1969). Les albumines et les globulines contribuent respectivement à raison de 7 et 5% à l'azote total du grain et contiennent la totalité des enzymes extractibles du maïs.

La classification des albumines et des globulines en sous-familles n'est pas encore bien établie. Moureaux et al. (1966) ont séparé les albumines du maïs en 5 groupes par chromatographie sur sephadex. Des bandes distinctes d'albumines et de globulines ont été également observées par électrophorèse sur gel de l'amidon (Paulis & Wall, 1967) ou sur gels de polyacrilamides (Malumba et al. 2008), laissant croire à l'existence de nombreuses sous-unités dans chacune de ces familles de protéine du maïs.

Bien qu'elles contiennent des teneurs en acides aminés essentiels beaucoup plus importantes comparativement à d'autres familles de protéines du maïs et développent des propriétés intéressantes comme agent de rétention d'eau et émulsifiant (Wang et Zayas, 1991 ; Hung et Zayas, 1992 ; Lin et Zayas, 1987), très peu de travaux ont été consacrés à la caractérisation des albumines et des globulines du maïs dans le passé.

#### **3.2.3.2. Les zéïnes**

La zéïne est une protéine de stockage de l'azote dans le grain. Elle représente plus de 50% de l'ensemble des protéines de l'endosperme du maïs et se caractérise par des concentrations élevées en acides aminés non polaires (Paulis, 1982). Les extraits de zéïne obtenus à l'aide d'une solution d'éthanol à 70% et d'acétate de sodium à 0,5%, sont presque dépourvus de

lysine et contiennent une proportion relativement élevée de leucine, proline, alanine et d'acide glutamique (Tableau 3). La zéine est une protéine de peu d'intérêt nutritionnel du fait de ses faibles proportions en acides aminés essentiels.

L'aptitude de la zéine à s'associer et à se dissocier en fonction de la nature du solvant d'extraction a été mise en évidence par Scalet (1947). Turner et *al.* (1965) ont montré par électrophorèse sur gel d'amidon et d'agarose que la zéine extraite du maïs est constituée de sous unités de 22 à 24 kD et de fractions polymériques immobiles composées de monomères de 22 et 24 kD associés entre eux par des ponts disulfures. Cette assertion a été confirmée par les études de Landry (1979) et de Paulis (1981).

La zéine tend à former des agrégats et à précipiter en milieu aqueux. D'après Hoseney, (1986), elle est la plus hydrophobe des prolamines extraites des céréales. L'hydrophobicité de la zéine lui confère cependant des propriétés de film intéressantes (Chanvrier et al. 2005). Contrairement aux glutens de blé, la zéine est incapable de former un réseau viscoélastique (di Gioia et al. 2000) utile pour la panification. Dans l'endosperme, la zéine s'organise sous forme de globules protéiques dans lesquels de nombreuses sous unités sont représentées.

Esen (1987) subdivisent la zéine en 4 sous familles :  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, et  $\delta$ -zéine, qui se différencient par leurs poids moléculaires mis en évidence par électrophorèse sur gel de polyacrylamide en présence du sodium dodécyl sulfate (SDS-PAGE). Li et Vassal (2004) proposent la répartition des zéines en quatre sous unités ; à savoir la  $\alpha$ -zéine, la  $\beta$ -zéine, la  $\gamma$ -zéine et la  $\delta$ -zéine. L' $\alpha$ -zéine (23 à 26 kDa) en est la fraction majeure (75-85% des zéines) et est constituée à 73,6% d'acides aminés hydrophobes (Cabra et al. 2008). La  $\beta$ -zéine (17,4 kDa) et la  $\gamma$ -zéine (21,8 kDa) représentent respectivement 10 à 15% et 5 à 10% de l'ensemble des zéines et se regroupent en grappe (Chanvrier et al. 2005).

La classification des sous unités de la zéine basée sur leur poids moléculaire tend à être remplacée par une nouvelle classification fondée sur l'identification de leurs gènes primaires

et sur la séquence des acides aminés qui les constituent. Se basant sur l'électrophorèse en gel de polyacrylamide après réduction des ponts disulfures, Paulis (1982) identifie environ 9 bandes polypeptidiques, qui seraient dues à des oligomères des protéines de 22 et 24 kD.

### 3.2.3.3. Les glutélines

D'après Li et Vassal (2004) les glutélines constituent la seconde famille de protéines en ordre d'abondance décroissant dans le grain de maïs. Elles renferment environ 25% de l'azote total du grain et sont composées des protéines résiduelles obtenus après extraction des albumines, des globulines et de la zéine. Insolubles dans les conditions normales d'extraction des protéines salino-solubles et alcool-solubles, les glutélines sont souvent extraites dans des conditions drastiques, en associant des réducteurs de ponts disulfures, des puissants détergents ioniques et des solvants fortement alcalins. Landry & Moureaux (1970) ont développé une méthode permettant de séparer les glutélines du maïs en 3 sous-familles à savoir :

- les glutélines extractibles dans des solutions alcooliques en présence d'agents réducteurs (glutélines G1 ou ASG) ;
- les glutélines extractibles dans des solutions alcalines en présence d'agents réducteurs (glutélines G2) ;
- les glutélines extractibles dans des solutions alcalines en présence de détergents ioniques comme le sodium-dodécyl sulfate (Glutélines G3) ;

Paulis et Wall (1977) ont montré que les glutélines G1 de la classification de Landry et Moureaux (1970) peuvent à leur tour être séparées en deux sous groupes, selon qu'elles sont solubles dans l'eau distillée ou pas. Les conditions drastiques d'extraction des glutélines du maïs ne permettent généralement pas de connaître leurs propriétés natives et d'envisager une valorisation à l'état pur dans l'industrie agroalimentaire. En effet les réducteurs des liaisons disulfures employés pour leur extraction présentent une toxicité aiguë même à faible dose, lors de leur ingestion par voie orale, par inhalation et même par voie cutanée.

### 3.2.4. Composition en acides aminés des différentes familles des protéines du maïs

Paulis et al. (1969) ont montré que la composition en acides aminés des familles de protéines du maïs varie suivant qu'elles ont été extraites de l'endosperme ou de l'embryon ainsi qu'en fonction du solvant employé pour l'extraction. Il persiste cependant des similitudes dans le profil en acides aminés des protéines appartenant aux mêmes familles, quelle que soit la partie du grain d'où elles sont extraites. Ces similitudes peuvent servir de critère de détermination et de classification des protéines du maïs (Godon et petit, 1971).

**Tableau 3.2** : Compositions en acides aminés des différentes familles de protéines du maïs

g d'acide aminé /100 g de protéines				
Acide aminé	Albumines <sup>a</sup>	Globulines <sup>a</sup>	Zeines <sup>b</sup>	Glutélines <sup>a</sup>
Lysine	5,6	5,3	0,2	3,1
Histidine	2,2	3,4	4,3	3,3
Arginine	6,7	11,2	2,1	4,9
Acide aspartique	8,4	6,7	4,8	7,2
Thréonine	4,5	2,8	3,4	4,2
Serine	4,2	4,6	5,5	4,9
Acide glutamique	11,1	14,7	26,5	19,1
Proline	4,3	3,2	8,1	8,7
Glycine	5,3	4,2	2,5	4,6
Alanine	6,0	4,3	8,9	6,8
Valine	5,0	4,9	3,6	5,2
Méthionine	1,3	0,9	1,5	3,7
Isoleucine	3,2	2,6	3,9	4,2
Leucine	5,6	5,1	19,4	11,4
Tyrosine	3,1	2,8	5,8	5,4
Phénylalanine	3,1	4,1	7,1	4,0

Source : <sup>a</sup> Paulis et Wall (1969) ; <sup>b</sup> Paulis et al. (1969)

### ***3.2.5. Méthodes d'extraction séquentielle et de purification des protéines du maïs***

Les méthodes d'extraction séquentielle des protéines du maïs ont connu leur période de développement durant la décennie 1970, grâce aux travaux de Landry et Moureaux (1970), Sodek & Wilson (1971) ; Paulis et al. (1975) ; Wall et al. (1975) ; Paulis et Wall (1977) ; Landry (1979) et suite au développement des techniques de caractérisation des protéines par électrophorèse. Divers protocoles d'extraction se distinguant principalement par la nature des solvants et l'ordre de leur utilisation ont été développés (Tableau 3.4).

Les protocoles d'extraction séquentielle des protéines du maïs développés à la suite des travaux d'Osborne et Mendel (1914) permettent d'extraire séparément les protéines des différentes familles au départ du maïs à l'état natif. La dénaturation thermique des grains, peut cependant modifier le comportement des protéines à l'extraction et conduire à des regroupements erronés dans une même famille, des protéines n'appartenant pas à un même groupe à l'origine.

L'extraction séquentielle conduit généralement au mélange des protéines et des solutés provenant des grains et du solvant employé. La purification des protéines ainsi extraites est le plus souvent obtenue par dialyse contre eau distillée, sur des membranes ayant une porosité ne permettant pas aux protéines de diffuser dans le milieu aqueux. La dialyse conduit généralement à la précipitation des extraits protéiques non hydrosolubles, que l'on récupère sous forme de culot après centrifugation ou filtration (Turner et al. 1965, Paulis, 1982). Paulis et Wall (1977) appliquent aux glutélines alcoholo-solubles une dialyse contre de l'eau à 4°C, dans des membranes tubulaires Spectrapor de seuil de coupure de 6000-8000 Daltons, en vue de les séparer en deux sous familles de glutélines purifiées.

**Tableau 3.3 : Résumé de procédures d'extraction séquentielle des protéines du maïs**

	Malumba et al. (2008)	Moueioum et al. (1995)	Landry & Moureaux (1981)	Landry & Moureaux (1980)	Paulis & Wall (1977)	Sodek & Wilson (1971)	Landry & Moureaux (1970)	Paulis et al. (1969)
Protéines hydrosolubles						L'eau à 0°C; 30, 30, 30		
Protéines salino-solubles totales	0,5 M NaCl; 4°C; 10:1, 10:1, 5:1 v/w; 90, 90, 90	0,5 M NaCl; 4°C; 10:1 v/w; 60, 30, 30; 10 000 xg	0,5 M NaCl; 4°C; 10:1 v/w; 60, 30, 30	0,5 M NaCl; 5°C; 10:1 v/w; 60, 3, 10 000 xg	0,5 M NaCl; 4°C; 5 v/w; 60, 60	0,5 M NaCl; 0°C; 30, 30, 30	0,5 M NaCl; 4°C; 10:1 v/w; 60, 30, 30; 30000xg	0,5 M NaCl; 5°C; 5:1 v/w; 60, 60, 60
Zéïnes	Ethanol 70% + Acétate de sodium 0,5%; TA; 10:1, 10:1, 5:1 v/w; 90, 90, 90	Ethanol 60%; 20°C; 10:1 v/w; 30 et Isopropanol 55%; 20°C; 10:1 v/w; 60, 30, 15	Isopropanol 55%; 20°C; 10:1 v/w; 60, 30, 15	55% Isopropanol 10:1 v/w; 60, 30	Ethanol 70% + acétate de sodium 0,5%; TA; 5v/w; 60, 60, 60	Isopropanol 55%; 20°C; 30, 120, 60	Isopropanol 55%; 20°C; 30, 30, 30; 10:1 v/w; 30000xg	Ethanol 70% + acétate de sodium 0,5%; TA, 5:1 v/w; 180, 180, 180
Glutélines G1	Ethanol 70% + Acétate de sodium 0,5% + 0,1 M 2-ME; TA; 10:1, v/w; 90, 90, 90	Ethanol 60% + 0,6% 2-ME; 20°C; 10:1 v/w; 30; Isopropanol 55%; 10:1 v/w; 30, 30	Isopropanol 55% + 0,6% 2-ME; TA; 10:1 v/w; 30, 30	Isopropanol 55% + 0,6% 2-ME; TA; 10 v/w; 30, 30	Ethanol 70% + 0,5% acétate de sodium + 2% 2-ME; TA; 10 v/w; 30, 30.	Isopropanol 55% + 0,6% 2-ME; 20 v/w; 30, 60, 30	Isopropanol 55% + 0,6% 2-ME; 20°C; 10:1 v/w; 30, 30	
Glutélines G2	Tampon borate pH 10 + 0,6% 2-ME, 20°C, 10:1, 10:1, 5:1 v/w 90,, 90	Tampon borate pH 10 + 0,6% 2-ME, 20°C + 0,5 M NaCl, 10:1 v/w; 60, 30, 15	Tampon borate pH 10 + 0,6% 2-ME, 0,5 M NaCl 60, 30, 15	Tampon borate pH 10 + 0,6% 2-ME, 20°C 60, 30, 15			Tampon borate pH 10 + 0,6% 2-ME, 20°C, 60, 30, 15	
Glutélines G3	Tampon borate pH 10 + 0,5% SDS + 0,6% 2-ME + 0,5% SDS; 10:1, 10:1, 5:1 v/w; 90, 90, 90	Tampon borate pH + 0,5% SDS + 0,6% 2-ME + 0,5% SDS; 60, 30, 15	Tampon borate pH 10 + 0,5% SDS + 0,6% 2-ME + 0,5 SDS; 60, 30, 15	Tampon borate pH 10 + 0,5% SDS + 0,6% 2-ME; TA; 60, 30, 15			Tampon borate pH 10 + 0,5% SDS + 0,6% 2-ME + 0,5% SDS; 60, 30, 15	
Glutélines totales						0,2 % NaOH, 20°C : 30, 120, 120		0,2 % NaOH, 5:1 v/w, 3°C : 120, 120, 120

Ce tableau présente successivement la nature du solvant (exemple 0,5 NaCl); la température d'extraction; le rapport solvant : produit; le temps d'extraction par séquence



### **3.3. Dénaturation des protéines pendant le séchage**

#### ***3.3.1. Dénaturation et la solubilité des protéines du maïs***

La dénaturation d'une protéine désigne toute altération de celle-ci affectant sa structure secondaire, tertiaire ou quaternaire. Elle se traduit soit par la perte des activités catalytiques, lorsqu'il s'agit des enzymes, soit encore par la modification de leur solubilité ou d'autres propriétés techno-fonctionnelles (Wu & Inglett, 1974).

La solubilité des protéines est une manifestation thermodynamique résultant d'un équilibre entre les interactions protéines-protéines et protéines-solvant. Cette propriété étroitement liée au changement d'équilibre consécutif à l'interaction des résidus hydrophobes et hydrophiles de la surface des protéines avec le milieu environnant, est en relation directe avec la nature physico-chimique de la surface des protéines, qui elle-même dépend du déploiement de la chaîne polypeptidique (Blecker, 1998).

La modification de la solubilité des différentes familles de protéines suite à leur dénaturation thermique, aboutit généralement à un changement de leur aptitude à être extraite de leur matrice originelle par des solvants appropriés. On désigne par indices de solubilité de protéines, les paramètres quantitatifs qui rendent compte de l'aptitude des protéines à être extraites d'un substrat solide par un solvant.

#### ***3.3.2. Comportement des protéines du maïs pendant le séchage***

Le séchage par entraînement d'air chaud des grains modifie la structure des protéines et induisent des changements de leurs indices de solubilité. Pour comprendre les mécanismes impliqués dans ces changements, de nombreux auteurs ont opéré des extractions séquentielles des protéines des grains séchés à différentes températures.

McGuire et Earle (1958) ont étudié l'influence des températures de séchage sur l'extraction séquentielle des protéines du maïs successivement dans l'eau distillée, dans une solution

saline à 5% de NaCl, dans de l'éthanol à 60% et dans une solution d'hydroxyde de potassium à 0,2%. Ils ont observé une diminution significative des indices de solubilité des protéines et ont proposé des modèles linéaires pour établir la relation entre les températures employées au séchage et la teneur en protéines extractibles dans l'eau et dans les solutions alcalines.

Wall et al. (1975) ont évalué les teneurs en protéines extraites de maïs séchés entre 32 et 143°C à l'aide d'un protocole d'extraction séquentielle. Tout comme McGuire et Earle (1958), ils ont observé une diminution des protéines extraites dans les solutions salines (Globulines et Albumines) et dans l'éthanol (Zéine). Au delà de certaines températures, Wall et al. (1975) ont cependant observé des inflexions qui traduisent l'existence des températures à partir des quelles la sensibilité des protéines aux traitements thermiques s'amplifie.

En incorporant dans le solvant alcalin du  $\beta$ -Mercaptoéthanol et un détergent ionique (sodium dodécyl sulfate), Wall et al. (1975) ont observé une augmentation de la teneur en protéines apparentées aux glutélines, contrairement à McGuire et Earle (1958) qui ont observé une diminution de l'indice de solubilité des protéines en milieu alcalin. L'apparente contradiction entre des résultats trouvés par ces auteurs proviendrait d'une insolubilisation des glutélines et d'autres protéines dénaturées, qui serait levée lorsqu'on incorpore dans le solvant d'extraction des glutélines (solvant alcalin) un réducteur de pont disulfure et un détergent ionique.

L'augmentation des indices de solubilité des protéines en milieu alcalin observée par Wall et al. (1975) suggère que les températures élevées employées au séchage du maïs induisent une insolubilisation des protéines salino-solubles et de la zéine, dont une partie devient extractible en milieu alcalin pourvu de réducteurs des liaisons disulfures et des ponts à hydrogène.

D'après Wall et al. (1975), les mécanismes ci-après peuvent rendre compte de l'insolubilisation des protéines salino-solubles et de la zéine du maïs au séchage :

- (1) le séchage de maïs récolté humide à des températures élevées conduirait à un enchevêtrement croissant des chaînes protéiques, ce qui leur confère un caractère insoluble et exigerait l'emploi des agents dénaturant afin de permettre le clivage des interactions supplémentaires établies entre les chaînes ;
- (2) Le chauffage des grains pendant le séchage inactiverait des protéases opérant en milieu acide qui facilitent d'ordinaire la libération des composés azotés lors de trempage de maïs en vue de leur fractionnement par voie humide ;
- (3) La chaleur apportée aux grains au séchage induirait l'établissement de ponts disulfures et de liaisons hydrogène supplémentaires intra ou intermoléculaire dans la structure des protéines, ce qui explique la baisse de solubilité des protéines dans les solvants dépourvus d'agents déstabilisateurs de ces liaisons et interactions.

Aux mécanismes précités, il importe d'ajouter l'effet de la déshydratation elle-même sur la structure des protéines. En effet, lors d'une déshydratation, certaines protéines peuvent subir des modifications importantes qui résultent de la rupture des liaisons hydrogènes entre l'eau et les protéines (Lemeste et Chiotelli, 2002). Cette dénaturation due à la déshydratation peut cependant être réduite en présence des sucres ou des polyols. En outre, le séchage, en modifiant la structure des grains, du fait du départ de l'eau, peut influencer la libération des composés azotés pendant différentes phases d'extraction des protéines.

### ***3.3.3. Dénaturation des protéines et aptitude au fractionnement du maïs***

Les grains de maïs séchés à des températures de l'air supérieures à 80°C présentent une faible aptitude au fractionnement par voie humide (MacMasters et al. 1954 ; MacMasters et al. 1958 ; Watson et Hitara, 1962 ; Vojnovich et al. 1975 ; Neryng et Reilly, 1983 ; Singh et al. 1998 ; Haros et Suarez, 1997). Les faibles aptitudes au fractionnement par voie humide de

maïs séchés à des températures élevées ont été attribués aux difficultés de séparation de l'amidon et des protéines (Weller et al. 1988 ; Mistry et al. 1993 ; Mourad, 1992 ;

En effet, la séparation des amidons et des protéines après le trempage et la désagrégation des grains, s'obtient grâce à la différence de densité entre les amidons, insolubles et plus denses, et les protéines qui sont partiellement solubles dans les solutions de trempage (Eckhoff, 2004). Lorsque cette différence de densité entre l'amidon et les protéines est réduite, à cause notamment de la pré-gélatinisation des amidons et de l'agrégation des protéines au séchage, ou bien lorsque, les matrices protéiques qui emprisonnent les granules dans l'endosperme ne sont pas suffisamment désagrégées, la séparation entre les granules d'amidon et les protéines en milieu aqueux n'est plus aisée. Aussi, en amplifiant le caractère insoluble et hydrophobe des protéines et en induisant une pré-gélatinisation des amidons, les températures élevées de séchage induisent une diminution de l'aptitude au fractionnement des grains de maïs.

Mourad (1992) a montré que plus les températures employées au séchage des grains sont élevées, moins franches sont les lignes de séparation des protéines et des amidons issus de la désagrégation, lors de leur sédimentation en milieu aqueux. Cette constatation a conduit à une méthode d'évaluation de l'aptitude au fractionnement des grains basée sur l'évaluation de la ligne de séparation des amidons et des protéines mis à décantés dans des cylindres gradués, après leur trempage et désagrégation.

#### ***3.3.4. Utilisation des indices de solubilité des protéines comme indicateurs de l'aptitude au fractionnement des grains de maïs***

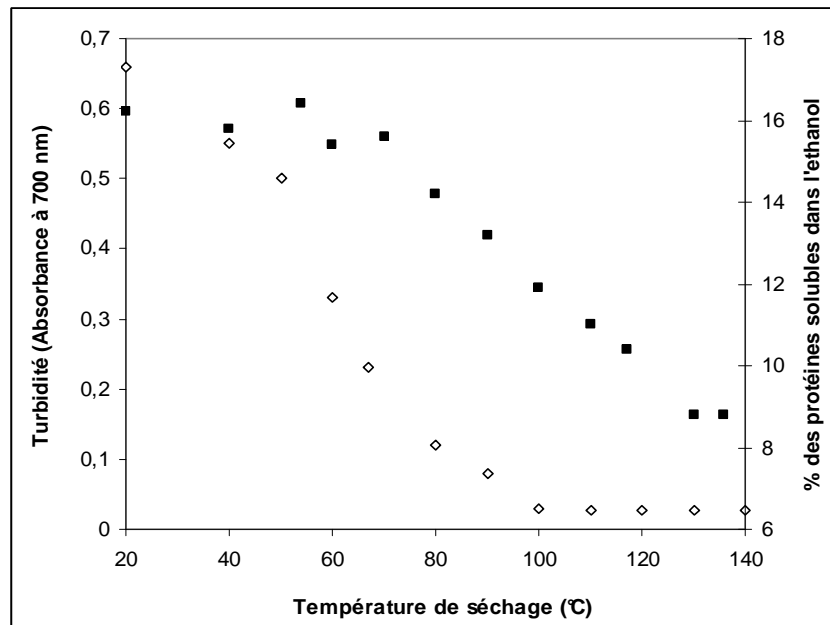
Les albumines et les globulines étant les protéines les plus facilement extractibles des grains, en relation directe avec le pouvoir germinatif et les activités enzymatiques de ceux-ci, des nombreux auteurs ont proposé leur utilisation comme indicateurs de la dégradation thermique des grains de maïs au séchage (Lasseran, 1973 ; Wight, 1981).

Lasseran (1973) a publié une étude visant à mettre en relation les températures de séchage, les indices de solubilité des protéines extraites et les rendements d'extraction d'amidon de maïs séchés aux températures de l'air comprises entre 20 et 150°C. Deux procédures de détermination d'indices de solubilité des protéines étaient employées pour cette étude :

- La première procédure consistait à extraire les protéines dans de l'eau, à dénaturer les extraits aqueux obtenus à la chaleur et à mesurer la turbidité des extraits dénaturés. Cette procédure permet d'obtenir des indices turbidimétriques de solubilité ;
- La seconde procédure consistait à extraire directement les protéines dans une solution d'éthanol 80% contenant 1,25% d'acide acétique et doser la teneur en azote totale extraites (Méthode de Godon et Petit, 1971).

Les courbes traduisant l'influence des températures de séchage sur les indices de solubilité obtenus suivant ces deux méthodes (Figure 3.1) illustrent la forte sensibilité des protéines hydrosolubles et alcoholo-solubles aux traitements thermiques et montrent que celles-ci sont dénaturées aux températures n'induisant pas une diminution significative des rendements d'extraction d'amidon (~95°C d'après Lasseran (1973)).

Wight (1981) a analysé par électrophorèse les extraits protéiques des farines de maïs séchés aux températures comprises entre 30 et 80°C, et a observé une disparition des albumines aux températures de séchage n'influençant pas significativement l'aptitude au fractionnement du maïs. Peplinski et al. (1994) ont observé par focalisation isoélectrique que les températures de séchage du maïs supérieures à 70°C induisent une agrégation et une insolubilisation des albumines du maïs, empêchant ainsi leur extraction dans l'eau. Ces résultats montrent que les indices de solubilité des albumines seules ne présentent pas un grand intérêt pour la prévision de l'aptitude au fractionnement du maïs par voie humide.



**Figure 3.1 :** Evolution de l'indice de solubilité des albumines (absorbance à 700 nm) extraites dans 5 g de farine avec le filtre Wattman n°2 (◇) et du pourcentage des protéines solubles dans l'éthanol (■) en fonction de la température de séchage du maïs (Lasseran, 1973).

La méthode non séquentielle de Godon et Petit (1971) employée par Lasseran (1973) ne permet pas de différencier l'effet des températures de séchage sur la solubilité de la zéine et des protéines salino-solubles (globulines et des albumines), car ces protéines sont extraites en même temps. Elle montre la sensibilité globalement importante des protéines aux conditions de traitements thermiques.

En corrélant les indices de solubilité obtenus avec la méthode de Godon et Petit (1971) et le rendement d'extraction des amidons de maïs séchés à différentes températures, Weller et al. (1988) ont observé un coefficient de corrélation linéaire de 0,42 dont la faiblesse résulte probablement de la forte sensibilité des protéines extraites aux températures élevées employées au séchage des grains. Une évaluation de la solubilité des protéines suivant une méthode d'extraction séquentielle est susceptible de renseigner sur les relations existant entre les différentes familles de protéines et l'aptitude au fractionnement du maïs.

### **3.4. Conclusion**

Le maïs contient plusieurs familles de protéines, qui se différencient par leur organisation structurale et par leur affinité à l'égard des solvants de force ionique, de polarité et de pH différents. La caractérisation physicochimique et structurale de ces familles de protéines, et la connaissance de leurs comportements thermiques sont susceptibles d'aider à la compréhension des propriétés fonctionnelles développées par les grains de maïs séchés à différentes températures.

Le séchage des grains de maïs aux températures élevées induit des modifications irréversibles de la solubilité des protéines et de leur aptitude au fractionnement par voie humide. L'extraction séquentielle des différentes familles de ces protéines constitue un moyen efficace pour accéder à une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans ces modifications. Elle est en outre capable de fournir des indicateurs de suivi de la sévérité du séchage en rapport avec divers usages auxquels les grains sont destinés. Une évaluation des corrélations entre ces indicateurs et les propriétés technofonctionnelles des grains de maïs séchés à différentes conditions paraît être une étude intéressante à réaliser.

## Objectif et stratégie

Ce travail porte sur l'influence des températures employées lors du séchage sur les propriétés techno-fonctionnelles du maïs. Il poursuit comme objectif la compréhension des modifications induites par l'usage des températures élevées de séchage sur l'aptitude au fractionnement et sur les caractéristiques des amidons et des protéines extraits des grains de maïs séchés par entraînement d'air aux températures comprises entre 54 et 130°C.

Deux axes prioritaires ont été choisis :

Le premier axe explore l'influence des températures employées au séchage des grains sur l'aptitude au fractionnement par voie humide du maïs, et sur la dénaturation des protéines du grain, considérées (seuil de dénaturation) comme facteur pouvant rendre compte des modifications de l'aptitude du maïs au fractionnement par voie humide. Les protocoles d'extraction de l'amidon par fractionnement en voie humide et celle d'extraction séquentielle des différentes familles des protéines du maïs sont mis en œuvre dans cette étude et devront permettre l'obtention des matériels biologiques sur lesquels la suite de l'étude sera basée ;

Le deuxième axe de cette étude vise à caractériser principalement les amidons extraits des maïs séchés à différentes températures. Etant donné l'importance des amidons dans les technologies de valorisation du maïs, une importance particulière sera attribuée à l'étude des propriétés physicochimiques, structurales et fonctionnelles des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures.

Le but de l'étude n'étant pas d'apprécier la variabilité due au matériel végétal et à son itinéraire agronomique, les travaux expérimentaux réalisés ont porté sur une seule et même variété de maïs, cultivée et récoltée la même année à Gembloux. La température de l'air de séchage a été considérée comme variable essentiel de l'étude.



## **Chapitre 4 : Séchage du maïs par entraînement à l'air chaud**

### **4.1. Introduction**

Dans le présent chapitre seul le matériel et les méthodes générales de préparation des échantillons sont présentés. Le matériel et méthodes spécifiques aux études expérimentales réalisées dans le cadre de cette thèse sont rapportés dans les chapitres consacrés à ces études.

### **4.2. Le maïs utilisé**

Les travaux menés dans le cadre de cette étude ont été réalisés sur du maïs corné de variété Baltimore (Limagrain Advanta, Belgique) mis en culture à Gembloux en avril 2005 par le Centre Wallon de Recherches Agronomiques de Gembloux et récolté en novembre 2005.

Les grains de maïs à maturité ont été récoltés à l'aide d'une moissonneuse batteuse à environ 32 % de teneur en eau et emballés aussi tôt que possible sous vide dans des sacs en plastique de 5 kg avant d'être conservés à -18°C jusqu'à la veille d'opérations de séchage.

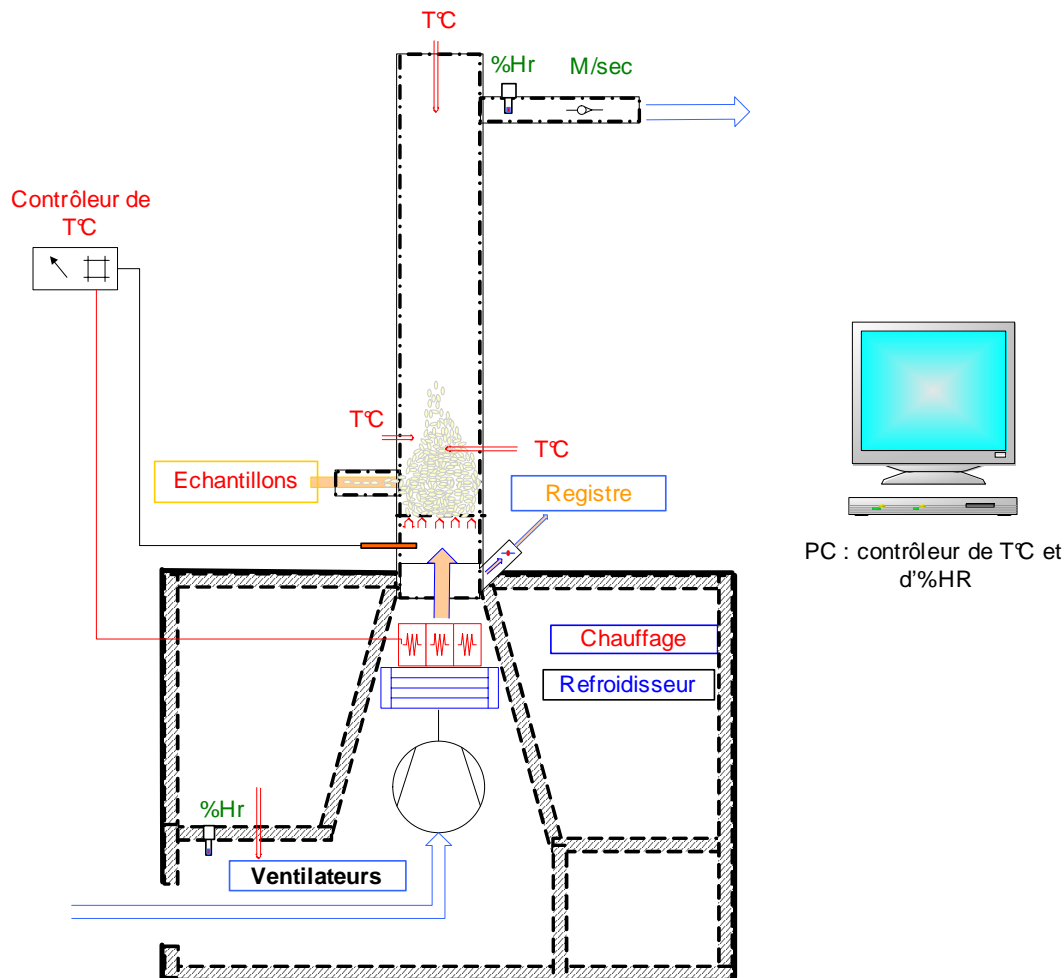
Les analyses préliminaires ont montré que la variété de maïs utilisée contient  $71,1 \pm 1,0$  g d'amidon et  $8,7 \pm 0,1$  g de protéines dans 100 grammes de matière sèche.

### **4.3. Le séchoir**

#### ***4.3.1. Description et caractéristiques***

Un séchoir à lit fluidisé a été construit pour les besoins de l'étude. La chambre de fluidisation des grains est constituée d'une colonne cylindrique en plexiglas de 0,12 m de diamètre et de 0,90 m de hauteur dotée à sa base d'une plaque perforée en acier de 1 mm d'épaisseur. L'air propulsé par deux ventilateurs de marque Nilfisk de 1000 Watts passe au travers d'une chambre de chauffage dans la quelle se trouvent des résistances chauffantes totalisant 3000W. Avant qu'il n'entre en contact avec les résistances électriques, l'air pulsé par les ventilateurs est refroidi par un refroidisseur à ailettes alimenté par de l'eau de ville.

Un échangeur à plaque à débit de circulation d'eau variable, placé juste en dessous de la chambre de chauffage, a été employé comme refroidisseur pour, au besoin, réguler la température de l'air envoyé dans la chambre de fluidisation des grains.



**Figure 4.1.** : Schéma de l'installation utilisée pour le séchage du maïs

La régulation de la puissance de chauffage était assurée par un régulateur PID VULCAN 30760 (Vulcan, France) raccordé à une sonde de température PT100 placée à la base de la chambre de séchage. Le débit d'air spécifique au séchage était d'environ 0,05 m<sup>3</sup> par seconde et par kilo de maïs.

#### 4.3.2. *Système d'acquisition des données au cours du séchage*

Les températures de l'air en amont, dans la chambre de séchage et en aval de celle-ci ainsi que les humidités relatives de l'air à l'entrée et à la sortie du séchoir ont été mesurées à l'aide

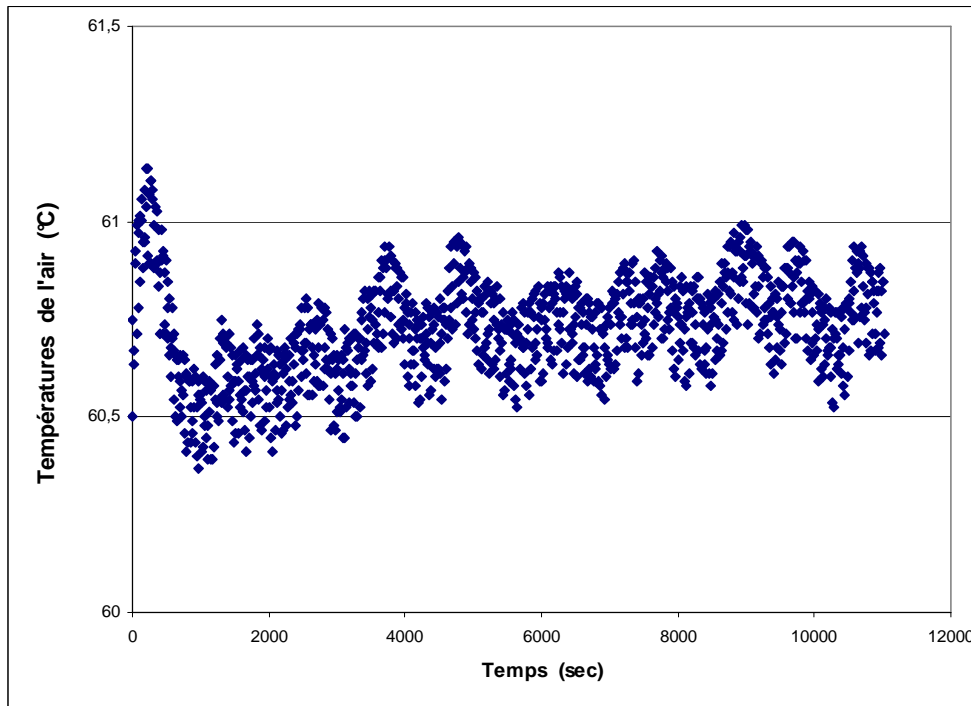
de thermocouples et de deux Psychromètres Novassina TR200 (Defensor ®, Suisse) dotés d'un capteur électrolytique CK3 connectés à un voltmètre digital à 20 canaux IMPS ORION 3530 Data Logger (Solartron-Schlumberger, UK) raccordé à un PC.

Deux types de thermocouples ont été utilisés pendant les séchages : des thermocouples à aiguilles ECKLUND CNS de 54,5 mm et des thermocouples fabriqués avec des câbles cuivre-constantan (TT-T-30-SLE) de diamètre 0,25 mm de marque OMEGA. La source froide de référence des circuits de mesure était constituée par un mélange de glace pillée et d'un liquide placé dans un vase isotherme DEWAR. La précision du système de mesure dans les conditions opératoires était de  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ .

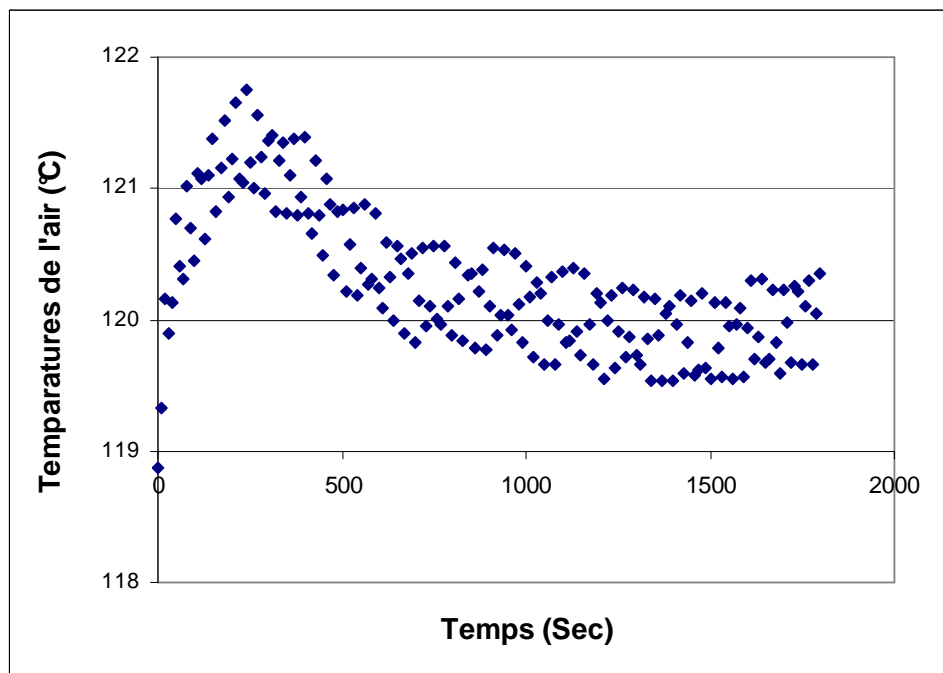
14 Thermocouples ont été placés dans la chambre de séchage, dont quatre de type aiguilles répartis tous les 5 cm dans les 20 premiers centimètres de la hauteur de la chambre et cinq thermocouples en simple soudure placés à l'entrée de l'air dans la chambre. A chaque cycle de séchage deux thermocouples en simple soudure ont été fixés dans l'endosperme de deux grains de maïs frais afin d'en évaluer l'évolution de température tout au long de l'application.

L'évaluation de l'efficacité du système de régulation thermique et de mesure de température a été réalisée de façon satisfaisante. Les figures 4.2A et 4.2.B présentent l'évolution des températures relevées par 3 thermocouples positionnés à la base de la chambre de fluidisation lors du séchage de 1,2 kg de maïs humide respectivement aux températures de 60 et 120°C et montrent que le système de régulation de puissance permet de maintenir la température de l'air de séchage à  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  de la température de consigne.

Les variations observées pendant les 500 premières secondes précédant le chargement de la chambre de fluidisation s'expliquent par la diminution du débit d'air lors du chargement des grains. L'augmentation subséquente du temps de séjour de l'air au contact des résistances chauffantes explique la légère surchauffe de l'air au début de séchage.



**Figure 4.2A** : Températures de l'air relevées à la base de la chambre de fluidisation lors du séchage de 1,2 kg de grains réalisé à 60°C



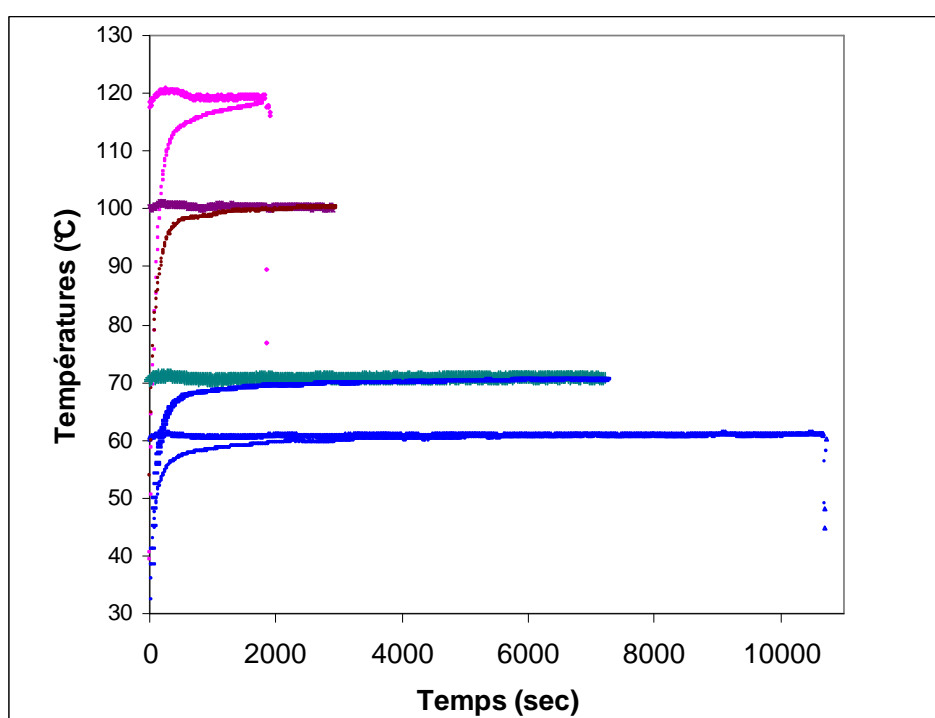
**Figure 4.2B** : Températures de l'air relevées à la base de la chambre de fluidisation lors du séchage de 1,2 kg de grains à 120°C

Cette surchauffe ne présente cependant pas un risque majeur pour les grains, car elle se réalise pendant la phase de mise en température des grains, et améliore par conséquent l'évolution de leur température vers les températures de consignes.

### 4.3.3. Le séchage des grains

Avant le séchage, les grains conservés à  $-18^{\circ}\text{C}$  ont été placés durant une nuit dans une chambre maintenue à  $10^{\circ}\text{C}$  puis étalés sur une surface pour leur mise en équilibre avec la température ambiante une heure avant le séchage.

Le séchage des grains humides a été réalisé dans le séchoir à lit fluidisé avec de l'air porté à des températures comprises entre  $54$  et  $130^{\circ}\text{C}$ . Les durées de séchage permettant d'obtenir des grains secs dont la teneur en eau est comprise entre  $11$  et  $13\%$  ont été appliquées.



**Figure 4.3 :** Evolution des températures relevées à la base de la chambre de séchage et sur les grains en suspension dans le lit lors des séchages réalisés à  $60$ ,  $70$ ,  $100$  et  $120^{\circ}\text{C}$ .

Une quantité connue des grains ( $\sim 5\text{g}$ ) est desséchée dans une étuve à une température de  $105 \pm 1^{\circ}\text{C}$  jusqu'à masse constante. La masse après dessiccation constitue la matière sèche des grains. Elle est exprimée en pourcentage de la masse de l'échantillon.

**Tableau 4.1 :** Les températures de consigne, les durées de séchage et les teneurs en eau initiales et finales de maïs séchés

Températures de consigne de séchage (°C)	Durée de séchage (minutes)	Températures maximales mesurées dans les grains (°C)	Teneur en eau initiale des grains g/100g MS	Teneur en eau finale g/100g MS
Témoins	Lyophilisé	40	32,2 ± 0.3	6,5 ± 0,0
54	240	54.2	32,2 ± 0.3	12,9 ± 0.0
60	180	60.2	32,2 ± 0.3	12,5 ± 0.1
70	120	70.1	32,2 ± 0.3	12,5 ± 0.1
80	85	80.8	32,2 ± 0.3	12,2 ± 0.0
90	60	91.0	32,2 ± 0.3	13,1 ± 0.0
100	48	100.4	32,2 ± 0.3	11,2 ± 0,8
110	35	110.6	32,2 ± 0.3	12,6 ± 0.2
120	26	121.5	32,2 ± 0.3	11,7 ± 0.2
130	20	132.0	32,2 ± 0.3	12,5 ± 0.3

La lyophilisation du maïs a été réalisée avec un lyophilisateur Heto (Model DW 8, Allerod, Danemark) opérant à une pression inférieure à 0.1 mbar, les plateaux de chauffage étant maintenus à une température finale de 40°C.

# **Chapitre 5 : Influence de la température du séchage sur le fractionnement du maïs par voie humide**

## **Résumé**

Le fractionnement du maïs par voie humide a été étudié à l'aide d'un protocole d'extraction d'amidon adapté à l'échelle du laboratoire. Le bilan complet de fractionnement des grains séchés aux températures comprises entre 54 et 130°C montre que les températures élevées de séchage induisent une diminution significative des rendements d'extraction d'amidon. Elles permettent de récolter des quantités importantes des fractions dites glutens et donnent des amidons de faibles degrés de pureté. Un modèle sigmoïdal à deux asymptotes est proposé pour la prévision des rendements d'extraction d'amidon et l'estimation des quantités de glutens récoltés durant le fractionnement. Ce modèle a l'avantage de présenter dans sa structure mathématique des informations sur la dynamique interne de la variation des paramètres suivis. Les qualités prévisionnelles de ce modèle sont meilleurs que celles des expressions polynomiales proposées par Weller et al. (1988).

## **5.1. Introduction**

Environ 80 % des amidons commercialisés dans le monde sont extraits par fractionnement du maïs par voie humide (wet-milling). Ce procédé consiste à tremper les grains dans une solution enrichie en sulfites, à les broyer et à séparer les amidons des autres fractions en milieu aqueux. Le développement industriel de ce procédé est économiquement rentable, non seulement en raison de la valeur des amidons qui en sont extraits, mais également grâce à l'exploitation des coproduits générés tout au long de la séparation (Ramirez et al. 2008).

Dans l'industrie amidonnière, les rendements des procédés de fractionnement par voie humide sont médiocres lorsque le maïs est préalablement séché à haute température avant sa valorisation (Eckhoff, 2004 ; Lasseran, 1973). De nombreuses études réalisées révèlent que

les températures élevées de séchage favorisent des pertes d'amidon à l'extraction (MacMasters et al. 1953 ; Lasseran, 1973; Wight, 1981, Weller, 1988; Peplinski, 1994), causent des perturbations dans la séparation de celui-ci avec les protéines des grains (Mistry et al 1993 ; Mourad, 1992) et génèrent des amidons de faible pureté (Haros et Suarez, 1997). Ces travaux, visant pour la plupart l'évaluation des rendements d'extraction d'amidon, ne présentent que rarement le bilan complet de fractionnement des grains et ne permettent pas de prévoir l'évolution des rendements d'extraction de l'amidon et des coproduits de celui-ci en fonction des températures appliquées au séchage.

Dans la présente étude, un protocole de fractionnement des grains à l'échelle de laboratoire est mis en œuvre dans le but d'obtenir des quantités suffisantes d'amidons purifiés pour des analyses de laboratoire. Ce protocole est appliqué aux maïs séchés à des températures comprises entre 54 et 130°C en vue d'apprécier l'influence de la température de séchage sur le fractionnement du maïs par voie humide. Un modèle sigmoïdal à deux asymptotes est proposé pour décrire cette influence.

## **5.2. Matériel et méthodes**

### ***5.2.1. Fractionnement du maïs par voie humide***

La procédure de fractionnement mise en œuvre est celle développée par Neryng et Reilly (1984) à laquelle ont été apporté des modifications préconisées par Steinke et Johnson (1991) ; Haros et Suarez (1997) et Perez et al. (2003).

#### **5.2.1.1. Mode opératoire**

Les lots d'environ 500 g de grains de maïs humide (350 g de matière sèche) ont été trempés dans 1,25 l d'une solution contenant 0,6% (p/v) de sodium méta-bisulfite (Normapur, Prolabo France) et 0,05% d'acide lactique (Rectapur, Prolabo, France) pendant 48 heures, dans des bocaux en verre hermétiquement sertis et placés dans un bain marie Memmert W600 (Analis,



Belgique) maintenu à 50°C. Ces bocaux étaient agités régulièrement pendant les cinq premières heures de trempage. Après 48 heures, les grains trempés mélangés à l'eau et de la glace pilée étaient finement broyés à l'aide d'un moulin colloïdal Mikrocut grinder (Model MCV12 B, Stephan Machinery corp., Germany) munis d'une couronne de broyage de 0,05 mm d'ouverture.

La mouture récupérée dans environ 6 l d'eau était ensuite filtrée à travers deux tamis respectivement de 400 et de 50 µm d'ouverture, montés sur un socle vibrant (Sweco, Belgium). Les particules retenues par ces deux tamis ont été remises en suspension dans environ 1,5 l d'eau et à nouveau tamisées. Le lait de l'amidon recueilli était décanté une nuit à 4°C et le surnageant clair soigneusement évacué par siphonage. Environ 1,5 l de décantât récupéré était centrifugé pendant 10 minutes à 7 333 g à l'aide d'une centrifugeuse Sorval RC 12 BP (Sorval, USA) et le culot de centrifugation débarrassé des dépôts colorés présents à sa surface (matière albuminoïde de coloration jaunâtre ou brunâtre en fonction de la température de séchage des grains). Le culot de centrifugation partiellement débarrassé des dépôts colorés de surface était remis en suspension dans environ 1 litre d'eau et centrifugé à nouveau dans les mêmes conditions. Le culot issu de la seconde centrifugation débarrassé des substances colorées résiduelles présentes à la surface était remis en suspension dans environ 1 l d'eau et laissé sédimenter pendant 2 heures à 4°C. Les amidons sédimentés ont été soigneusement lavés (leur surface) avec environ 200 ml d'eau et filtrés pour débarrasser ces derniers des protéines résiduelles.

L'amidon ainsi purifié a été congelé à - 20°C pendant au moins une nuit et séché à l'aide d'un lyophilisateur Heto (Model DW 8, Allerod, Denmark) pendant 48 heures à la pression de 50 mBar, les plateaux du lyophilisateur étant maintenus à 40°C tout au long du processus. Les amidons recueillis au terme d'un tel procédé de purification sont dénommés « purified starch » ou des « well-washed starch » par Baldwin (2001)

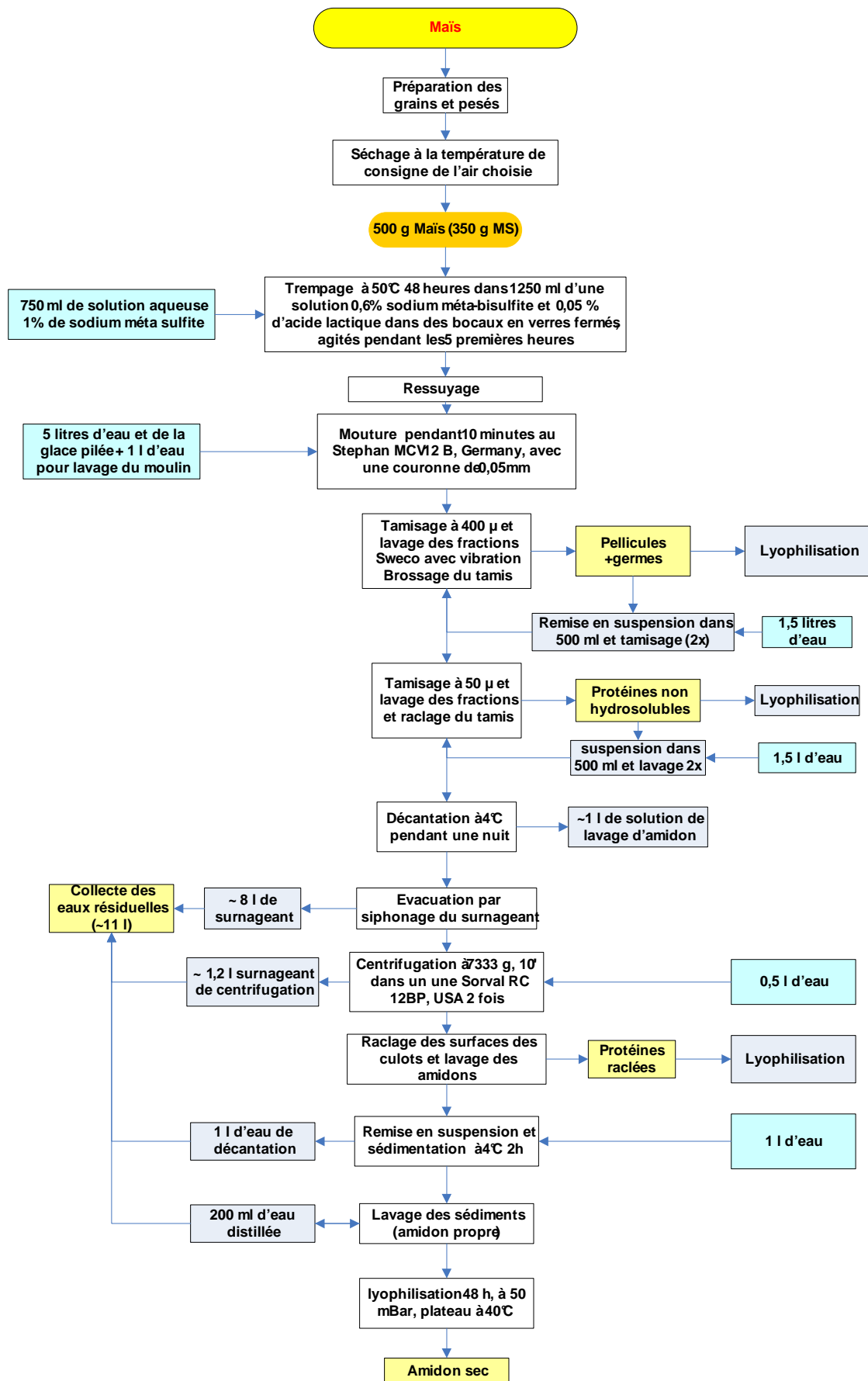


Figure 5.1 : Schéma de fractionnement du maïs par voie humide

### 5.2.1.2. Fractions obtenues et bilans de fractionnement

Le procédé de fractionnement décrit a été appliqué aux grains séchés à différentes températures. Toutes les fractions sortant du système ont été récoltées et leurs matières sèches évaluées dans le but d'établir des bilans complets de fractionnement.

Conformément aux dénominations employées par Nerying et Reilly (1984) et Haros et Suarez (1997) les fractions solides retenues par les tamis de 400  $\mu\text{m}$  et de 50  $\mu\text{m}$  d'ouverture ont été nommées respectivement fibres et gluten du maïs. En réalité, ces fractions contiennent des particules hétérogènes non désagrégées. Les refus au tamis de 400  $\mu\text{m}$  étaient constitués de façon prépondérante des pellicules et des germes des grains tandis que les refus au tamis de 50  $\mu\text{m}$  étaient composés des matières albuminoïdes de coloration jaunâtre. Les substances raclées à la surface des culots de centrifugation des laits d'amidon ont été dénommées gluten raclés, bien que ces derniers contenaient également de l'amidon difficilement séparable des dépôts colorés. Toutes les eaux issues du procédé de fractionnement ont été recueillies, quantifiées et leurs matières sèches déterminées à l'étuve à 105°C pendant 48 heures.

Le bilan de fractionnement établi reprend 5 fractions : les amidons extraits, les « fibres » (refus au tamis de 400  $\mu\text{m}$ ) ; les « glutens » (refus au tamis de 50  $\mu\text{m}$ ) ; les glutens raclés et les matières en suspension dans les eaux issues du procédé.

## ***5.2.2. Modélisation de l'aptitude au fractionnement des grains par voie humide***

### 5.2.2.1. Les modèles polynomiaux

Weller et al. (1988) ont développé des modèles polynomiaux pour prévoir les rendements d'extraction de l'amidon de maïs en fonction des températures de séchage. Ces modèles, sont les résultats d'ajustement linéaire, quadratique ou cubique dont la formulation générale se résume par la relation :

$$Y = A + BT + CT^2 + DT^3$$

Où :

Y = paramètre suivi (en l'occurrence le rendement de fractionnement)

T = température de séchage des grains;

A ; B ; C et D = paramètres d'ajustement de l'équation aux données expérimentales.

Les ajustements polynomiaux décrivent l'influence de la température de séchage des grains sur le paramètre suivi sans fournir le moindre éclairage sur les mécanismes impliqués dans l'altération et sur les températures auxquelles les grains deviennent sensibles aux traitements.

#### 5.2.2.2. Le modèle sigmoïdal à deux asymptotes

Tenant compte d'une part du fait qu'il existe une température de séchage en dessous de laquelle les caractéristiques des grains ne sont pas affectées par le séchage et d'autre part du caractère asymptotique de l'évolution de plusieurs caractéristiques des grains aux températures élevées, un modèle sigmoïdal à deux asymptotes est proposé pour la description de l'influence des températures de séchage sur les paramètres suivis. Ce modèle est une fonction continue, non négative et bornée.

$$Y = M_2 + \frac{M_1 - M_2}{1 + \exp \left[ \frac{(I - T)}{r} \right]}$$

Le modèle proposé intègre :

Y est le paramètre suivi, en l'occurrence le rendement de fractionnement ;

T est la température (T) de séchage du maïs;

M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> sont deux valeurs limites asymptotiques de variation du paramètre ajusté (Y) ;

I est la valeur de la température au point d'inflexion de l'évolution du paramètre suivi ;

r est un paramètre exprimé à la même unité que la température et qui mesure l'étalement de la plage de variation significative du paramètre suivi autour de son point d'inflexion.

### 5.2.2.3. Ajustements et comparaison des modèles

L'ajustement des modèles aux résultats expérimentaux a été réalisé à l'aide de la méthode de moindre carré. Le modèle sigmoïdal a été comparé aux modèles polynomiaux linéaire, quadratique et cubique proposés par Weller et al. (1988). La qualité prévisionnelle des ajustements a été appréciée à l'aide de la racine carrée de la somme des carrés des écarts (RMS) entre les valeurs calculées par les modèles et les valeurs observées:

$$RMS = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (Y_e - Y_p)^2}}{n}$$

Avec

$Y_e$  : paramètre de suivi observé (rendement d'extraction de l'amidon, etc.);

$Y_p$  : paramètre de suivi calculé;

$n$  : nombre d'observations réalisées

Les modèles préconisés dans le cadre de ce travail ont été essentiellement appliqués aux paramètres qui se sont avérés être significativement affectés par les températures de séchage.

### **5.2.3. Caractérisation des produits extraits**

#### 5.2.3.1. Détermination de la matière sèche des fractions solides

La matière sèche des fractions solides des grains ont été déterminées par dessiccation de 5 g de produit à 130°C pendant 165 minutes suivant la norme (ISO 712:1998). La masse obtenue après dessiccation rapportée à la quantité totale de la fraction obtenue constitue la matière sèche de celle-ci. Elle est exprimée en pourcent de la matière sèche de maïs mis en œuvre.

#### 5.2.3.2. Détermination de la teneur en matière sèche des eaux issues du fractionnement

Environ 5 g de solution de trempage ou des eaux issues du fractionnement des grains ont été séchés à 105°C jusqu'à poids constant dans des conserves en verre contenant du sable de mer

sec préalablement taré. La masse de la prise après dessiccation, déduction faite de celle de la conserve et du sable sec, constitue la matière sèche contenue dans les suspensions analysées. Rapportée à la masse totale des eaux issues du fractionnement, elle constitue la quantité de matière en suspension dans les eaux issues du fractionnement.

#### 5.2.3.3. Détermination de la teneur en amidon des maïs et des amidons extraits

La détermination de la teneur en amidon des farines de maïs et des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures a été réalisée par la méthode polarimétrique d'Ewers suivant la norme ISO 10520:1997.

Le rendement d'extraction d'amidon a été évalué en calculant le rapport entre la quantité d'amidon obtenue au fractionnement sur la quantité totale d'amidon présent dans les grains.

#### 5.2.3.4. Détermination des protéines résiduelles des amidons extraits

La teneur en protéines des amidons extraits a été déterminée par la méthode de Kjeldahl à l'aide du minéralisateur Tecator 2020 (Tecator, Suède) et d'un distillateur Kjeltac 2100 (Tecator, Suède). Les prises d'essai ont été ajustées en tenant compte des faibles teneurs en protéines présumées dans les amidons extraits suivant la norme NF V 03-750. La quantité de l'azote dosé, convertie en quantité de protéines à l'aide du facteur de conversion 6,25 est exprimée en g de protéines par 100 g d'amidon sec.

#### 5.2.3.5. Détermination de la teneur en amylose apparente

La détermination de la teneur en amylose apparente des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures a été réalisée selon la méthode de Morrison & Laignelet (1983) telle que rapportée par Massaux et al. (2008).

### ***5.2.3. Analyse statistique des données***

Toutes les mesures ont été effectuées avec au moins deux répétitions et les résultats présentés sous la forme de moyenne  $\pm$  l'écart-type. L'analyse de la variance et la comparaison de moyennes ont été réalisées par la méthode de Tukey à l'aide du logiciel Minitab 15 (MINITAB Inc., UK) au seuil de signification de 95%. Les valeurs tabulées d'une même colonne portant des indices alphabétiques identiques ne sont pas significativement différentes.

## **5.3. Résultats**

### ***5.3.1. Bilan de fractionnement des maïs par voie humide***

Le fractionnement du maïs permet de séparer l'amidon, les glutens du maïs ; les fibres et les germes, ainsi que les matières en suspension dans les eaux de fractionnement. Le tableau 5.1 compare les bilans de fractionnement réalisés par différents auteurs à celui de la présente étude. Il associe à ces bilans un critère de comparaison du niveau de purification des amidons obtenus, en l'occurrence la teneur en protéines résiduelles des amidons extraits (PPS).

Le tableau 5.1 montre que le protocole de fractionnement appliqué dans la présente étude permet d'extraire environ 64 g de l'amidon par 100 g de maïs secs de la variété cornée. Ce taux de récupération de l'amidon est comparable à celui observé dans la plupart des travaux portant sur le fractionnement du maïs par voie humide à l'échelle de laboratoire (Dowd, 2003 ; Eckhoff et al. 1993 ; Mistry et al. 1993). Il est également du même ordre que le taux de récupération de l'amidon observé à l'échelle industrielle d'après Eckhoff (2004).

La proportion des amidons extraits en appliquant le protocole développé dans la présente étude est inférieure à celle observée par Haros et Suarez (1997). Ceci est probablement dû à une purification insuffisante des amidons extraits par ces auteurs. En effet, bien que le protocole utilisé soit, à de nombreux points de vue, similaire à celui développé dans la présente étude, celui-ci ne prévoit aucune phase de purification des culots de centrifugation du

lait de l'amidon issu du broyage et du tamisage des maïs trempés. L'absence de cette phase serait à la base d'un taux élevé d'impuretés d'amidon récolté par Haros & Suarez (1997). La teneur élevée en protéines résiduelles sur les amidons extraits (PPS), témoigne de la faible purification des amidons obtenus par ces auteurs.

**Tableau 5.1** : Comparaison des quantités des matières obtenues en fractionnant du maïs par voie humide (g/100 g matières sèches).

	Amidons extraits	Glutens totaux	Fibres (refus)	Germes	Matières en Suspensions	Total	PPS	Type
<b>Présente étude<sup>1</sup></b>	64,4 ± 0,4	17,1 ± 1,6 <sup>2</sup>	9,7 ± 0,8	na	3,2 ± 0,2	94,8 ± 0,8	0,69 ± 0,01	Corné
<b>Dowd, K. (2003)</b>	64,2 ± 0,3	10,1 ± 0,3	11,7 ± 0,2	5,75 ± 0,1	6,9 ± 0,1	98,6 ± 0,2	0,41 ± 0,02	Denté
<b>Haros et Suarez (1997)</b>	68,8	15,6	7,9	nd	5,6	97,9	0,90	Corné
<b>Haros et Suarez (1997)</b>	74,0	7,9	8,8	nd	5,7	96,4	3,2	Denté
<b>Singh et al. (1997)<sup>3</sup></b>	62,4 ± 0,4	11,8 ± 0,9	11,9 ± 1,1	3,9 ± 0,5	4,4 ± 0,0	nd	0,29 ± 0,02	Denté
<b>Singh et Eckhoff (1995)</b>	60,7 ± 0,6	14,0 ± 1,3	13,0 ± 0,5	6,6 ± 0,3	3,2 ± 0,3	97,6 ± 0,8	0,76 ± 0,5	nd
<b>Eckhoff et al. (1993)<sup>4</sup></b>	64,5 ± 0,6	10,3 ± 0,3	9,7 ± 0,3	7,1 ± 0,3	2,2 ± 0,1	98,4 ± 0,4	0,32 ± 0,01	nd
<b>Mistry et al. (1993)<sup>5</sup></b>	65,1	13,9 <sup>6</sup>	9,3	6,5	3,9	98,7	nd	Denté
<b>Steinke et Jonhson (1991)</b>	58,4 ± 0,7	5,2 ± 0,3	19,2 ± 1,9	6,6 ± 0,4	7,22 ± 1,0	nd	0,56 ± 0,05	Denté
<b>Nerying et Reilly (1984)<sup>7</sup></b>	60,3 ± 2,3	9,9 ± 1,3	18,3 ± 2,7	nd	nd	88,5 ± 2,1	0,90 ± 0,10	nd

PPS = protéines résiduelles dosées sur les amidons extraits

nd = valeur non disponible

<sup>1</sup> Les valeurs présentées sont des moyennes obtenues avec du maïs non séché thermiquement.

<sup>2</sup> La valeur rapportée est la somme des refus au tamis de 50 µm et des matières récoltées à la surface des culots de centrifugation des laits de l'amidon après tamisage.

<sup>3</sup> Les valeurs rapportées concernent du maïs de variété Pioneer 3245 fractionné suivant la procédure opérant avec 100 g d'échantillon.

<sup>4</sup> Les résultats rapportés ont été obtenus par le groupe des experts en fractionnement du maïs

<sup>5</sup> Les résultats rapportés ont été obtenus avec du maïs séché avec de l'air à 21°C et 18% d'humidité relative.

<sup>6</sup> La quantité de gluten rapportée est la somme des glutens récoltés sur les tables de séparation et dans le filtrat

<sup>7</sup> Les valeurs rapportées concernent du maïs trempé à pH 7 en présence de 0,25% of SO<sub>2</sub>

Les proportions des glutens totaux récoltés dans la présente étude sont plus abondantes que celles observées par tous les auteurs cités à l'exception d'Haros et Suarez (1997) qui présentent des valeurs comparables.



Comme pour les méthodes de référence (Nerying et Reilly, 1984), le protocole de fractionnement mis au point ne permet pas de récolter séparément les germes des grains. Ceux-ci sont broyés et récoltés avec les particules solides retenues au tamisage des laits de l'amidon et justifient les proportions élevées des glutens totaux observées dans la présente étude et par Haros et Suarez (1997). Nerying et Reilly (1984) et Steinke et Johnson (1991) rapportent des faibles rendements d'extraction d'amidon et des teneurs trop élevées des refus aux tamis de 420  $\mu$ . Pour les essais de Nerying et Reilly (1984) ces résultats résultent probablement d'une fragmentation insuffisante ou de pertes de matière au broyage. En effet, ces auteurs opèrent le broyage des grains à l'aide de mortier et de pilon. Steinke et Johnson (1991) considèrent comme fibres des refus aux tamis de 420 et 74  $\mu$ m. Ce fait justifie probablement des valeurs élevées des fractions dénommées comme fibres et des faibles taux de récupération des glutens observés par ces auteurs.

En utilisant un hydro-cyclone comme séparateur de l'amidon et des protéines à l'échelle du laboratoire, Singh & Eckhoff (1993) ont observé des proportions importantes de glutens, associées à des teneurs relativement élevées en protéines résiduelles dans les amidons extraits.

La proportion des protéines résiduelles des amidons extraits dans la présente étude est légèrement supérieure à celle observée par des auteurs qui utilisent les tables de sédimentation comme procédé de séparation des amidons et des protéines (Dowd, 2003 ; Eckhoff et al. 1993; Mistry et al. 1993 ; Singh et al.1997). Elle est comparable aux proportions des protéines résiduelles observées par Steinke and Johnson (1991) qui utilisent un procédé similaire pour la purification des amidons après centrifugation des laits obtenus au broyage. Elle est par contre inférieure aux proportions des protéines résiduelles observées par Haros et Suarez (1997) et Nerying et Reilly (1983) qui n'éliminent pas systématiquement les résidus protéiques après filtration et centrifugation des laits de l'amidon.

Les proportions de fibres récoltées et de matières en suspension dans les eaux de fractionnement observées dans la présente étude sont du même ordre que celles observées par la plupart des auteurs ayant mis en œuvre le fractionnement du maïs par voie humide à l'échelle du laboratoire. Certaines différences observées dans les proportions des fractions obtenues sont probablement dues au type (variété) de maïs employé.

### ***5.3.2. Influence de la température de séchage sur le fractionnement des grains***

Le bilan complet du fractionnement des grains a été établi pour du maïs séché à des températures comprises entre 54 et 130°C (Tableau 5.2).

L'analyse de la variance et la comparaison des moyennes des différentes quantités de matière obtenue au fractionnement en fonction de la température de séchage des grains sont consignées dans l'annexe 5.1.

L'augmentation des températures de séchage induit une diminution progressive des rendements d'extraction d'amidon conformément aux observations de Vojnovich et al (1975); Wight (1981b); Mistry et al (1993) ; Haros et Suarez (1997) et Singh, V et al. (1998). Un séchage des grains effectué à 110°C induit une diminution d'environ 20 g de la quantité de l'amidon extrait de 100 g de maïs comparativement au maïs natif, ce qui représente une diminution du rendement d'extraction de l'ordre de 30%.

Le tableau 5.2 montre également qu'aux températures supérieures à 80°C, le « gluten » récolté par tamisage augmente significativement. Cette variation brusque, traduit une modification profonde des caractéristiques physico-chimiques du grain. Le « gluten » extrait par grattage des dépôts colorés à la surface des amidons après centrifugation et les teneurs en protéines résiduelles des amidons extraits augmentent progressivement lorsque la température de séchage du maïs augmente. Ces faits, traduisent les difficultés rencontrées pour séparer les protéines des amidons issus du maïs séché à des températures élevées.

**Table 5.2 :** Influence de la température de séchage du maïs sur les différentes fractions séparées du maïs par voie humide (g des matières /100 g de maïs sec)

Température de séchage (°C)	Durée de séchage (min)	Amidon extraits	Gluten (refus au tamis de 50µ)	Gluten au grattage	Fibres (refus à 400µ)	Matières en suspensions	Total	PPS
Témoin	Non séché	64,4 ± 0,4a	8,1 ± 0,8 a	9,0 ± 0,8a	9,7 ± 0,8a	3,6 ± 0,2a	94,8 ± 0,8	0,69 ± 0,01
54	240	61,4 ± 0,4b	8,8 ± 0,3a	9,6 ± 0,5a,b	10,5 ± 0,3a	4,2 ± 0,7a	94,4 ± 1,3	0,69 ± 0,01
60	180	60,5 ± 0,4b	10,0 ± 0,7a	10,3 ± 0,1a,b	9,8 ± 0,8a	4,9 ± 0,1a	95,5 ± 0,1	0,69 ± 0,02
70	120	57,8 ± 0,6c	10,5 ± 0,1a	10,0 ± 0,2a,b	9,5 ± 0,4a	4,1 ± 0,3a	91,8 ± 0,1	Na
80	85	55,5 ± 0,5d	10,5 ± 0,6a	11,1 ± 0,3b,c	10,9 ± 0,4a	3,9 ± 0,4a	92,0 ± 0,3	0,69 ± 0,00
90	70	53,5 ± 0,4e	21,3 ± 0,4b	10,5 ± 0,3a,b	9,7 ± 0,3a	3,7 ± 0,1a	98,7 ± 0,2	Na
100	48	47,3 ± 0,8f	23,2 ± 0,4b,c	12,7 ± 0,8c,d	10,3 ± 1,1a	3,8 ± 0,8a	97,3 ± 0,8	0,79 ± 0,04
110	35	44,7 ± 0,5g	25,2 ± 0,9c	13,3 ± 0,9d	10,6 ± 0,4a	3,6 ± 0,3a	97,4 ± 1,0	Na
120	26	44,5 ± 0,4g	24,7 ± 2,0b,c	12,5 ± 1,1c,d	10,7 ± 0,1a	3,5 ± 0,1a	95,9 ± 3,7	1,38 ± 0,03
130	20	44,1 ± 0,4g	24,1 ± 3,0b,c	12,8 ± 1,1c,d	9,7 ± 0,5a	3,8 ± 0,2a	94,5 ± 2,1	1,27 ± 0,09

Les fractions récoltées comme fibres et les matières en suspension dans les eaux issues du fractionnement des grains n'évoluent pas significativement avec les températures de séchage.

### 5.3.3. Influence de la température de séchage sur les caractéristiques des amidons

En dépit de la valeur économique des coproduits de fractionnement du maïs, le principal produit de ce procédé demeure l'amidon. Ses caractéristiques à l'issue du fractionnement peuvent avoir des implications majeures sur son comportement dans les différents procédés auxquels il est associé. Le tableau 5.3 présente les caractéristiques des amidons extraits de maïs séchés à différentes températures. On observe que les protéines résiduelles des amidons extraits de maïs séchés entre 54 et 130°C varient de 0,69 à 1,40 g/100 g de l'amidon. Ces valeurs sont inférieures à celles présentées par Haros et al. (2003) pour les amidons extraits des maïs séchés entre 70 et 110°C, qui sont comprises entre 0,9 et 5,72 g/100 g de l'amidon.

La teneur en amylose des amidons extraits varie entre 20,7 et 21,7%. Ces valeurs sont comparables à celles observées par Seetharaman et al. (2002) et par Sandhu et Singh (2007) qui varient respectivement entre 16,1 et 23,3% et 16,9 et 21,3% pour 35 et 9 variétés

différentes de maïs analysées. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles rapportées par Tester & Morrison (1990) (29.4%), Biliaderis, Maurice & Vose (1980) (22.4%) et par Hoover et Manuel (1996) (23.6%).

**Tableau 5.3 :** Influence de la température de séchage sur les caractéristiques des amidons.

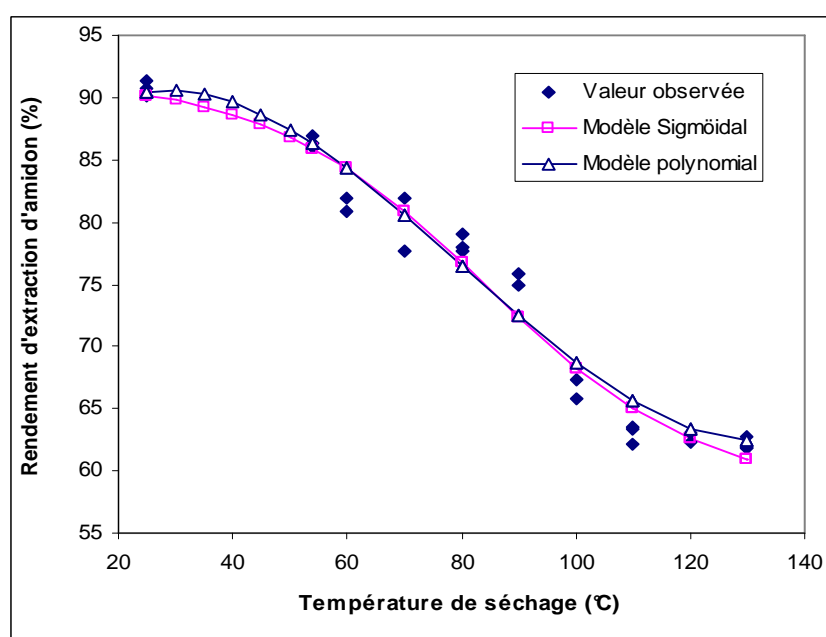
Température de séchage (°C)	Rendement d'extraction (%)	Pureté (%)	PPS g/100g	Amylose apparents (%)	Humidité des amidons lyophilisés (%)
Témoin	89,5 ± 2,4 a	99,7 ± 0,7 a	0.69 ± 0.01	20,7 ± 0,4	6,2 ± 0,3
54	86,4 ± 0,5b	98,8 ± 0,4 a	0.69 ± 0.01	-	6,1 ± 0,1
60	81,4 ± 0,8c	99,1 ± 0,4 a	0.69 ± 0.02	20,8 ± 0,8	5,9 ± 0,1
80	78,2 ± 0,7c	98,9 ± 0,4 a	0.69 ± 0.00	21,7 ± 0,3	4,1 ± 0,1
100	66,5 ± 1,1e	98,9 ± 1,3 a	0.79 ± 0.04	21,0 ± 0,3	3,9 ± 0,4
110	63,0 ± 0,7f	97,4 ± 0,3 a, b	-	-	3,7 ± 0,1
120	62,7 ± 0,6f	97,4 ± 0,8 a, b	1.38 ± 0.03	-	4,1 ± 0,2
130	62,1 ± 0,6f	95,6 ± 0,6 b	1.27 ± 0.09	21,0 ± 0,2	4,8 ± 0,6

Singh et al. (2003) attribuent les différences entre les teneurs en amylose des amidons de maïs mentionnées dans la littérature aux différents procédés d'extraction d'amidon et aux variations dans les méthodes de dosage employées. Lii et al. (1996) ont postulé que la résistance aux traitements thermiques des granules de l'amidon pendant leur cuisson est proportionnelle à leur teneur en amylose ; l'augmentation de celle-ci diminuant leur capacité de gonflement à la cuisson.

#### **5.3.4. Modélisation de l'influence des températures sur le fractionnement des grains**

Les figures 5.2 et 5.3 présentent respectivement l'évolution des rendements d'extraction des amidons et l'évolution des quantités de gluten récolté au tamisage en fonction de la température de séchage du maïs, ainsi que les valeurs calculées à l'aide du modèle polynomial et du modèle sigmoïdal.

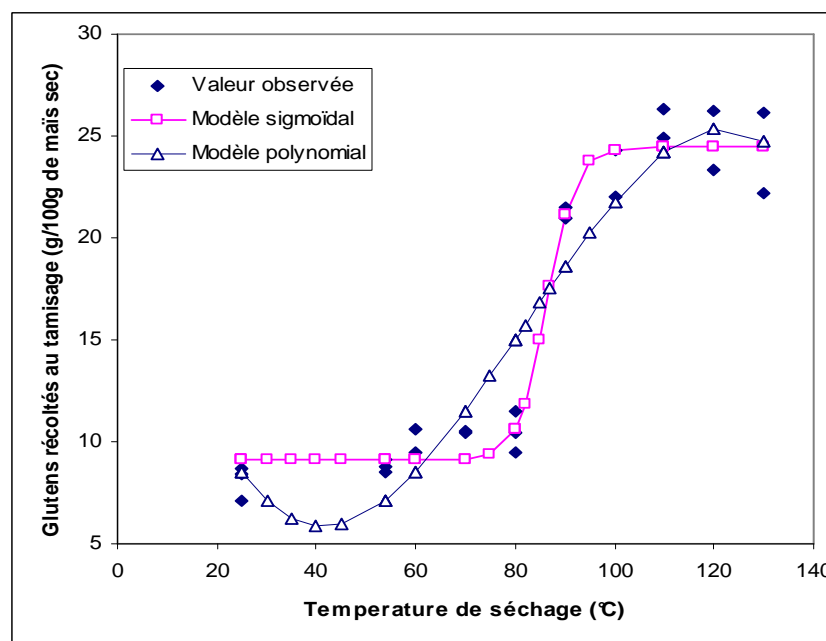
Les rendements d'extraction de l'amidon en fonction de la température de séchage évoluent entre deux valeurs limites pouvant être définies d'une part comme la quantité maximale de l'amidon extractible des grains de maïs non séchés, et d'autre part comme la quantité de l'amidon pouvant être extrait aux températures de séchage les plus sévères. L'analyse des figures 5.2 et 5.3 montre que les rendements d'extraction de l'amidon et les quantités des glutens récoltées évoluent beaucoup dans la gamme des températures de séchage comprises entre 60 et 100°C et se stabilisent à partir de 110°C.



**Figure 5.2** : Evolution des rendements d'extraction de l'amidon observés et calculés en fonction de la température de séchage.

Vojnovich et al (1975) ont proposé un coefficient de corrélation linéaire entre les rendements d'extraction de l'amidon et la température de séchage des grains de maïs. Ces auteurs décrivent la diminution des rendements d'extraction observée par un coefficient de régression linéaire de  $\sim -0.27\% / ^\circ\text{C}$ . Weller et al. (1988) ont montré que les modèles de régression linéaire ne permettent pas une meilleure description de l'influence des températures de séchage sur les rendements d'extraction de l'amidon. Le modèle polynomial qu'ils proposent intègre plusieurs paramètres dépourvus de toute signification physique.

L'évolution importante des quantités de gluten récolté lorsque la température de séchage dépasse 80°C suggère une modification profonde des propriétés physicochimiques des grains de maïs au-delà de cette température (Figure 5.3). Le caractère brusque de la variation observée suggère l'apparition d'un phénomène de transition. Ce phénomène est apparenté à la dénaturation thermique des protéines que l'on considère comme une transition (Colvin, 1953). Aussi, comme l'ont suggéré Watson et Hitara (1962) ; Mistry et al. (1998), la dénaturation thermique des protéines du grain au séchage serait la principale cause des perturbations des procédés de fractionnement du grain par voie humide.



**Figure 5.3 :** Evolution des quantités observées et calculées des glutens récoltés au tamisage en fonction de la température de séchage.

Comparativement au modèle polynomial de troisième ordre (régression cubique), le modèle sigmoïdal proposé dans la présente étude permet de décrire de manière satisfaisante la variation des quantités de gluten récolté des maïs séchés à plus de 80°C.

Le tableau 5.4 présente les paramètres des modèles ajustés aux résultats expérimentaux ainsi que les indicateurs de la qualité des ajustements réalisés. Les paramètres de l'ajustement des modèles polynomiaux sont consignés dans l'annexe 5.2.

**Tableau 5.4:** Paramètres d'ajustement du modèle sigmoïdal à deux asymptotes et comparaison des qualités prévisionnelles des modèles décrivant l'évolution des rendements de fractionnement des grains de maïs par voie humide en fonction de la température de séchage.

Modèle	Paramètre du modèle sigmoïdal					RMS des modèles polynomiaux			n
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	I	r	RMS	Cubique	Quadratique	Linéaire	
Amidon extraits (g/100 g)	64.26	42.42	85.05	14.9	<b>0,185</b>	0,203	0,336	0,362	25
Rendement d'extraction de l'amidon	91.56	58.29	84.05	18.9	<b>0.365</b>	0.421	0,471	0,487	25
Glutens au tamisage (g/100g)	9.12	24.46	86.36	2.8	<b>0,244</b>	0.466	0,623	0,734	25
Glutens au grattage	9,17	13,16	83,96	13,29	<b>0,152</b>	0,153	0,165	0,165	25

Pour les plages des températures considérées, les modèles sigmoïdaux montrent des qualités prévisionnelles meilleures que celles des modèles polynomiaux. Le modèle sigmoïdal proposé associe aux températures de séchage comprises entre 60 et 100°C ( $I \pm r = 85,05 \pm 14,9$ ) les variations les plus significatives des quantités d'amidon extraits alors que les variations les plus significatives des quantités de gluten récolté au tamisage semblent avoir lieu aux températures de séchage comprises entre 83 et 89°C ( $86,36 \pm 2,8$ ).

Les températures associées aux points d'inflexion (I) des fonctions décrivant l'évolution des rendements d'extraction d'amidon et des quantités de gluten récolté au tamisage sont respectivement de 84 °C et de 86 °C. Ces valeurs proches l'une de l'autre, permettent de soutenir l'hypothèse selon laquelle la baisse de rendement d'extraction d'amidon résulte principalement de difficultés de séparation des amidons et des protéines. Cette dégradation de l'aptitude au fractionnement est probablement causée par une dénaturation importante des protéines du grain pour les séchages réalisés aux températures supérieures à 80°C.

Lasseran (1973) associe la diminution des rendements d'extraction de l'amidon aux températures de séchage supérieures à 80°C, à la dénaturation des protéines et à la baisse de leurs indices de solubilité. Observant qu'au-delà de 80°C les protéines hydrosolubles du maïs sont complètement insolubilisés Wight (1981b) associe également la diminution des rendements d'extraction de l'amidon de maïs par voie humide à la dénaturation des protéines.

Mistry et al. (1993) a émis l'hypothèse de l'effet conjoint d'une gélatinisation partielle des amidons et de la dénaturation des protéines pour expliquer la diminution des rendements d'extraction de l'amidon des maïs séchés à 93°C. Ces faits montrent l'intérêt d'accroître la compréhension des mécanismes d'altération des différentes familles de protéines du maïs et des granules d'amidon pendant le séchage.

#### **5.4. Conclusion**

Dans la présente étude, un protocole de fractionnement des grains à l'échelle du laboratoire permettant d'obtenir des quantités suffisantes d'amidon purifié a été mis en œuvre. Les résultats obtenus avec ce protocole sont comparables à ceux observés par d'autres auteurs.

Le séchage du maïs aux températures élevées induit une diminution significative des rendements d'extraction de l'amidon, fournit des quantités importantes de fraction dite « gluten » de maïs, suite à leur contamination par des amidons non extraits, et conduit à l'extraction d'amidons contenant des quantités croissantes des protéines résiduelles. Les fibres obtenues (refus au tamis de 400 µm) et les matières dissoutes et en suspension dans les eaux de fractionnement n'évoluent pas significativement lorsque les températures de séchage passent de 54 à 130°C. Il ressort de ces résultats que les difficultés de séparation des amidons et des protéines au fractionnement sont probablement dues à la dénaturation des protéines qui entourent les granules et d'après certains auteurs à une pré-gélatinisation de ceux-ci.

Le modèle sigmoïdal proposé décrit correctement l'évolution des rendements d'extraction d'amidon et des quantités de gluten récolté au fractionnement en fonction de la température de séchage du maïs pour l'entièreté de la plage des températures considérée. Il met clairement en évidence les températures à partir desquelles l'aptitude au fractionnement du maïs par voie humide est significativement modifiée.



## **Chapitre 6 : Etude de l'influence de séchage sur les indices de solubilité et sur les caractéristiques des protéines extraites du maïs**

### **Résumé**

Les grains de maïs séchés aux températures comprises entre 54 et 130°C ont été soumis à l'extraction séquentielle des protéines. Il ressort de cette étude que les températures élevées de séchage dénaturent les protéines du maïs et induisent une diminution de leurs indices de solubilité. Les températures élevées de séchage affectent la qualité des isolats de protéines du maïs et modifient les profils électrophorétiques de leurs fractions salino-solubles. Des ajustements satisfaisants de l'évolution des indices de solubilité des protéines du maïs ont été réalisés à l'aide du modèle sigmoïdal à deux asymptotes précédemment proposé. Les indices de solubilité des protéines salino-solubles ont donné les coefficients de corrélation linéaires les plus élevés avec les températures de séchage et le rendement d'extraction d'amidon. Ceci justifie leur choix comme indicateur de sévérité des traitements thermiques subis par le maïs.

### **6.1. Introduction**

De nombreux auteurs associent la diminution de l'aptitude au fractionnement des grains de maïs à l'air chaud à la dénaturation de leurs protéines. Il n'existe cependant que peu d'études montrant, à l'aide d'un protocole d'extraction approprié les modifications subies par différentes familles des protéines du maïs au séchage. Les travaux publiés à ce jour (McGuire et Earle, 1958 ; Lasseran, 1973 ; Wall et al. 1975 ; Wight, 1981 et Weller et al. 1988) n'analysent pas l'influence des températures de séchage sur les indices de solubilité de différentes familles des protéines du maïs et ne concernent, pour la plupart de cas, que des plages de températures de séchage des grains très limitées (Tableau 6.1).

**Tableau 6.1 :** Présentation des études portant sur l'influence des températures de séchage sur les propriétés physicochimiques des protéines du maïs.

<b>Etudes</b>	<b>Températures de séchage</b>	<b>Observations sur la méthode d'extraction employée</b>
McGuire et Earle, 1958	48 à 93,3°C	Extraction séquentielle ne permettant pas d'analyser séparément les indices de solubilité des sous-familles des glutélines
Lasseran, 1973	40 à 150°C	Protocole d'extraction non séquentielle et ne permet d'analyser séparément que les indices de solubilité des albumines
Wall et al. 1975	15 à 104°C	Extraction séquentielle ne permettant pas d'analyser séparément les indices de solubilité des albumines et des globulines ainsi que ceux des sous familles des glutélines
Wight, 1981	30 à 100°C	Protocole d'extraction ne présentant que l'évolution des albumines
Weller et al. 1988	49 à 93°C	Protocole d'extraction non séquentielle ne présentant qu'un seul indice de solubilité dans l'éthanol en présence d'acide acétique

Dans la présente étude, les bilans détaillés de l'extraction séquentielle des protéines des grains de maïs séchés entre 54 et 130°C sont établis. La nature des modifications subies par les protéines de chaque famille est étudiée par électrophorèse sur gel de polyacrylamide des isolats préparés au départ des extractions séquentielles réalisées.

## **6.2. Matériel et méthodes**

### **6.2.1. Préparation des échantillons et broyage des grains**

Du maïs corné de variété Baltimore (Limagrain Advanta, Belgique) a été séché suivant la procédure décrite à la section paragraphe 4.3.3. Les grains destinés à l'extraction des protéines et ceux devant servir à l'évaluation des propriétés technofonctionnelles de la farine entière ont été broyés à l'aide d'un moulin de laboratoire Falling Number (Type 3100, Huddinge, Suède) muni d'une grille de 0,8 mm jusqu'à l'obtention d'une farine constituée de

particules de diamètre médian inférieur à 200  $\mu\text{m}$ . Les farines préparées ont été conditionnées sous vide et conservées à 10°C. Le maïs lyophilisé a été employé comme témoin.

### ***6.2.2. Extraction séquentielle des protéines et préparation des isolats***

La procédure appliquée (figure 6.1) a consisté à extraire séquentiellement les protéines dans un échantillon de maïs finement broyé et délipidé, suivant la méthode de Landry et Moureaux (1970), moyennant des modifications proposées par Paulis et al. (1982) et à doser dans les solutions d'extraction les protéines par la méthode de Kjeldahl. Concrètement cette procédure se décline en six étapes décrites ci-après :

#### **6.2.2.1. Etape 1 : de-lipidation à froid de l'échantillon**

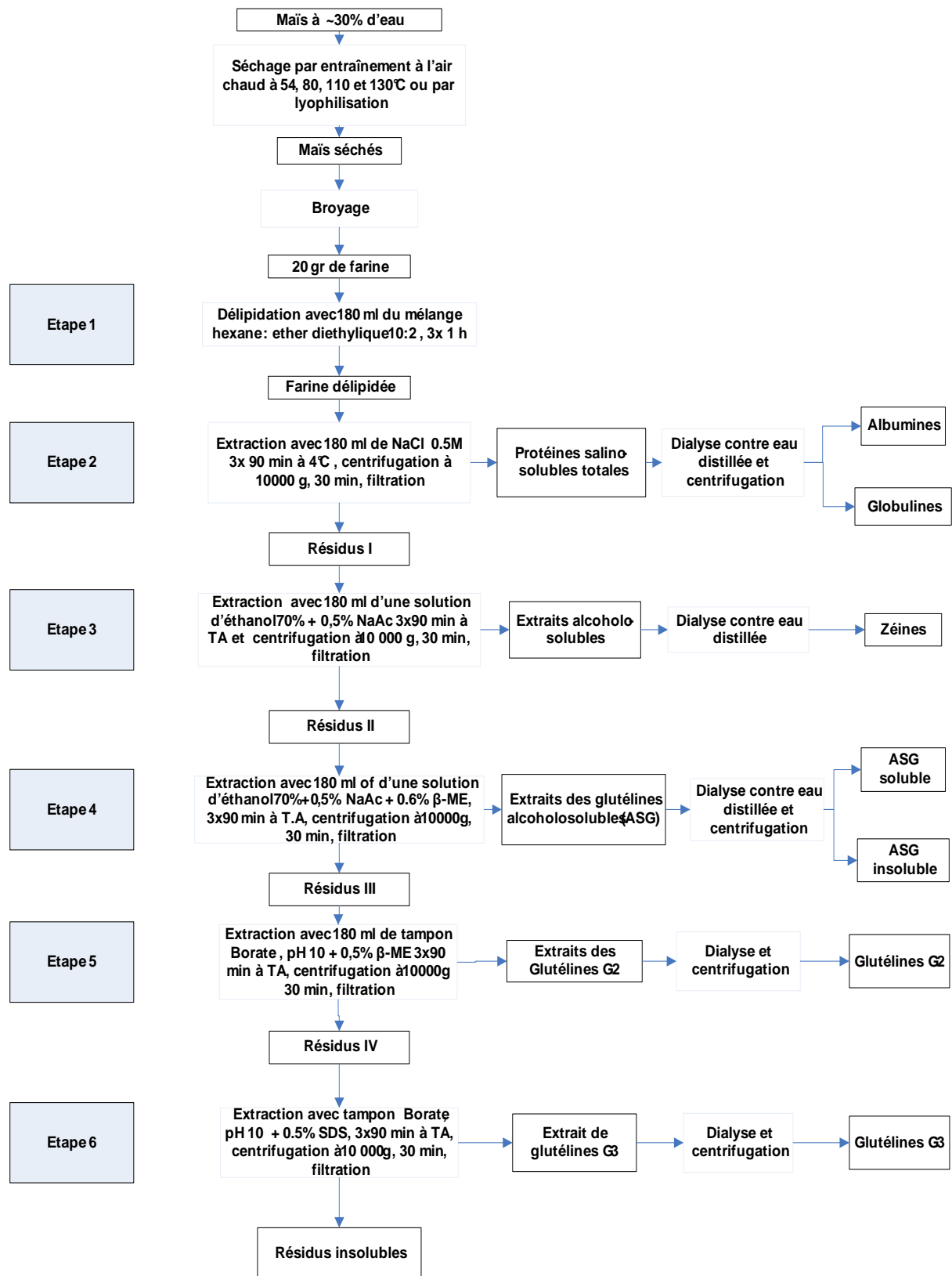
20 g de farine contenue dans un erlenmeyer de 500 ml sont mélangés à environ 180 ml d'un mélange Hexane : Ether di éthylique 4 : 1. Après une heure d'agitation sous hotte ce mélange est décanter une demi-heure et le surnageant évacué. Cette opération est répétée deux fois avec environ 150 ml de solvant de délipidation.

#### **6.2.2.2. Etape 2 : Extraction des protéines salino-solubles**

Le résidu de délipidation est mélangé avec 180 ml d'une solution 0,5M de NaCl et agité pendant 30 minutes à 4°C avant d'être centrifugé à 10.000 g pendant 30 minutes à 4°C à l'aide d'une centrifugeuse Beckman J2-21 muni d'un rotor JA14 (Beckman LTD, UK). Le surnageant est filtré à l'aide de papiers filtre Schleicher & Schuell 597 ½ et récupéré comme solution d'extraction des protéines salino-solubles totales. Le culot de centrifugation est soumis deux fois à l'extraction comme précédemment. Environ 500 ml d'extrait est récolté et analysé comme solution d'extraction des protéines salino-solubles totales.

#### **6.2.2.3. Etape 3 : Extraction des protéines alcoholo-solubles (zéïnes)**

Le résidu d'extraction des protéines salino-solubles est mélangé avec environ 180 ml d'une solution d'éthanol 70% dans laquelle 0,5% d'acétate de sodium est dissout. Le mélange est agité 30 minutes à la température ambiante avant d'être centrifugé à 1000 g de pendant 30 minutes à 20°C à l'aide de la centrifugeuse Beckman J2-21 (Beckman LTD, UK). Le surnageant est filtré comme précédemment est récupéré comme solution d'extraction de la zéïne. Cette opération est répétée deux fois.



**Figure 6.1 :** Schéma général de l'extraction séquentielle des protéines du maïs

#### 6.2.2.4. Etape 4 : Extraction des glutélines alcool-solubles (Glutélines-G1)

Le résidu issu de l'extraction de la zéine est mélangé avec 180 ml d'une solution identique à celle employée pour l'extraction de la zéine, à laquelle 0,6% de 2-Mercaptoéthanol ont été ajoutés. L'extraction est réalisée dans les conditions similaires à l'extraction de la zéine et le surnageant est récupéré comme solution d'extraction des glutélines-G1.

#### 6.2.2.5. Etape 5 : Extraction des glutélines –G2

Le résidu issu de l'extraction des glutélines-G1 est mélangé avec environ 180 ml d'un tampon borate de pH 10 contenant 0,5% de 2-Mercaptoéthanol. Le mélange obtenu est agité pendant une heure à température ambiante et centrifugé ensuite comme précédemment. Le surnageant est filtré comme précédemment et récupéré comme solution d'extraction des glutélines-G2. Cette opération est répétée deux fois.

#### 6.2.2.6. Etape 6 : Extraction des glutélines –G3

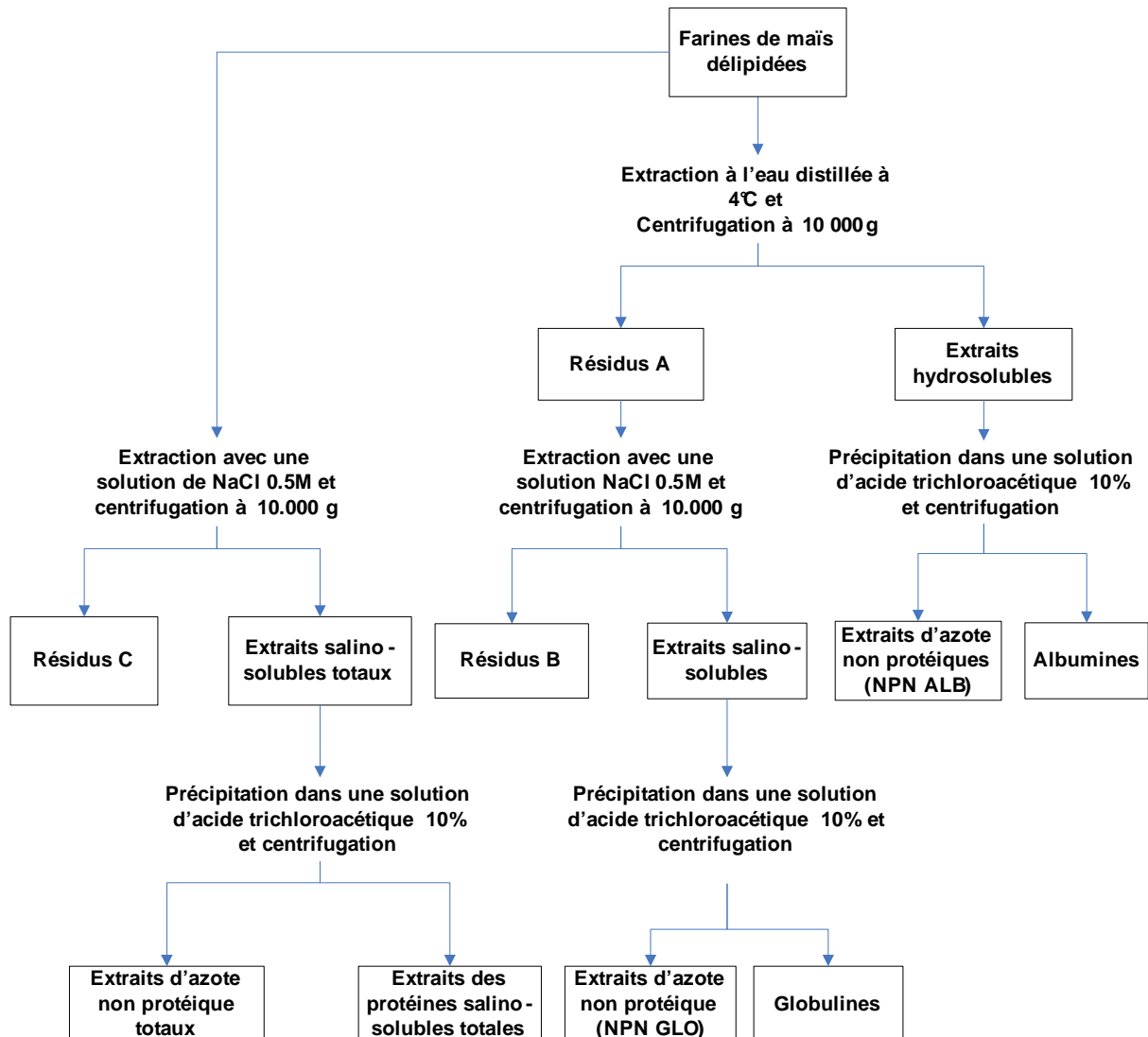
Le résidu issu de l'extraction des glutélines-G2 est mélangé avec environ 180 ml d'un tampon borate de pH 10 contenant 0,5% de sodium-dodécyl-sulfate (SDS). Le mélange obtenu est agité pendant une heure à température ambiante et centrifugé ensuite à 10.000 g pendant 30 minutes à 20°C. Le surnageant est filtré comme précédemment et récupéré comme solution d'extraction des glutélines-G3. Cette opération est répétée deux fois.

Le résidu obtenu à l'issue de l'extraction des glutélines-G3 est considéré comme contenant l'ensemble des protéines insolubles des grains.

### ***6.2.3. Extraction des albumines, des globulines et des matières azotées non protéiques***

Parallèlement au schéma général d'extraction séquentielle des protéines présenté à la figure 6.1 un protocole d'extraction séquentielle des albumines et des globulines a été appliqué aux farines de maïs délipidées (Figure 6.2).

Après délipidation d'environ 20 g de farine finement broyée, les albumines ont été extraites à l'eau distillée à 4°C pendant 30 minutes. L'opération a été répétée deux fois. Les résidus d'extraction des albumines ont été soumis à l'extraction des globulines avec une solution saline comme pour l'extraction des protéines salino-solubles décrite au paragraphe 7.2.2.2.



**Figure 6.2** : Schéma d'extraction séquentielle des albumines, des globulines du maïs et de l'azote non protéique.

100 ml d'extrait d'albumines, de globulines et de protéines salino-solubles totales ont été précipités en y ajoutant de l'acide trichloroacétique jusqu'à la concentration finale de 10% (p/v) suivant la méthode de Landry et al. (1999). Les protéines précipitées ont été séparées du surnageant par centrifugation à 10000 g à l'aide d'une centrifugeuse Beckman J2-21 muni d'un rotor JA14 (Beckman LTD, UK). L'azote non protéique a été dosé dans le surnageant d'extraction d'albumines (NPN ALB), de globulines (NPN GLO) et des protéines salino-solubles (NPN).

#### **6.2.4. Purification des protéines extraites**

La purification des extraits bruts obtenus à l'extraction séquentielle des protéines a été réalisée par dialyse dans l'eau distillée à 4°C, avec des membranes Spectrapor (Spectrum Laboratories, Inc., Canada) de 6000-8000 Daltons de seuil de coupure, comme décrit par Paulis & Wall (1977). L'eau distillée employée pour la dialyse était régulièrement changée jusqu'à ce qu'elle présente une conductivité électrique en équilibre inférieure à 2 µs/cm.

Les extraits purifiés par dialyse ont été séparés par centrifugation à 10 000 g suivie d'une filtration sur papier filtre Schleicher & Schuell 597 ½ lorsqu'apparaissent des précipités. Cette procédure a permis de séparer les globulines des albumines dans les extraits des protéines salino-solubles totaux et de fractionner les glutélines alcool-solubles en deux sous groupes (ASG solubles et insolubles) suivant la classification de Paulis et Wall (1977).

Les extraits protéiques purifiés ont été congelés à -50°C puis séchés à l'aide d'un lyophilisateur VIRTIS 5SL (Virtis Company Inc, New-york) à une pression inférieure à 100 mBar ; la surface extérieure des ballons contenant ces extraits étant maintenue à température ambiante, de façon à obtenir des isolats secs.

#### **6.2.5. Electrophorèse sur gel de polyacrylamide des isolats de protéines du maïs**

Des électrophorèses unidirectionnelles des isolats de protéines ont été réalisées sur le gel de Polyacrylamide Excel Gel de gradient 8-18% (GE Healthcare Biosciences, Suède), en présence de sodium-dodécyl sulfate (SDS-PAGE).

Environ 4 mg d'isolat protéique ont été mis en suspension dans 1 ml d'un tampon contenant 1% de SDS; 0.25% de 2-Mercaptoéthanol ; 0.01% de bleu de bromophénol et 20% d'un tampon tris de pH 7.5. La dénaturation des échantillons a été réalisée à 100°C pendant 5 minutes, avant la migration des bandes protéiques sur les gels prêts à l'emploi.

Pour caractériser les protéines présentant des liaisons disulfures intermoléculaires et mettre en évidence l'existence des ponts disulfures dans leur structure, la dénaturation des protéines a été réalisée en conditions réductrice et non réductrice, en omettant ou non du 2-Mercaptoéthanol dans le tampon de dénaturation.

La migration des bandes protéiques a été réalisée à l'aide d'une unité d'électrophorèse de marque LKB 2117 multiphor II dotée d'un régulateur de tension LKB Bromma 2197 (LKB, Suède). Les conditions appliquées pour la migration des protéines dénaturés étaient de 600 V entre les électrodes, un courant de 50 mA et une durée de migration d'environ une heure.

Un kit commercial des protéines (LMW, GE Healthcare, Suède) contenant de la phosphorylase b (97 kDa), du bovine serum albumine (66 kDa), ovalbumine (45 kDa), anhydrase carbonique (30 kDa), inhibiteur de trypsine de soja (20.1 kDa) et du  $\alpha$ -lactalbumine (14.4 kDa) a été employé pour calibrer les poids moléculaires des bandes obtenues.

#### ***6.2.6. Dosage de l'azote et détermination de la teneur en protéines***

Les teneurs en azote des farines de maïs, des isolats de protéines et des extraits aqueux obtenus ont été dosées par la méthode de Kjeldahl (NF V 03-750) à l'aide d'un minéralisateur Tecator 2020 (Tecator, Suède) et d'un distillateur Kjeltex 2100 (Tecator, Suède). Le pourcentage des protéines rapportées à la matière sèche a été calculé en appliquant aux teneurs en azote dosées le facteur de conversion 6.25. Les prises d'essai étaient ajustées en fonction de la concentration en azote présumé dans le produit.

#### ***6.2.7. Modélisation des indices de solubilité des protéines***

La modélisation de l'évolution des indices de solubilité des protéines du maïs en fonction des températures de séchage du maïs a été réalisée à l'aide du modèle sigmoïdal à deux asymptotes et des modèles polynomiaux décrits à la section 6.2.2.



### ***6.2.8. Analyse statistique des données***

Les indices de solubilité ont été évalués avec deux répétitions et la pureté des isolats avec une seule répétition. Les résultats de ces évaluations sont présentés sous forme de moyenne  $\pm$  écart-type. L'analyse de la variance, la comparaison des moyennes par la méthode de Tukey avec un seuil de signification de 95% et le calcul de coefficients de corrélation de Pearson ont été réalisés à l'aide du logiciel Minitab 15 (MINITAB Inc., UK).

## **6.3. Résultats**

### ***6.3.1.. Etude du bilan d'extraction séquentielle des protéines du maïs***

Le protocole général mis en œuvre dans l'extraction séquentielle (Figure 6.1) a permis de séparer les protéines du maïs en 5 groupes à savoir : les protéines salino-solubles ; la zéine, les glutélines-G1 ; les glutélines-G2 et les glutélines-G3. Le protocole complémentaire a permis en outre d'extraire séparément les albumines et les globulines.

Le tableau 6.2 montre que les proportions des différentes familles des protéines obtenues à l'aide du protocole d'extraction mis en œuvre sont comparables aux résultats observés dans les études antérieures portant sur l'extraction séquentielle des protéines du maïs.

En considérant chaque sous-familles des glutélines extraites comme un groupe séparé, le bilan d'extraction séquentielle des protéines montre que la zéine, contribuant à raison de 33,5% à l'azote total du grain, est le principal groupe de protéines du maïs cornée de variété Baltimore, suivie de la sous-famille des glutélines-G<sub>1</sub>, qui est fortement apparentée aux zéines (zéine-like glutelin) et de la sous-famille des glutélines-G3.

Lorsqu'on associe toutes les sous-familles des glutélines (Glutélines-G1+G2+G3), on peut affirmer que la famille des glutélines est la plus représentative des protéines du maïs de la variété étudiée. Un constat similaire peut être établi en analysant les résultats des extractions

séquentielles des protéines du maïs réalisées par Landry & Moureaux (1970 ; Landry & Moureaux (1981), Paulis et al. (1969) et Sodek et Wilson (1971) et Moueuim et al (1996).

Généralement on associe les glutélines-G1 (zein like-glutélines) avec la zéine dans un même groupe, étant donné la proximité des propriétés de ces deux groupes de protéines. Aussi, ce groupe constitue sans ambiguïté le principal groupe des protéines du maïs.

L'ensemble des matières azotées salino-solubles extraites représente environ 18% de matières azotées totales du grain (en équivalent protéines), auxquelles contribuent les albumines et les globulines à raison de 10,5% environ et des matières azotées non protéiques à raison de 7,7% en équivalent protéique. Paulis et Wall (1969) ont extrait 17% de matières azotées dans des solutions salines similaires.

**Tableau 6.2** : Etude comparative des bilans de l'extraction séquentielle des protéines de maïs

	Présente étude <sup>1</sup>	Moueuim et al (1995) <sup>2</sup>	Landry & Moureaux (1981) <sup>3</sup>	Landry & Moureaux (1980) <sup>4</sup>	Paulis & Wall (1977) <sup>5</sup>	Sodek & Wilson (1971)	Landry & Moureaux (1970) <sup>6</sup>	Paulis, James & Wall. (1969) <sup>7</sup>
Azote non protéique <sup>9</sup>	7,7			6,8		4,4		
Protéines salino-soluble totales	10,5	19,5 – 26,2	19,0 <sup>8</sup>	15,6	19 <sup>8</sup>	2,4	19	7,8 – 20,2
Zéines	33,5	18,3 – 35,4	38,0	39,4	41,1	36,9	38	45,8 -24,4
Glutélines-G <sub>1</sub> (ASG)	21,8	20,9 – 35,3	11,5	9,4	12,6	18,5	11,5	na
Glutélines- G <sub>2</sub>	1,5	0,9 – 1,8	10,0	9,3			10	na
Glutélines- G <sub>3</sub>	18,1	16,3 – 23,8	18,0	13,4		22,9	18	37,5 – 46,2
Résidus (insolubles)	6,7	1,4 – 2,4	3,5				3,5	
Total des protéines extraites	99,8	95,6 -103,0	100			85,1		
Zéine+ASG (zein like glutelin)	55,3	48,8 – 60,8	56,2	48,8	53,7	55,4	49,5	na
Glutélines G1+G2+G3	41,4	40,5 – 51,4	39,5	32,1		41,4	39,5	37,5 – 46,2

<sup>1</sup> Fractions extraites du maïs lyophilisé (non séché thermiquement)

<sup>2</sup> Valeurs extrêmes observées avec 10 variétés différentes maïs

<sup>3</sup> Valeurs observées avec la variété I<sub>1</sub> (INRA 260) et le protocole D<sub>0</sub>

<sup>4</sup> Valeurs observées avec la variété I<sub>1</sub> (INRA 260)

<sup>5</sup> Valeurs observées avec du maïs normal

<sup>6</sup> Valeurs observées avec le protocole D de Landry & Moureaux (1970)

<sup>7</sup> Résultats mentionnés sont ceux observés avec la variété « Normal-high lysine crop »

<sup>8</sup> Fraction contenant l'azote non protéique

<sup>9</sup> L'azote non protéique est déterminé sous forme d'équivalent-protéines

Au regard de ces chiffres il peut être conclu que le protocole d'extraction mis en œuvre mène à des résultats comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs sur l'extraction séquentielle des protéines du maïs.

### 6.3.2. Influence de la température de séchage sur l'extraction séquentielle des protéines

Le tableau 6.3 présente des teneurs en protéines extraites séquentiellement des maïs séchés à différentes températures par rapport à la teneur totale en protéines du grain. Les proportions des protéines extraites des maïs non séchés thermiquement et celles extraites des maïs séchés à 54°C ne diffèrent pas significativement. Aux températures de 80°C, les indices de solubilité des albumines, des globulines, et de la zéine et ceux des matières azotées non protéiques diminuent significativement, alors que les matières azotées extraites comme glutélines-G2 et G3 augmentent jusqu'à 110°C. Les glutélines-G1 ne sont pas affectées par les températures de séchage.

**Tableau 6.3<sup>1</sup>** : Influence de la température de séchage sur les fractions récoltées lors de l'extraction séquentielle des protéines du maïs

Fractions	Températures de séchage (°C)					LSD <sup>2</sup>
	Lyophilisé	54	80	110	130	
Albumines	4.1 ± 0.0a	3.6 ± 0.8a	1.9 ± 0.3b	1.4 ± 0.1b	1.3 ± 0.2b	0,31
Globulines	4.2 ± 0.1a	3.9 ± 0.3a	3.1 ± 0.1b	1.7 ± 0.3c	0.9 ± 0.2d	0,16
Zéines	33.5 ± 0.7a	33.0 ± 1.8a	25.9 ± 1.3b	21.0 ± 2.0c	15.7 ± 1.2d	1,42
Glutélines-G <sub>1</sub>	21.8 ± 1.8a	20.9 ± 3.1a	21.4 ± 3.3a	20.3 ± 2.0a	19.1 ± 2.8a	2,65
Glutélines – G <sub>2</sub>	1.5 ± 0.3a	1.6 ± 0.5a	2.0 ± 0.4a	3.2 ± 0.7b	3.2 ± 0.7b	0,47
Glutélines – G <sub>3</sub>	18.1 ± 1.2a	19.9 ± 0.9a	28.3 ± 2.9b	34.6 ± 2.0c	26.6 ± 2.0b	1,90
Azote non protéique (équivalent)	7.7 ± 0.1a	8.1 ± 0.3a	6.6 ± 0.4b	5.5 ± 0.1c	4.9 ± 0.2c	0,26
Protéines salino-solubles totales	10.5 ± 1.2a	9.2 ± 0.3a	6.5 ± 1.1b	3.4 ± 0.3c	2.5 ± 0.4d	0,64
Résidus protéiques	6.9 ± 0.6a	7.2 ± 0.5a	8.8 ± 1.3a, b	10.4 ± 2.0b	24.0 ± 3.9c	2,09
Matières azotées totales	100.5 ± 4.7	99.9 ± 7.1	99.4 ± 9.9	98.0 ± 9.1	96.4 ± 10.1	

\*. Les valeurs d'une même ligne qui portent un même indice alphabétique ne sont pas significativement différentes.

<sup>1</sup> Les rapports d'analyse de la variance et de la comparaison des moyennes sont consignés dans les annexes 6.1

<sup>2</sup> LSD : La plus petite différence significative calculée par la méthode de Tukey au seuil de signification de 95%

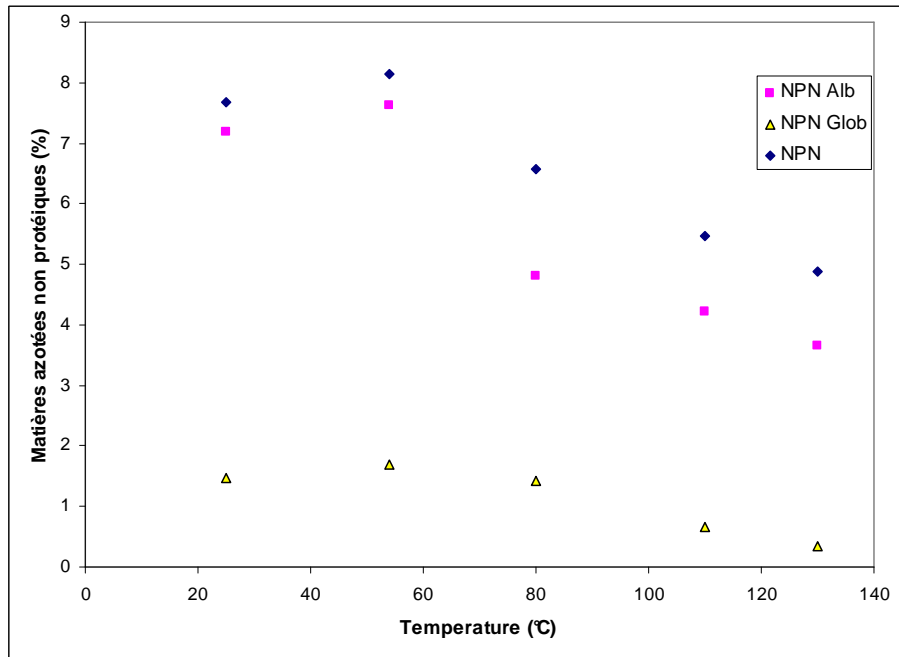
Ces résultats concordent avec ceux de Wall et al. (1975); McGuire & Earle (1958) qui ont analysé l'influence des températures du séchage sur les indices de solubilité des protéines salino-solubles, de la zéine et des glutélines totales à l'aide de protocoles d'extraction séquentielles des protéines du maïs.

Une dénaturation des albumines se manifeste à des températures plus basses (à partir de 80°C) par rapport aux autres protéines. Cette dégradation thermique des albumines pourrait expliquer la perte précoce de la viabilité des grains de maïs séchés à des températures ayant très peu d'influence sur l'aptitude au fractionnement du grain. La germination des céréales dépend en effet de l'activation d'enzymes du grain (Bewley & Black, 1978) mise à mal par la dénaturation des albumines, et la perte du pouvoir catalytique des enzymes qui s'en suit.

Les indices de solubilité des globulines et des zéines diminuent dans toute la gamme des températures de séchage supérieure à 54°C, contrairement aux albumines pour lesquelles les indices de solubilité diminuent rapidement à des températures de l'ordre de 80°C et tendent par la suite vers une valeur limite située aux alentours de 110°C.

L'incorporation du 2-ME, puissant réducteur des ponts disulfure, dans les solvants d'extraction des glutélines-G1, n'induit pas une récupération en quantité suffisante des zéines insolubilisées au séchage à des températures élevées.

Les teneurs en protéines salino-solubles totales extraites de manière non séquentielle semblent être supérieures à la somme des teneurs en albumines et globulines extraites séquentiellement. Cette différence pourrait s'expliquer par une digestion importante des protéines par les protéases pendant l'extraction des albumines, aboutissant à une production plus importante de matières azotées non protéiques.



**Figure 6.3.** Effet de la température de séchage sur les teneurs en azote non protéiques extraites du maïs

Ce phénomène s'accroît dans le cas du maïs séchés à 54°C, probablement en raison d'une activation des endo-protéases durant le séchage des grains humides à 54°C. Les enzymes de digestion étant inhibées aux températures élevées, les teneurs NPN observées diminuent aux températures élevées de séchage.

Contrairement aux indices de solubilité des albumines, des globulines et des zéines, les teneurs en protéines extraites comme des glutélines-G2 et des glutélines-G3 augmentent significativement lorsque la température de séchage du maïs augmente. Ceci traduit une modification des caractéristiques structurales et fonctionnelles des protéines du maïs et démontre le caractère conventionnel de leur classification basée sur l'extraction séquentielle.

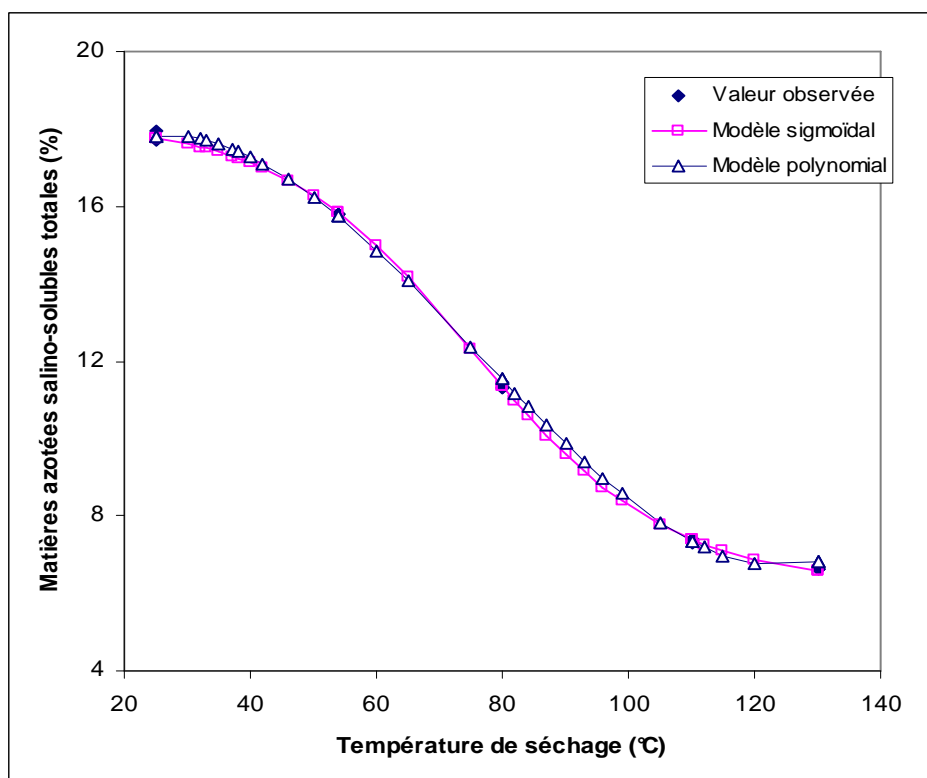
A 130°C, les protéines extraites par les solvants alcalins contenant du SDS et du 2-ME diminuent significativement en comparaison aux teneurs en protéines extraites des maïs séchés à 110°C. Il s'ensuit une augmentation significative des protéines insolubles aux

conditions d'extraction appliquées. Associé au brunissement observé au séchage des grains à 130°C, ce fait suggère une transformation de la structure des protéines impliquant probablement des réactions du type brunissement non enzymatique et des altérations possibles de leurs structures primaires.

### ***6.3.2. Modélisation de l'évolution des indices de solubilité des protéines du maïs en fonction de la température de séchage***

McGuire et Earle (1958) ont modélisé l'évolution des indices de solubilité des protéines salino-solubles et alcoho-solubles des maïs séchés aux températures comprises entre 48 et 93°C à l'aide de fonctions linéaires. Si les ajustements linéaires que ces auteurs ont établis sont valables aux plages de températures considérées dans leurs études, aux températures extrêmes, les indices de solubilité des protéines subissent cependant des infléchissements qui les font dévier des fonctions linéaires (Wall et al. 1975). Dans la présente étude, il a été observé que les indices de solubilité des protéines salino-solubles totales évoluent suivant une sigmoïde aux plages des températures comprises entre 40 et 130°C (Figure 6.4).

La comparaison des ajustements des indices de solubilité des protéines obtenus avec le modèle sigmoïdal à deux asymptotes et divers modèles polynomiaux (linéaires, quadratiques et cubiques) permet d'observer la qualité peu satisfaisante des ajustements linéaires dans la plage des températures considérée dans la présente étude (Tableau 6.4). L'évolution des indices de solubilités des protéines salino-solubles totales, des albumines, des globulines, des matières azotés non protéiques totales et des glutélines-G2 semble être mieux décrite par le modèle sigmoïdal que par les modèles polynomiaux.



**Figure 6.4 :** Evolution de l'indice de solubilité des matières azotées salino-solubles totales en fonction de la température de séchage.

**Tableau 6.4 :** Paramètres d'ajustement du modèle sigmoïdal à deux asymptotes et comparaison des qualités prévisionnelles des modèles décrivant l'évolution des indices de solubilité des protéines en fonction de la température de séchage du maïs (n=3).

	Paramètres du modèle sigmoïdal				Qualités prévisionnelles des modèles (RMS)				
	M <sub>1</sub> (%)	M <sub>2</sub> (%)	I (°C)	R (°C)	Sigmoïdal	Cubique	Quadratique	Linéaire	n
Protéines salino-solubles	10,88	1,93	80,4	17,9	<b>0,131</b>	0,136	0,161	0,165	22
Albumines	4,21	1,35	66,8	9,7	<b>0,070</b>	0,161	0,106	0,117	15
Globulines	4,32	0,00	101,1	21,9	<b>0,034</b>	0,100	0,040	0,084	15
Zéïnes	35,86	6,56	106,2	31,5	0,254	<b>0,248</b>	0,255	0,316	39
Glutélines-G2	1,56	3,23	85,4	6,1	<b>0,073</b>	0,078	0,084	0,084	36
Glutélines-G3	18,15	29,83	66,1	7,1	0,528	<b>0,329</b>	0,598	0,708	32
Azotes non protéique	8,01	5,17	79,8	1,9	<b>0,091</b>	0,097	0,133	0,147	12
Protéines insolubles	7,30	17,19	82,4	1,3	0,762	<b>0,362</b>	0,478	0,708	39

Le modèle polynomial de puissances trois (cubique) décrit par contre mieux l'évolution des indices de solubilité des zéines, des glutélines-G3 et des protéines insolubles. Les paramètres d'ajustement des modèles polynomiaux sont consignés dans l'annexes 6.2

Les albumines constituent la famille de protéines affectée par les températures de séchage les plus basses. En effet, le point d'inflexion de l'évolution de l'indice de solubilité de cette famille est situé à 66,8°C, valeur sensiblement inférieure à celles présentées par les indices de solubilité des globulines (101,1°C) et des zéines (106,2°C). L'évolution de l'indice de solubilité des glutélines-G3 résulte probablement de l'insolubilisation des albumines, des globulines et des zéines.

Les protéines de la famille de zéines et les globulines présentent les températures au point d'inflexion les plus élevées et les plages de dénaturation les plus larges (21,9°C et 31,5°C) en raison probablement du caractère progressif de la dénaturation de ces protéines lorsque les grains sont portés à des températures de plus en plus élevées.

### ***6.3.3 Caractérisation des isolats de protéines de grains séchés à différentes températures***

Les protéines extraites des maïs séchés à différentes températures ont été purifiées par dialyse contre de l'eau distillée et ont été lyophilisées en vue de l'obtention des isolats de protéines. Les teneurs en azote de ces isolats (Tableau 6.5) montrent un effet significatif de la température sur la pureté des isolats d'albumines, de globuline et des glutélines-G2. Les rapports d'analyse de la variance et de comparaison de moyenne portant sur la pureté des isolats de protéines préparés sont consignés dans les annexes 6.3.

La pureté des isolats d'albumines, de globulines, de glutélines-G2 et de glutélines-G3 évoluent avec la température de séchage dans le même sens que les indices de solubilité de ces protéines. En altérant la solubilité de ces protéines, les températures élevées de séchage modifient les teneurs en matières azotées extraites, sans modifier concomitamment (dans les



mêmes proportions) les teneurs en impuretés solubilisées avec ces protéines. Ce phénomène ne semble pas être déterminant pour la purification de la zéine et des glutélines-G1, dont les isolats présentent des valeurs très élevées de pureté. Après dialyse, les fractions insolubles de ces protéines sont séparées des impuretés hydrosolubles (macromolécules hydrosolubles résiduelles) par centrifugation. Ceci contribue à l'amélioration de la pureté de leurs isolats.

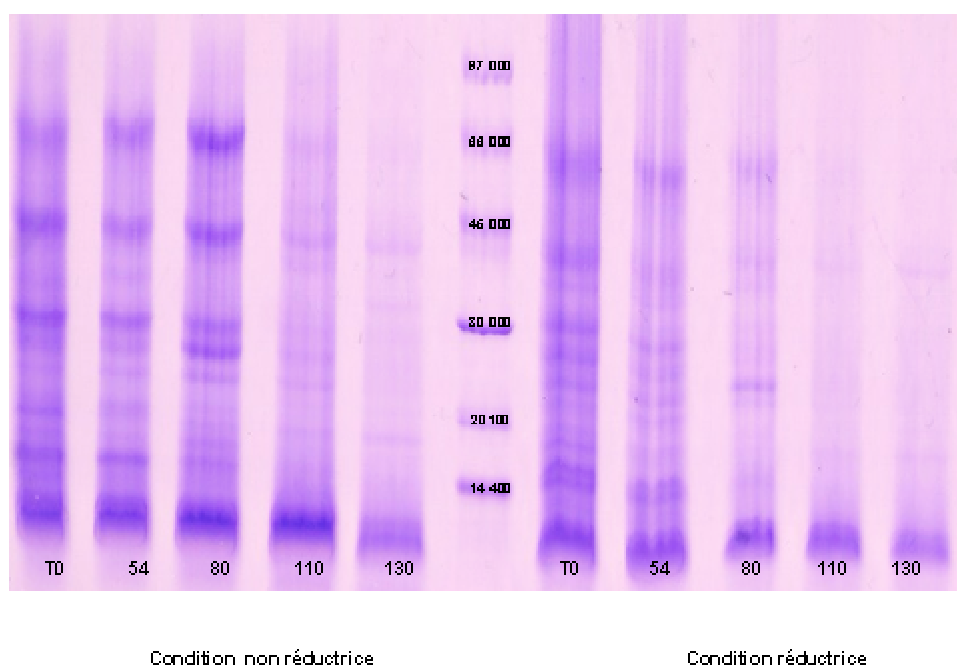
**Tableau 6.5** : Teneur en protéines des isolats préparés à l'aide des extraits de protéines de grains de maïs séchés à différentes températures (n=2) (g/100g de MS)

Isolats	T0	54°C	80°C	110°C	130°C
Albumines	48,7 ± 2,3a	35,3 ± 0,3b	30,8 ± 1,9c	20,5 ± 2,9d	14,8 ± 0,1e
Globulines	66,7 ± 2,6a	57,4 ± 3,0b	42,5 ± 1,2c	32,7 ± 5,9d	24,2 ± 1,0e
Protéines salino-solubles totales	76,3 ± 1,6a	51,1 ± 1,8b	37,9 ± 2,6c	26,1 ± 0,6d	18,6 ± 5,3d
Zéine	99,2 ± 1,6a	98,9 ± 1,0a	98,7 ± 3,5a	99,9 ± 2,4a	98,2 ± 3,9a
Glutélines –G1 totales	99,3 ± 3,8a	102,3 ± 1,2a	102,3 ± 2,7a	103,4 ± 1,0a	97,0 ± 4,4a
Glutélines-G1 insolubles dans l'eau	100,8 ± 5,2a	98,3 ± 7,1a	99,9 ± 5,5a	99,3 ± 4,7a	102,6 ± 3,4a
Glutélines-G2	18,8 ± 2,1a	24,3 ± 1,0b	32,2 ± 3,4c	34,7 ± 2,5c	48,5 ± 3,2d
Glutélines- G3	68,6 ± 2,7a	68,8 ± 1,8a	73,3 ± 3,4b	78,2 ± 4,7b	74,1 ± 2,0b

#### **6.3.4. Caractérisation électro- phorétique des isolats de protéines extraites des maïs**

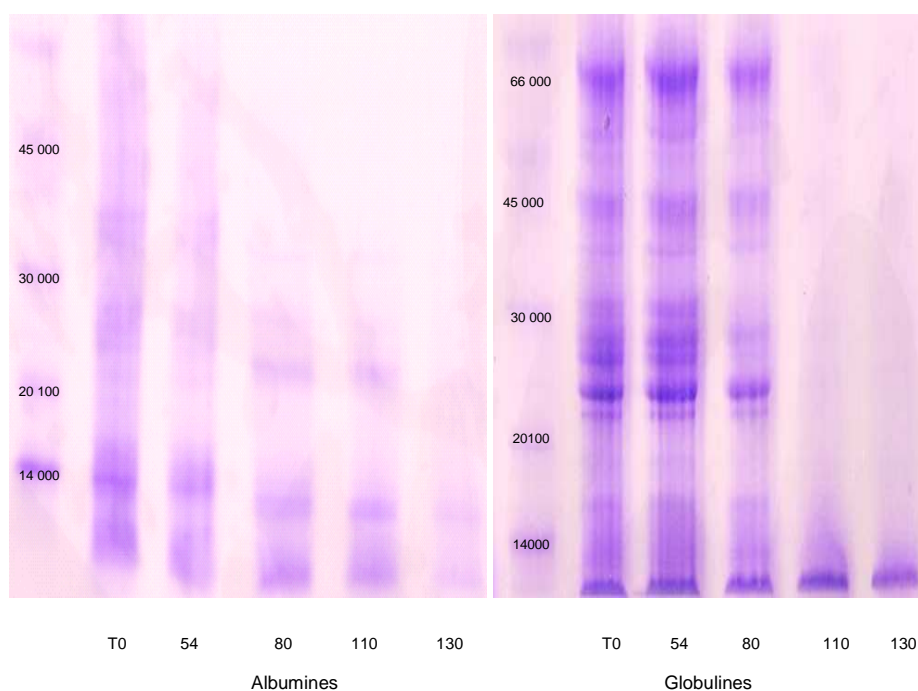
En vue de caractériser les dégradations subies par les protéines extraites des grains séchés à différentes températures, les profils électrophorétiques des isolats des protéines ont été analysés sur des gels de polyacrylamide. La figures 6.5 montre qu'aux températures supérieures à 80°C, la plupart de bandes des protéines salino-solubles disparaissent des isolats. Hormis l'importante diminution de l'intensité de certaines bandes protéiques de haut poids moléculaire, les profils électrophorétiques des protéines salino-solubles en conditions réductrices ne se différencient pas des profils observés en conditions non réductrices. Si l'on admet que la dénaturation des protéines salino-solubles des grains au séchage se fait par

l'établissement de ponts disulfures intermoléculaires, les amas qui en résultent ne sont probablement pas extractibles dans les conditions d'extraction des protéines salino-solubles.



**Figure 6.5** Profils électrophorétiques des isolats de protéines salino-solubles totales extraits de grains de maïs séchés à différentes températures en conditions réductrice (droite) et non réductrice sur des gels de polyacrylamide.

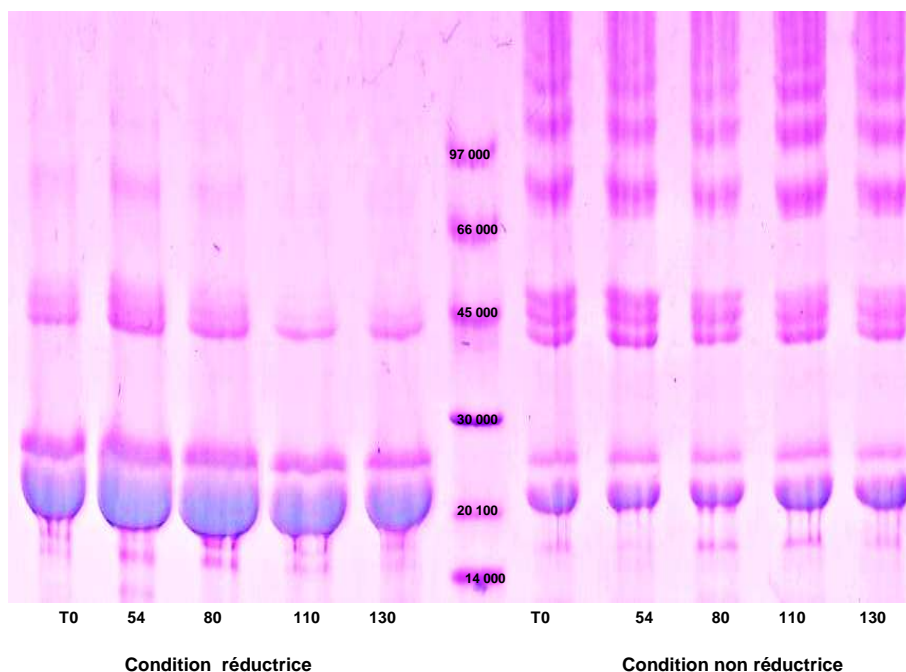
L'analyse des profils électrophorétiques des albumines et des globulines (Figure 6.6) montre que la disparition des bandes protéiques se manifeste à des températures de séchage plus basses dans le cas des albumines que dans celui des globulines. La disparition des bandes protéiques des globulines est cependant presque complète à 110°C alors que les bandes d'albumines ne disparaissent complètement qu'à 130°C. Ces résultats confirment les observations faites à l'ajustement du modèle sigmoïdal de prévision de l'évolution des indices de solubilité de ces deux familles de protéines en fonction de la température, à savoir que l'évolution de l'indice de solubilité des albumines présente un point d'inflexion aux températures plus basses que celle des globulines et que la valeur des indices de solubilité des globulines s'annule par contre aux températures plus basses que celle des albumines.



**Figure 6.6** Profil électrophorétique des isolats d'albumines (gauche) et de globulines (droite) de maïs séchés à différentes températures en condition réductrice d'analyse

Les isolats d'albumines présentent des bandes majeures visibles à 14 kDa ; entre 25 et 27 kDa ainsi que des bandes mineures situées entre 34 et 37 kDa. Le profil électrophorétique des globulines présente par contre de nombreuses bandes réparties entre 21 et 60 kDa.

Le profil électrophorétique des zéines (Figure 6.7) n'est pas affecté par les températures appliquées au séchage, hormis une légère diminution de l'intensité des bandes d'environ 45 kDa en conditions réductrices d'analyse, à 110 et à 130°C. La comparaison des profils électrophorétiques des zéines en conditions dénaturante et non dénaturante montre que les isolats de zéines sont constitués de polymères résultant de l'établissement de ponts disulfures entre des unités protéiques de poids moléculaires compris entre 20 et 24 kDa. Ceci corrobore les observations faites par Turner et al (1965) sur la nature polymérique de la zéine à partir des observations faites par électrophorèse sur gel de l'amidon et par Paulis (1981) et Landry (1979) par électrophorèse sur gel de polyacrylamide.

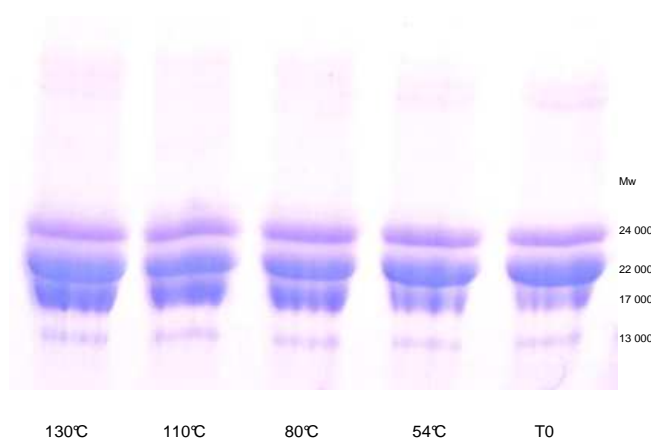


**Figure 6.7 :** Profil SDS-PAGE des isolats de zéine extraits des maïs séchés à différentes températures en conditions réductrice (gauche) et non réductrice (droite).

Le profil électro-phorétique obtenu en condition non réductrice permet d'identifier des bandes protéiques majeures situées entre 22 kDa et 24 kDa et trois bandes individualisées situées entre 40 et 47 kDa ainsi que des bandes de haut poids moléculaire résultant des condensations des unités de zéine de poids moléculaires de 22 à 24 kDa. Li et Vassal (2004), classent les protéines qui constituent la famille de zéine en 4 sous familles :  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, et  $\delta$ -zéine, qui se différencient par leurs poids moléculaires en électrophorèse sur gel de polyacrilamide. L' $\alpha$ -zéine, fraction majeure (75-85% de l'ensemble des zéines) est constituée de polypeptides de 23 -24 kDa. La  $\beta$ -zein (17,4 kDa) et la  $\gamma$ -zein (21,8 kDa) représentent 10 à 15% et 5-10% de l'ensemble des zéines. Ces bandes peuvent être observées dans le profil électrophorétiques des isolats de zéines issues de l'échantillon de la variété de maïs étudiée.

La figure 6.5 montre le profil électro-phorétique des glutélines-G1. Comme pour la zéine en condition réductrice, cette fraction présente deux bandes prédominantes à 22 et 24 kDa ; une

bande à 17 kDa ainsi qu'une bande supplémentaire non observée dans les profils des isolats de zéïnes située approximativement à 13 kDa. Les bandes majeures obtenues dans cette fraction de protéine sont très semblables à celles obtenues avec la zéïne. Elles ont conduit certains auteurs à l'appeler « zein-like-glutelin » (Paulis, 1982).



**Figure 6.8 :** Profil SDS-PAGE des glutélines-G1 totales extraites des maïs séchés à différentes températures, en condition réductrice d'analyse.

Les profils électrophorétiques des isolats de glutélines-G1 ne sont pas affectés par les températures mises en œuvre. Ceci conforte les observations selon lesquelles les températures n'affectent ni les indices de solubilité des glutélines-G1, ni la pureté des isolats.

L'électrophorèse unidirectionnelle des isolats des glutélines-G<sub>3</sub> a donné des profils diffus ne permettant pas une identification aisée des bandes protéiques pouvant se prêter à l'analyse.

### ***6.3.5 Hypothèses relatives aux mécanismes de dénaturation des protéines au séchage***

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour justifier la diminution des indices de solubilités des albumines, des globulines et de la zéïne ainsi que l'augmentation des matières azotées extraites à l'aide des solvants d'extraction des glutélines.

***(1) le séchage de maïs à hautes températures induit l'établissement de ponts disulfures intermoléculaires complémentaires conduisant à la formation d'amas protéiques insolubles à l'absence des réducteurs de ponts disulfures.***

Wall et al. (1975) ont montré qu'aux températures élevées de séchage les fonctions sulfhydriles des protéines peuvent être oxydées et/ou réagir avec d'autres composants du grain. L'implication de ces fonctions dans l'établissement des ponts disulfures peut affecter les structures secondaires, tertiaires et quaternaires des protéines et induire leur insolubilisation du fait de leur agglomération.

Dans la présente étude, il a été observé que l'incorporation du 2-ME, puissant réducteur des ponts disulfures, dans les solvants d'extraction des glutélines-G1, n'induit pas une récupération en quantité suffisante des zéines insolubilisées pendant le séchage aux températures élevées. L'établissement de ponts disulfures n'apparaît donc pas être le mécanisme principal d'insolubilisation de la zéine pendant le séchage des grains de maïs.

La diminution des indices de solubilité des protéines salino-solubles ne peut pas non plus être attribuée à la formation d'amas protéiques par établissement des ponts disulfures. En effet, l'incorporation du 2-ME dans le solvant d'extraction des glutélines-G2, qui sont reconnues comme des protéines ayant des structures primaires semblables à celles des protéines salino-solubles (Paulis 1982), devrait solubiliser ces types d'amas. L'augmentation des indices de solubilité des glutélines-G2 lorsque la température de séchage augmente, ne permet pas de justifier la majeure partie de la perte de la solubilité des albumines et des globulines. Si la création de liaisons disulfures est un des mécanismes possibles d'insolubilisation des protéines du maïs, celui-ci ne peut être responsable que d'une très légère diminution des indices de solubilité des protéines salino-solubles et des zéines du maïs séché à températures élevées.

***(2) le séchage du maïs à des températures élevées conduit au repliement (folding) et/ou au renforcement des interactions qui confèrent aux protéines du maïs un caractère insoluble dans les solvants dépourvus de détergent ionique.***

L'usage du SDS, puissant détergent, dans le solvant d'extraction des glutélines-G3 semble favoriser la récupération d'une majeure partie des protéines insolubilisées au séchage. L'analyse des bilans d'extraction séquentielles des protéines du maïs séché jusqu'à 110°C, montre que la perte de l'indice de solubilité des protéines salino-solubles et de la zéine est compensée en majeure partie par l'augmentation de l'indice de solubilité des glutélines-G3 imputable à l'incorporation du SDS dans le solvant d'extraction des glutélines G3. Le séchage du maïs aux températures élevées pourrait donc induire l'établissement d'interactions entre les protéines du grain, qui aboutissent au repliement des polypeptides et au renforcement des structures quaternaires, rendant ces derniers insolubles dans les solvants dépourvus de détergent ionique.

***(3) le séchage à haute température conduit à l'établissement de liaisons ou d'interactions entre les protéines et d'autres molécules du substrat, rendant insolubles les protéines dans les conditions de leur extraction.***

Les températures élevées de séchage peuvent induire la formation de liaisons covalentes entre les protéines et les autres constituants des grains, en particulier les hydrates de carbone, et conduire à une dégradation de leurs structure primaire.

Il a en effet été observé dans la présente étude que le maïs séché à 130°C présente une diminution significative de la capacité de solubilisation des protéines même en présence de solvants d'extraction contenant du SDS et de 2-ME. Ce fait associé au brunissement important observé au séchage des grains de maïs à 130°C, suggère une transformation profonde de la structure des protéines pendant le processus. Une possible dégradation de

la structure primaire des protéines à ces conditions peut également être induite et pourrait justifier en partie l'insolubilisation des protéines des grains séchés à 130°C.

### ***6.3.5. Corrélation entre les indices de solubilité des protéines et l'aptitude au fractionnement du maïs par voie humide.***

Les indices de solubilité des protéines ont été longtemps proposés comme indicateurs de la sévérité du traitement thermique du maïs (Lasseran, 1973 ; Mourad, 1992). Il n'existe cependant pas d'études de synthèse visant à justifier le choix porté à certains indices de solubilité comme indicateurs de la sévérité des traitements thermiques subis par les grains au regard des usages auxquels ils sont destinés.

Le tableau 6.6 présente la matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les indices de solubilité des différents groupes de protéines du maïs et les quantités des fractions récoltées au fractionnement par voie humide des grains séchés à différentes températures.

Hormis les fibres et les matières solubles qui n'évoluent pas significativement en fonction de la température de séchage du maïs, les amidons extraits et les glutens du maïs montrent des niveaux de corrélation significatifs avec les indices de solubilité des protéines extraites de grains séchés à différentes températures. Les protéines salino-solubles totales présentent les niveaux de corrélations les plus élevés avec les températures du séchage ( $r=0,99$ ) et les rendements d'extraction de l'amidon (0,99). Ces faits justifient le choix souvent porté à l'indice de solubilité des protéines salino-solubles totales comme indicateur de la sévérité des traitements thermiques du maïs dans l'industrie amidonnière (Mourad, 1992). Un projet de publication d'une norme basée sur l'évaluation de l'indice de solubilité des protéines salino-solubles totales (PROMATEST) comme méthode d'évaluation de la dénaturation des protéines thermosensibles du maïs est actuellement à l'étude à l'AFNOR (PR NF V03-741).



**Table 6.6 :** Matrice de coefficients (r) de corrélation de Pearson entre les performances des grains séchés à différentes températures au fractionnement par voie humide et les indices de solubilités des protéines extraites des ces grains.

	Températures de séchage	Amidons extraits	Gluten au tamisage	Gluten au grattage	Gluten total	Albumines	Globulines	Protéines Salino-soluble	Zéines	Glutélines G1	Glutélines G2	Glutélines-G3	Azotes non protéiques
Amidons extraits	-0,973***												
Gluten au tamisage	0,886***	-0,958***											
Gluten au grattage	0,874***	-0,914***	0,855***										
Gluten total	0,903***	-0,971***	0,955***	0,910***									
Albumines	-0,956 ***	0,940 ***	-0,816***	-0,897***	-0,848***								
Globulines	-0,973***	0,982***	-0,942***	-0,862***	-0,948***	0,912***							
Protéines Salinosolubles	<b>-0,990***</b>	<b>0,993***</b>	-0,923***	<b>-0,970***</b>	-0,940***	0,965***	0,985***						
Zéines	-0,969***	0,965***	-0,894***	-0,851***	-0,906***	0,942***	0,988***	0,982***					
Glutélines-G1	-0,870***	0,833***	-0,829***	-0,650*	-0,814***	0,690**	0,891***	0,834***	0,837***				
Glutélines-G2	0,939***	-0,989***	<b>0,983***</b>	0,903***	<b>0,990***</b>	-0,890***	-0,978***	-0,971***	-0,948***	-0,837***			
Glutélines-G3	0,820***	-0,871***	0,788**	0,916***	0,830***	-0,914***	-0,776**	-0,863***	-0,785**	-0,481ns	0,838***		
Azotes non Protéiques	-0,930***	-0,960***	-0,911***	-0,865***	-0,922***	0,928***	0,973***	0,966***	0,987***	0,771**	-0,957***	-0,813***	
Protéines insolubles	0,746**	-0,691**	0,663*	0,470 ns	0,641*	-0,605*	-0,812***	-0,721**	-0,816***	-0,872***	0,696*	0,284 ns	-0,765**

Matrice réalisée avec 14 observations au seuil de signification  $\alpha : 0,05$ . \*\*\* : P-value  $\leq 0,001$  ; \*\* :  $0,001 < \text{P-value} \leq 0,01$  ; \* :  $0,01 < \text{P-value} \leq 0,05$

## Conclusion

La méthode d'extraction mise en œuvre dans la présente étude a permis d'extraire séquentiellement les protéines salino-solubles totales, les zéines, les glutélines-G1 ; -G2 et -G3, dans des proportions comparables à celles observées dans la littérature. Outre ces fractions, un protocole complémentaire a permis d'extraire séquentiellement les albumines, les globulines et les matières azotées non protéiques qui les accompagnent. Les glutélines-G1 ont été fractionnées en deux sous-groupes suivant leur solubilité dans l'eau.

L'extraction séquentielle des protéines extraites directement du maïs à l'état natif a montré que les zéines forment le groupe des protéines pondéralement le plus important. La somme de toutes les sous-familles des glutélines font cependant des glutélines la famille de protéines la plus représentative de la variété de maïs étudiée suivant la classification d'Osborne et Mendel.

Les indices de solubilité des protéines extraites des grains séchés entre 54 et 130°C montrent une diminution significative de la solubilité des albumines, des globulines, des protéines salino-solubles totales, des zéines et des matières azotées non protéiques qui les accompagnent, lorsque la température de séchage augmente. Une partie des protéines rendues insolubles au séchage a été récupérée à l'aide des solvants alcalins contenant du 2-ME et du SDS. A 130°C le caractère insoluble de protéines du maïs est très marqué et aboutit à une relative diminution des indices de solubilité des glutélines-G3. Ce fait, associé au brunissement des grains observés à cette température, traduit une altération des protéines impliquant probablement des réactions de brunissement non enzymatique et/ou la dégradation de la structure primaire des protéines.

La caractérisation électrophorétique des isolats de protéines a montré qu'aux températures élevées de séchage la plupart des bandes électrophorétiques des albumines et des globulines disparaissent, suite probablement à la formation d'amas moléculaires ne pouvant pas être

extraits des grains. Ce phénomène n'a pas été observé avec les isolats des zéïnes en dépit de la diminution de leur indice de solubilité à l'extraction.

L'établissement de ponts disulfures complémentaires, qui conduit à la formation d'amas protéiques insolubles dans un milieu dépourvu de réducteurs des ponts disulfures, le repliement des protéines, les interactions hydrophobes et la création de liaisons covalentes entre les protéines et d'autres molécules du substrat ont été évoqués pour expliquer les modifications des propriétés des protéines du maïs au séchage.

Le modèle sigmoïdal à deux asymptotes décrit de manière satisfaisante l'évolution des indices de solubilité des protéines salino-solubles, des glutélines-G2 et de l'azote non protéique en fonction de la température de séchage. Plusieurs paramètres physiques décrivant le comportement des protéines du maïs pendant le séchage ont été déduits de l'ajustement du modèle sigmoïdal aux données expérimentales.

Des nombreuses corrélations significatives entre l'évolution des indices de solubilité des protéines, les matières obtenues au fractionnement des grains par voie humide et les températures appliquées au séchage du maïs ont été mises en évidence à l'aide des coefficients de corrélation de Pearson. L'indice de solubilité des protéines salino-solubles présente les coefficients de corrélation les plus élevés avec les températures de séchage et les rendements d'extraction de l'amidon du maïs, ce qui justifie le choix de cet indice comme indicateur de la sévérité du traitement thermique subi par les grains de maïs destiné au fractionnement par voie humide.

# **Chapitre 7 : Etude de l'influence des températures de séchage sur les propriétés physico-chimiques des amidons de maïs**

## **Résumé**

Les propriétés physico-chimiques des amidons extraits des grains de maïs séchés aux températures comprises entre 54 et 130°C ont été caractérisées par plusieurs techniques en vue de mieux comprendre les modifications structurales macroscopiques et moléculaires induites au sein des granules pendant le séchage. L'Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD) a montré que les températures élevées employées au séchage induisent une augmentation des températures et une diminution des enthalpies résiduelles de gélatinisation des amidons extraits. Une transition exothermique a en outre été mise en évidence dans les conditions opératoires des ACD réalisées et semble être influencée par les températures de séchages des grains. La granulométrie à laser a montré que les amidons extraits des grains séchés à plus de 100°C présentent des diamètres médians supérieurs à ceux des amidons natifs. L'analyse au microscope sous lumière polarisée a montré une nette diminution de la cristallinité des amidons extraits des maïs séchés à 130°C. Les profils de diffraction des rayons-X n'ont pas permis de mettre en évidence des changements polymorphiques des phases cristallines des amidons de maïs, attribuable aux températures élevées de séchage. Il ressort de cette étude que le séchage aux températures élevées induit une modification des propriétés intrinsèques des amidons sans pour autant induire leur complète gélatinisation.

## **7.1. Introduction**

Des récentes études ont montré que les températures élevées employées au séchage des grains induisent une augmentation des températures de gélatinisation, une diminution des enthalpies résiduelles de gélatinisation des amidons (Haros et al. 2003 ; Altay & Gunasekaran, 2006 ; Jaisut et al. 2006) et modifient la viscosité des empis d'amidons extraits des maïs (Hardacre

& Clark, 2006). Quelques équivoques demeurent cependant quant à l'ampleur et à la nature des modifications que les températures élevées de séchage induisent au sein des granules.

Haros et al (2003) et Altay & Gunasekaran (2006) ont établi que les températures élevées appliquées au séchage des grains de maïs modifient les propriétés thermiques des amidons extraits de ces grains. Ils attribuent cependant ces modifications aux teneurs élevées en protéines résiduelles des amidons extraits des maïs séchés à des températures élevées.

La diminution des enthalpies de gélatinisation observée à l'analyse calorimétrique différentielle des amidons extraits des maïs séchés à hautes températures (Haros et al. 2003) laisse cependant penser qu'une modification de la structure interne des granules interviendrait pendant le séchage du maïs. Dans cette hypothèse, la variation des propriétés thermiques des amidons extraits ne serait pas le fait de leurs teneurs croissantes en protéines résiduelles, mais de la modification de l'architecture interne des granules. A ce jour, il n'existe pas suffisamment de données pouvant soutenir cette hypothèse.

Dans la présente étude l'importance des modifications subies par les granules d'amidons extraits de maïs séchés à différentes températures est étudiée en appliquant des techniques pouvant rendre compte des modifications de l'ultra structure des granules. Concrètement, les amidons extraits sont caractérisés par ACD ; par granulométrie laser ; par microscopie sous lumière polarisée et par diffraction des rayons-X.

## **7.2. Matériel et méthodes**

### ***7.2.1. Echantillons analysés***

Du maïs de variété Baltimore récolté en novembre 2005 au Centre Wallon de Recherches Agronomiques à Gembloux a été utilisé pour l'étude. Le séchage des grains a été réalisé à l'aide de l'installation décrite à la section 4.2 et leurs amidons ont été extraits par fractionnement en voie humide. Les caractéristiques des amidons analysés sont celles consignées dans le tableau 5.3. Les amidons extraits ont été conservés à 10°C à l'abri de l'air.

## *7.2.2. Analyse granulométrique des amidons*

### 7.2.2.1. Principes généraux de la granulométrie laser

La démarche pour établir la granulométrie d'un système de particules est la suivante:

- La grandeur de chaque particule est appréciée par la mesure d'une ou plusieurs caractéristiques géométriques, souvent réunies sous le vocable général «taille» ;
- La population des particules est ensuite classée suivant la « taille» et les résultats exprimés en masse ou en volume pondéré de particules de chaque classe de taille ;
- La fonction de répartition de la «taille» est ensuite recherchée et caractérisée par une variable pouvant décrire la granulométrie de la population des particules.

Le granulomètre à laser mesure la taille des particules, et plus précisément la distribution des tailles des particules contenues dans un système, en tirant parti de la « Mie-theory » de Lorentz, qui décrit la taille des particules sphériques dont on connaît la nature en fonction du trajet et de l'intensité de la lumière réfractée (Mastersizer 2000).

### 7.2.2.2. Mode opératoire de la granulométrie à laser

Les tailles des granules extraits des maïs séchés à différentes températures et celles des amidons soumis aux traitements thermiques réalisés dans cette étude ont été déterminées à température ambiante à l'aide d'un granulomètre à laser Malvern (Malvern Instruments, UK) équipé d'un logiciel d'analyse granulométrique Mastersizer 2000 (Ver. 5.22).

Les mesures granulométriques ont été réalisées par voie sèche à l'aide d'un dispositif de mise en suspension des granules dans l'air, Scirocco 2000 accessory (Modèle ADA2000, Malvern Instruments, UK) et par voie humide à l'aide du dispositif de mise en suspension des amidons dans l'eau, Hydro 2000 S accessory (Malvern Instrument, UK). Les indices de réfraction de l'air, de l'eau et des amidons sont respectivement de 1 ; 1,33 et 1,53.

### 7.2.2.3. Présentation des résultats de la granulométrie à laser

Les composants alimentaires sont souvent de forme irrégulière. En granulométrie, on attribue aux particules des diamètres dits «équivalents » correspondant aux sphères se comportant de la même manière que celles-ci (Melcion et Monredon, 1991).

Le granulomètre à laser permet d'obtenir différents types de diamètres équivalents et d'autres informations sur la distribution granulométrique des particules :

- Le diamètre volumique médian  $D(v, 0.5)$  : diamètre des particules du système pour lesquelles 50% des particules (en volume cumulé) ont des diamètres qui leur sont supérieurs et 50% des particules ont des diamètres qui leur sont inférieurs.
- Le diamètre volumique  $D(v, 0.1)$  qui représente la taille des particules situées au niveau du percentile 10 de la distribution granulométrique cumulée ;
- Le diamètre volumique  $D(v, 0.9)$  qui représente la taille des particules situées au niveau du percentile 90 de la distribution granulométrique cumulée;
- Le diamètre volumique moyen  $D[4,3]$  : diamètre des particules dont le volume correspond à la moyenne arithmétique pondérée des volumes des particules du système.

Plus que le diamètre moyen, le diamètre volumique médian présente l'avantage d'être moins affecté par les tailles extrêmes des granules du fait de la robustesse reconnue aux médianes (Dagnélie, 1998). Ce paramètre est préférentiellement exploité dans la présente étude.

L'évolution de la taille des granules d'amidons soumis à divers traitements thermiques a été suivi avec les paramètres  $D(v, 0.5)$ ,  $D(v, 0.1)$  et  $D(v, 0.9)$  ainsi qu'un paramètre de dispersion des tailles de granules dénommé Span :

$$Span = \frac{D(v,0.9) - D(v,0.1)}{D(v,0.5)}$$

### ***7.2.3. Analyse calorimétrique différentielle des amidons (ACD)***

#### **7.2.3.1. Principe de la méthode et appareillage**

L'analyse calorimétrique différentielle est une méthode thermo-analytique permettant de mesurer, en fonction de la température et/ou du temps, des changements de flux de chaleur émis ou absorbé par un corps. Elle permet de mettre en évidence des phénomènes liés aux modifications des propriétés thermiques des matériaux tels que la fusion, la cristallisation, les transitions polymorphiques se traduisant par l'apparition des pics endo- ou exothermiques sur les thermogrammes (Danthine, 2007) et les chaleurs spécifiques des corps déduites des variations de températures des matériaux en fonction des flux de chaleur mis en œuvre.

Un analyseur calorimétrique de type « Modulated DSC 2920 » couplé à un dispositif de refroidissement « DSC refrigerating system » (TA Instruments, New Castle, USA) a été utilisé pour l'analyse des amidons extraits des grains séchés à différentes températures

#### **7.2.3.2. Mode opératoire appliqué**

Environ 4 mg d'amidon ont été pesés dans des capsules en aluminium et mélangés avec de l'eau distillée dans un rapport de masse eau : amidon de 3:1. Les capsules contenant les suspensions aqueuses d'amidon, hermétiquement scellées avec leur couvercle, ont été mises en équilibre durant une nuit à 10°C, avant d'être soumises à l'analyse calorimétrique différentielle en mode modulé de -10 à 120°C, avec une vitesse de chauffage de 2°C/minute et des amplitudes de modulation de +/- 0.5°C toutes les 100 secondes.

#### **7.2.3.3. Calibration et présentation des résultats**

La comparaison des flux de chaleurs absorbés ou émis par les capsules contenant le produit et une capsule de référence vide, a permis de quantifier le flux de chaleur résultant des transitions thermiques subies par les granules d'amidons. L'évolution des quantités d'énergies ( $\Delta H$ ) impliquées dans ces transitions et l'identification des températures de début (T onset) et



de « pics » de celles-ci ( $T_p$ ) ont été effectuées à l'aide du logiciel « Universal Analysis Software version 4.2 » (TA instruments, New Castle, USA).

L'étalonnage de l'analyseur a été effectué avec de l'indium ( $T_{\text{onset}}$ : 156.6°C,  $\Delta H$ : 28.7 J g<sup>-1</sup>) et de l'eicosane ( $T_{\text{onset}}$ : 36.8°C,  $\Delta H$ : 247.4 J g<sup>-1</sup>)

#### ***7.2.4. Caractérisation de la structure cristalline des amidons par diffraction des rayons X***

##### **7.2.4.1. Principe de la méthode**

L'intensité des faisceaux monochromatiques des rayons X diffractés par les corps cristallins à différents angles d'émission thêta ( $\theta$ ) par rapport à leur plan de réticulation, permet de classer les amidons en fonction de leur morphologie cristalline et d'observer éventuellement des polymorphismes induits par les traitements thermiques de ces derniers.

La mesure de diffraction des rayons X par les composés cristallins repose sur la théorie de Bragg, qui établit que les plans réticulaires d'un cristal réfléchissent un faisceau de rayons X, pour autant que celui-ci forme avec les plans un angle Thêta ( $\theta$ ) tel que :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Où  $\lambda$  désigne la longueur d'onde,  $n$  le nombre d'onde et  $d$  est la distance entre les plans réticulaires (Danthine, 2007)

##### **7.2.4.2. Appareillage et mode opératoire appliqué**

La diffraction des rayons X par des amidons en poudre (Wide Angle X-ray Scattering) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Philips PW3710 suivant la méthode décrite par Blecker et al (2001). Les angles de diffraction considérés sont compris entre les valeurs de  $2\theta$  variant entre 4 et 30°, valeurs qui couvrent la plupart des pics de diffraction importants pour la caractérisation du polymorphisme cristallin des amidons de maïs (Jouppila et al. 1998). Les analyses ont été effectuées à 20°C.

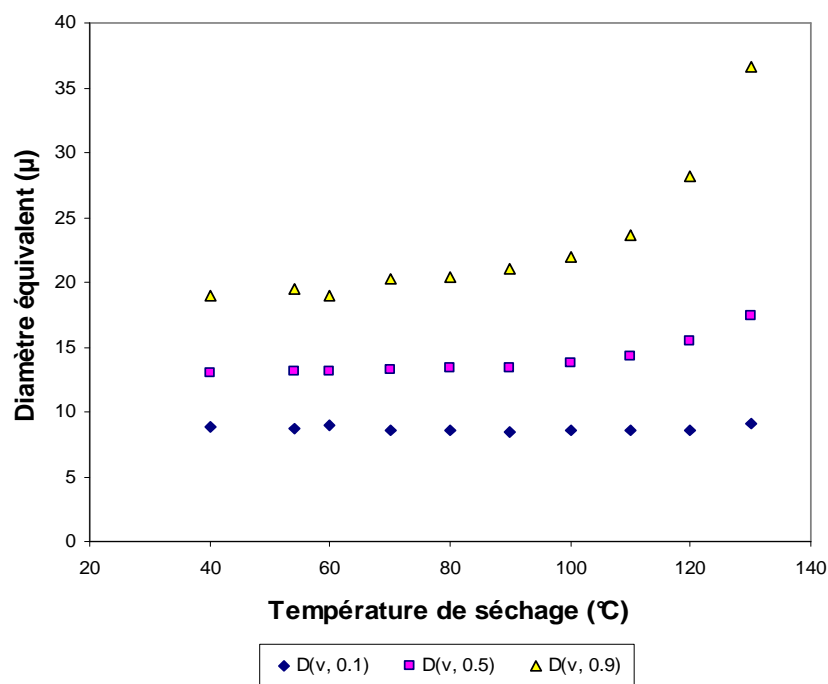
### 7.2.5. Analyse des granules d'amidon par microscopie

Les amidons extraits ont été analysés à la température ambiante à l'aide d'un microscope NIKON ECLIPSE E 400 (Nikon Co, Tokyo, Japon), équipé d'une caméra digitale et d'un logiciel de traitement d'images Lucia G (Nikon, Japon). En vue de mettre en évidence l'éventuelle persistance du caractère cristallin des granules soumis à divers traitements, les suspensions aqueuses d'amidon ont été analysées au microscope sous lumière polarisée.

## 7.3. Résultats et discussion

### 7.3.2. Influence de la température de séchage sur la granulométrie des amidons

Les températures élevées de séchage des grains peuvent induire des restructurations au sein des granules qui peuvent affecter la taille de ceux-ci. La figure 7.1 présente l'évolution de la taille des granules mesurée par voie humide en fonction de la température de séchage.



**Figure 7.1:** D (v, 0.1); D (v, 0.5) et D (v, 0.9) des amidons extraits des grains de maïs séchés à différentes températures et analysés par voie humide

Le diamètre des granules d'amidon augmente sensiblement lorsque la température de séchage des grains s'accroît. Les diamètres des amidons dont la taille est située au percentile 10 de la distribution granulométrique [D (v, 0.1)], n'évoluent pas notablement comparativement aux

gros granules [D (v, 09)] probablement en raison des caractéristiques structurales particulières des amidons de différentes classes granulométriques.

La comparaison de la taille des granules d'amidon analysés par voie humide et par voie sèche montre que le séchage du maïs à des températures élevées amplifie la capacité de rétention d'eau des granules à froid (Tableau 7.1). Cet effet est cependant peu significatif pour les traitements réalisés à moins de 100°C.

**Tableau 7.1** : Diamètres des amidons extraits de maïs séchés à différentes températures<sup>1</sup>

Températures (°C)	Diamètres des amidons analysés par voie sèche				Diamètres des amidons analysés par voie humide			
	D (v, 0.1)	D (v, 0.5)	D (v, 0.9)	Span	D (v, 0.1)	D (v, 0.5)	D (v, 0.9)	Span
Témoin	8,21±0,05a,c	11,77±0,05a	16,71±0,06a	0,72±0,00a	8,83±0,15a	13,12±0,02a	18,84±0,24a	0,77±0,03a
60	8,09±0,01a,b	11,63±0,04a	16,51±0,00a	0,72±0,00a	8,90±0,32a	13,17±0,04a	18,95±0,01a	0,76±0,03a
80	8,12±0,04a,b	11,65±0,04a	16,53±0,04a	0,72±0,00a	8,58±0,45a	13,32±0,12a	20,38±0,17b	0,89±0,09b
100	8,29±0,03c	11,92±0,03a	16,96±0,03a	0,73±0,01a	8,54±0,02a	13,81±0,01b	21,97±0,06c	0,97±0,00c
130	8,038±0,06b	13,72±0,19b	24,41±0,77b	1,19±0,03b	9,13±0,18a	17,40±0,29c	36,56±0,50d	1,58±0,20d

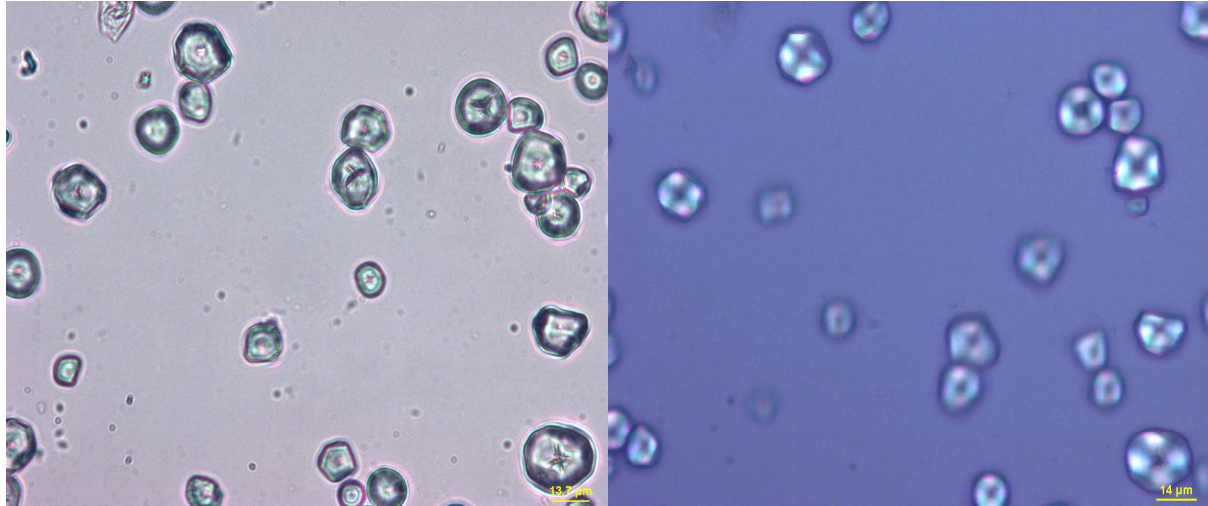
<sup>1</sup> Toutes les mesures ont été effectuées avec deux répétitions et les résultats présentés sous la forme de moyenne ± l'écart-type. L'analyse de la variance et la comparaison de moyennes ont été réalisées par la méthode de Tukey à l'aide du logiciel Minitab 15 (MINITAB Inc., UK) au seuil de signification de 95%. Les valeurs tabulées d'une même colonne portant des indices alphabétiques identiques ne sont pas significativement différentes.

De nombreuses études soutiennent qu'en milieu aqueux, l'eau est préférentiellement retenu dans les phases amorphes des granules d'amidon (Hoover et Vasanthan, 1994 ; Lim et al. 2006). Suivant cette hypothèse, le gonflement des granules à froid en milieu aqueux proviendrait soit de restructurations affectant les polymères de la phase amorphe, soit de la fusion partielle des phases cristallines, rendant accessibles à l'eau les brins d'amylopectine initialement emprisonnés dans des empilements de doubles hélices.

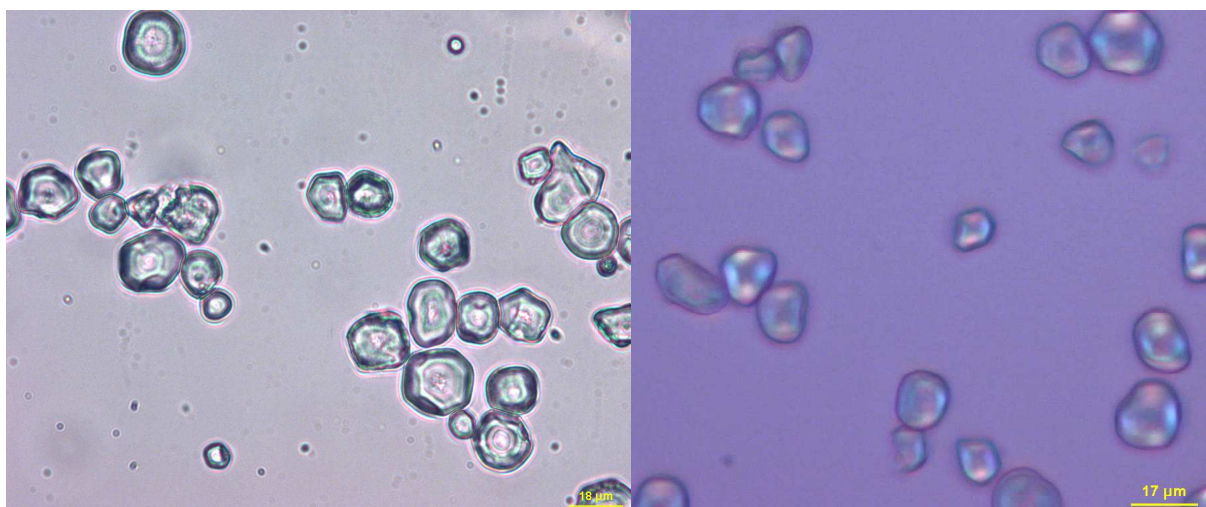
L'ampleur de l'accroissement de la taille des granules extraits des maïs séchés aux températures extrêmes, ne peut pas être attribuée à la présence de protéines résiduelles sur leurs surfaces ni ne permet de soutenir l'hypothèse d'une restriction de la pénétration de l'eau dans les granules par les résidus protéiques, ce qui justifierait leurs gélatinisations tardives (à des températures élevées) à l'ACD.

### 7.3.3. Caractérisation de la structure microscopique des granules d'amidon

La morphologie et la biréfringence des granules ont été analysées au microscope sous lumière polarisée. Les figures 7.2 et 7.3 présentent respectivement les images microscopiques des granules d'amidon extraits de maïs non séchés et ceux extraits de maïs séchés à 130°C.



**Figure 7.2:** Vue microscopique sous lumière normale (gauche) et polarisée (droite) d'amidons extraits de maïs non séché.



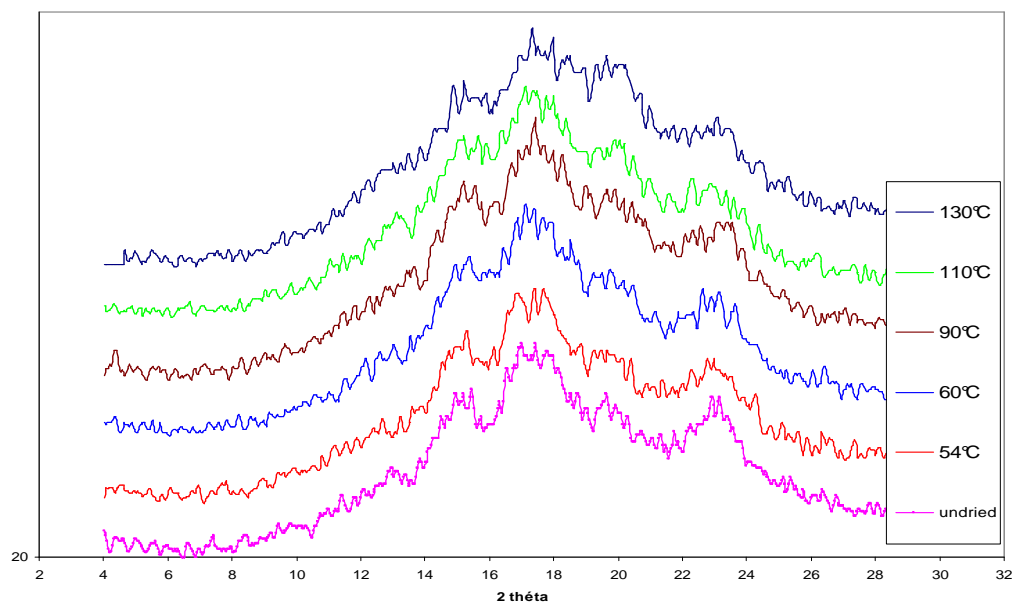
**Figure 7.3 :** Vues microscopiques de granules d'amidon extraits de maïs séchés à 130°C sous lumière normale (à gauche) et sous lumière polarisée (à droite).

Il ressort de ces observations que même extraits des maïs séchés à 130°C, les granules d'amidon conservent leur morphologie polyédrique et un caractère semi-cristallin. On observe cependant dans la population des amidons extraits de maïs séchés à 130°C des granules de

tailles relativement plus importantes, dont le caractère biréfringent tend à disparaître. Ces faits montrent qu'aux températures appliquées, tous les granules d'amidons de maïs ne subissent pas une complète gélatinisation. La coexistence des granules dépourvus des croix de maltes avec ceux présentant des signes évidents de cristallinité, permet de soutenir l'hypothèse selon laquelle les températures de séchage n'affectent pas de la même manière tous les granules d'amidon présents dans les grains. Certains granules, du fait de leurs particularités structurales, résisteraient mieux à la chaleur et seraient à la base des enthalpies résiduelles de gélatinisation des amidons extraits des maïs séchés à très hautes températures. Sahai et Jackson (1994) ont montré l'existence d'une hétérogénéité de comportement thermique des granules d'amidon issues d'une même population d'amidon natif. D'après ces auteurs cette hétérogénéité est liée à la taille des granules et au rapport amylose/amylopectine.

#### **7.3.4. Influence des températures de séchage sur la diffraction des Rayons-X**

La figure 7.4 présente les diffractogrammes obtenus avec de l'amidon extrait de grains de maïs séchés à différentes températures.



**Figure 7.4:** Diffractogrammes d'amidon extrait de grains de maïs séchés à différentes températures.

La position des principaux pics de diffraction des rayons-X ne semble pas être influencée par la température de séchage. Les diffractogrammes obtenus présentent des pics majeurs aux angles d'émission ( $2\theta$ ) de 15 ; 17 ; 18 ; 20 et 23, ce qui correspond à la description des amidons de type-A par Imberty et al. (1988); Jouppila & Roos (1997) et Buléon et al. (1990).

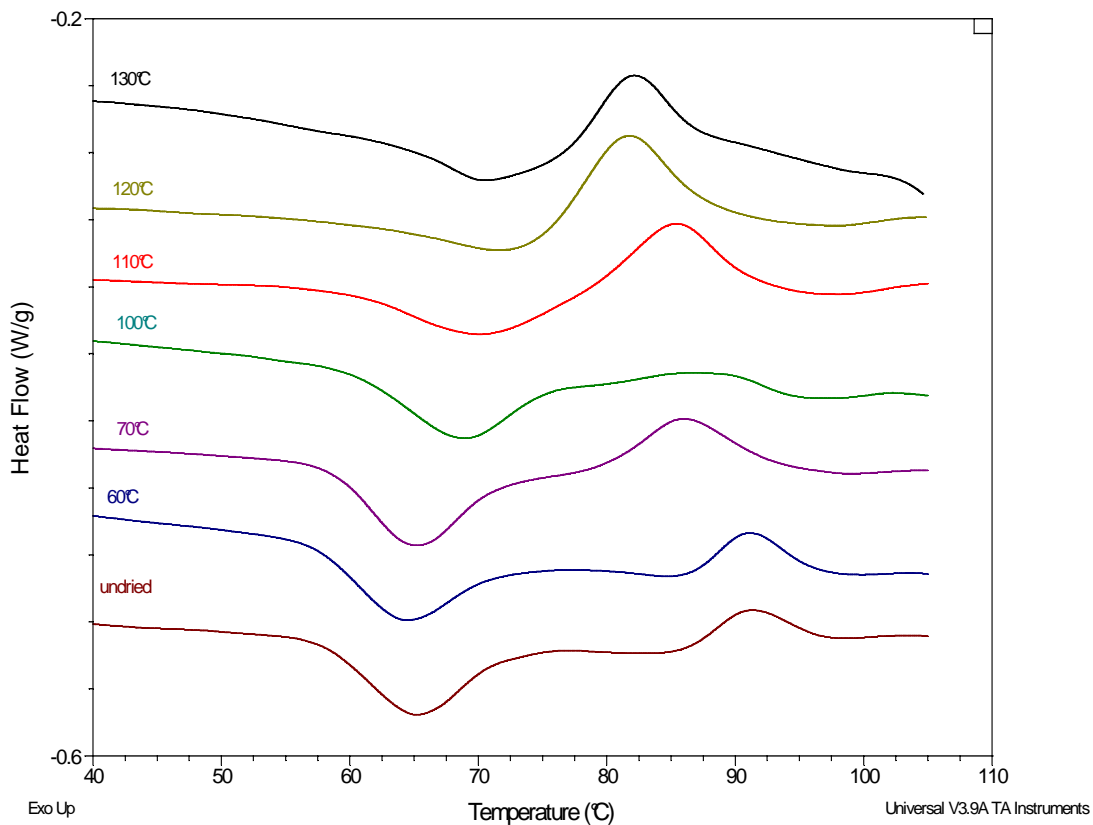
La persistance de la morphologie cristalline des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures peut s'expliquer par la stabilité thermique des amidons de type-A. En effet, contrairement aux transformations polymorphiques observés à l'application des traitements thermiques à humidités intermédiaires aux amidons de pommes de terre (Stute, 1992), des lentilles et d'ignames (Hoover & Vaseanthan, 1994), de nombreux auteurs ont montré que les diffractogrammes des amidons de blé, et d'avoine (Hoover and Vaseanthan, 1994) ainsi que ceux du maïs (Vasanthan et al. 1995) demeurent inchangés à l'issue des traitements thermiques à humidités intermédiaires.

La figure 7.4 montre en outre que les pics de diffraction des amidons séchés aux basses températures présentent des zones de replis légèrement plus profondes que ceux des amidons séchés aux températures extrêmes (110 et 130°C). Ceci dénote une légère diminution de la cristallinité des amidons extraits des maïs séchés aux températures élevées. Cette légère diminution de la cristallinité des échantillons est probablement due à une fusion partielle des phases cristallines des granules d'amidon au séchage.

### ***7.3.1. Influence de la température de séchage sur les propriétés thermiques des amidons***

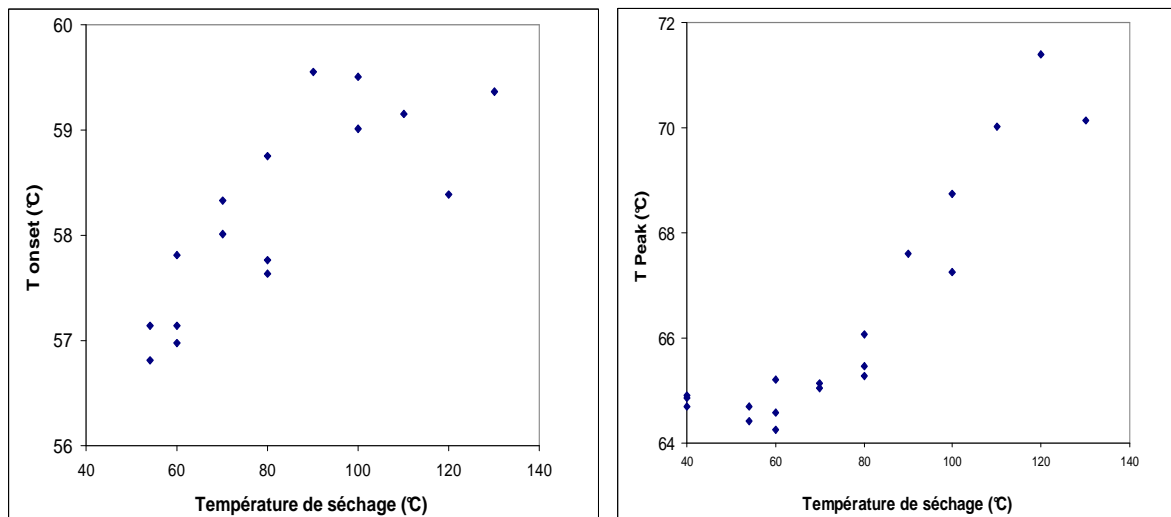
Le comportement thermique des amidons extraits de grains de maïs séchés à différentes températures a été caractérisé par Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD). Les thermogrammes présentés sur la figure 7.5 révèlent deux phénomènes de transition communs à tous les amidons extraits : une première transition matérialisée par un pic endothermique attribuable à la gélatinisation des granules, ainsi qu'une seconde transition exothermique.

La gélatinisation des amidons intervient à des températures de plus en plus élevées lorsque les températures de séchage du maïs augmentent. Ce phénomène également observé par Altay & Gunasekaran (2006) et Haros et al. (2003).



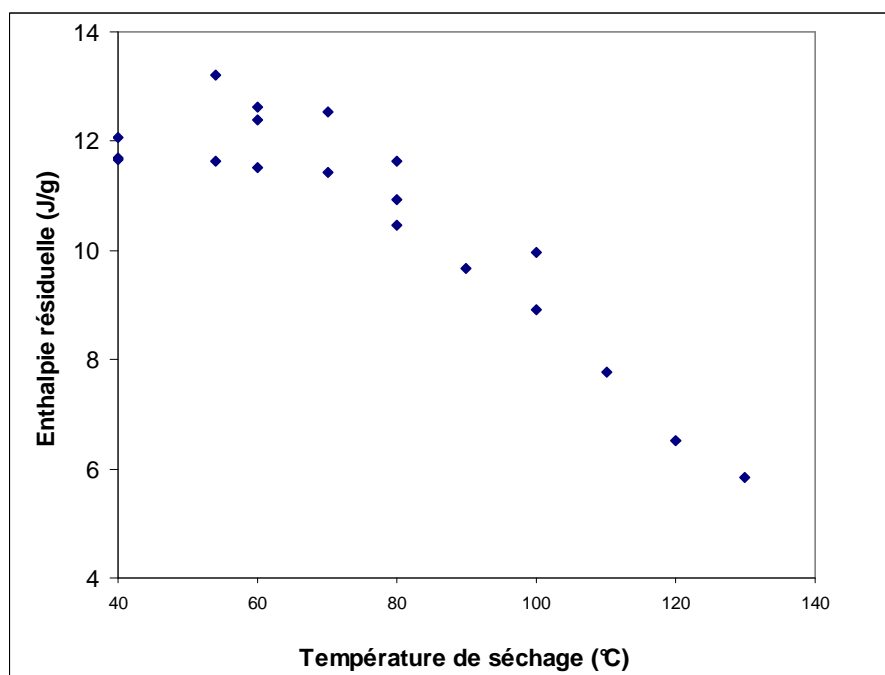
**Figure 7.5:** Les thermogrammes obtenus à l'ACD des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures.

La figure 7.6 montre que les températures élevées de séchage induisent un accroissement de températures correspondant au début de la gélatinisation (Tonset) et au pic de gélatinisation (Tp) des amidons extraits. Ces évolutions des Tonset et du Tp sont similaires à celles décrites par Haros et al. (2003) et Altay & Gunasekaran (2006) dans leurs études sur l'influence des températures de séchage sur les propriétés physico-chimiques des amidons.



**Figure 7.6:** Evolution des températures correspondant au début (à gauche) et au pic (droite) de gélatinisation des amidons extraits en fonction de la température de séchage des grains.

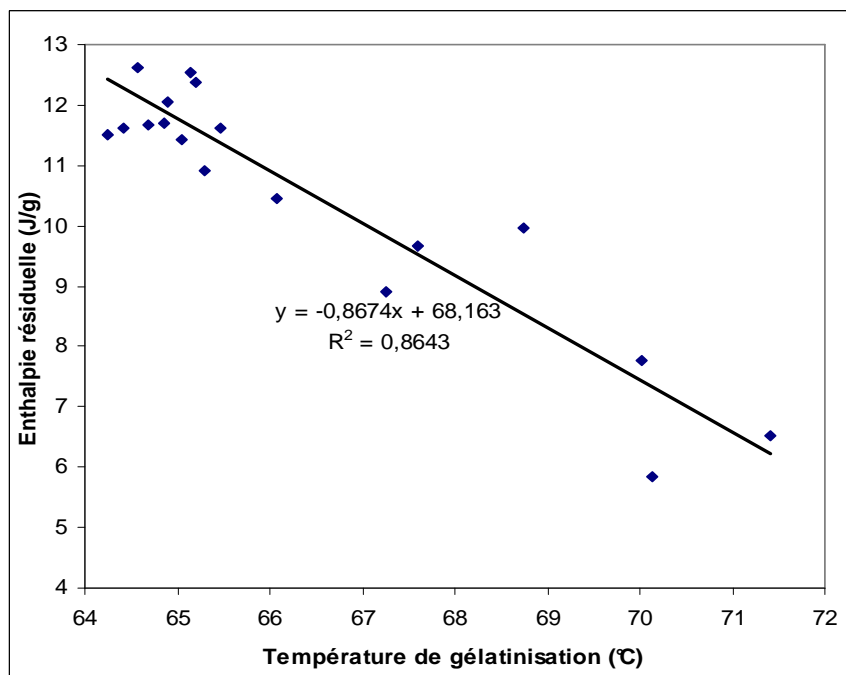
La figure 7.7 montre en outre que les enthalpies résiduelles des amidons diminuent lorsque les températures de séchage des grains augmentent.



**Figure 7.7:** Influence des températures de séchage sur les enthalpies de gélatinisation.

Une corrélation linéaire entre les températures de gélatinisation et les enthalpies résiduelles mesurées par analyse calorimétrique différentielle a été établie (Figure 7.8). Les températures de gélatinisation les plus élevées coïncident avec les enthalpies résiduelles les plus basses.





**Figure 7.8:** Corrélations entre les températures correspondent au pic de gélatinisation et les enthalpies résiduelles de gélatinisation des amidons extraits de maïs mesurées par ACD

Ji et al. (2004) ont émis l'hypothèse selon laquelle les températures de gélatinisation des amidons sont directement proportionnelles au degré de cristallinité de ces derniers, qui lui-même est lié à la perfection de la structure cristalline des granules. Dans cet ordre d'idée, deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer le comportement des amidons extraits des maïs séchés à des températures élevées :

- 1) L'hétérogénéité des granules présents dans le grain mène à l'idée selon laquelle pendant le séchage les granules les plus sensibles à l'action de la chaleur gélatinisent alors que d'autres résisteraient aux conditions de traitements appliquées. Les granules résistant à la gélatinisation pendant le séchage seraient à l'origine des transitions observées à l'ACD. Ils bénéficieraient d'une structure cristalline plus parfaite, nécessitant des apports d'énergie plus importants pour gélatiniser.
- 2) Le séchage induirait la gélatinisation partielle des granules d'amidon de maïs. Cette hypothèse peut s'appuyer sur la théorie selon laquelle dans un environnement où la teneur

en eau est limitée, la gélatinisation des amidons procéderait en plusieurs étapes (Waigh et al. 2000). Seules les premières étapes de la gélatinisation étant accomplies pendant le séchage à cause des faibles teneurs en eau du milieu, les étapes résiduelles de la gélatinisation nécessitant des apports énergétiques plus importants, seraient à la base des températures de gélatinisation élevées observées à l'ACD.

Des observations similaires à celles établies par ACD des amidons extraits des maïs séchés à des températures élevées ont été faites par Takaya et al. (2000) ; Lim et al. (2001) ainsi que par Hoover et Manuel (1995) en analysant les amidons de maïs préalablement soumis à des traitements thermiques à humidités intermédiaires (TTHI).

Hoover & Manuel (1996) soutiennent l'idée selon laquelle les températures élevées appliquées aux amidons à humidités intermédiaires permettent aux chaînes d'amylose des phases amorphes d'interagir avec les brins d'amylopectine des phases cristallines, avec pour conséquence la réduction de la mobilité des amyloses, l'amélioration de la cohésion des phases cristallines (amylopectines) et l'augmentation des températures de gélatinisation.

Yost & Hosney (1986); Zeleznak & Hosney (1987); Slade & Levine (1988) ; Jacobs & Delcour (1998) ; Kweon et al. (2008); soutiennent l'hypothèse selon laquelle l'induction des transitions vitreuses pendant les traitements thermiques des amidons à humidité intermédiaire, modifient le comportement des d'amidon à la gélatinisation. Cette hypothèse attribue l'augmentation des températures de gélatinisation des amidons préalablement soumis aux traitements thermiques en présence des teneurs en eau réduite, aux interactions induites entre les polymères de la phase amorphe des granules et les phases cristallines des amidons.

Hoover et Manuel (1996) stipule que l'accentuation de la mobilité des polymères de la phase amorphe des granules, suite aux transitions vitreuses induites pendant les traitements des amidons à humidité intermédiaire, accentuerait des possibilités d'enchevêtrement de ceux-ci

entre eux et/ou avec les brins d'amylopectines issus des structures hélicoïdales des phases cristallines. Ce phénomène renforcerait la cohésion de la phase cristalline résiduelle des amidons prétraités et serait à la base de leur fusion à des températures plus élevées.

Olayinka et al. (2008) ainsi que Perera et al. (1997) soutiennent l'hypothèse selon laquelle l'augmentation des interactions entre les chaînes d'amylose et d'amylopectine, ainsi qu'entre les chaînes d'amylose elles mêmes, soumis préalablement à des traitements thermiques à humidité intermédiaire, diminuerait la capacité des granules à absorber de l'eau et à gonfler pendant la gélatinisation et conduirait à l'accroissement des températures de gélatinisation.

Sekine et al. (2000) constatent l'absence de changement important des températures de gélatinisation de l'amidon prétraité à 120°C en présence de très faibles quantités d'eau. Dans l'hypothèse où les interactions entre les phases amorphes et cristallines seraient la cause principale de l'augmentation de la température de gélatinisation, l'absence d'effet de ces prétraitements sur le comportement thermique des amidons s'expliquerait par les conditions d'humidité trop faibles pour induire des transitions vitreuses. La transition vitreuse serait donc un phénomène primordial dans l'explication des modifications des propriétés thermiques des amidons prétraités à des températures élevées en présence des teneurs en eau réduites.

Les thermogrammes présentés dans la figure 7.5 montrent en outre l'existence d'une seconde transition exothermique intervenant à des températures supérieures à la gélatinisation. Ce pic exothermique a été également observé par Altay & Gunasekaran (2006) à l'ACD des amidons extraits des maïs en présence d'un excès d'eau à des faibles vitesses de chauffage. D'après Altay et Gunasekaran (2006), ce pic dépendant de la teneur en eau et de la vitesse de chauffage appliquée à l'ACD, proviendrait des enchevêtrements entre polymères pendant le traitement thermique des amidons. Ce phénomène étant dépendant du temps, il ne serait visible que lorsque les vitesses de chauffage appliquées à l'analyse sont suffisamment faibles.

Randzio et al. (2002) attribuent ce phénomène à des réassociations entre les brins d'amylopectines partiellement dédoublés appartenant à des doubles hélices différentes ou avec les chaînes d'amylose de la phase amorphe rendues mobiles pendant le chauffage.

Les températures d'initiation de ce phénomène exothermique diminuent lorsque les amidons ont été extraits des maïs séchés à des températures élevées. En admettant l'hypothèse de Randzio et al. (2002), cette diminution des températures d'initiation suggère que les réassociations entre les brins d'amylopectine entre eux et/ou celles des chaînes d'amylose seraient facilités par des restructurations ayant lieu au sein de l'architecture granulaire durant le séchage des grains de maïs à des températures élevées.

#### **7.4. Conclusion**

Les températures élevées de l'air employé au séchage des grains de maïs induisent une modification des propriétés thermiques des amidons extraits, provoquent un gonflement de granules de ces amidons en milieu aqueux et modifient légèrement leurs cristallinités. Ces modifications suggèrent l'induction des restructurations au sein de l'architecture interne des granules pendant le séchage du maïs à des températures élevées.

Hormis une légère tendance à la diminution du taux de cristallinité, le profil de diffraction des rayons-X des amidons extraits n'a pas permis d'observer des changements polymorphiques majeurs au sein des granules d'amidon. Les températures extrêmes employées dans la présente étude n'ont pas induit une disparition complète des indicateurs de cristallinité des granules au microscope sous lumière polarisée. Aussi, dans l'état actuel des connaissances, il peut être affirmé que le séchage du maïs à des températures élevées modifie la structure des amidons, sans pour autant induire leur complète gélatinisation, ni provoquer des changements polymorphiques majeurs de leurs phases cristallines.

L'ampleur des variations des tailles des granules en milieu aqueux et la diminution des enthalpies de gélification des amidons extraits traduisent l'induction des changements structuraux au sein des granules durant le séchage et ne peuvent pas être attribués à une augmentation des teneurs croissantes en protéines résiduelles des amidons extraits.

Pour justifier les modifications des propriétés thermiques observées, plusieurs auteurs soutiennent l'hypothèse selon laquelle l'accentuation de la mobilité des polymères (due aux transitions vitreuses) lors des prétraitements thermiques des amidons, amplifierait la cohésion structurale des granules, grâce aux interactions induites entre les constituants de la phase amorphe et ceux de la phase cristalline des amidons. La vérification de cette hypothèse s'avère être une étude intéressante à réaliser.

## **Chapitre 8 : Etude de l'influence des températures de séchage sur les propriétés techno-fonctionnelles des amidons de maïs**

### **Résumé**

Les propriétés techno-fonctionnelles des amidons extraits des grains de maïs séchés entre 60 et 130°C ainsi que celles des gels qui en sont obtenus à la cuisson ont été caractérisées. Il ressort de cette étude que les températures élevées de séchage du maïs induisent une diminution de la capacité de rétention d'eau, du gonflement des granules et de leur solubilité pendant la gélatinisation. Elles augmentent les températures de début d'empesage, diminuent les viscosités maximales des empois d'amidon tout en améliorant leur stabilité pendant la cuisson. Les propriétés d'écoulement des gels d'amidon ainsi que leurs profils texturaux sont également influencés par les températures élevées de séchage des grains. Les changements de toutes ces propriétés ont été attribués à la rigidité thermique conférée aux granules d'amidon pendant le séchage des grains de maïs à températures élevées.

### **8.1. Introduction**

Lorsque les amidons sont soumis à un traitement thermique en milieu aqueux, ils absorbent de l'eau, gonflent et gélatinisent. Le gonflement et la capacité de rétention d'eau qu'ils développent sont en relation étroite avec les propriétés rhéologiques (Rao et al. 1997, Evans et Lips, 1992) et texturales des empois obtenus (Anastasiades et al. 2002) et peuvent avoir des implications aussi bien sur la perception sensorielle des produits à base d'amidon que sur la conduite des procédés de cuisson des produits amylacés.

Dans la présente étude l'influence des températures de séchage du maïs sur la capacité de gonflement des granules, sur la capacité de rétention d'eau et sur la solubilisation pendant la cuisson en milieu aqueux des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures a été étudiée. Les comportements des suspensions aqueuses d'amidon à l'empesage ont été

analysés au visco-amylographe Brabender. Les propriétés d'écoulement des gels obtenus après cuisson en milieu aqueux à 100°C ont été évaluées à l'aide d'un rhéomètre. Les profils texturaux des gels solides à base d'amidons extraits ont été déterminés à l'aide d'un texturomètre. Des observations microscopiques de la structure des suspensions d'amidons obtenues à la cuisson à différentes températures ont également été effectuées dans le but de comprendre les modifications qu'elles subissent en fonction de leurs prétraitements.

## **8.2. Matériel et méthodes**

### ***8.2.1. Détermination de la capacité de rétention d'eau et de gonflement des amidons***

#### **8.2.1.1. Détermination de la capacité de rétention d'eau des amidons à froid**

5 g d'amidon ont été mélangés avec 100 ml d'eau distillée dans des ballons de centrifugation de 250 ml préalablement tarés. Les suspensions obtenues ont été agitées pendant une heure et laissées décanter une nuit à 4°C. Les surnageants obtenus après sédimentation des granules ont été soigneusement déversés en tournant délicatement les ouvertures des ballons de centrifugation vers le bas.

La quantité d'eau retenue par les amidons à froid a été calculée par différence de poids des amidons secs et humides obtenus. Rapportée à la matière sèche des amidons, cette quantité constitue la capacité de rétention d'eau des amidons à froid.

#### **8.2.1.2. Détermination de la capacité de rétention d'eau et de la solubilité des amidons gélatinisés**

La capacité de rétention d'eau des amidons a été déterminée suivant la méthode de Leach, McCowen & Schoch (1959) telle que modifiée par Tang, Watanabe & Mitsugana (2002). Parallèlement à la détermination des capacités de rétention d'eau des amidons gélatinisés, l'aptitude de ces derniers à se solubiliser dans le milieu aqueux a été évaluée suivant la méthode décrite par Li et Yeh. (2001)

Concrètement, 0,1 g d'amidon a été mélangé avec 5 ml d'une solution 2 mM AgNO<sub>3</sub> dans des tubes de centrifugation du type "Falcon" tarés et hermétiquement scellés. Les suspensions obtenues ont été placées dans un bain-marie agité, maintenu à 70°C. Après 10 minutes de chauffage à 70°C, les tubes ont été transférés dans un bain d'eau bouillant dans lequel ils ont été maintenus pendant 10 minutes, puis refroidis par immersion dans de l'eau froide. Les suspensions d'amidon gélatinisé obtenues ont été ensuite centrifugées à environ 7 000 g pendant 10 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Beckman J 2-21 munie d'un rotor Beckman JA-18 (Beckman LTD, UK). Les surnageants obtenus après centrifugation ont été récupérés dans des conserves tarées, et séchés dans une étuve ventilée à 105°C pendant 24 heures, en vue de la détermination de la solubilité des amidons pendant leur gélatinisation. La pesée des culots de centrifugation a permis de déterminer la capacité de rétention d'eau des amidons gélatinisés par la méthode de calcul de Li & Yeh (2001).

### ***8.2.2. Détermination de la capacité de gonflement des amidons***

Comme pour la détermination de la capacité de rétention d'eau des amidons après gélatinisation, 0,1 g d'amidon a été prélevé et mélangé avec 5 ml d'une solution 2 mM de nitrate d'argent, dans des tubes "Falcon" tarés et hermétiquement scellés. Les suspensions aqueuses obtenues ont été placées dans un bain-marie agité, maintenu à 70°C. Après 10 minutes de chauffage à 70°C, les tubes ont été transférés dans de l'eau portée à l'ébullition dans laquelle ils ont été maintenus pendant 10 minutes. Environ 40 ml de glace pilée ont ensuite été injectées dans les tubes contenant les suspensions d'amidon afin de stopper rapidement le processus de gonflement des granules. Les mélanges obtenus ont été homogénéisés à l'aide d'un agitateur de type Vortex et analysés au granulomètre à laser.

En vue de comparer la capacité de gonflement des amidons extraits de maïs séchés à différentes températures, un ratio de gonflement (RG) a été calculé pour chaque échantillon suivant la méthode de Ziegler et al. (1993).



$$RG = \left( \frac{D(v,0.5)}{D(v,0.5)_{ref}} \right)^3$$

Avec

RG : Ratio de gonflement des amidons

D (v, 0,5) : le diamètre volumique médian des granules après traitement thermique ;

D (v, 0,5)<sub>Ref</sub> : diamètre médian des amidons natifs extraits des maïs non séchés thermiquement

### ***8.2.3. Analyse des amidons extraits au visco-amylographe Brabender***

Un Micro-visco-amylographe Brabender (Duisburg, Germany) a été utilisé pour l'analyse des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures.

#### 8.2.3.1. Mode opératoire

10 g d'amidon ont été mélangés avec 100 g d'une solution 2 mM d'AgNO<sub>3</sub>. La suspension obtenue a été soumise à un chauffage progressif à la vitesse de 6,5°C/min de 30 à 96°C. La température constante de 96°C a été maintenue pendant 10 minutes, suivie d'un refroidissement de la suspension à la vitesse de -4,5°C/minute. A 50°C un nouveau palier de température constante a été maintenu pendant 5 minutes. Des températures de la suspension aqueuse d'amidon et des viscosités enregistrées (en unité Brabender ou UB) en temps réel ont été déduits des paramètres mesurés à l'empesage des amidons.

#### 8.2.3.2. Paramètres mesurés

Les paramètres ci- après ont été déterminés :

- la température de début de l'empesage, correspondant à une augmentation sensible de la viscosité de la suspension d'amidon est observée (Td) ;
- la température à laquelle la viscosité maximale de l'empois est observée pendant le chauffage de la suspension d'amidon (T<sub>max</sub>) ;
- La viscosité maximale de l'empois pendant la phase de chauffage (Visc Max) ;

- La chute de la viscosité résultant de l'éclatement des granules pendant le chauffage à 96°C (Breakdown) ;
- La variation de la viscosité pendant le refroidissement de l'empois (set-back) ;
- La viscosité de l'empois en fin de refroidissement (visc final) ;

Des analyses similaires ont été réalisées avec de la farine entière de maïs, en ajustant les quantités des farines prélevées, de manière à obtenir des teneurs en amidon identiques à celles mises en œuvre dans l'analyse des amidons extraits au visco-amylographe Brabender.

#### ***8.2.4. Analyse des propriétés rhéologiques des gels***

##### **8.2.4.1. Préparation des gels**

1,5 g d'amidon ont été dispersés dans 50 g d'une solution 2 mM de nitrate d'argent dans des boîtes de conserve métalliques de 0,030 m de hauteur et 0,073 m de diamètre hermétiquement serties. Les conserves contenant les suspensions d'amidon ont été portées de 20 à 100°C à 5°C/minute à l'aide d'un autoclave FMC A091 (FMC-Europ N.V, Belgique). Pendant le chauffage, les boîtes de conserve ont été agitées par des rotations têtes-bêches à la vitesse de 10 tours/minute pour maintenir les granules en suspension. La température de 100°C a été maintenue constante pendant 30 minutes, puis les conserves ont été rapidement refroidies jusqu'à la température ambiante, toujours avec la même vitesse de rotation.

##### **8.2.4.2. Mesure de la viscosité des gels**

Les viscosités des gels d'amidon extraits des maïs séchés à différentes températures ont été estimées à l'aide d'un rhéomètre de haute résolution, Bohlin Instruments CV0 120 couplé à un bain thermostatisé Bohlin KTB 30 (Bohlin Instruments, UK) pour le contrôle de la température de mesure. Le système de mesure est constitué d'un réceptacle plan et d'une sonde en acier inoxydable de forme cône/cylindre (4° angle, 4 cm de diamètre) actionnée par un bras d'application de contraintes tournant sur son axe de symétrie.

Environ 3 ml de gel ont été déposés sur le réceptacle du rhéomètre. La mesure de la viscosité des gels a été réalisée suivant la méthode décrite par Rao & Tattiyakul (1999) et Rao et al. (1997). Un cycle de vitesses de rotation croissantes puis décroissantes évoluant exponentiellement de  $0.05 \text{ s}^{-1}$  et  $380 \text{ s}^{-1}$  en 10 minutes a été appliqué aux gels. La distance entre la sonde de mesure et le réceptacle était maintenue à  $150.10^{-6} \text{ m}$ . Seules les mesures de viscosité enregistrées dans la phase de ralentissement de la sonde ont été considérées.

#### ***8.2.5. Caractérisation du profil textural des gels***

L'analyse des propriétés texturales des gels obtenus après la cuisson des suspensions aqueuses d'amidon extrait des maïs séchés à différentes températures a été réalisée au tex uromètre.

##### **8.2.5.1. Préparation des gels**

Dans le but d'obtenir des gels d'amidon solides présentant des épaisseurs constantes et des surfaces plates, 50 ml de suspension aqueuse d'amidon à une concentration de 7% ont été préparés dans des boîtes métalliques de format 1/4b (0,030 m hauteur et 0,073 m largeur) hermétiquement serties. Ces suspensions ont été ensuite portées de 20 à 90°C à une vitesse de chauffage de 3,5°C/minute à l'aide de l'autoclave FMC A091. Les boîtes ont été maintenues en rotation tête-bêche pendant les 10 premières minutes de chauffage, puis maintenues horizontalement le reste de temps, de façon à obtenir une surface plane susceptible d'être comprimée. A 90°C la température a été maintenue constante pendant 10 minutes, avant le refroidissement rapide des boîtes jusqu'à 20°C. Les gels ainsi obtenus ont été maintenus à température ambiante pendant au moins 3 heures avant la caractérisation de leur profil textural.

##### **8.2.5.2. Caractérisation du profil textural des gels**

Le profil textural des gels a été caractérisé suivant la procédure TPA (texture Profil Analysis) présentée par Bourne (1968), en leur appliquant deux cycles de compression à l'aide d'un

texturomètre SMS TAXT2 (Surrey, Grande Bretagne) muni d'une sonde cylindrique de 0,036 m de diamètre (TA/XT2 3.6 R)

La compression a été appliquée sur une distance de 0,005 m, la sonde avançant à la vitesse de 0,001m/seconde. La détermination des paramètres TPA a été réalisée sur 3 échantillons différents des gels.

L'analyse du TPA a permis d'apprécier la dureté (Hardness) du gel, sa cohésion (Cohesiveness), son élasticité (Springness); son adhésivité (Adhesiveness), son caractère gommeux (Gumminess) et son aptitude à la mastication (Chewiness).

#### ***8.2.6. Analyse de la structure des gels au microscope***

Des observations microscopiques des suspensions aqueuses d'amidons après leurs cuissons à différentes températures ont été réalisées avec un microscope NIKON ECLIPSE E 400 (Nikon Co, Tokyo, Japon), équipé d'une caméra digitale et du logiciel de traitement d'images Lucia G (Nikon, Japon).

#### ***8.2.7. Analyse statistique des données***

Les déterminations quantitatives ont été réalisées avec au moins deux répétitions (n). L'analyse de la variance a été réalisée à l'aide du logiciel Minitab 15 (MINITAB Inc., UK) et la comparaison des moyennes effectuée avec la méthode de Tukey au seuil de signification de 95%. Les données quantitatives rapportées dans une même colonne et qui portent les mêmes indices alphabétiques ne diffèrent pas significativement.

### **8.3. Résultats**

#### ***8.3.1 Influence du séchage sur la capacité de rétention d'eau et la solubilité des amidons***

Le tableau 8.1 présente la capacité de rétention d'eau à froid et après gélatinisation des amidons extraits de maïs séchés à différentes températures. Les capacités de rétention d'eau à froid des amidons ne montrent aucune différence significative par rapport aux amidons natifs lorsque des amidons ont été extraits des maïs séchés à moins de 100°C. Le séchage à 130°C

accroît significativement la capacité de rétention d'eau des amidons à froid, ce qui témoigne de la pré-gélatinisation de ceux-ci.

**Tableau 8.1:** Capacité de rétention d'eau à froid et après gélatinisation, et indice de solubilité des amidons extraits de grains de maïs séchés à différentes températures.

Température de séchage (°C)	Capacité de rétention d'eau avant gélatinisation (g H <sub>2</sub> O/g de l'amidon)	Capacité de rétention d'eau après gélatinisation (g H <sub>2</sub> O / g de l'amidon)	Indice de solubilité des amidons (g solubles/100 g MS)
Témoin	2,1 ± 0,1 a	16,3 ± 0,8 a, b	13,9 ± 0,1 a
60	2,2 ± 0,1 a	17,2 ± 0,9 a, b	14,8 ± 1,1 a
80	2,3 ± 0,1 a	15,3 ± 1,0 b, c	14,5 ± 0,4 a
100	2,2 ± 0,0 a	15,1 ± 1,2 b, c	11,5 ± 0,8 b
130	3,4 ± 0,2 b	13,3 ± 0,3 c	11,5 ± 0,6 b

La capacité de rétention d'eau après gélatinisation des amidons extraits des maïs séchés aux températures inférieures à 60°C sont du même ordre que celles observées par Sandhu et Singh (2007) avec des amidons provenant de 9 variétés différentes de maïs.

L'augmentation des températures de séchage induit une diminution de la capacité de rétention d'eau des amidons gélatinisés. Haros et Suarez (1997) ont établi un constat similaire.

Les amidons extraits de maïs séchés à 130°C ont présenté les plus faibles capacités de rétention d'eau après leur gélatinisation.

Le tableau 8.1 montre également que les indices de solubilité des amidons diminuent significativement lorsque ces derniers ont été extraits de grains de maïs séchés à 100 et à 130°C. Ceci s'explique probablement par l'accroissement des forces d'association des polymères présents dans la phase amorphe des granules. En effet, pendant la gélatinisation, les granules d'amidons gonflent, l'amylose se solubilise et diffuse dans le milieu aqueux. Les faibles indices de solubilité de l'amylose des amidons extraits des maïs séchés à températures élevées suggèrent l'existence de modifications structurales affectant les phases amorphes des

granules. Ces modifications pourraient consister en l'enchevêtrement des chaînes d'amylose entre elles ou avec les brins d'amylopectine, soit dans la modification des propriétés des surfaces des granules, qui constituent l'interface de diffusion de l'amylose vers le milieu aqueux. Les travaux d'Altay et Gunasekaran (2006) ont cependant montré que les surfaces des granules de l'amidon extraits des grains séchés à des températures de l'ordre de 100°C ne sont pas particulièrement affectées par le séchage.

La diminution de l'aptitude des amidons à se solubiliser pendant la gélatinisation peut avoir un impact majeur sur les propriétés texturales et les propriétés à l'écoulement des suspensions aqueuses de l'amidon. Mua & Jackson (1997) ont montré que la quantité d'amylose libérée par les amidons de maïs est en étroite relation avec les propriétés développées par ces derniers à l'empesage et détermine la texture des gels obtenus après cuisson des suspensions aqueuses de l'amidon. En effet, les gels formés au refroidissement des empois d'amidon, sont des réseaux tridimensionnels constitués d'amylose dispersée en phase continue et des résidus de granules non dissouts, capables de retenir d'importantes quantités d'eau. Cette rétention d'eau améliore la consistance des suspensions aqueuses contenant de l'amidon et confère à l'amidon ses aptitudes épaississantes.

### ***8.3.2 Influence du séchage sur la capacité de gonflement des amidons en milieu aqueux***

Dans de nombreux travaux publiés en langue anglaise on désigne par « swelling power » la capacité de rétention d'eau des amidons gélatinisés, déterminée avec la méthode de Leach et al. (1958). S'il est évident que le gonflement des amidons en milieu aqueux résulte de l'absorption de l'eau par les granules, la capacité de gonflement et la capacité de rétention d'eau constituent deux concepts différents. Bagley et Christianson (1982) définissent la capacité de gonflement des amidons comme étant le rapport entre d'une part le poids des granules d'amidon gonflés après traitement thermique en milieu aqueux, récupéré par filtration ou centrifugation des sédiments et le poids des amidons secs mis en œuvre d'autre part. Cette définition suppose que les sédiments obtenus après traitements thermiques sont

constitués uniquement par des granules gonflés dépourvus d'eau interstitielle. En réalité l'eau retenue dans les sédiments d'amidon gélifié comprend aussi bien de l'eau se trouvant au sein des granules et de l'eau emprisonnée dans le réseau tridimensionnel formé par les chaînes d'amylose dispersées dans le milieu continu (Pal et al. 2007). Nayouf et al. (2003) proposent d'établir une distinction entre la méthodologie de détermination de la capacité de rétention d'eau et celle de l'évaluation de la capacité de gonflement des amidons. Nayouf et al. (2003) ainsi que Ziegler et al. (1993) proposent d'employer un ratio de gonflement des granules établi sous la forme du rapport  $(D/D_0)^3$  entre le diamètre médian des granules après traitement thermique (D) et le diamètre médian des amidons natifs ( $D_0$ ) tous mesurés au granulomètre par voie humide.

Le tableau 8.2 présente les ratios (capacités) de gonflement des granules mesurés avant et après la gélatinisation calculés sur base du diamètre médian des amidons natifs extraits des maïs non séchés thermiquement.

Les capacités de rétention d'eau à froid des amidons ne montrent aucune différence significative par rapport aux amidons natifs lorsque des amidons ont été extraits des maïs séchés à moins de 100°C. Le séchage à 130°C accroît significativement la capacité de rétention d'eau des amidons à froid, ce qui témoigne de la pré-gélatinisation de ceux-ci.

Les capacités de gonflement des amidons extraits des maïs non séchés thermiquement et ceux extraits des maïs séchés à 60°C ne diffèrent pas significativement. Les amidons extraits de maïs séchés à plus de 100°C présentent de plus fortes capacités de gonflement à froid et de plus faibles capacités de gonflement après leur gélatinisation. Ce fait montre d'une part que les amidons extraits des maïs séchés à des températures élevées subissent une importante pré-gélatinisation qui leur confère une résistance accrue aux traitements thermiques en milieu aqueux.

**Tableau 8.2 :** Capacité de gonflement des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures (n=3)

Température de séchage (°C)	Ratio de gonflement à froid	Ratio de gonflement après gélatinisation
To	1,0 ± 0,0 a	20,7 ± 0,6 a
60	1,0 ± 0,0 a	19,2 ± 0,9 a
80	1,1 ± 0,0 a	16,6 ± 0,7 b
100	1,2 ± 0,0 a	13,8 ± 1,0 c
130	2,4 ± 0,1 b	13,6 ± 0,3 c

Le gonflement des granules d'amidon en milieu aqueux peut avoir de nombreuses implications sur les propriétés techno-fonctionnelles des suspensions aqueuses d'amidons.

Rao et Tattiyakul (1999) ont étudié l'effet de la taille des granules de l'amidon, après leurs traitements hydro-thermiques réalisés entre 61°C et 74°C, sur les propriétés d'écoulement des dispersions aqueuses d'amidons et ont observé que la distribution granulométrique des amidons dans le milieu jouait un rôle primordial dans la détermination des propriétés d'écoulement des suspensions aqueuses de l'amidon.

Christianson et Bagley (1983) ont montré que la viscosité apparente des suspensions aqueuses d'amidon soumis à des traitements thermiques à des températures comprises entre 65° et 80°C dépendait étroitement du volume relatif des granules dans le système.

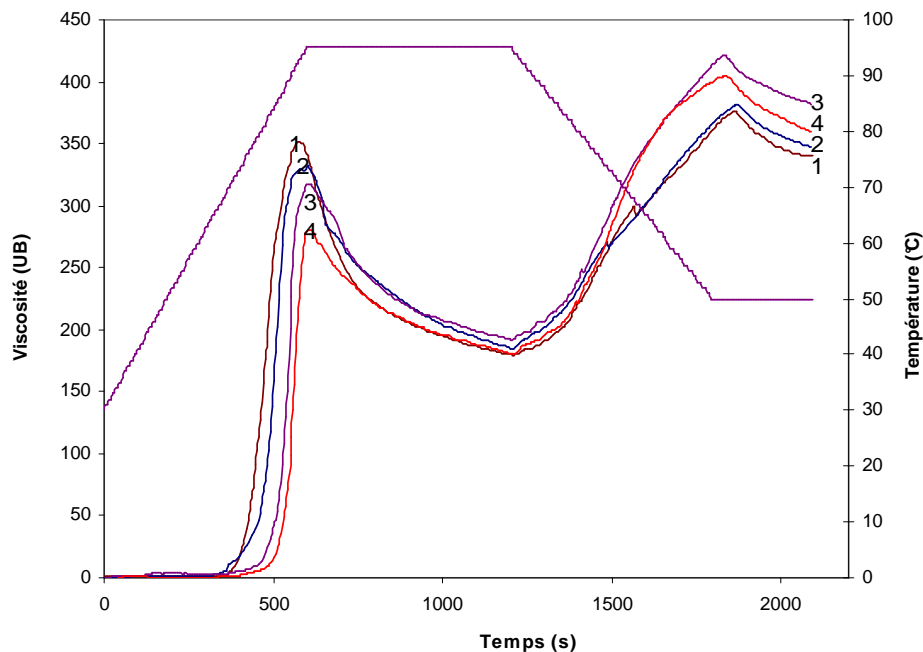
Sandhu et Singh (2007) ont observé que de nombreuses propriétés enregistrées lors de l'empesage des amidons par les visco-amylographes étaient corrélées à la capacité de gonflement des amidons.

Nayouf et al. (2003) ont établi des ajustements permettant de lier la taille atteinte par les granules d'amidon dans le milieu aqueux avec les propriétés rhéologiques de suspensions de l'amidon après leur gélatinisation.



### 8.3.3. Comportement des amidons à l'empesage

La figure 8.1 montre que les températures à partir desquelles la viscosité des suspensions d'amidons s'accroissent dépendent des températures de séchage du maïs. Les viscosités maximales des empis sont obtenues à des températures comprises entre 88 et 96°C et sont fonctions des températures de séchage du maïs. Ces augmentations des viscosités pendant la phase de chauffage sont principalement dues au gonflement des granules.



**Figure 8.1** : Evaluation des viscosités des suspensions aqueuses d'amidons extraits de maïs non séchés (1), séchés à 60°C (2); 100°C (3) et 120°C (4) en fonction du temps et de la température au visco-amylographe Brabender.

Durant le palier à températures constante de 96°C une diminution sensible de la viscosité des empis est observée (Breakdown). Celle-ci est due à la perte de l'intégrité des granules suite à l'éclatement de ceux-ci. L'ampleur de la diminution de la viscosité est inversement proportionnelle à la résistance des granules à l'éclatement lors des traitements thermiques en milieux aqueux (rigidité).

Pendant le refroidissement, l'amylose libérée dans le milieu se fige et forme un réseau tridimensionnel emprisonnant en son sein les résidus des granules d'amidon et l'eau,

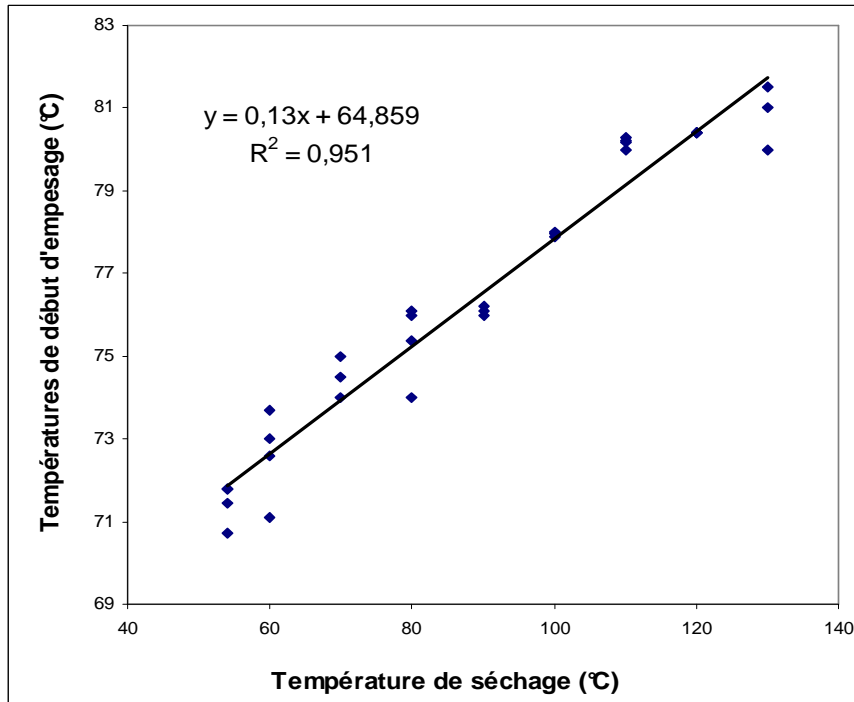
induisant une augmentation de la viscosité (Set-back). En fonction de la structure du réseau formé, de la taille des résidus des granules, de leur déformabilité et de la quantité d'eau présente dans le réseau, les caractéristiques des gels formés à l'empesage peuvent être différentes. Le tableau 8.3 présente les paramètres quantitatifs mesurés à l'empesage des amidons extraits des grains de maïs séchés à différentes températures.

**Tableau 8.3** Paramètres d'empesage de suspensions aqueuses d'amidons enregistrés au viscoamylographe Brabender (UB : unité Brabender)

Températures de séchage (°C)	Température de début d'empesage (°C)	Pic de viscosité au chauffage (UB)	Breakdown (viscosité)	Viscosité finale des empois	Set-back (viscosité)
Non séchés	73,1 ± 0,8 a, b	346,7 ± 4,9 a	160,7 ± 8,0 a	340,3 ± 1,5 a	175,7 ± 6,4 a
54	71,4 ± 0,6 b	353,0 ± 7,5 a	178,0 ± 6,1 a	334,3 ± 16,5 a	175,7 ± 11,9 a
60	72,6 ± 1,4 b	351,7 ± 8,0 a	173,7 ± 9,7 a	357,7 ± 15,0 a	178,7 ± 2,5 a, b
70	74,5 ± 0,7a, c	346,0 ± 1,5 a, b	175,5 ± 10,6 a	370,0 ± 16,9 a	190,5 ± 0,7 b, c
80	75,4 ± 1,2 c	330,0 ± 17,7 a, b	160,7 ± 18,1 a	373,0 ± 3,9 a, b	204,0 ± 5,2 c
90	76,1 ± 0,1 c	318,0 ± 19,8 b	133,0 ± 8,5 b	363,0 ± 14,1 a, b	210,0 ± 9,9 c, d
100	78,0 ± 0,1 c, d	313,5 ± 6,3 b, c	125,0 ± 0,1 b, c	379,0 ± 4,2 a, b	222,5 ± 4,9 d, e
110	80,2 ± 0,1 e	311,3 ± 7,5 b, c	130,3 ± 1,5 b	409,0 ± 3,6 b	232,3 ± 2,9 e
120	80,4 ± 0,0 e	284,3 ± 6,8 c, d	110,7 ± 3,3 c, d	355,3 ± 4,9 a	217,3 ± 0,9 d
130	80,8 ± 0,8 e	269,7 ± 1,5 d	95,0 ± 6,9 d	353,7 ± 6,6 a	215,5 ± 0,7 d

Les températures élevées de séchage induisent une augmentation de la température de début d'empesage (Td). Ce phénomène a été également observé par Mistry et al. (1993). Des augmentations similaires des températures de début d'empesage ont été observées avec des amidons de maïs soumis aux traitements thermiques à humidités intermédiaires (Hoover & Manuel, 1996) et chez les amidons de différentes origines botaniques (Jacobs et al. 1996; Stute, 1992; Hoover & Vasanthan, 1994) soumis aux mêmes traitements.

Une corrélation linéaire entre les températures de début de gélatinisation et les températures de séchages du maïs (dans la plage de températures comprises entre 54 et 130°C) a été déduite des résultats expérimentaux (Figure 8.2)

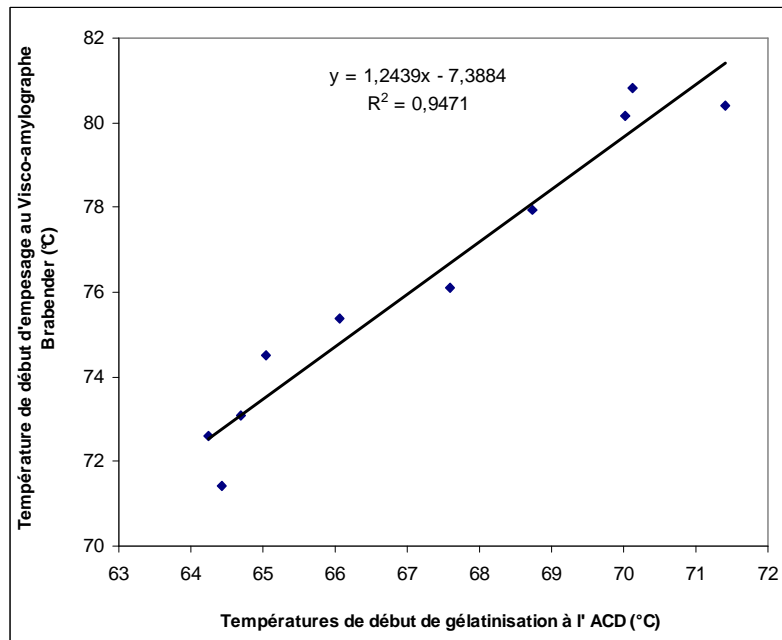


**Figure 8.2** Influence de la température de séchage sur le début d'empesage

D'après Jacobs & Delcour (1998) l'augmentation de la température d'empesage des amidons pourrait s'expliquer par la stabilité conférée aussi bien à la phase amorphe qu'à la phase cristalline des granules par les traitements thermiques des amidons à humidités intermédiaires.

De nombreux auteurs désignent la température de début d'empesage ( $T_d$ ) comme étant la température de début de gélatinisation des amidons ( $T_{onset}$ ). Une enquête réalisée par Atwel et al. (1988) a cependant montré qu'un plus grand nombre de chercheurs préfèrent réserver la terminologie de « température de gélatinisation » aux températures mesurées par Analyse Calorimétrique Différentielle des amidons en milieu aqueux.

Les résultats observés dans la présente étude ont permis de montrer que ces deux paramètres sont fortement corrélés et sont influencés de la même manière par la température de séchage des grains de maïs (Figure 8.3). La différence entre les températures d'empesage et de gélatinisation est de l'ordre de 7 à 10°C.

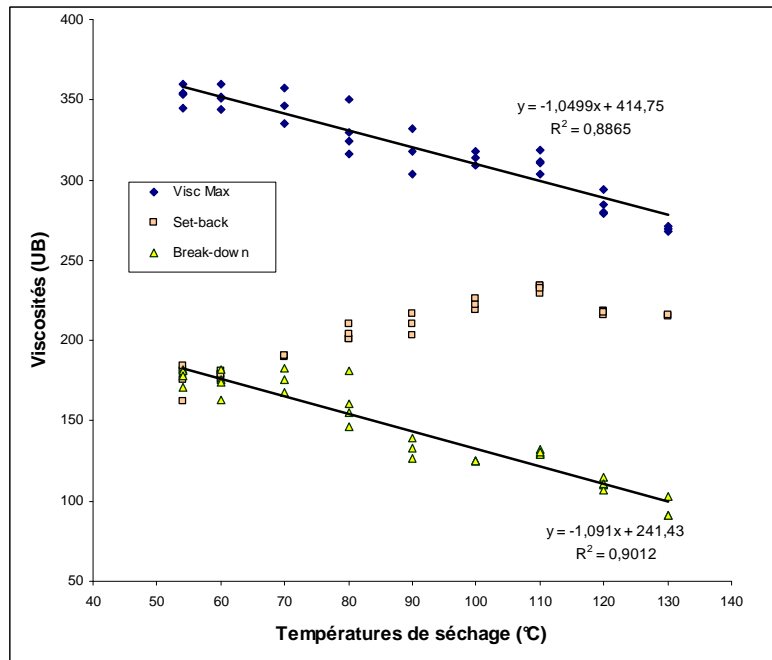


**Figure 8.3 :** Evolution de la température de début d’empesage mesurée à l’aide du visco-amylographe Brabender en fonction des températures de début de gélatinisation des amidons mesurée par analyse calorimétrique différentielle

Le tableau 8.3 indique en outre que la viscosité maximale développée lors du chauffage des suspensions aqueuses d’amidon (Visc max) et la chute de la viscosité observée pendant le palier à température constante de 96°C auquel sont maintenus les empois (breakdown) diminuent linéairement lorsque les températures de séchage du maïs augmentent. Des tendances similaires ont été observées lors de l’application des traitements thermiques à humidités intermédiaires à des amidons de maïs par Kawabata et al. (1994) ; Hoover & Manuel (1996) ; Saïr (1967) et Sekine et al. (2000).

La diminution de la viscosité des suspensions aqueuses d’amidons extraits de maïs séchés à des températures élevées pendant leur chauffage dans le visco-amylographe et la stabilité relative de leur viscosité au palier de température de 96°C, traduisent une diminution de la sensibilité des granules au traitement thermique en milieu aqueux. Singh et al. (2003) ont observé que les amidons de maïs qui présentent les plus fortes capacités de gonflement sont aussi les plus sensibles à la dégradation pendant les traitements thermiques et donnent lieu à d’importantes diminutions de viscosité au delà de la température de gélatinisation. Ils

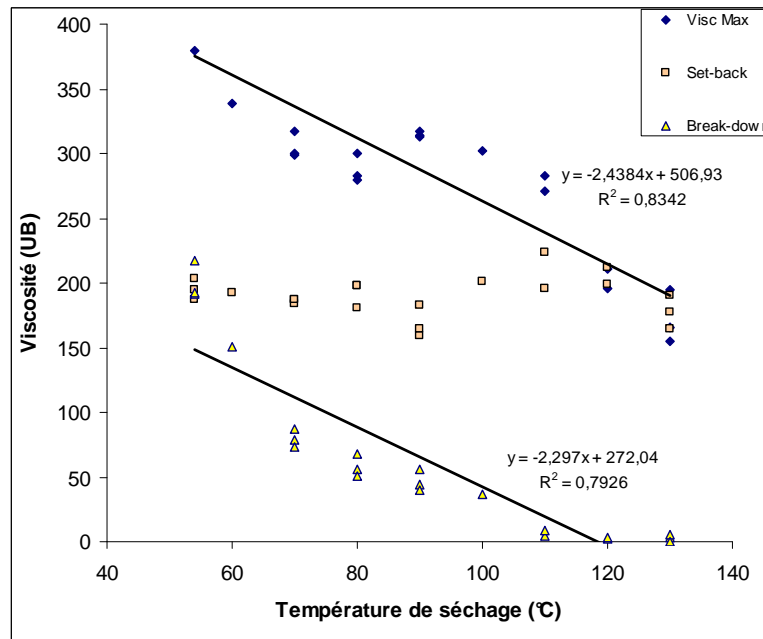
attribuent les différences de chutes de viscosité des amidons pendant la phase de chauffage à température constante à la rigidité des granules et à leur teneur élevée en lipides résiduels. La faible capacité de gonflement des granules et leur résistance à l'éclatement à la cuisson constituent des caractéristiques spécifiques des amidons résistants (Kawabata et al. 1994).



**Figure 8.4** : Influence de la température de séchage sur la viscosité des suspensions aqueuses d'amidon à l'empesage

Pendant le refroidissement, la viscosité des gels s'accroît avec la température de séchage pour plafonner à une valeur maximale chez les amidons extraits de maïs séchés à 80°C, avant de décroître légèrement. Ce comportement résulte de la conjonction des effets liés d'une part à la rigidité des granules, qui deviennent peu déformables et gonflent moins lorsqu'ils ont été extraits des maïs séchés à températures élevées, et d'autre part à la diminution de leur solubilité à la cuisson. Les maïs séchés à basses températures donnent des amidons qui se dégradent rapidement pendant la cuisson, pouvant conduire à la formation d'un réseau tridimensionnel très expansé du fait de l'importante solubilité de l'amylose en milieu continu.

Les résidus d'amidon constituant la phase dispersée dans les gels d'amidon et l'amylose dissout doivent être en proportions adéquates pour que se développent les valeurs les plus élevées de viscosité. Aux conditions d'empesage appliquées, cet équilibre optimal semble être obtenu avec des amidons extraits des maïs séchés à 80°C. Des comportements à l'empesage similaires ont été observés en analysant le comportement de suspensions aqueuses de farines entières de maïs à des concentrations similaires d'amidon (Figure 8.5).

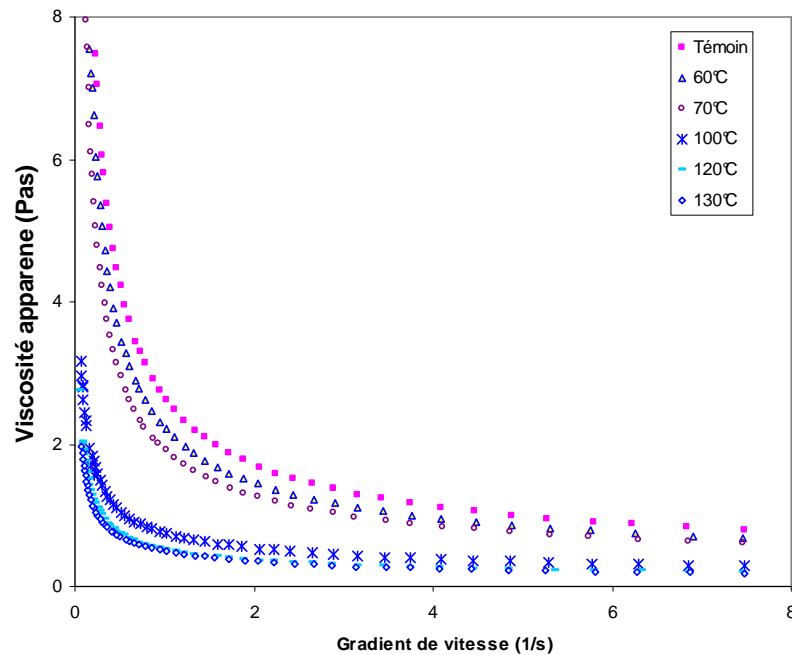


**Figure 8.5** Influence de la température de séchage sur la viscosité des suspensions aqueuses de farines entières de maïs à l'empesage

### 8.3.4. Influence du séchage sur les propriétés d'écoulement des gels

La figure 8.4 présente l'évolution de la viscosité apparente mesurée à 20°C de gels d'amidon issus de grains de maïs séchés à différentes températures, portés à 100°C pendant 30 minutes, lorsque le gradient de vitesse appliqué varie de  $0.7 \text{ s}^{-1}$  à  $8 \text{ s}^{-1}$ ; la viscosité apparente des gels n'évolue plus significativement au-delà du gradient de vitesse de  $10 \text{ s}^{-1}$ .

Les gels formés par le traitement thermique à 100°C de suspensions aqueuses d'amidon présentent tous un comportement rhéo-fluidifiant. Ce comportement a été également observé sur des gels d'amidon de maïs traités à plus de 85°C par Doublier et al. (1987), Christianson et Bagley (1983; 1984) et par Rao et al. (1997).



**Figure 8.6.** Evolution de la viscosité apparente des gels formés par des suspensions aqueuses à 3% d'amidon extrait de grain de maïs séchés à différentes températures en fonction du gradient de vitesse.

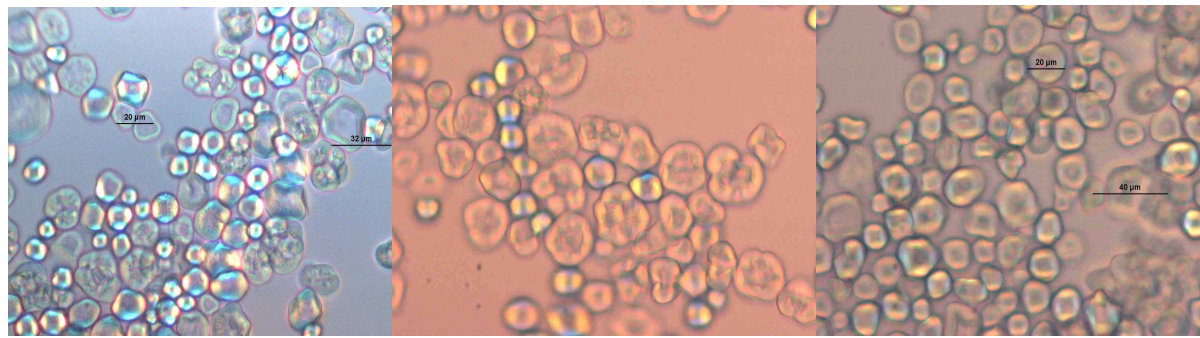
La viscosité apparente des gels préparés augmente significativement lorsque les gradients de vitesses appliqués à l'écoulement tendent à s'annuler. Ceci montre la nécessité d'une contrainte minimale (Yield stress) pour induire l'écoulement de ces gels (Christianson & Bagley, 1984). Rao et al. (1997) ont également observé ce comportement en analysant des gels d'amidon de 2,6% de concentration préparés à 85°C.

Aux concentrations identiques, les gels obtenus lors de la cuisson de suspensions aqueuses d'amidon de maïs séchés à températures élevées sont plus fluides. Cette évolution des propriétés d'écoulement des gels est attribuable au faible développement de la structure du gel, lié au peu d'amylose solubilisé et au faible gonflement des granules à la cuisson.

### ***8.3.5. Analyse microscopique de la structure des suspensions aqueuses d'amidons obtenus après traitements thermiques***

Les observations microscopiques des suspensions aqueuses de granules d'amidon après leur cuisson à des températures comprises entre 60 et 100°C montrent que les températures de

séchage du maïs modifie la structure des suspensions obtenues après traitements thermiques. A la cuisson les granules d'amidon extraits de grains séchés à températures élevées conservent mieux leur individualité et se dissolvent difficilement (Figure 8.7).



Amidon de maïs non séchés (gel 60°C)

Amidon de maïs séché à 60°C (gel 60°C)

Amidon de maïs séché à 130°C (gel 60°C)



Amidon de maïs non séchés (gel 70°C)

Amidon de maïs séché à 60°C (gel 70°C)

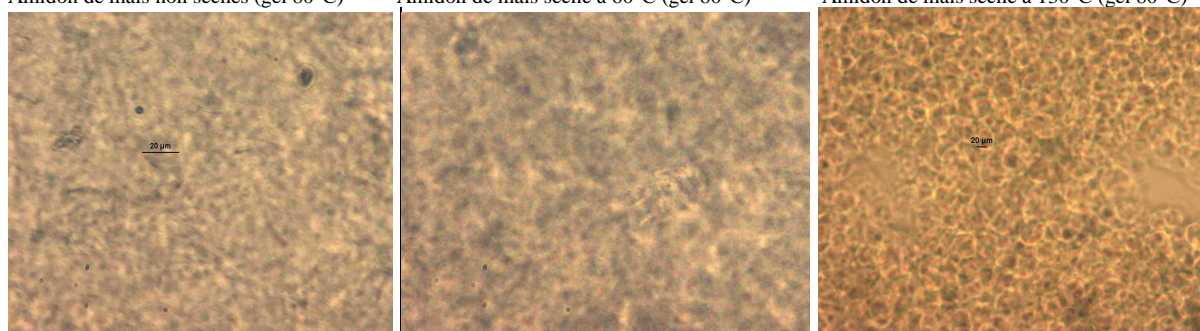
Amidon de maïs séché à 130°C (gel 70°C)



Amidon de maïs non séchés (gel 80°C)

Amidon de maïs séché à 60°C (gel 80°C)

Amidon de maïs séché à 130°C (gel 80°C)



Amidon de maïs non séchés (gel 100°C)

Amidon de maïs séché à 60°C (gel 100°C)

Amidon de maïs séché à 130°C (gel 100°C)

**Figure 8.7** Vue au microscope des suspensions aqueuses d'amidons extraits de maïs non séchés, séchés à 60°C et à 130°C après cuisson à différentes températures.



### 8.3.6. Influence du séchage sur les propriétés texturales des gels d'amidon

La texture désigne l'ensemble des propriétés rhéologiques et de structure (géométrique et de surface) d'un produit alimentaire, perceptibles par les mécanorécepteurs, les récepteurs tactiles et, éventuellement, les récepteurs visuels et auditifs.

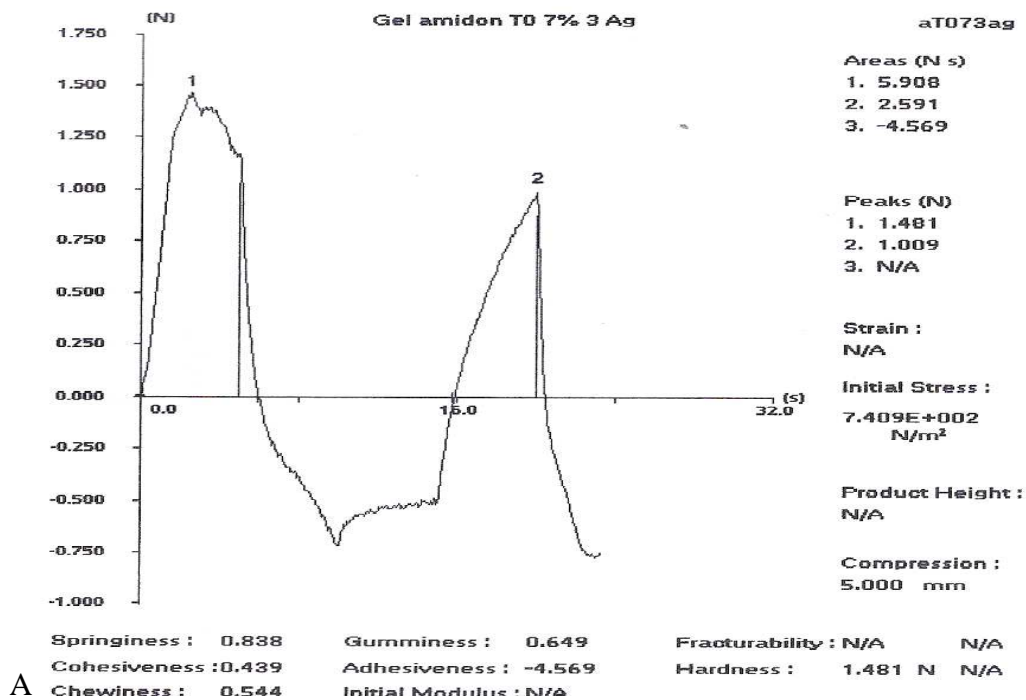
Le tableau 8.4 présente la dureté (Hardness); la cohésion (Cohesiveness); l'élasticité (Springness); l'adhésivité du gel (Adhesiveness); le caractère gommeux (Gumminess); l'aptitude à la mastication du gel (Chewiness) des gels préparés avec 7% de l'amidon extrait des maïs séchés à différentes températures.

**Table 8.4:** Propriétés texturales des gels obtenus par traitement thermique des suspensions aqueuses d'amidon de 7%.

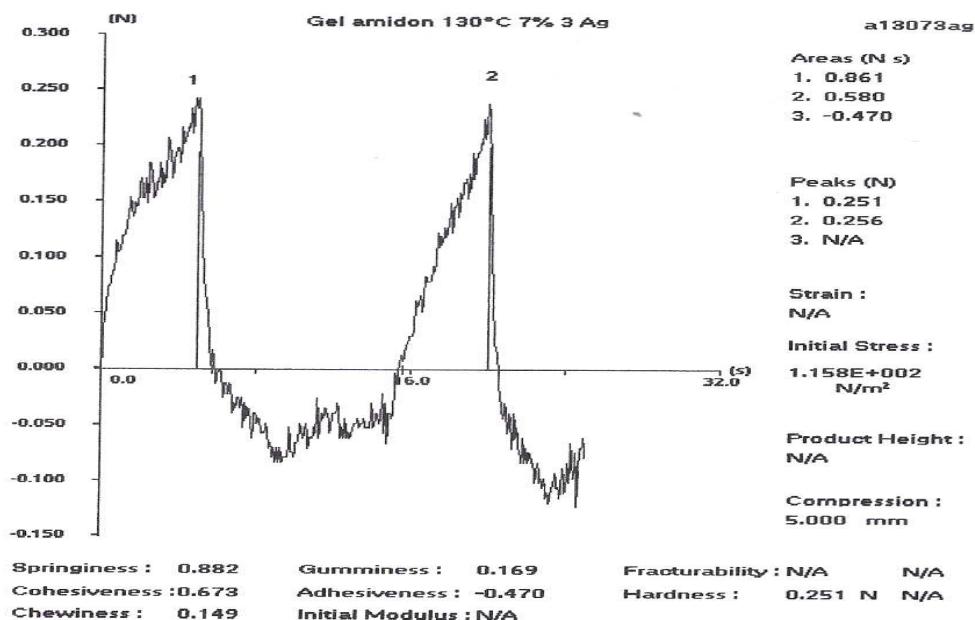
	Dureté (N)	Adhésivité	Cohésion	Elasticité	Gumminess	Chewiness
<b>Témoin (T0)</b>	1,47 ± 0,07 a	-4,34 ± 0,33 a	0,44 ± 0,01 a	0,84 ± 0,00 a	0,63 ± 0,03 a	0,53 ± 0,02 a
<b>60</b>	1,48 ± 0,05 a	-4,28 ± 0,35 a	0,44 ± 0,01 a	0,85 ± 0,00 a	0,64 ± 0,01 a	0,55 ± 0,01 a
<b>70</b>	1,49 ± 0,07 a	-4,16 ± 0,30 a	0,43 ± 0,01 a	0,86 ± 0,00 a, e	0,64 ± 0,06 a	0,53 ± 0,01 a
<b>100</b>	1,26 ± 0,17 a, b	-1,64 ± 0,15 b	0,57 ± 0,07 b	0,91 ± 0,01 b	0,66 ± 0,10 a	0,60 ± 0,08 a, b
<b>110</b>	1,14 ± 0,11 b	-1,10 ± 0,06 b	0,59 ± 0,01 b	0,95 ± 0,02 c	0,68 ± 0,06 a	0,64 ± 0,07 b
<b>120</b>	0,24 ± 0,01 c	-0,30 ± 0,04 c	0,77 ± 0,01 c	0,89 ± 0,00 d, b	0,18 ± 0,00 b	0,16 ± 0,00 c
<b>130</b>	0,25 ± 0,02 c	-0,45 ± 0,06 c	0,70 ± 0,05 c	0,87 ± 0,01 e	0,17 ± 0,00 b	0,15 ± 0,00 c

Les températures élevées de séchage provoquent une diminution de la dureté et l'adhésivité des gels. L'augmentation de la cohésion des gels d'amidons extraits des maïs séchés à 120 et 130°C relève plutôt d'un artefact. En effet, les traitements thermiques des suspensions aqueuses d'amidons extraits des maïs séchés à ces températures n'ont pas donné de gel solide, probablement à cause de la faible solubilisation des granules pendant la cuisson. Etant donné que la cohésion des gels en TPA est calculée comme le rapport du travail effectué par la sonde de mesure à la seconde compression sur le travail réalisé à la première compression, les faibles niveaux des travaux obtenus à la première compression des gels fluides obtenus avec les amidons extraits des maïs séchés à 120 et à 130°C conduisent forcément à des valeurs élevées de cohésions des gels, entraînant également une diminution significative des valeurs

calculées traduisant le caractère gommeux et de la machabilité des gels. Les figures 8.8 et 8.9 illustrent cette situation.



**Figure 8.8 :** Profil textural de gel d'amidon extrait de grains de maïs non séchés et soumis à une cuisson à 90°C (concentration de 7%).



**Figure 8.9 :** Profil textural de gel d'amidon extrait de grains de maïs séchés à 130°C et soumis à une cuisson à 90°C (concentration de 7%).

Les modifications des paramètres texturaux des gels d'amidons extraits des maïs séchés à températures élevées permettent de conclure que les températures de séchage des grains sont susceptibles de modifier les propriétés sensorielles des produits à base de maïs ou de leur amidon perceptibles par les mécanorécepteurs des consommateurs.

#### **8.4. Conclusion**

Les amidons soumis aux traitements thermiques en milieu aqueux, gonflent, libèrent de l'amylose dans le milieu continu et forment des gels, lorsque la concentration en amylose dispersée dans la phase continue du gel le permet. Les propriétés de ces gels dépendent de la force des liaisons entre les chaînes d'amylose dispersées en milieu continu, de la taille et de la déformabilité des granules non dissouts (fantômes) qui constituent la phase dispersée des gels.

Il ressort de la présente étude que les températures élevées de séchage du maïs confèrent aux granules de l'amidon une rigidité thermique (résistance au traitement thermique), qui réduit leur capacité de gonflement, de rétention d'eau ainsi que leur aptitude à se solubiliser à la cuisson. Ces modifications des caractéristiques des amidons ont des répercussions sur le comportement des suspensions aqueuses d'amidons pendant leur cuisson, sur les propriétés rhéologiques et texturales des gels qui en découlent, et peuvent par conséquent influencer les perceptions sensorielles des consommateurs. La température de séchage des grains de maïs constitue donc un paramètre important à considérer dans la préparation des produits à base de l'amidon de maïs.

# **Chapitre 9 : Etudes comparatives des modifications des amidons induites au séchage des grains et celles induites lors des traitements thermiques des amidons natifs à humidités intermédiaires**

## **Résumé**

Des modifications des propriétés physico-chimiques et technofonctionnelles des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures (SEC) ont été comparées à celles induites sur les amidons extraits du maïs puis soumis à des traitements thermiques à humidités intermédiaires (TTHI). Il apparaît que les modifications induites pendant le séchage des grains de maïs sont de même nature que celles induites par les TTHI sur les amidons. Ces modifications s'amplifient lorsque les traitements sont réalisés à des températures et des teneurs en eau élevées. Aux mêmes températures, les TTHI induisent des modifications plus importantes que celles induites lors du séchage de grains présentant au départ la même teneur en eau. Ces différences sont dues au fait que les amidons soumis à des TTHI sont maintenus à des teneurs en eau élevées tout au long du traitement, alors que les teneurs en eau des amidons pendant le séchage diminuent et deviennent limitant pour l'induction de ces modifications. La similarité des modifications induites par ces deux traitements permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle les modifications des propriétés physico-chimiques et technofonctionnelles des amidons extraits des maïs séchés à hautes températures résultent de restructurations ayant lieu au sein des granules.

## **9.1 Introduction**

Les traitements thermiques des amidons à humidité intermédiaire (TTHI) désignent les procédés thermiques qui modifient les amidons extraits, sans induire leur complète gélatinisation. D'après Jacobs et Delcour (1998), ces traitements consistent à chauffer des amidons dont la teneur en eau est inférieure à 35%, à des températures supérieures aux températures de transitions vitreuses mais inférieures à leur température de gélatinisation.

Pendant le séchage, les granules emprisonnés dans l'endosperme des grains sont soumis au chauffage, dans un environnement où la température et la teneur en eau évoluent asymptotiquement vers leur valeur d'équilibre avec l'air de séchage. Les traitements que subissent les granules dans ces conditions peuvent être assimilés à des TTHI.

Les résultats présentés dans les chapitres précédents montrent que les températures élevées de séchage induisent l'augmentation des températures de gélatinisation de l'amidon, diminuent leurs enthalpies de gélatinisation, modifient la viscosité des empois et altèrent leur capacité de rétention d'eau et leur solubilité à la cuisson. Tous ces changements des propriétés induits au séchage sont similaires à ceux observés dans de nombreuses études portant sur les TTHI des amidons de maïs (Hoover et Manuel, 1996 ; Kawabata et al. 1994 ; Lim et al. 2001).

Les TTHI permettent d'obtenir des granules d'amidon, peu solubles, avec une faible capacité de rétention d'eau (Hoover et Manuel, 1994) et présentant une résistance aux traitements thermiques et enzymatiques accrue. Ces propriétés analogues à celles des fibres diététiques ouvrent des nouvelles perspectives de valorisation aux produits céréaliers.

De nombreuses études ont montré que la consommation des amidons résistants améliore le contrôle de la glycémie (Jaisut et al., 2008) et de la physiologie du colon (Cummings & Englyst, 1995 ; Ito et al., 1999, Liu, X., 2007 ; Saito et al., 2001 ; Kishida et al., 2001), favorise la laxation (Kim et al., 2003 ; Saito et al., 2001), induit une diminution de la concentration des lipides et du cholestérol dans le plasma sanguin (Liu, X. et al., 2007 ; de Deckere et al, 1993 ; Kim et al., 2003) et améliore l'efficacité nutritionnelle des nutriments fournis aux monogastriques (Weurding, 2002 ; Lopez et al. 2000 ; Yonekura et al. 2004).

Le séchage du maïs aux températures élevées peut dès lors être envisagé comme moyen de développement de caractéristiques des amidons résistants analogues à celles des fibres diététiques et/ou être envisagé comme procédé de substitution de traitements chimiques de

réticulation des amidons, qui visent généralement l'amélioration de la résistance thermique des amidons obtenue par phosphorylation (Buléon, 1990).

Dans la présente étude, les modifications induites pendant le séchage du maïs sont comparées à celles observées lors de l'application des TTHI aux amidons natifs. La taille des granules après les différents prétraitements, leur capacité de gonflement durant des traitements isothermiques en milieu aqueux, leurs thermogrammes obtenus par ACD et leur comportement à l'empesage sont analysés.

## **9.2. Matériel et méthodes**

### ***9.2.1. Echantillons analysés***

Du maïs de variété Baltimore a été utilisé pour l'étude. Le séchage des grains a été réalisé à l'aide de l'installation décrite à la section 4.2 et leurs amidons ont été extraits par fractionnement en voie humide. Les traitements thermiques à humidités intermédiaires ont été appliqués exclusivement aux amidons extraits des grains de maïs non séchés (amidons natifs).

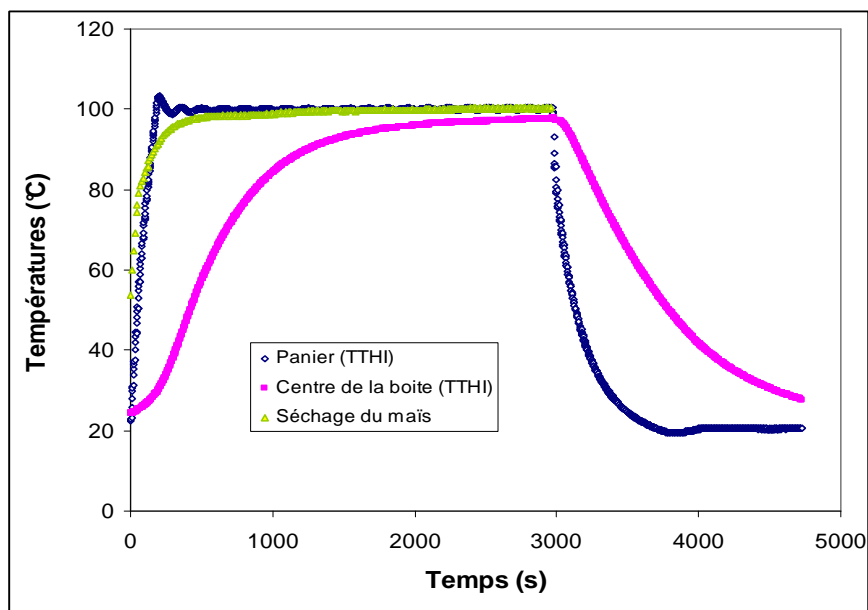
### ***9.2.2. Traitement thermique des amidons à humidité intermédiaire***

50 g d'amidon natif conditionnés à de teneurs en eau de 7 ; 15 et 30% et placés dans des boîtes métalliques de 0,030 m de hauteur et 0,073 m de diamètre hermétiquement scellées ont été portés à des températures comprises entre 60 et 130°C à l'aide d'un autoclave pilote FMC A091 (FMC-Europ N.V, Belgique), dans les conditions résumées dans le tableau 9.1. Les amidons ainsi conditionnés ont été traités suivant un dispositif en blocs randomisés.

La figure 9.1 présente les températures mesurées à l'aide d'un thermocouple à simple soudure fixé dans l'endosperme d'un grain de maïs pendant son séchage à 100°C et les températures mesurées à la surface et au centre d'une boîte métallique contenant de l'amidon à 30% de teneur en eau à l'aide d'un thermocouple aiguille ECKLUND CNS lors d'un traitement thermique à 100°C.

**Tableau 9.1** Températures, durées de traitements et teneurs en eau des amidons pendant leur traitement thermique à humidité intermédiaire

Températures de chauffage (°C)	Durée de chauffage (minutes)	Teneurs en eau des échantillons %
Non traité (témoin)	Non traits (témoin)	7,5 %
		15,0%
		30,0%
60	180	7,5%
		15%
		30%
100	50	7,5%
		15%
		30%
130	20	7,5%
		15%
		30%



**Figure 9.1** : Températures mesurées dans un grain de maïs pendant son séchage à 100°C et températures suivies à la surface et au centre d'une boîte métallique contenant de l'amidon à 30% de teneur en eau lors de son traitement thermique à 100°C

### 9.2.3. Analyse calorimétrique différentielle des amidons prétraités

L'ACD des amidons a été conduite suivant la méthode décrite à la section 7.2.2

#### ***9.2.4. Analyse des amidons à l'aide du Rapid-Visco-Analyser***

Les caractéristiques des amidons à l'empesage ont été déterminées à l'aide du Rapid-Visco-Analyser (Newport Scientific Pty. Ltd., Narrabeen, Australie). 2,273 g d'amidon ont été mis en suspension dans 25 g d'une solution aqueuse contenant 2 mM d'AgNO<sub>3</sub>. Le schéma thermique de l'analyse a été contrôlé à l'aide du logiciel Thermocline (Newport Scientific, Narrabeen, Australie). La suspension d'amidon a été initialement portée à 50°C en 1 minute, puis chauffée progressivement jusqu'à 95°C à la vitesse de 12°C/minutes. La température de 95°C a été maintenue constante pendant 5 minutes, suivie d'un refroidissement à la vitesse de -12°C/ minutes. A 50°C un second palier de température constante a été maintenu pendant 1 minute. La viscosité maximale atteinte par la suspension en phase de chauffage (pic), la chute de viscosité pendant la phase de chauffage (break-down), la viscosité du gel obtenu à la fin du processus et les températures de début d'empesage ont été déterminés. Les viscosités obtenues à l'aide du Rapid-Visco-Analyser sont exprimées en centipoises

#### ***9.2.5. Etablissement de la cinétique de gonflement des granules***

##### **9.2.5.1. Mode de traitement iso-thermique**

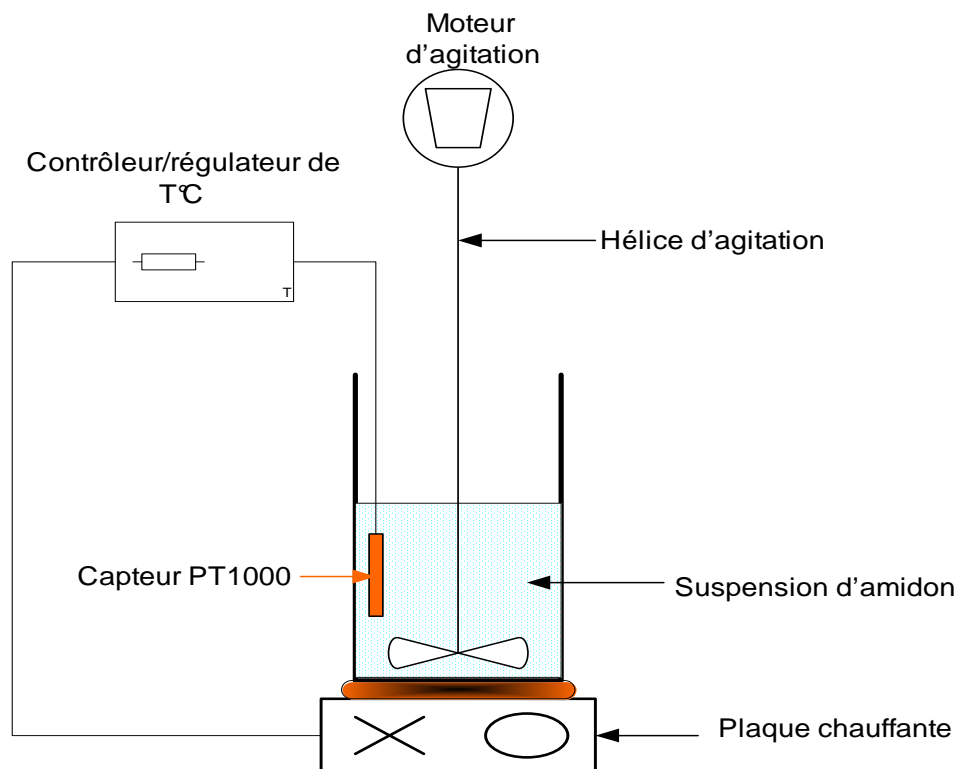
Dans le but de connaître le comportement granulométrique des amidons extraits de grains de maïs séchés à différentes températures et celui des amidons soumis à des TTHI à température équivalente, l'évolution de la taille des granules durant des traitements isothermiques des suspensions de ceux-ci a été suivie avec une méthodologie proche de celle décrite par Okechukwu et Rao (1996) et Chen, G et al. (2007).

Environ 10 g d'amidons ont été dispersés dans 1 litre d'eau maintenue à une température constante à l'aide d'un système de chauffage doté d'un dispositif de mesure et de régulation de la température de type RTC Basic IKA (Janke & Kunkel, Allemagne). Ce système est constitué d'une plaque chauffante, d'un régulateur de puissance couplé à une sonde de température de type PT1000 plongeant dans une suspension aqueuse d'amidon. Les granules



ont été maintenus en suspension tout au long du chauffage à l'aide d'un mobile d'agitation de type A315 mû par un agitateur de Type RM 18 (IKA-Werk, Allemagne) tournant à 120 tours/minute environ (Figure 9.2).

Aux intervalles de temps prédéfinis, 5 ml de suspension aqueuse d'amidon étaient soutirés du système de chauffage, et mélangés avec environ 10 ml de glace pilée. La détermination de la taille des granules a été réalisée avec un granulomètre à laser par voie humide, suivant la méthode décrite à la section 7.2.2.



**Figure 9.2.** : Système de traitement iso-thermique des suspensions aqueuses d'amidons

#### 9.2.5.2. Suivi de la cinétique de gonflement

Les prises d'essai récoltées à différents instants des traitements iso-thermiques des suspensions aqueuses d'amidons ont été analysées à l'aide d'un granulomètre laser par voie humide. Le gonflement des granules a été caractérisé par le ratio présenté au paragraphe 8.2.2.

### **9.2.6. Analyses statistiques**

Les déterminations quantitatives ont été réalisées avec deux répétitions. Les résultats sont présentés sous la forme de moyenne  $\pm$  écart-type. L'analyse de la variance et l'ajustement des modèles ont été réalisés à l'aide du logiciel Minitab 15. La comparaison des moyennes a été effectuée avec la méthode de Tukey au seuil de signification de 95%.

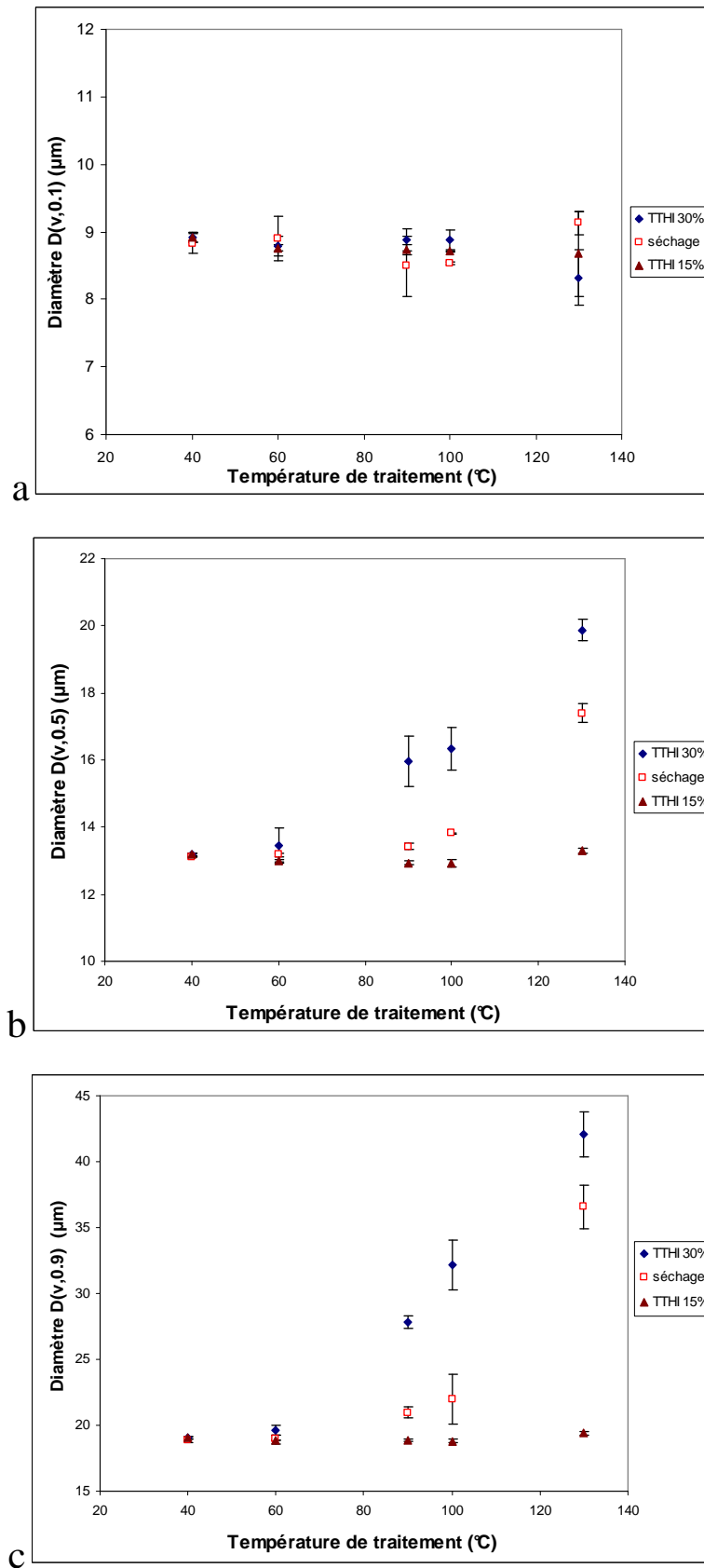
L'ajustement du modèle quadratique décrivant l'évolution du diamètre médian des granules a été réalisée par la méthodologie de surface de réponse avec des variables non codées. Les températures de séchage, les températures et les durées des traitements iso-thermiques des granules en milieu aqueux ainsi que les teneurs en eau des échantillons soumis aux TTHI ont été considérées comme variables indépendantes des modèles de prévision proposés.

## **9.3. Résultats et discussion**

### **9.3.1. Etude comparative de la granulométrie des amidons à froid**

Les granules d'amidons extraits de grains de maïs séchés à différentes températures et ceux soumis aux TTHI ont été analysés par granulométrie en voie humide. Les figures 9.3b et 9.3c montrent qu'aux températures supérieures à 60°C, les TTHI des amidons conditionnés à 30% affectent plus intensément la granulométrie des amidons natifs comparativement aux séchages des grains aux températures équivalentes, qui semblent par contre avoir des effets plus marqués que ceux des TTHI des amidons conditionnés à 15% de teneur en eau.

Ce fait s'explique par une pré-gélatinisation plus importante des amidons pendant les TTHI à 30% en raison de la plus grande disponibilité de l'eau pendant ce traitement et par une restriction des modifications structurales des granules lorsque l'eau se raréfie dans le milieu. En effet, les caractéristiques structurales des amidons en présence des faibles teneurs en eau nécessitent des températures beaucoup plus importantes pour subir des changements similaires à ceux obtenus en présence de teneurs en eau élevées



**Figures 9.3.** Influence de la température de TTHI des amidons natifs conditionnés à 15 (▲) et à 30% (◆) de teneur en eau et du séchage des grains de maïs (□) sur les diamètres [D (v, 0.1) (a) ; D (v, 0.5) (b) et D (v, 0.9)] des amidons de maïs

Spigno & De Faveri (2004) ont observé que les systèmes contenant des amidons à de faibles teneurs en eau nécessitent des énergies d'activation importantes pour gélatiniser. Biliaderis et al. (1980) et Zobel et al. (1984) ont montré qu'aux faibles teneurs en eau, les amidons gélatinisent à des températures beaucoup plus élevées qu'en milieu aqueux. Ce fait a été confirmé par Zhong et Sun (2005) pour les amidons conditionnés à des teneurs en eau inférieures à 29,5%.

En outre, transitions vitreuses des amidons sont initiées à des faibles températures lorsque la teneur en eau de ceux-ci augmente (Mizuno et al. 1998). Aussi, lors des traitements thermiques, les modifications structurales ayant pour origine les transitions vitreuses se trouvent favorisées au sein des échantillons présentant des teneurs en eau élevées.

Au séchage, la teneur en eau de grains diminue d'autant plus rapidement que les températures de l'air de séchage augmentent. Les granules d'amidon emprisonnés dans l'endosperme se retrouvent ainsi portés à des températures de plus en plus élevées, dans des environnements présentant des teneurs en eau variant entre la teneur en eau initiale des grains (~32%) et la teneur en eau en fin de séchage (~12%). L'effet de traitement thermique le plus significatif étant celui obtenu lorsque l'environnement des granules présente des teneurs en eau élevées, on comprend dès lors le comportement intermédiaire des modifications observées chez les amidons extraits des maïs séchés aux températures équivalentes à celles des TTHIs analysés.

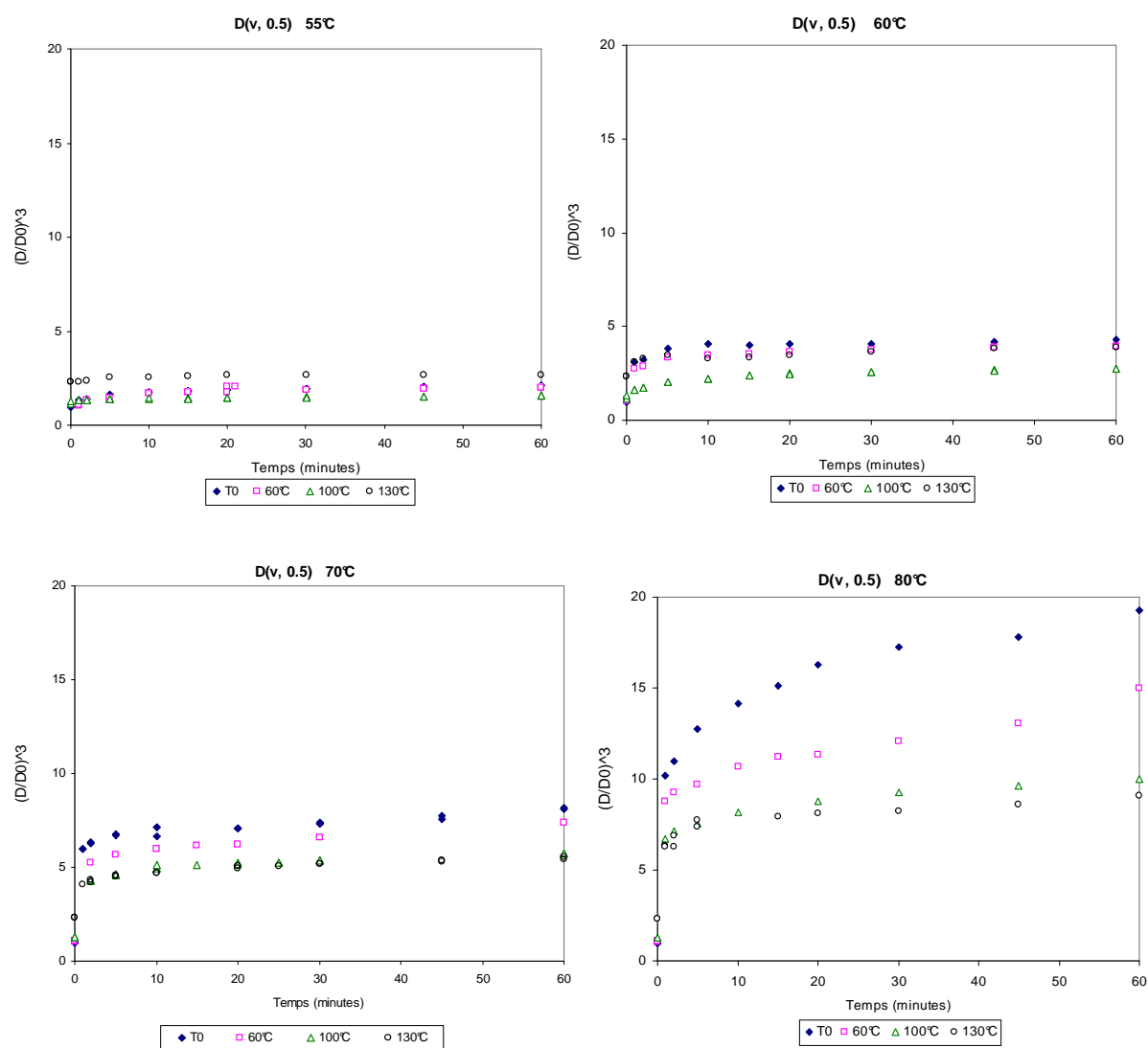
La figure 9.3a ne montre pas de variation significative de la taille des amidons de diamètre équivalent à  $D(v, 0.1)$ , lorsque la température de prétraitement augmente. Ce fait est probablement dû à une organisation structurale particulière des amidons de petite taille, qui leur confère une meilleure résistance aux traitements thermiques.

### 9.3.2. Etude comparative des cinétiques de gonflement des granules à la cuisson

Les amidons extraits des maïs séchés à différentes températures et ceux soumis à des TTHI à des températures équivalentes ont été soumis à différents traitements isothermiques en milieu aqueux.

#### 9.3.2.1. Influence du séchage sur la cinétique de gonflement des amidons

La figure 9.4 montre que les températures élevées de séchage induisent une diminution de la capacité de gonflement des amidons pendant leur traitement isothermique en milieu aqueux.



**Figure 9.4 :** Evolution des ratios de gonflement des granules d'amidons pendant leur traitement isothermique à 55 ; 60 ; 70 et 80°C en milieu aqueux.

Ce fait pourrait expliquer la modification des propriétés rhéologiques et texturales des gels d'amidon pendant leur cuisson en milieu aqueux. Les propriétés rhéologiques des suspensions aqueuses d'amidon sont directement liées à la taille des granules (Christianson & Bagley, 1983 ; Evans & Lips, 1992 ; Tsai & Li, 1997 ; Nayouf et al. 2003 ; Sandhu & Singh, 2007) et à leur aptitude à diffuser l'amylose en milieu continu pendant leur chauffage (Evans et Lips, 1992 ; Lu et al. 2007).

### 9.3.2.2. Modélisation du gonflement des amidons extraits des maïs séchés

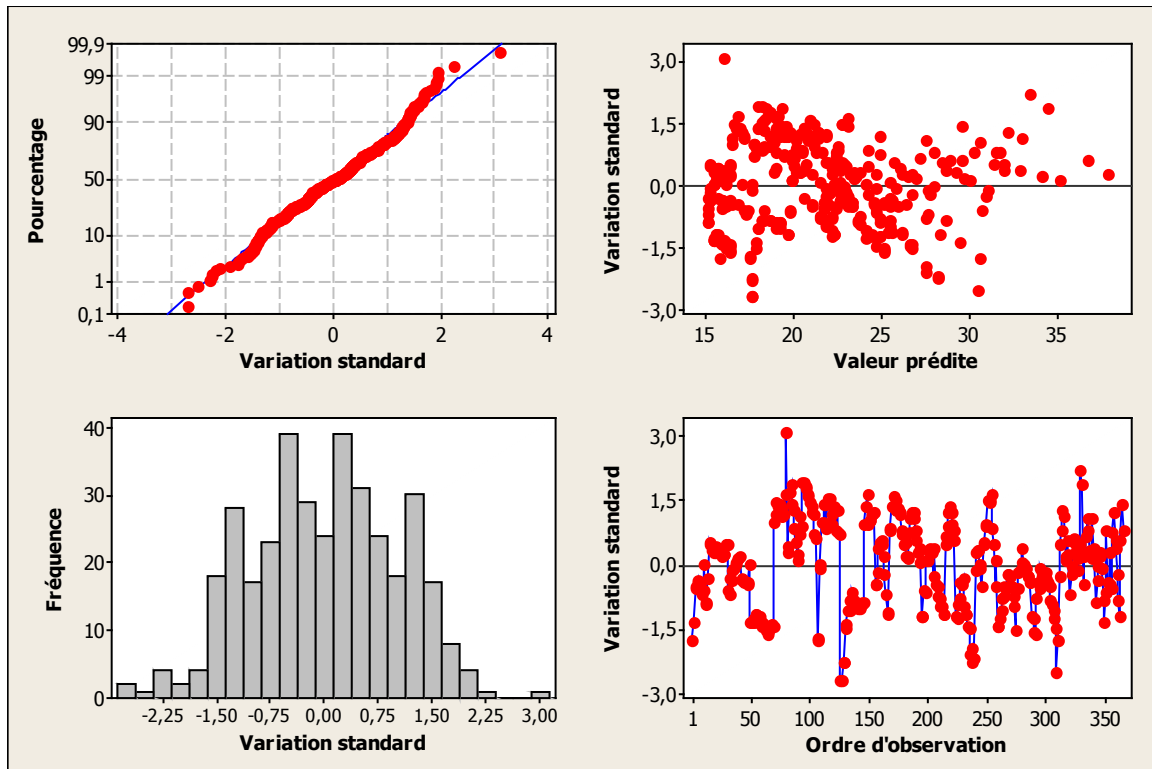
Des nombreux auteurs ont montré qu'il est possible de prévoir les propriétés d'écoulement des suspensions aqueuses d'amidons de maïs à partir de la taille des granules et de leur concentration (Nayouf et al. 2003 ; Okechukwu and Rao, 1996 ; Tsai et al. 1997 ; Okechukwu et Rao, 1996). Connaître l'évolution de la taille des granules en fonction des prétraitements subis et des conditions opératoires de cuisson s'avère donc être fondamentale.

Le modèle quadratique suivant a été ajusté à l'aide des données expérimentales. Il permet de prévoir l'évolution du diamètre médian [ $D(v, 0.5)_p$ ] des granules en fonction de la température du séchage ( $T_{sec}$ ), de la température de cuisson ( $T_{cuis}$ ) et du temps de cuisson (tps).

$$D(v,0.5)_p = -25 + 0,0889T_{sec} + 0,8671T_{cuis} - 0,0558tps + 0,0004T_{sec}^2 - 0,0016T_{cuis}^2 - 0,0003tps^2 - 0,0025T_{sec}T_{cuis} - 0,0001T_{sec}tps + 0,0021T_{cuis}tps$$

L'analyse de la répartition de la variation standard du modèle ajusté montre que les variations standards de prévision présentent une distribution normale autour des valeurs observées et ne sont influencées ni par celles-ci ni par l'ordre des observations ayant servi à l'ajustement (Figure 9.5). Ces faits illustrent la qualité satisfaisante de l'ajustement réalisé.

Le modèle ajusté permet d'expliquer 96% des variations de tailles des granules d'amidons extraits de maïs séchés à différentes températures pendant leur cuisson dans différentes conditions.

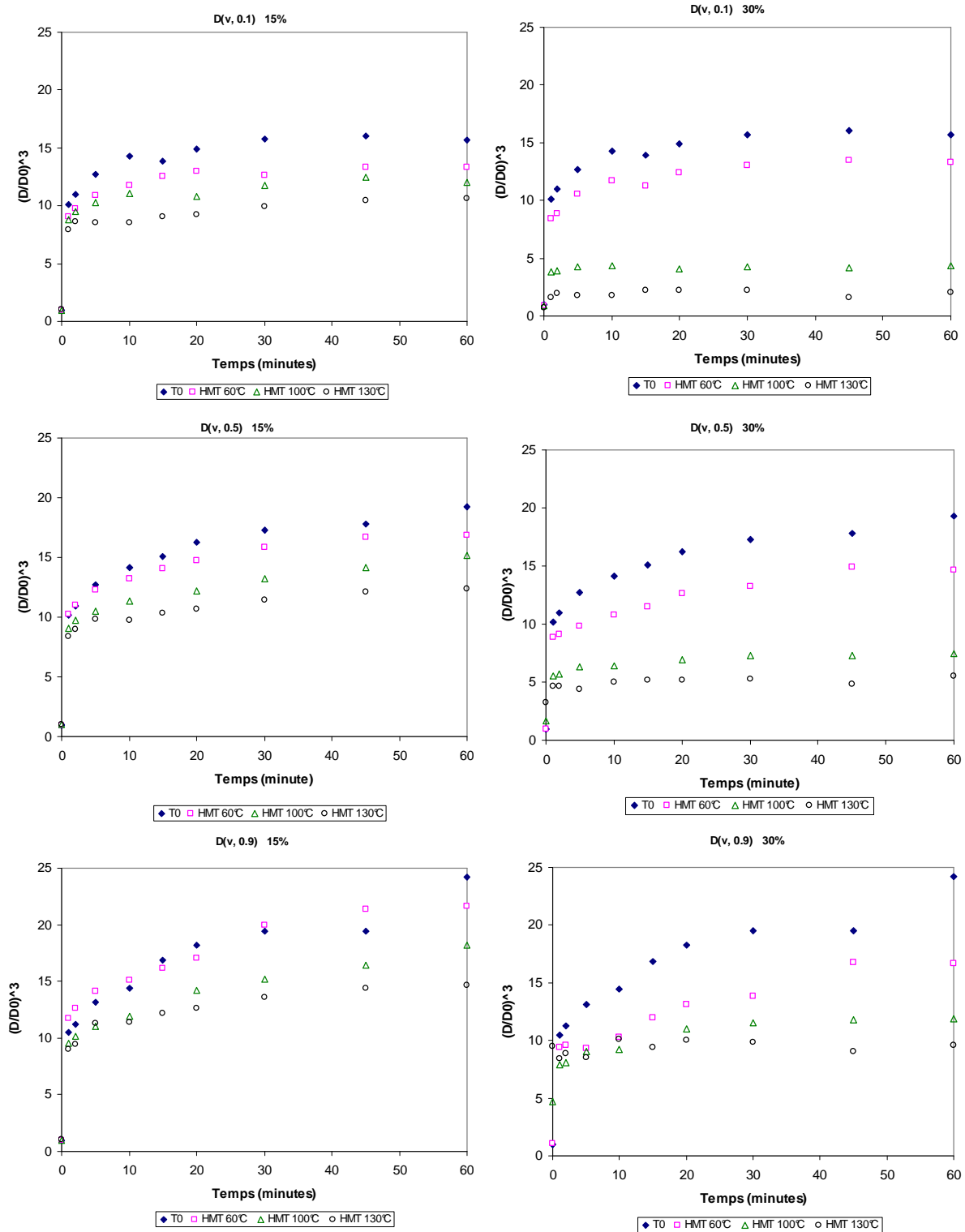


**Figure 9.5 :** Analyse de la répartition de la variation standard du modèle de prévision du gonflement des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures

Des résultats complémentaires relatifs à l'analyse de la variance du modèle et de l'appréciation des paramètres ajustés sont présentés dans l'annexe 9.2.

### 9.3.2.3. Influence du TTHI sur la granulométrie des amidons à la cuisson

La figure 9.6 présente l'évolution des ratios de gonflement des amidons soumis à des TTHI à 15 et 30% de teneur en eau, lors de leurs traitements isothermiques en milieu aqueux à 80°C. Les constats faits sur le comportement granulométrique des amidons extraits de grains de maïs séchés à différentes températures peuvent également être déduits de cette figure. La teneur en eau pendant les prétraitements influencent fortement le comportement des amidons soumis aux TTHI à 100 et 130°C.



**Figure 9.6 :** Evolution de la capacité de gonflement de granules d’amidon soumis à des TTHI aux teneurs en eau de 15 et 30%, aux températures de prétraitements de 60°C (□), 100°C (Δ); 130°C (○) et d’un témoin non traité (◆), au cours de traitements isothermiques en milieu aqueux à 80°C.

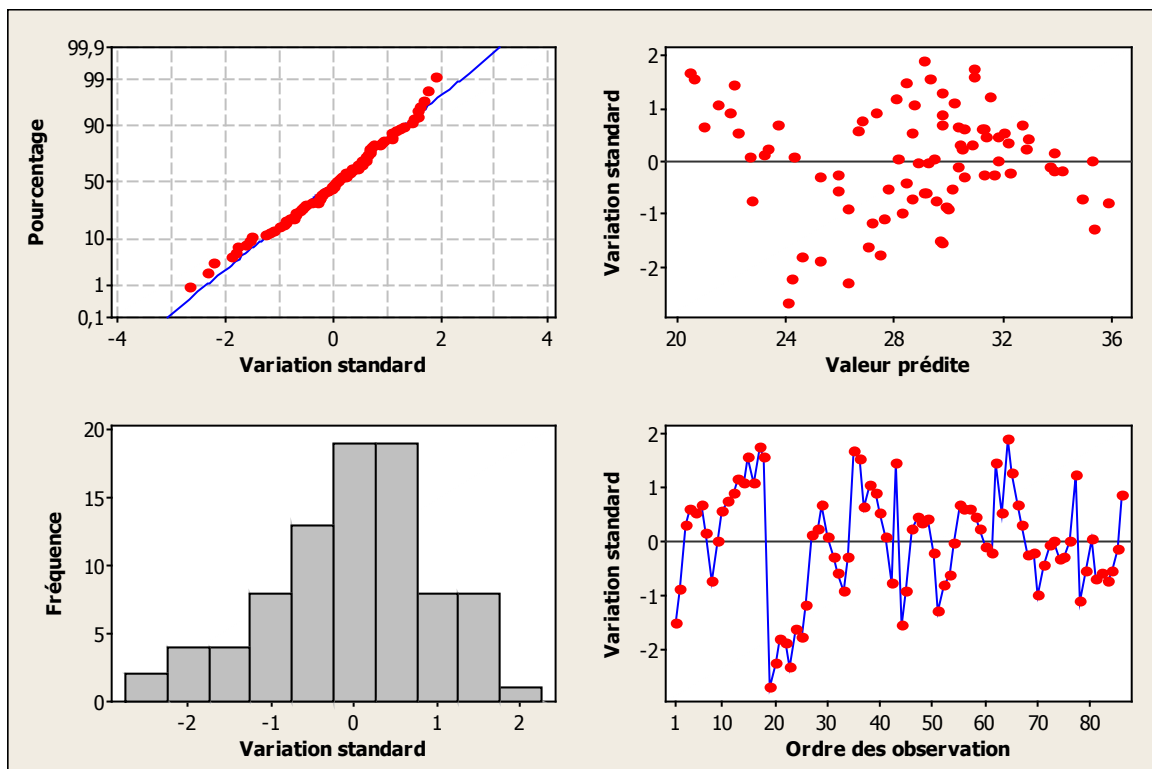


### 9.3.2.4. Modélisation du gonflement des amidons soumis aux TTHI

L'évolution des diamètres médian  $[D(v, 0.5)_{80}]$  des granules en fonction de la température de leurs TTHI, de la teneur en eau des amidons (H) et des durées des traitements isothermiques en milieu aqueux à 80°C (tps) a été mise en équation à l'aide d'un modèle quadratique.

$$D(v,0.5)_{80} = 28,29 + 0,0498TTHI + 0,1104 H + 0,2266 tps - 0,0016 tps^2 - 0,0045 TTHI * H - 0,0006 tps * H$$

Le modèle ajusté permet d'expliquer 94% de la variation des tailles des amidons pendant la cuisson en milieu aqueux, en fonction de la température de TTHI et de la teneur en eau des échantillons pendant ce traitement. La figure 9.7 présente l'analyse des différences entre les valeurs calculées et observées.



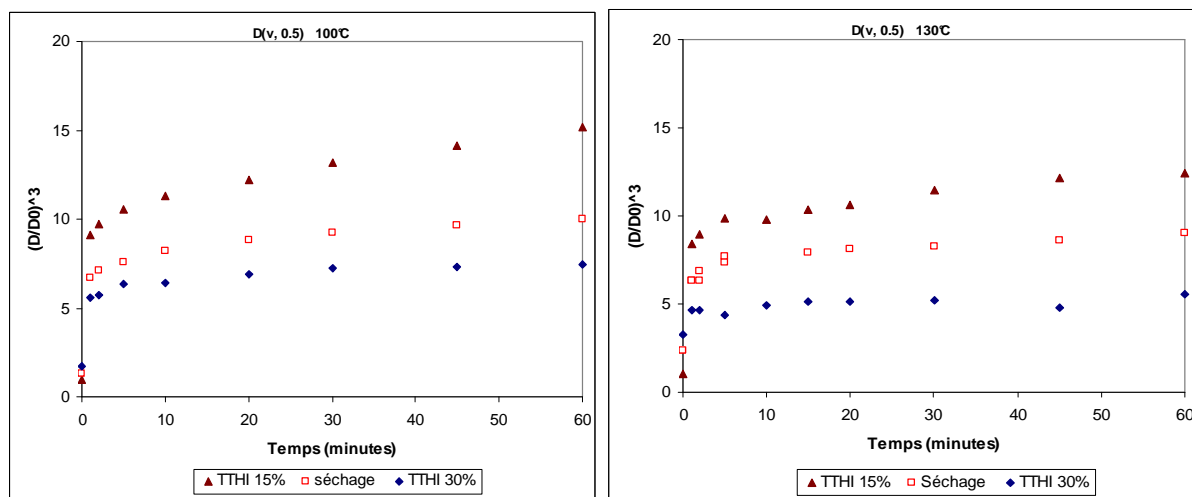
**Figure 9.7 :** Analyse de la répartition de la variation standard du modèle de prévision du gonflement des granules soumis aux TTHI pendant la cuisson en milieu aqueux à 80°C.

Des résultats complémentaires relatifs à l'analyse de la variance du modèle et à la signification des paramètres descriptifs sont présentés dans l'annexe 9.3.

### 9.3.2.5. Effets des TTHI et du séchage sur le gonflement des amidons

La figure 9.8 montre que les granules d'amidons extraits des grains de maïs séchés ont un comportement granulométrique intermédiaire entre celui des amidons soumis aux TTHI aux teneurs en eau de 15 et 30%. La disponibilité limitée de l'eau pendant le séchage permet d'expliquer cette observation.

Le séchage permet d'abaisser la teneur en eau initiale des grains de plus ou moins 32% à 12%. Pendant l'application de ce procédé, les granules d'amidon sont soumis à des températures relativement constantes alors que leur teneur en eau décroît entre les valeurs limites précitées. Aussi, il semble logique que l'ampleur des modifications induites par le séchage soit d'une portée intermédiaire entre celles induites pendant les TTHI des amidons aux teneurs en eau extrêmes considérés.



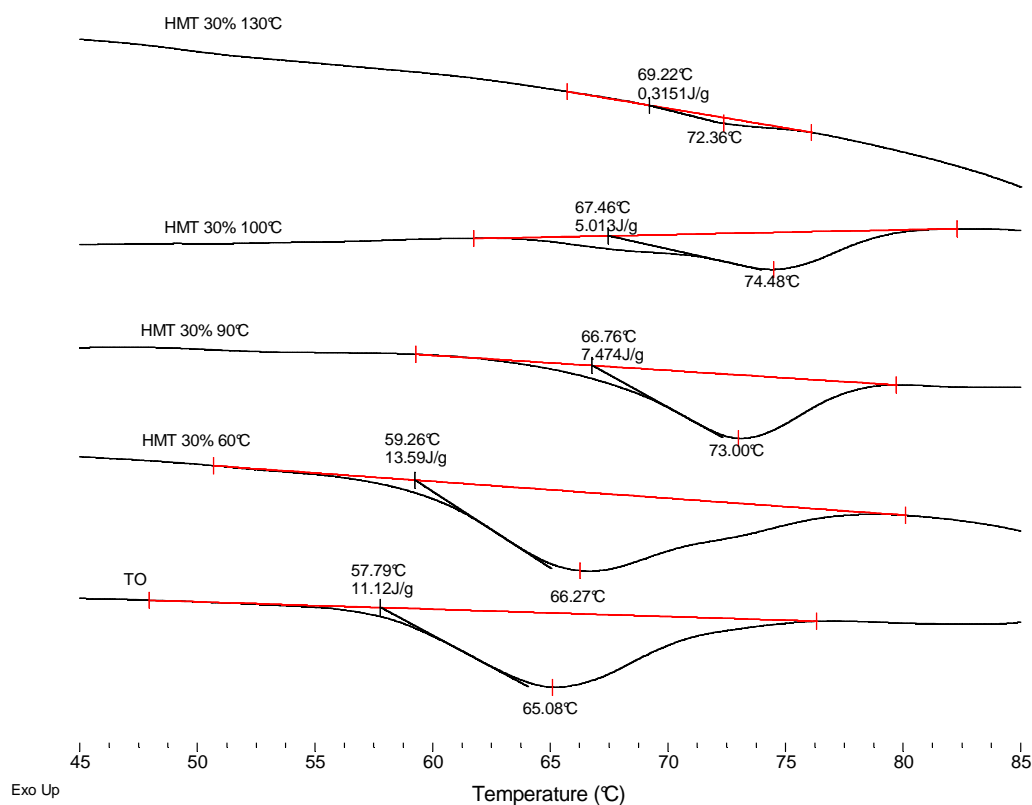
**Figure 9.8** Evolution des ratios de gonflement des granules d'amidons extraits de grains de maïs séchés à 100°C (gauche) et à 130°C (droite) et de granules d'amidon soumis à des TTHI à des teneurs en eau de 15 et 30% à 100 et 130°C pendant leur traitement isothermique en milieu aqueux à 80°C.

Ces observations confortent l'hypothèse selon laquelle les propriétés techno-fonctionnelles des amidons extraits de maïs séchés à hautes températures, découlent de modifications de l'architecture interne des granules. Il permet de nuancer le postulat de Haros et Suarez (2003)

et Altay et Gunasekaran (2006) selon lequel les modifications des propriétés des amidons extraits des grains de maïs séchés à températures élevées, observées par ACD, proviendraient des quantités importantes de protéines résiduelles dans ces amidons.

### 9.2.3. Etudes comparatives des transitions thermiques des amidons prétraités

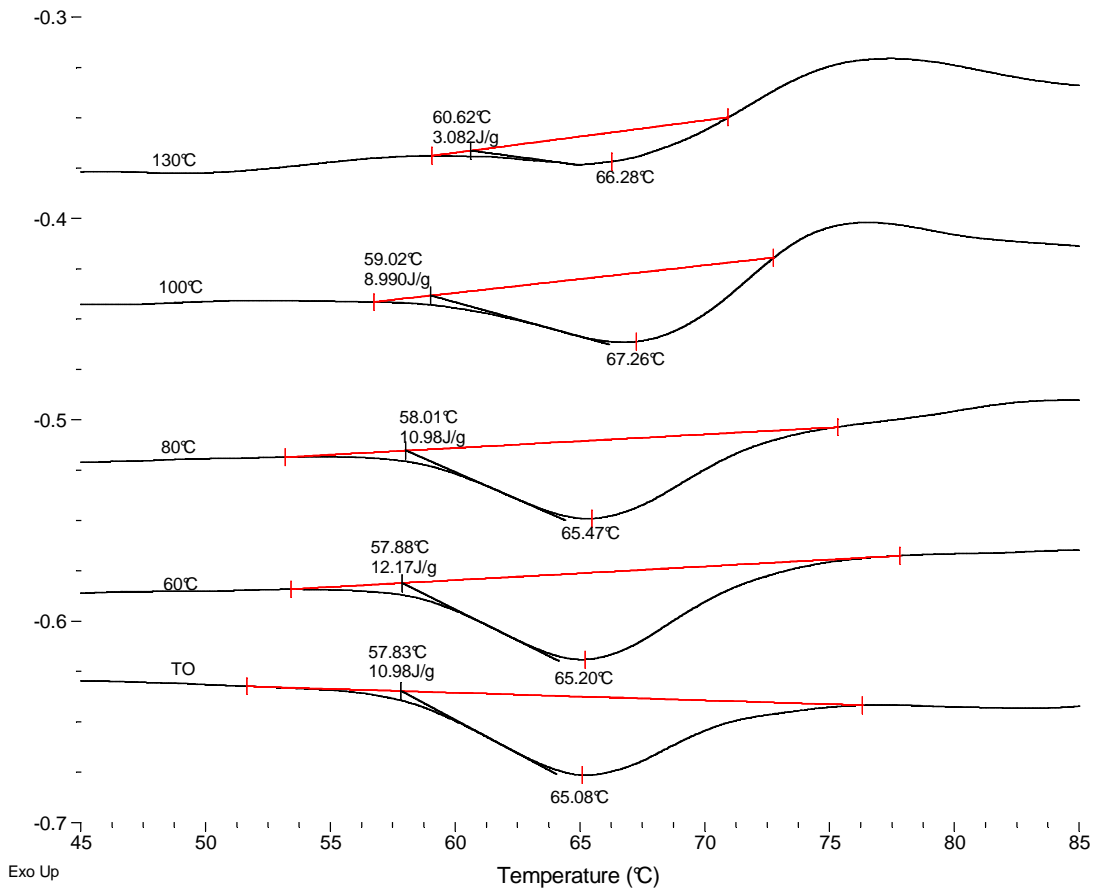
La figure 9.9 montre que le TTHI d'amidons à des teneurs en eau de 30% à des températures élevées induit une diminution de leur enthalpie résiduelle de gélatinisation et une augmentation des températures aux quelles celle-ci a lieu. Ces résultats concordent avec ceux observés par Takaya et al. (2000) et par Lim et al. (2001) sur des amidons de maïs soumis à des TTHI.



**Figure 9.9 :** Thermogrammes des amidons conditionnés à 30% de teneur en eau et soumis à des TTHI à différentes températures

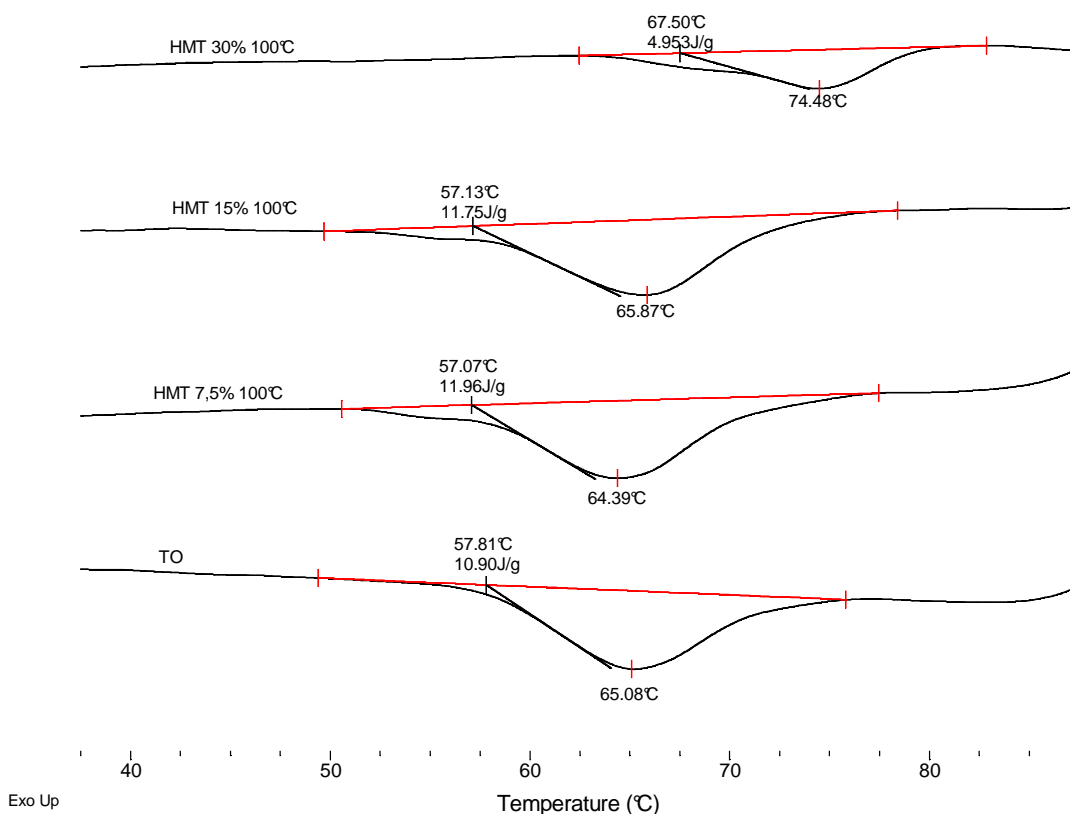
Une tendance à l'accroissement des températures de gélatinisation et à la diminution de son enthalpie résiduelle a été observée lors de l'analyse calorimétrique des amidons extraits de

grains de maïs séchés par entraînement à l'air chaud (Figure 9.10). L'ampleur de modifications induites par le séchage semble moins importante que celles induites par les TTHI des amidons conditionnés à 30% d'humidité et traités à des températures similaires.



**Figure 9.10 :** Thermogrammes des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures

La figure 9.11 montre en outre qu'aux teneurs en eau inférieures ou égales à 15%, les amidons soumis à des TTHI à 100°C ne présentent pas de signes évidents de pré-gélatinisation lors de leur ACD. Seuls les amidons initialement conditionnés à 30% d'eau présentent des modifications sensibles des températures et des enthalpies à la gélatinisation.



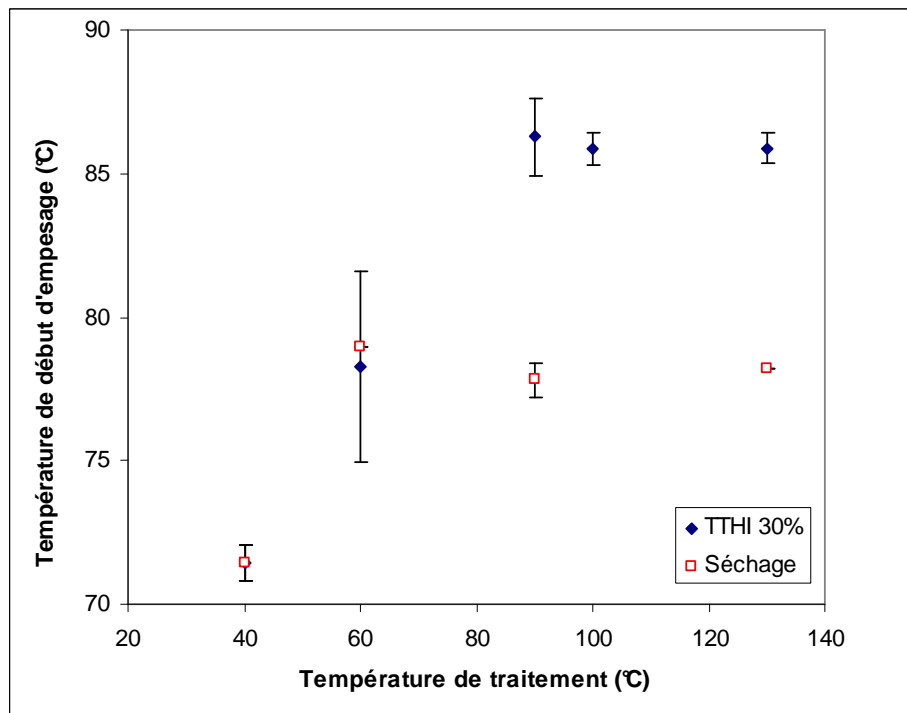
**Figure 9.11 :** Thermogrammes des amidons soumis à des TTHI à 100°C et conditionnés à différentes teneurs en eau.

Les observations qui découlent des figures 9.9 ; 9.10 et 9.11 montrent que les modifications des propriétés thermiques des amidons soumis à des prétraitements thermiques résultent de l'interaction des effets de la température et des teneurs en eau appliquées durant les prétraitements. La teneur en eau du produit lors de l'application de la chaleur aux granules constitue un facteur limitant des modifications induites mêmes pour des traitements réalisés à des températures élevées.

#### **9.3.4. Etude comparative du comportement des amidons prétraités à l'empesage**

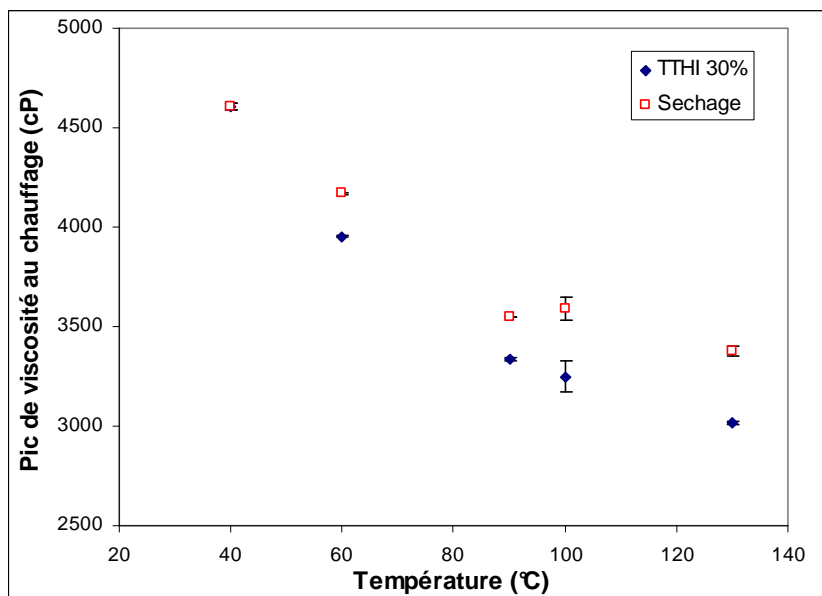
Les suspensions aqueuses d'amidon préalablement soumis aux TTHI et au séchage par entraînement d'air chaud à l'empesage ont été analysées à l'aide d'un amylographe du type Rapid Visco-Analyser. Il ressort de ces analyses qu'aux températures de prétraitement

supérieures ou égales à 60°C, les TTHI à 30% et le séchage des grains induisent une augmentation significative des températures de début d'empesage (Figure 9.12).

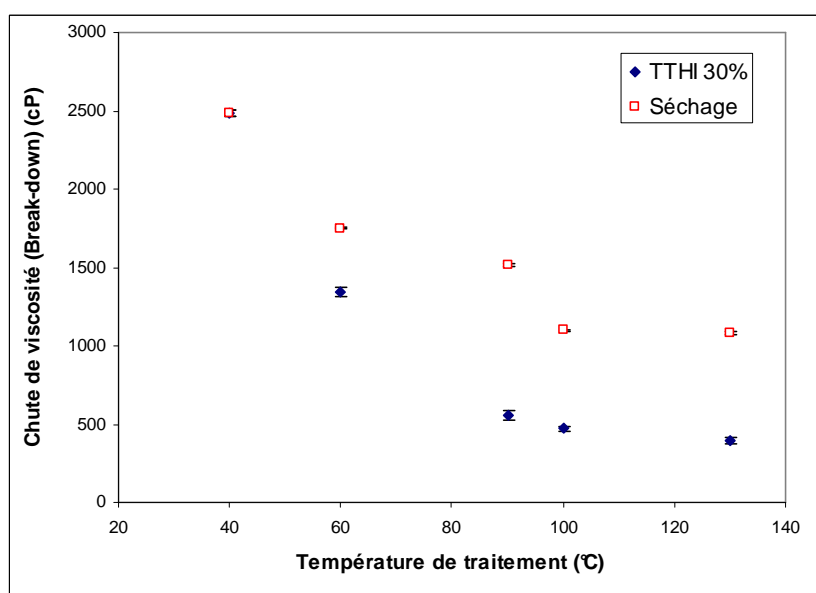


**Figure 9.12** : Influence des prétraitements thermiques des amidons conditionnés à 30% de teneur en eau (♦ TTHI 30%) et du séchage des grains (□) sur les températures de début d'empesage des amidons extraits de maïs.

L'empesage étant intimement lié à la gélatinisation des granules (Atwel et al. 1989), l'augmentation de la température de début de ce phénomène traduit l'existence des changements structuraux qui confèrent aux granules une meilleure résistance aux traitements thermiques en milieu aqueux. Cette résistance se traduit notamment par une diminution de la capacité de gonflement des granules pendant le chauffage (figure 9.8) et une diminution subséquente de la viscosité des suspensions aqueuses d'amidon pendant le chauffage (Figure 9.13) et une diminution de la chute de viscosité des amidons au palier de chauffage à 95°C pendant l'empesage (Figure 9.14).



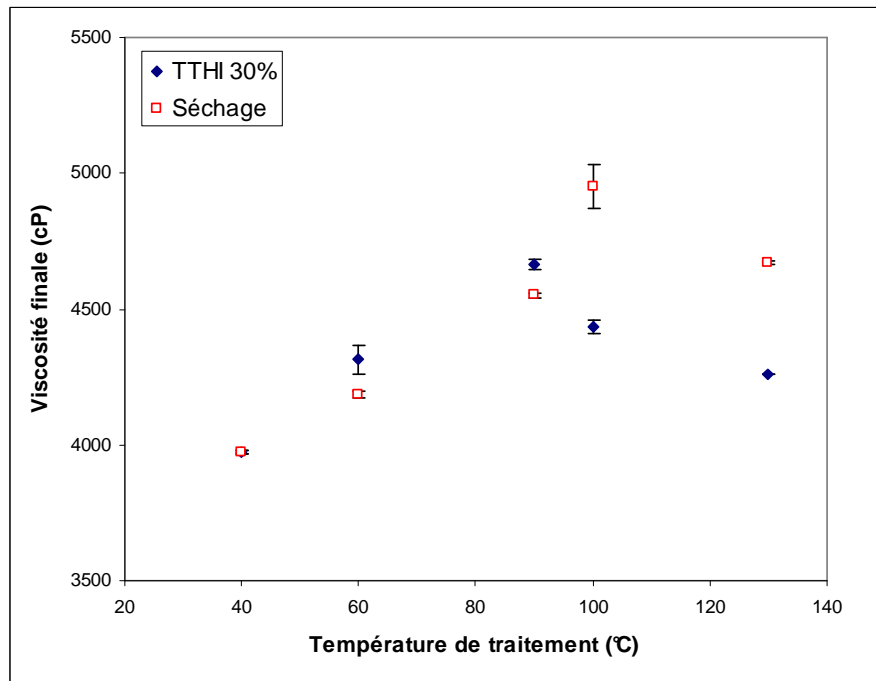
**Figure 9.13** : Influence des prétraitements thermiques des amidons conditionnés à 30% de teneur en eau (◆ TTHI 30%) et du séchage des grains (□) sur la viscosité maximale des suspensions aqueuses d'amidon pendant le chauffage (pic de viscosité).



**Figure 9.14** : Influence des prétraitements thermiques des amidons conditionnés à 30% de teneur en eau (◆ TTHI 30%) et du séchage des grains (□) sur la chute de viscosité des suspensions aqueuses d'amidon pendant le palier de chauffage à 95°C.

La chute de viscosité au palier de chauffage à l'empesage traduit généralement l'éclatement de granules aux températures de gélatinisation. La diminution de cette chute traduit par conséquent une restriction de l'éclatement des granules induite par les prétraitements.

En accord avec les observations faites précédemment (section 8.3.3) la viscosité des empois obtenus s'accroît avec la température de prétraitement jusqu'à une valeur maximale avant de décroître (Figure 9.15). La valeur maximale de la viscosité obtenue dépend cependant de la procédure d'empesage et du prétraitement appliqué. Ceci est en accord avec les observations de Doublier et al. (1987) qui ont montré que les propriétés rhéologiques des suspensions aqueuses d'amidon varient avec la procédure appliquée à l'empesage.



**Figure 9.15** : Influence des températures de prétraitement des amidons conditionnés à 30% de teneur en eau (◆ TTHI 30%) et du séchage des grains (□) sur la viscosité des empois en fin d'empesage.

La comparaison des résultats entre le comportement à l'empesage des amidons extraits de maïs séchés et des amidons conditionnés à 30% et soumis à des TTHI confirme le constat selon lequel les TTHI induisent des modifications plus importantes que celles induites par le séchage des grains à des températures similaires. Ces résultats sont en accord avec l'ensemble des observations établies sur la modification des propriétés techno-fonctionnelles des amidons induite par le séchage du maïs par entraînement à l'air chaud.



## 9.4. Conclusion

La présente étude a permis de montrer que les modifications des propriétés, structurales, physico-chimiques et fonctionnelles des amidons induites au séchage par entraînement à l'air chaud du maïs sont de même nature que les modifications des propriétés des amidons extraits induites lors de leur traitement thermique en présence des teneurs en eau limitées. L'ampleur des modifications des amidons observées au séchage et par l'application des TTHI aux amidons extraits, varie non seulement avec la température de prétraitement, mais également avec la teneur en eau de l'environnement des granules. Des températures élevées, associées à des teneurs en eau élevées amplifient la capacité de gonflement des granules d'amidon à froid, diminuent leur capacité de gonflement pendant la gélatinisation, augmentent leur température de gélatinisation en milieu aqueux et diminuent leur enthalpie résiduelle de gélatinisation. Les changements de toutes ces propriétés peuvent être attribués à la rigidité thermique conférée aux granules pendant leurs traitements thermiques en présence des quantités d'eau limitées et auraient leur fondement dans les modifications structurales des granules.

Le traitement thermique des amidons à humidité intermédiaire est actuellement admis comme une stratégie saine d'obtention des amidons résistants aux traitements thermiques en milieu aqueux et à divers hydrolyses enzymatiques. La similitude des modifications observées entre les amidons extraits des grains de maïs séchés à des températures élevées et ceux soumis aux traitements thermiques à humidité intermédiaire permet d'envisager l'exploitation des séchages des grains humides à des températures élevées comme moyen d'amplification de la résistance des amidons contenus dans ces produits.

La validation des observations faites dans le cadre de cette étude sur les amidons d'autres variétés de maïs, ayant des itinéraires agronomiques différents, et l'étude de l'effet de températures de séchage des grains sur les cinétiques d'hydrolyse enzymatique des amidons extraits sont des perspectives de recherche intéressantes à réaliser.

## Conclusions générales

L'aptitude au fractionnement par voie humide des grains de maïs et les caractéristiques des amidons et des protéines extraits de ceux-ci sont modifiés lors du séchage par entraînement à l'air chaud. La compréhension des mécanismes impliqués dans ces modifications et l'évaluation de l'ampleur de changements des propriétés techno-fonctionnelles induits par des séchages des grains de maïs réalisés à différentes températures ont fait l'objet de cette thèse.

Deux axes prioritaires ont été choisis pour cette étude :

Le premier axe a porté sur l'influence des températures de séchage sur le fractionnement par voie humide du maïs, et sur la dénaturation des protéines considérée comme indicateur de dégradation de l'aptitude au fractionnement du maïs. Des protocoles d'extraction d'amidon en voie humide ainsi que ceux d'extraction séquentielle des familles de protéines du maïs ont été mis en œuvre et ont permis l'obtention du matériel sur lequel la suite de l'étude a été réalisée.

Les bilans complets de fractionnement des grains séchés à des températures comprises entre 54 et 130°C ont montré que les températures élevées de séchage des grains induisent une diminution significative des rendements d'extraction d'amidon. Elles provoquent une diminution de la pureté des amidons extraits et induisent la production de grandes quantités de « gluten » suite à la mauvaise séparation des protéines et de l'amidon. Un modèle mathématique sous la forme d'une sigmoïde à deux asymptotes a été proposé pour prévoir les rendements d'extraction de l'amidon et l'estimation des quantités de gluten. Ce modèle a l'avantage d'intégrer dans sa structure des informations sur la dynamique de la variation des paramètres suivis. Les qualités prévisionnelles de ce modèle se sont avérées meilleures que celles des expressions polynomiales proposées par Weller et al. (1988) pour les plages de températures considérées dans la présente étude.

Les grains de maïs séchés aux températures comprises entre 54 et 130°C ont ensuite été soumis à l'extraction séquentielle des protéines. Le bilan d'extraction établi montre que les températures élevées de séchage induisent une diminution des indices de solubilité de la zéine et des protéines salino-solubles du maïs. Les modifications majeures de ces indices ont été observées à partir de 80°C. Elles s'amplifient quand la température de séchage augmente. Des ajustements satisfaisants de l'évolution des indices de solubilité des protéines du maïs ont été réalisés à l'aide du modèle sigmoïdal cité précédemment. Les indices de solubilité des protéines salino-solubles se sont avérés être des meilleurs indicateurs de la sévérité des traitements thermiques subis par le maïs eu égard à leur aptitude au fractionnement.

La caractérisation des isolats des protéines préparés a montré que les températures élevées de séchage affectent la concentration en protéines de ces derniers et modifient les profils électrophorétiques des isolats des protéines salino-solubles.

Le deuxième axe de cette étude visait à caractériser principalement les amidons extraits des maïs séchés à différentes températures et à évaluer les modifications de leurs propriétés technofonctionnelles en fonction des températures de séchage.

Les amidons extraits de grains de maïs séchés à des températures comprises entre 54 et 130°C ont été caractérisés par ACD, par granulométrie laser, par microscopie sous lumière polarisée et par diffraction des rayons-X.

Les caractérisations effectuées ont montré que les températures élevées de séchage induisent une diminution des enthalpies et une augmentation des températures de gélatinisation des amidons extraits. En l'absence de traitement thermique supplémentaire, les granules d'amidons extraits de maïs séchés à plus de 100°C présentent des diamètres médians supérieurs à ceux des amidons natifs. Les diagrammes de diffraction des rayons-X et les observations microscopiques n'ont pas révélé de modifications significatives de la morphologie cristalline des amidons extraits des grains de maïs. Des signes évidents de

diminution de la cristallinité des granules ont été cependant observés chez les amidons extraits des maïs séchés à 130°C.

Il ressort de ces analyses que le séchage du maïs à des températures élevées induit des modifications des propriétés intrinsèques des granules sans pour autant induire leur complète gélatinisation.

Plusieurs propriétés techno-fonctionnelles des amidons extraits de maïs séchés entre 60 et 130°C ainsi que des gels qui en découlent après cuisson en milieu aqueux ont été analysées.

Ces analyses montrent que les températures élevées appliquées lors du séchage du maïs induisent une diminution de la capacité de rétention d'eau des amidons gélatinisés, consécutive à la diminution de leur capacité de gonflement et de leur aptitude à se solubiliser pendant la cuisson. Les températures élevées appliquées pendant le séchage augmentent les températures de début d'empesage, diminuent les viscosités maximales des empois tout en améliorant la stabilité des viscosités développées par les suspensions aqueuses d'amidon à la cuisson. L'ensemble de ces modifications a des répercussions sur les propriétés d'écoulement des gels d'amidon et sur leurs caractéristiques texturales.

Les modifications précitées ont été attribuées à l'augmentation de la rigidité thermique des granules, suite aux modifications ayant lieu au sein de leurs structures internes pendant le séchage des grains.

Dans le but de vérifier l'hypothèse selon laquelle les modifications des propriétés physico-chimiques et techno-fonctionnelles des amidons émanent de changement structuraux internes occasionnés par l'application des températures élevées au séchage des grains, une étude comparative des modifications de la taille des granules, de leur capacité de gonflement lors des traitements isothermiques en milieu aqueux, des thermogrammes générés à l'analyse calorimétrique différentielle, et du comportement à l'empesage des amidons extraits des maïs

séchés à différentes températures et ceux préalablement soumis à des traitements thermiques à humidités intermédiaires a été réalisée.

Les modifications observées au séchage se sont avérées être de même nature que celles induites à l'application des traitements thermiques à humidité intermédiaire des amidons natifs préalablement extraits. Ces modifications sont d'autant plus importantes que les traitements sont réalisés à des températures et à des teneurs en eau élevées.

Pour des températures et des teneurs en eau initiales similaires, les traitements thermiques des amidons extraits induisent des modifications d'une plus grande ampleur que celles induites au séchage. Cette différence de comportement s'explique par le fait que les amidons extraits soumis aux traitements thermiques ont été maintenus à des teneurs en eau constante (élevées) tout au long du traitement, alors que les teneurs en eau des amidons pendant le séchage diminuent et deviennent limitant pour l'induction des modifications évoquées.

Plusieurs mécanismes proposés pour expliquer la modification des propriétés des amidons extraits des grains séchés à des températures élevées et ceux soumis à des traitements thermiques à humidités intermédiaires sont encore au stade des hypothèses et nécessitent des connaissances complémentaires pour être étayés. La recherche et la caractérisation des transitions vitreuses, des relaxations structurales, des complexes amylose-lipides et des phénomènes de rétrogradation ayant lieu au sein des granules extraits des grains séchés à différentes températures ou soumis à des traitements thermiques aux conditions similaires à celles de séchage, pourraient apporter des éclaircissements sur le mécanisme d'amplification de la rigidité thermique des amidons extraits des grains séchés à des températures élevées.

Le suivi de l'hydrolyse enzymatique des amidons extraits des grains séchés à différentes températures à l'aide d'amylases pancréatiques pourrait démontrer le caractère résistant des granules d'amidons extraits des maïs séchés à des températures élevées et montrer l'intérêt du

séchage du maïs à des températures élevées comme moyen d'amplification de la résistance des amidons dans les produits à base de maïs destinés à être employés comme nutraceutiques.

Des isolats de protéines de différentes familles, extraites des maïs séchés à différentes températures et purifiés par dialyse ont été préparés dans cette étude. La caractérisation de leurs propriétés thermiques, la détermination de leur composition en acides aminés et l'évaluation de leurs propriétés interfaciales pourraient montrer l'influence des températures de séchage des grains sur le seuil de dénaturation thermique des protéines, sur leurs valeurs nutritionnelles et sur certaines propriétés techno-fonctionnelles des protéines du maïs.

La stratégie choisie pour la réalisation des objectifs de la présente étude a conduit à porter l'ensemble des analyses sur une seule variété de maïs, cultivée la même année à Gembloux. La portée des conclusions issues d'une telle étude ne peut être que limitée. Certaines valeurs quantitatives observées et les domaines de validité des modèles proposés peuvent varier en fonction de la variété du maïs et de son itinéraire agronomique. Une validation des conclusions tirées et l'évaluation du champ d'application des modèles proposés sur plusieurs variétés de maïs, cultivées et récoltées à différentes conditions, devront être réalisées.

## Références bibliographiques

- Adel, A., Nadia, M., Mohamed, O., Abdelhafidh, G.** (2008). Study of thermally and chemically unfolded conformations of bovine serum albumin by means of dynamic light scattering. *Material Science & Engineering C*, **28**, 594-600.
- 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.
- Anastasiades, A., Thanou, S., Loulis, D., Stapatoris, A., Karapantsios, T.D.** (2002). Rheological and physical characterization of pregelatinized maize starches. *Journal of Food Engineering*, **52**, 57-66.
- Appelqvist, I.A.M., Cooke, D., Gidley, M.J., & Lanes, S.J.** (1993). Thermal properties of polysaccharides at low moisture: 1. An endothermic melting process and water-carbohydrate interactions. *Carbohydrate Polymers*, **20**, 291-299.
- Asiedu, J.J.** (1991). La transformation des produits agricoles en zone tropicale : Approche technologique. Editions KARTHALA et CTA., 330 pages
- Atwell, W.A., Hood, L.F., Lineback, D.R., Varriano-Marston, E., & Zobel, H.F.** (1988). The terminology associated with basic starch phenomena. *Cereal Foods World*, **33**, 306-311.
- Balla, A.** (1999). Etudes des propriétés interfaciales du gluten et des protéines du sorgho en vue de la panification. Thèse de doctorat, Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques, Gembloux.
- Bautista, G.M., Linko, P.** (1962). Glutamic acid decarboxylase activity as a measure of damage in artificially dried and stored corn, *Cereal Chemistry*, **39**, 455-459.
- Biliaderis, C. G., Maurice, T.J., & Vose, J.R.** (1980). Starch Gelatinization phenomena Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Food Science*, **45**, 1669-1680.
- Blazek, J., & Copeland, L.** (2008). Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylose content. *Carbohydrates Polymers*, **71**, 380-387.

- Blecker, C.** (1998). Etude de la modification des propriétés fonctionnelles du lactoserum par hydrolyse enzymatique de sa matière grasse résiduelle. Thèse de doctorat, Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux.
- Blecker, C., Chevalier, J.P., Fougne, C., Van Herck, J.-C., Deroanne, C. & Paquot, M.** (2003) Characterisation of different inulin samples by DSC. Influence of polymerisation degree on melting temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **71**, 215-224.
- Bourne, M.C.** (1968). Textural Profile of ripening Pears. *Journal of Food Science*, **33**, 223-226.
- Boursier, B.** (1994). Applications alimentaires des amidons modifiés. *Industries Alimentaires et Agricoles*, **111** (9), 583-592.
- Buléon, A., Colonna, P., Leloup, V.** (1990). Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Industries Alimentaires et Agro-industrielles*, **6**, 515-531.
- Cabra, V., Vázquez-Contreras, E., Moreno, A., Arreguin-Espinosa, R.** (2008). The effect of sulfhydryl groups and disulphide linkage in the thermal aggregation of Z19  $\alpha$ -zein. *Biochimica et Biophysica Acta*, **1784**, 1028-1036.
- Chanvrier, H., Colonna, P., Della Valle, D. & Lourdin, D.,** 2005. Structure and mechanical behavior of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state. *Carbohydrate Polymers*, **59**, 109-119.
- Chanvrier, H., Valle, G.D. & Lourdin, D.,** 2006. Mechanical behavior of corn flour and starch-zein based material in the glassy state: A matrix-particle interpretation. *Carbohydrate Polymers*, **65**, 346-356
- Chen, G., Campanella, O.H., Purkayastha, Sidd.** (2007). A dynamic model of crosslinked corn starch granule swelling during thermal processing. *Journal of Food Engineering* **81**, 500-507.
- Chen, P., Yu, L., Kealy, T., Chen, L. & Li, L.**(2007). Phase transition of starch granules observed by microscope under shearless and shear conditions. *Carbohydrate Polymers* **68**, 495-
- Christianson, D.D. & Bagley, E.B.** (1983). Apparent Viscosity of Dispersions of swollen Cornstarch Granules. *Cereal Chemistry* **60** (2), 116-121.
- Colvin, J. R.** (1953). Thermal denaturation of proteins as an order-disorder transition in a high polymer. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **46** (2), 385-398



- Cooke, D., & Gidley, M.J.** (1992). Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition. *Carbohydrate Research*, **227**, 103-112.
- Cummings, J.H. & Englyst, H.** (1995). Gastrointestinal effects of food carbohydrate. *American Journal of Nutrition*, **61**, 938s-945s
- Dagnélie, P.** (1998). Statistique théorique et appliquée. Tome 1 : statistique descriptive et bases de l'inférence statistique. Bruxelles. De Boeck, 508 p.
- Danthine, S.** (2007). Caractérisation des phénomènes dynamiques liés à la cristallisation de systèmes lipidiques alimentaires en vue de leur formulation. Thèse de Doctorat. FUSAGx, Gembloux. Belgique. 250 p.
- de Deckere, E.A., Kloots, W.J. van Amelsvoort, J.M.M.** (1993). Resistant starch decreases serum total cholesterol and triacylglycerol concentrations in rats. *The Journal of Nutrition*, **123**, 2142-2151.
- Debet, M. R., Gidley, M.J.** (2006). Three classes of starch granule swelling : influence of surface proteins and lipids. *Carbohydrate polymers* **64**, 452-465.
- Della Valle, G., Colonna, P., Vergnes, B.** (2006). Texturation des biopolymères en milieux concentrés. In P. Colonna & G. Della Valle. Edts. Mise en oeuvre des matières agroalimentaires. Vol. 2. pp113-166. Paris : Lavoisier.
- di Gioia, L., Cuq, B., & Guilbert, S.** (1999). Thermal properties of Corn gluten meal and its proteic components. *International Journal of biological Macromolecules*, **24**, 341-350.
- Donovan, W., Lorenz, K., & Kulp, K.** (1983). Differential scanning Calorimetry of Heat-Moisture Treated Wheat and Potato Starches. *Cereal Chemistry*, **60**(5), 381-387.
- Donovan, J.W.** (1979). Phase transitions of the Starch-water System. *Biopolymers*, **18**, 263-275.
- Doublier, J.L., Llamas, G., Le Meur, M. A.** (1987). rheological Investigation of Cereal Starch Pastes and Gels. Effect of Pasting Procedures. *Carbohydrate Polymers*, **7**, 251-257.
- Dowd, M.K.** (2003). Improvements to laboratory-scale maize wet-milling procedures. *Industrial Crops And Products*. **18**, 67-76.

- Dudez, P.** (1996). Le séchage solaire à petite échelle des fruits et légumes. Expériences et procédés. Editions du Gret., Dijon Quetigny ; 159 pages
- Eaves, J. & Eaves, S.** (2007). Renewable corn-ethanol and energy security. *Energy Policy*, **35**, 5958-5963.
- Eckhoff, R S.** (2004). Maize wet milling. In Wrigley, C. & Walker, C. E. (Eds.), *Encyclopedia of Grain Science* (p.225-241.) Elsevier Ltd
- Eckhoff, S.R., Rausch, K.D., Fox, E.J., Tso, C.C., Wu, X., Pan, Z., & Buriak, P.** (1993). A laboratory Wet-Milling Procedure to Increase Reproducibility and Accuracy of Product Yields. *Cereal Chemistry*, **70** (6) : 723-727.
- Eckhoff, S.R., Singh, S.K., Zehr, B.E., Rausch, K.D., Fox, E.J., Mistry, A.K., Haken, A.E., Niu, Y.X., Zou, S.H., Buriak, P., Tumbleson, M.E. & Keeling, P.L.** (1996). A 100-g Laboratory Corn Wet-Milling procedure. *Cereal Chemistry*, **73** (1) : 54-57.
- Esen, A.** (1987). A proposed nomenclature for the alcohol-soluble proteins (zeins) of maize (*Zea mays* L.). *Journal of Cereal Science*, **5**, 117-128.
- Evans, I.D., Lips, A.** (1992). Viscoelasticity of gelatinized starch dispersions. *Journal of texture studies*. **23**, 69-86.
- Fannon, J.E., Hauber, R.J., & BeMiller, J.N.** (1992). Surface Pores of Starch Granules. *Cereal Chemistry*, **69**(3), 284-288.
- FAO/STAT**(2007).<http://faostat.fao.org/default.aspx?alias=faostat&lang=fr> (consulté 12/12/2007)
- Flory, P.** (1971). Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press : Ithaca & London. 672p.
- Franco, C.M.L., Ciacco, C.F. & Tavares, D.Q.** (1995). Effect of the Heat-moisture Treatment on the Enzymatic Susceptibility of Corn Starch Granules. *Starch*, **47**(6), 223-228.
- French, R.C., Kingsolver, C.H.** (1984). The effect of excessive heat during artificial drying of corn on reducing sugar content and diastatic activity. *Cereal Chemistry*, **41**, 47-58.
- French, D.** (1984). Organisation of starch granules. In R.L. Whistler, J.N. Bemiller, E.F. Paschall, Eds. *Starch : Chemistry and Technology*. 2 nd éd. Academic Press, Inc : New-york.

- Gelders, G.G., Vanderstuken, T.C., Goesaert, H. & Delcour, J.A.** (2004). Amylose-lipid complexation : a new fractionation method. *Carbohydrate Polymers*, **56**, 447-458.
- Gelders, G.G., Duyck, J.P., Goesaert, H. & Delcour, Y.** (2005). Enzyme and acid resistance of amylose-lipid complexes differing in amylose chain length, lipid and complexation temperature. *Carbohydrate Polymers*, **60**, 379-389.
- Gelders, G.** (2005). Structure and properties of maltodextrines and their lipid inclusion complexes. PhD thesis. K.U. Leuven. Leuven. 172p.
- Godon, B. & Petit, L.** (1971). Propriétés des protéines. *Annales de Zootechnie*, **20**, 641-644.
- Gross, R. & Kalra, B.** (2002). Biodegradable polymers for the environment. *Science*, **297**, 803-807.
- Gunaratne, A. & Hoover, R.** (2002). Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*, **49**, 425-437.
- Hall, C. W.** (1980). Drying and storage of agricultural crops. West port, CT: AVI.
- Haralampu, S.G.** (2000). Resistant starch – a review of the physical properties and biological impacts of RS3. *Carbohydrate Polymers* **41**, 285-292.
- Hardacre, A.K. & Clark, S.M.** (2006). The effect of hybrid and growing environment on the rheological properties of starch and flour from maize (*Zea mays* L.) grain dried at four temperatures. *International Journal of Food Science and Technology*, **41**, 144-150.
- Haros, M., Tolaba, M.P. & Suárez, C.** (2003). Influence of drying on its quality for the wet-milling process. *Journal of Food Engineering*, **60** : 177-184.
- Haros, M. & Suarez, C.** (1997). Effect of Drying, Initial Moisture and variety in corn Wet-Milling. *Journal of Food Engineering* **34**(1997), 473-481.
- Heijnen, M.-L.** (1997). Physiological of consumption of resistant starch. PhD thesis. Wageningen University. Wageningen. 162p.
- Hizukuri, S.** (1985). Relationship between the distribution of the chain length of amylopectine and the crystalline structure of starch granules. *Carbohydrate Research*, **141**, 295-306.

- Hoover, R. & Vasanthan, T.** (1994). Effect of Heat-moiture treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, legume, and tuber starches. *Carbohydrate Research*, **252**, 33-53.
- 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 Amylomaize V Starches. *Journal of Cereal Science*, **23**: 153-162.
- Hoseney, C.R.** (1986). Principles of cereal science and technology. AACC, 327p.
- Hung, S.C. & Zayas, J.F.** (1992). Protein Solubility, Water Retention, and Fat Binding of Corn Germ Protein Flour Compared with milk Proteins. *Journal of Food Science*, **57** (2), 372-376.
- Imberty, A., Chanzy, H., Pérez, S., Buléon, A. & Tran, V.** (1988). The double-helical ature of the crystalline part of A-starch. *Journal of Molecular Biology*, **201**, 365-378.
- Imberty, A., Buléon, A., Tran, V. & Pérez, S.** (1991). Recent advances in knowledge of starch. *Starch*, **43** (10), 375-384.
- Ito, T., Saito, K., Sugawara, M., Mochida, K. & Nakakuki, T.** (1999). Effect of raw and heat-moisture-treated high-amylose corn starches on the process of digestion in the rat digestive tract. *Journal of Science of Food and Agriculture* **79**, 1203-1207.
- Jaisut, D., Prachayawarakorn, S., Varanyanond, W., Tungtrakul, P. & Soponronnarit, S.** (2008). Effects of drying temperature and tempering time on starch digestibility of brown fragrant rice. *Journal of Food Engineering*, **86**, 251-258.
- Jacobs, H., Eerlingen, R.C. & Delcour, J.A.** (1996). Factor Affecting the Visco-amylograph and Rapid Visco-analyzer Evaluation of the Impact of Annealing on Starch Pasting Properties. *Starch* **48** (7/8), 266-270.
- Jacobs, H.** (1998). Impact of annealing on physico-chemical properties of starch. Ph D. Thesis. Katholieke Universiteit Leuven. Belgium.
- Jacobs, H. & Delcour, J.A.** (1998). Hydrothermal Modification of Granular starch, with Retention of the Granular Structure : A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48** (8), 2895-2905.

- Jacobson, M.R., Obanni, M. & BeMiller, J.N.** (1997). Retrogradation of starches from Different botanical Sources. *Cereal Chemistry*, **74**(5), 511-518.
- Jane, J., Chen, Y.Y., Lee, L.F., McPherson, A.E., Wong, K.S., Radosavljevic, M. & Kasemsuwan, T.** (1999). Effects of Amylopectin Branch Chain Length and Amylose Content on the Gelatinization and Pasting of Starch. *Cereal Chemistry*, **76** (5), 629-637.
- Jenkins, P.J. & Donald, A.M.** ( 1995). The influence of amylose on starch granule structure. *Int. J. Biol. Macromol.* **17** (6), 315-321.
- Jenkins, P.J. & Donald, M.** (1996). Application of Small-angle neutron Scattering to study of structure of starch granules. *Polymer*, **25**, 5559-5568.
- Ji, Y., Ao, Z., Han, J.-A., Jane, J.-L. & BeMiller, J.N.** (2004). Waxy maize starch subpopulations with different gelatinization temperatures. *Carbohydrate polymers*, **57**, 177-190.
- Jouppila, K. & Roos, Y.H.** (1997). The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallization. *Carbohydrate Polymers*, **32**, 95-104.
- Jouppila, K., Kansikas, J. & Roos, Y.H.** (1998). Factors affecting crystallisation and crystallization kinetics in amorphous corn starch. *Carbohydrate Polymers* **36**, 143-149.
- Kalichevsky, A., Jaroszkiewicz, E.M., Ablet, S., Blanshard, J.M.V. & Lillford, P.J.** (1992). The glass transition of amylopectine measured by DSC, DMTA and NMR. *Carbohydrate Polymers*, **18**, 77-88
- Kaur, K. & Singh, N.** (2000). Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour. *Food Chemistry*, **71**, 511-517.
- Kawabata, A., Takase, N., Miyoshi, E., Sawayama, S., Kimura, T. & Kudo, K.** (1994). Microscopic observation and x-ray diffractometry of heat-moisture treated starch granules. *Starch*, **46** (12), 463-469.
- Kar, A., Jacquier, J.-C., Morgan, D.J., Lyng, J.G. & McKenna, B.M.** (2005). Influence of lipid Extraction Process on the Rheological Characteristics, Swelling Power, and Granule Size of Rice Starches in Excess Water. *J. Agric. Food. Chem.* **53**, 8259-8264.

- Keetels, C.** (1995). Retrogradation of concentrated starch systems ; Mechanism and Consequences for product Properties. PhD Thesis. Wageningen University, Wageningen.
- Kim, W.S. & Seib, P.A.** (1993). Apparent Restriction of Swelling in Cooked Noodles by lipids in some Commercial Wheat flours. *Cereal Chemistry*, **70** (4) 367-372.
- Kim, W.K., Chung, M.K., Kang, N.E., Kim, M.H. & Park, O.J.** (2003). Effect of resistant starch corn or rice on glucose control, colonic events, end blood lipid concentrations in streptozotocin-induced diabetic rats. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, **14**, 166-172.
- Kishida, T., Nogami, H., Himeno, S. & Ebihara, K.** (2001). Heat-moisture treatment of high amylose cornstarch increases its resistant starch content but not its physiologic effects in rats. *The Journal of Nutrition*, **131**, 2716-2721.
- Knutson, C.A.** (1990). Annealing of Maize Starches at Elevated Temperatures. *Cereal Chemistry*, **67**(4), 376-384
- Kugimiya, M., Donovan, J.W. & Wong, R.Y.** (1980). Transitions of Amylose-lipid complexes in Starche : A calorimetric Study, *Starch* **32** (8), 265-270.
- Kulp, K. & Lorenz, K.** (1981). Heat-moisture Treatment of starches. I. Physicochemical Properties. *Cereal Chemistry* **58**(1), 46-48.
- Kweon, M., Slade, L. & Levine, H.** (2008). Role of glassy and crystalline transitions in the responses of corn starches to heat and high pressure treatments: Prediction of solute-induced barostability from solute-induced thermostability. *Carbohydrate Polymers*, **72**, 293-299.
- Landry, J.** (1979). La zéine du grain de maïs : Préparation et caractérisation. *Biochimie*, **61**, 549-558.
- Landry, J., & Moureaux, T.** (1970). Hétérogénéité des Glutélines du grain de maïs : Extraction sélective et composition en acides aminés des trois fractions isolées. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **52**(10), 1021-1037.

- Landry, J., & Moureaux, T.** (1980). Distribution and Amino-acid Composition of Protein Groups Located in Different Histological Parts of Maize Grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **28**, 1186-1191.
- Landry, J., & Moureaux, T.** (1981). Physicochemical Properties of Maize Glutelins As Influenced by Their Isolation Conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **29**, 1205-1212.
- Lasseran, J. C.** (1973). Incidence of Drying and Storing Conditions of Corn (Maize) on its Quality for Starch Industry. *Starch*, **25**(8), 257-262.
- Lawton, J.W.** (2002). Zein : A history of processing and use. *Cereal Chemistry*, **79**,1-18.
- Li, J.-Y., & Yeh, A.-I.** (2001). Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *Journal of Food Engineering*, **50**, 141-148.
- Li, J.S. & Vassal, S.K.** (2004). Quality Protein Maize. In : Wrigley, C., Corke, H., Walker, C.E. (ed). *Encyclopedia of Grain Science*. Vol 2., 212-216, Elsevier, UK.
- Lin, C.S. & Zayas, J.F.** (1987). Functionality of Defatted Corn germ Proteins in a model System : Fat binding Capacity and water Retention, *Journal of Food Science*, **57** (5), 1308-1311.
- Liu, X., Ogawa, H., Nakakuki, T., Kishida, T. & 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**, 658s-661s.
- Landry, J., & Moureaux, T.** (1970). Hétérogénéité des Glutélines du grain de maïs : Extraction sélective et composition en acides aminés des trois fractions isolées. *Bull. Soc. Chim. Biol.* **52**(10), 1021-1037.
- Landry, J.** (1979). La zéine du grain de maïs : Préparation et caractérisation. *Biochimie*, **61**, 549-558.
- Landry, J., Delhaye, S., & Di Goiai, L.** (1999). Protein distribution in gluten products isolated during and after wet-milling of maize grains. *Cereal Chemistry*, **76**(4) ,503–505

- Lavigne, A. & Powers, S.E.** (2007). Evaluating fuel ethanol feedstocks from energy policy perspectives: A comparative energy assessment of corn and corn stover. *Energy Policy*, 35, 5918-5930.
- Leach, H. W., McCowen, L.D., & Schoch, T.J.** (1959). Structure of The Starch granule. *Cereal Chemistry*, 36, 534-544.
- Le Meste, M. & Simatos, D.** (1990). La transition vitreuse : incidences en technologie alimentaire. *Industries Alimentaires et Agricoles*, **107**, 5-11.
- Le Meste, M., 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*. Pp. 21-47.
- Li, J., Berke, T.G., & Glover, D.V.** (1994). Variation for thermal Properties of starch in Tropical Maize Germ Plasm. *Cereal Chemistry*, **71**(1), 87-90.
- Li, J.-Y., & Yeh, A.-I.** (2001). Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. *Journal of Food Engineering*, **50**, 141-148.
- Lii, C.-Y., Tsai, M.-L., Tseng, K.-H.** (1996). Effect of amylose content on the rheological of rice starch. *Cereal Chemistry*, **73** (4), 415-420.
- Lin, C.S. & Zayas, J.F.** (1987). Functionality of Defatted Corn Germ Proteins in a Model System : Fat Binding Capacity and Water Retention. *Journal of Food Science*, 52 (5), 1308-1311.
- Lim, S.-T., Chang, E.-H. & Chung, H.-J.** (2001). Thermal transition characteristics of heat-moisture treated corn and potato starches. *Carbohydrate Polymers*, **46**, 107-115.
- Liu, H., Yu, L., Xie, F., Chen, L.** (2006). Gelatinisation of cornstarch with different amylose/amylopectin content. *Carbohydrate Polymers* **6**, 357-363.
- Liu, X., Ogawa, H., Ando, R., Nakakuti, T., Kishida, T., & 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), s652-s658.



- Loisel, C., Maache-Rezzoug, Z., Esneault, C., & Doublier, J.L.** (2006). Effect of Hydrothermal treatment on the physical and rheological properties of maize starches. *Journal of Food Engineering*, **73**, 45-54.
- Lopez, H., Coudray, C., Bellanger, J., LEvrat-Verny, M.-A., Demigne, C., Rayssiguier, Y. & Remesy, C.** (2000). Resistant starch improves mineral assimilation in rats adapted to a wheat bran diet. *Nutrition Research*, **20** (1), 141-155.
- Lorenz, K. & Kulp, K.** (1981). Heat-Moisture Treatment of Starches. II. Functional Properties and Baking Potential. *Cereal Chemistry* **58**(1), 49-52.
- Lorenz, K. & Kulp, K.** (1982). Cereal- and Root Starch Modification by Heat-moisture Treatment. I. Physico-chemical Properties. *Starch* **34**(2), 50-54.
- Lu, T.-J., Duh, C.-S, Lin, J.-H. & Chang, Y.-Ho.** (2007). Effect of granular characteristics on the viscoelastic properties of composites of amylose and waxy starches. *Food Hydrocolloids*, **22**, 164-173.
- Lupano, C.E. & Anon, M.C.** (1983). Denaturation of Wheat Proteins during Drying. *Cereal Chemistry*, **35**, 663-669.
- Mabit, J., Loisel, C., Fayolle, F. & Legrand, J.** (2003). Determination of volume fraction submitted to high shear in a scrapped surface heat exchanger. *Journal of Food Engineering*, **57**, 165-172.
- MacMasters, M. M., Earle, F.R., Hall, H.H., Ramser, J.H., & Dungan, G.H.** (1954). Studies on effect of Drying Conditions Upon the Composition and Suitability for Wet Milling o Artificially Dried Corn. *Cereal Chemistry*, **31**: 451-461.
- MacMasters, M. M., Finker, M.D., Holzapfel, M.M., Ramser, J.H. & Dungan, G.H.** (1958). A Study of the Effect of Drying Conditions on the Suitability for Starch Production of Corn Artificially Dried After Shelling. *Cereal Chemistry*, **36**: 247-260.
- Massaux, C., Sindic, M., Lenartz, J., Sinnaeve, G., Bodson, B., Falisse, A., Dardenne, P., & Deroanne, C.** (2008) Variations in physicochemical and functional properties of starches

extracted from European soft wheat (*Triticum aestivum* L.): The importance to preserve the varietal identity. *Carbohydrate Polymers*, **71**, 32-41.

**Malumba, P., Vanderghem, C., Deroanne, C. & Béra, F.** (2008). Influence of drying temperature on the solubility, the purity of isolates and the electrophoretic patterns of corn proteins. *Food Chemistry*, **111**, 564-572.

**McGuire, T. A. & Earle, F.R.** (1958). Changes in solubility of corn protein resulting from three artificial drying of high-moisture corn. *Cereal Chemistry*, **35**, 179-188.

**Melcion, J.P. & Morendon, F.** (1991). Techniques d'analyse granulométrie. In Linden, G., (ed.) *Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires. Vol 2. Principes des techniques d'analyse*. Paris : Lavoisier, p. 216-230

**Mistry, A. H., Wu, X., Eckhoff, S.R. & Litchfield, J.B.** (1993). Wet-Milling Characteristics of high-Temperature, High-Humidity Maize. *Cereal Chemistry* **70**(3), 360-361.

**Mizuno, A., Mitsuiki, M. & Motoki, M.** (1998). Effect of crystallinity on the glass transition temperature of starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**, 98-103.

**Morris, V.J.** (1990). Starch gelation and retrogradation. *Trends in food science & technology*, **1**, 2-6.

**Morrison, W.R. & Milligan, T.P.** (1982). Lipids in maize starches. In Inglett, G.E. (ed). *Maize : Recent Progress in Chemistry and Technology* New-york : Academic Press, p. 1-18.

**Morrison, W.R. & Laignelet, B.** (1983). An improved cocorimetric procedure for determining apparent amylose and other starches. *Journal of Cereal Science*, **1**, 9-20.

**Morrison, W.R.** (1988). Lipids in cereal starches:A review.*Journal of Cereal Science* **8**,1-15.

**Moueiium, Z. A., El Tinay, A. H. & Abdalla, A.W.** (1996). Effect of germination on protein fraction of corn cultivars. *Food Chemistry*, **57**(3), 381-384.

**Mourad, M.** (1992). Contribution à l'étude des cinétiques de déshydratation et d'évolution de la qualité commerciale du maïs au cours du séchage en lit fluidisé à flottation. Thèse de Doctorat.Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse-France.

- Mourad, M., Hemati, M. et Laguerie, C.** (1997). Séchage intermittent de maïs en lit fluidisé à flottation : étude expérimentale et modélisation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **30** (5), 1109-1119.
- Moureaux, T., Baudet, J. & Mossé, J.** (1966). Fractionnement des albumines du maïs par chromatographie sur sephadex. *C.R. Acad. Sc.* **262**, 1710-1713.
- Mua, J.P., & Jackson, D.S.** (1998). Retrogradation and gel textural attributes of corn starch amylose and amylopectine fractions. *Journal of cereal Science*, **27**, 157-166.
- Mua, J.P., & Jackson, D.S.** (1997). Relationships between Functional Attributes and molecular Structure of Amylose and Amylopectin Fractions from corn starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45**, 3848-3854.
- Nakazawa, Y. & Wang, Y.-J.** (2004). Effect of annealing on starch-palmitic acid interaction. *Carbohydrate Polymers*, **57**, 327-335.
- Nayouf, M., Loisel, C. & Doublier, J.L.** (2003). Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy corn starch. *Journal of Food Engineering*, **59**, 209-219.
- Neryng, A. & Reilly, P.J.** (1984). Laboratory Wet-Milling of Ensiled Corn Kernels. *Cereal Chemistry*, **61**(1),8-14
- Nugent, A.P.** (2005). Health properties of resistant starch. *Nutrition Bulletin* **30**, 27-54.
- Oates, C.G.** (1999). Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. *Trends in food science & Technology*, **8** (11), 375-382.
- Okechukwu, P.E. & Rao, M.A.** (1996). Kinetics of Cowpea Starch Gelatinization Based on Granule Swelling. *Starch*, **48** (2), 43-47.
- Okos, M.R., Narsimhan, G., Singh, R.K. & Weitnauer, A.C.** (1992). Food Dehydration. In Heldman, D.& Lund, D.B, Eds. Handbook of Food Engineering. New-York : Marcel Dekker, Inc, p. 436-562
- Olayinka O.O., Adebowale, K.O. & Olu-Owolabi.B.I.** (2008) Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch. *Food Hydrocolloids*, **22**, 2, 225-230

- Osborne, T.B., Mendel, L.B.** (1914). Nutritive Properties of Proteins of the maize Kernel. *The Journal of Biological Chemistry*, **18**(1), 1-16.
- Pallai, E., Szentmarjay, T., Mujumdar, A.S.** (2006). Spouted bed drying. In Mujumdar, A.S., eds. *Hand-book of industrial drying*. (3 Rd Ed). Taylor & Francis Group, LLC., p. 363-384.
- Paterson, J.L., Hardacre, A., Li, P., Rao, M.A.** (2001). Rheology and granule size distribution of corn starch dispersions from two genotypes and grown in four regions. *Food Hydrocolloids*, **15**, 453-459.
- Paulis, J. W.** (1981). Disulfide Structures of Zein Proteins from Corn Endosperm. *Cereal Chemistry*, **58**(6), 542-546.
- Paulis, J. W.** (1982). Recent Developments in Corn Protein Research. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **30**, 14-20.
- Paulis, J.W. & Wall, J.S.** (1969). Albumins and Globulins in Extracts of Corn Grain Parts. *Cereal Chemistry*, **46**, 263-273.
- Paulis, J.W., James, C. & Wall, J.S.** (1969). Comparison of Glutelin Proteins in Normal and High-Lysine Corn Endosperms. *J. Agric. Food Chem.*, **17**(6), 1301-1305.
- Paulis, J.W., Bietz, J.A. & Wall, J.S.** (1975). Corn Protein Subunits: Molecular Weights Determined by Sodium Dodecyl Sulfate-Polyacrylamide Gel Electrophoresis. *J. Agric. Food Chem.*, **23** (2), 197-201.
- Paulis, J. W. & Wall, J.** (1977). Comparison of the Protein Composition of Selected Corns and their Wild relatives, teosinte and *Tripsacum*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **25**(2), 265-270.
- Peplinski, A. J., Paulis, J.W., Bietz, J.A. & Pratt, R.C.** (1994). Drying of High-Moisture Corn: Changes in Properties and Physical Quality. *Cereal Chemistry*, **71**(2), 129-133.
- Perera, C., Hoover R. & Martin, A. M.** (1997). The effect of hydroxypropylation on the structure and physicochemical properties of native, defatted and heat-moisture treated potato starches. *Food Research International*, **30** (3/4), 235-247.

- Perez, O.E., Haros, M., Suarez, C. & Rosell, M.** (2003). Effect of steeping time on the starch properties from ground whole corn. In *Journal of Food Engineering*. **60**, 281-287.
- PNSAR** (Programme National de Relance du secteur Agricole) (1999). Plan d'action triennal de la R.D. Congo. p. 302
- Raguez, J.-M., Nabar, Y., Srinivasan, M., Shin, B.-Y., Narayan, R. & Dubois, P.** (2002). Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. *Science*, **297**, 803-807.
- Rahman, S., Bird, A., Regina, A., Li, Z., Rai, J.P., McMaugh, S., Topping, D. & Morell, M.** (2007). Resistant starch in cereals : Exploiting genetic engineering and genetic variation. *Journal of Cereal Science*, **46**, 251-260.
- Ramirez, E.C., Johnston, D.B., McAloon, A.J., Yee, W. & Singh, V.** (2008). Engineering process and cost model for a conventional corn wet milling facility. *Industrial Crop and products*, **27**, 91-97.
- Randzio, S., Flis-Kabulka, I. & Grolier, J.-P. E.** (2002). Reexamination of Phase Transitions in Starch-Water System. *Macromolecules*, **35**, 8852-8859.
- Ranhorta, G.S., Gelroth, J.A. & Leinen, S.D.** (1997). Hypolipidemic effect of resistant starch in hamsters is not dose dependent. *Nutrition Research*, **17** (2), 317-323.
- Rao, M.** (1997). Granule size distribution and rheological behavior of heated modified waxy and unmodified maize starch dispersion. *Journal of Texture studies*, **28**, 123-138.
- Rao, M. A. & Tattiyakul, J.** (1999). Granule size and rheological behavior of heated tapioca starch dispersions. *Carbohydrate Polymers*, **38**, 123-132.
- Rao, M. A., Okechukwu, P.E., Da Silva, P.M.S. & Oliveira, J.C.** (1997). Rheological behavior of heated starch dispersions in excess water: role of starch granule. *Carbohydrate Polymers*, **33**, 273-283.
- Raphaelides, S. & Georgiadis, N.** (2008). Effect of fatty acids on the rheological behaviour of amylo maize starch dispersions during heating. *Food Research International*, **41**, 75-88.
- Ristanovic, D.** (2002). Plantes céréalières : Maïs. In Raemaekers, R.H. Agriculture en Afrique Tropicale. DGCI.

- Robutti, J.L., Borrás, F.S. & Eyherabide, G.H.** (1997). Zein Compositions of Mechanically Separated Coarse and Fine Portions of Maize Kernels. *Cereal Chemistry*, **74**(1), 75-78
- Robutti, J., Borrás, F., Gonzales, R., Torres, R. & De Greef, D.** (2002). Endosperm Properties and Extrusion Cooking Behavior of Maize Cultivars. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, **35**, 663-669
- Roos, Y.** (1995). Characterization of Food Polymers Using State Diagrams. *Journal of Food Engineering* **24**, 339-360.
- Sahai, D. & Jackson, D.S.** (1994). Structure and Chemical Properties of Partially Heated Corn Starch Granules. *Starch*, **46**(12), 457-463.
- Sahai, D. & Jackson, D.S.** (1996). Structural and chemical Properties of Native Corn Starch Granules. *Starch*, **48**, 249-255.
- Saito, K., Ito, T., Kuribayashi, T., Mochida, K., Nakakuki, T., Shibata, M. & Sugawara, M.** (2001). Effect of raw and heat-moisture treated high-amylose corn starch on fermentation by the rat cecal bacteria. *Starch*, **53**, 424-30.
- Sajilata, M.G., Singhal, R.S. & Kulkarni, P.R.** (2006). Resistant starch- A review. *Comprehensive reviews in Food Science and Food Safety*. **5**, 1-17.
- Samapundo, S., Devlieghere, F., De Meulenaer, B., Atukwase, A., Lamboni, Y., & Debever, J.M.** (2007). Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. *Journal of Food Engineering*, **79** (1), 168-175.
- Sandhu, K. S., Singh, N. & 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**, 119-127.
- Sandhu, K.S., Singh, N. & Malhi, N.S.** (2005). Physicochemical and thermal properties of starches separated from corn produced from crosses of two germ pools. *Food Chemistry*, **89**, 541-548.
- Sandhu, K.S. & Singh, N.** (2007). Some properties of corn starches II : Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and textural properties. *Food Chemistry*, **101**, 1499-1507.

- Sang, Y. & Seib, P.A.** (2006). Resistant starches from amylose mutants of corn by simultaneous heat-moisture treatment and phosphorylation. *Carbohydrate Polymers*, **63**, 167-175.
- Scallet, B.L.** (1947). Zein Solution as Association-Dissociation Systems. *Journal of American Chemical Society*, 1947, **69**, (7), 1602–1608.
- Schoch, T. & Williams, C.** (1944). Adsorption of Fatty Acid by the Linear Component of Corn Starch. *Journal of American Chemical Society*. **66**, 1232.
- Seetharaman, K., Tziotis, A., Borrás, F., White, P. J., Ferrer, M. & Robutti, J.** (2001). Thermal and functional characterization of starch from Argentinean corn. *Cereal Chemistry*, **78**, 379–386.
- Sesaki, T., Yasui, T. & Matsuki, J.** (2000). Effect of amylose on gelatinisation, retrogradation, and Pasting properties of Starches from waxy and nonwaxy wheat and their F1 seeds. *Cereal Chemistry*, **77** (1), 58-63.
- Shandera, D.L. & Jackson, D.S.** (1996). Effect of Corn Wet-Milling Conditions (sulfur dioxide, Lactic acid and steeping Temperature) on Starch Functionality. *Cereal Chemistry*, **73** (5) : 632-637.
- Shogren, R.L.** (1992). Effect of moisture-content on the melting and subsequent physical aging of corn starch. *Carbohydrate Polymers*, **19**, 83-90
- Simatos, D.** (2002). Propriétés de l'eau dans les produits alimentaires : activité de l'eau, diagrammes de phase et d'états. In M. Le Meste, D. Simatos, D. Lorient (Eds). *L'eau dans les aliments*. Lavoisier : Paris. Pp. 49-83.
- Singh, S.K., Johnson, L.A., Polliak, L.M., Fox, S.R. & Bailey, T.B.** (1997). Comparison of Laboratory and Pilot-Plant corn Wet-Milling Procedures. *Cereal Chemistry*, **74**(1) : 40-48.
- Singh, N & S. R. Eckhoff.** (1996). Wet-Milling of Corn - A revieww of Laboratory-Scale and pilot Plant -Scale procedures. *Cereal Chemistry*, **73** (2) : 659-667
- Singh, V., Haken, A.E., Paulsen, M.R. & Eckhoff, S.R.** (1998). Starch Yield Sensitivity of maize hybrids to drying temperature and harvest moisture content. *Starch*, **50**(5), 181-183.

- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N.S. & Gill, B. S.** (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81, 219-231.
- Slade, L. & Levine, H.** (1988). Non-equilibrium melting granular starch: Part I. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type cereal starches. *Carbohydrate Polymers* 8, 183-208.
- Slade, L., & Levine, H.** (1991). Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of Food quality and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30, 115-360.
- Sodek, L., & Wilson, C.M.** (1971). Amino Acid Composition of Proteins Isolated From Normal, Opaque-2, and Floury-2 Corn Endospermes by a Modified Osborne Procedure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19(6), 1144-1150.
- 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, 337-344.
- Steinke, J. D. & Jonhson, L.A.** (1991). Steeping Maize in the Presence of Multiple Enzymes. I. Static BatchwiseSteeping. *Cereal Chemistry*, 68 (1) : 7-12.
- Stute, R.** (1992). Hydrothermal Modification of Starches: the Difference between Annealing and Heat/Moisture-treatment. *Starch*, 44(6), 205-214.
- Suh, D.S. & Jane, J.-L.** (2003). Comparison of Starch Pasting Properties at various Cooking Conditions Using the Micro Visco-Amylograph and the Rapid Visco-Analyser. *Cereal Chemistry*, 80 (6), 745-749.
- Svensson, E. & Eliasson, A.-C.** (1995). Crystalline changes in native wheat and potato starches at intermediate water levels during gelatinization. *Carbohydrate Polymers*, 26, 171-176.
- Tang, H., Watanabe, K., & Mitsunaga, T.** (2002). Structure and functionality of large, medium and small Starch Granulees in normal and waxy barley endoperms. *Carbohydrate Polymers*, 49, 217-224.



- Tang, H., Mitsunaga, T. & Kawamura, Y.** (2006). Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture. *Carbohydrate Polymers*, **63**, 555-560.
- Tester, R., & Morrison, W.R.** (1990). Swelling and Gelatinization of Cereal Starches. I. Effects of Amylopectin, Amylose, and Lipids. *Cereal Chemistry*, **67**(6), 551-557.
- Thompson, D.B.** (2000). Strategies for the manufacture of resistant starch. *Trends in Food Science & Technology*, **11**, 245-253
- Tsai, M., Li, C., & Lii, C.** (1997). Effect of Granular Structures on the Pasting Behaviors of Starches. *Cereal Chemistry*, **74**(6), 750-757.
- Turner, J.E., Boundy, J.A. & Dimler, R.** (1965). Zein : A Heterogeneous Protein Containing Disulfide-linked Aggregates, *Cereal Chemistry*, **42**, 452-461.
- Tolstoguzov, V.** (2003). Thermodynamic considerations of starch functionality in foods. *Carbohydrate Polymers*, **51**, 99-111.
- Van den Berg, C.** (1981). Vapour sorption equilibria and other water starch interactions: a physico-chemical approach. PhD Thesis. Agricultural University Wageningen. The Netherlands.
- Vasanthan, T., Sosulki, F.W. & Hoover, R.** (1995). The reactivity of native and autoclaved starches from different origins toward acetylation and cationization. *Starch*, **47** (4), 135-143.
- Vermeulen, R., Goderis, B. & Delcour, J.A.** (2006). An X-ray study of hydrothermally treated potato starch. *Carbohydrate Polymers*, **64**, 364-375.
- Vojnovich, C., Anderson, R.A. & Griffin, Jr. E.L.** (1975). Wet-milling Properties of corn after Field Shelling and artificial drying. *Cereal Foods World*, **20** (7), 333-335.
- Waigh, T.A., Gidley, M.J., Komanshek, B.U. & Donald, A.M.** (2000). The Phase transitions in starch during gelatinization: a liquid crystalline approach. *Carbohydrate Research* **328**, 165-176.
- Wall, J. S., James, C. & Donaldson, G.L.** (1975). Corn proteins: Chemical and Physical Changes During Drying of Grain. *Cereal Chemistry*, **52**, 779-790.
- Wasiluk, K.R., Fulcher, R.G., Jones, R.J. & Gegenbach, B.G.** (1994). Characterization of starch granules maize using microspectrophotometry. *Starch*, **46**, 369-373.

**Wang, C.R. & Zayas, J.F.** (1992). Emulsifying capacity and emulsion stability of soy proteins compared with corn germ protein flour. *Journal of Food Science*, **57** (3), 726-730.

Changes During Drying of Grain. *Cereal Chem.* 52: 779-790.

**Watson, S. A., Williams, C.B. & Wakely, R.D.** (1951). Laboratory steeping procedures used in a wet Milling research program. *Cereal Chemistry*, **28**, 105-118.

**Watson, S. A. & Hirata, Y.** (1954). A method for evaluating the wet millability of steeped corn and grain sorghum. *Cereal Chemistry*, **31**, 423-433.

**Watson, S. A. & Hirata, Y.** (1962). Some Wet-milling properties of artificially dried corn. *Cereal Chemistry*. **39**, 35-44.

**Weinman, S. & Méhul, P.** (2000). Biochimie : structure et fonction des protéines. Paris, Dunod. 243 p.

**Weurding, R.E.** (2002). Kinetics of Starch digestion and performance of broiler chickens. pH S Thesis, Wageningen Universiteit, Wageningen.

**Weller, C., Paulsen, M.R., & Steinberg, M.P.** (1988). Correlation of Starch Recovery with Assorted Quality Factors of Four Corn Hybrids. *Cereal Chemistry*, **65**(5), 392-397.

**Wight, A.W.** (1981a). Changes in Properties of Some maize Cultivars Associated with Artificial Drying at Elevated Temperatures. Part I. Wet milling properties. *Starch*, **33**(4), 122-124.

**Wight, A.W.** (1981b). Changes in Properties of Some Maize Cultivars Associated with Artificial Drying at Elevated Temperatures. Part II. Protein solubility and other properties in relation to milling quality. *Starch*, **33** (5), 165-168.

**Williams, M.L., Landel, R.F. & Ferry, J.D.** (1955). Temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701-3706.

**Wiset, L., Srzednicki, G., Wootton, M., Driscoll, R.H. & Blakeney, A.B.** (2005). Effect of high-temperature on various cultivars of rice. *Drying Technology* **23**, 2227-2237.

**Wolters, M. G. E., Zeist & Cone, J.W.** (1992). Prediction of degradability of starch by gelatinization Enthalpy as Measured by Differential Scanning Calorimetry. *Starch*, **44**, 14-18.

- Wu, Y.V. & Inglett, G.E.** (1974). Denaturation of plant proteins related to functionality and food applications. A review. *Journal of Food Science*, **39**, 218-225.
- Yonekura, L., Tamura, H. & Suzuki, H.** (2004). Chitosan and resistant starch restore zinc bioavailability suppressed by dietary phytate, through different mechanisms in marginally zinc-deficient rats. *Nutrition Research*, **24**, 121-132.
- Yost, D.A. & Hoseney, R.C.** (1986). Annealing and glass transition of starch. *Starch*, **38** (9), 289-292.
- Zamponi, R.A., Giner, S.A., Lupano, C.E. & Anon, M.C.** (1990). Effect of heat on thermal and functional properties of wheat. *Journal of Cereal Science*. **12**, 279-278.
- Zeleznek, K.J. & Hoseney, R.C.** (1987). The glass transition in starch. *Cereal Chemistry*, **64** (2), 121-124.
- Zhong, Z. & Sun, S.** (2005). Thermal characterization and phase behavior of cornstarch studied by differential scanning calorimetry. *Journal of Food Engineering* **69**, 453-459.
- Ziegler, G. R., Thomson, D.B. & Casasnovas, J.** (1993). Dynamic Measurement of Starch Granule Swelling During Gelatinization. *Cereal Chemistry*, **70**(3), 247-251.
- Zobel, H.F.** (1984). Starch gelatinization and Mechanical properties of starch pastes. in R.L. Whistler, J.N. BeMiller & E.F. Paschall (eds). *Starch : Chemistry and Technology*. Orlando : Academic press, p. 285
- Zobel, H.F., Young, S.N. & Rocca, L.A.** (1988). Starch Gelatinization: An X-ray Diffraction Study. *Cereal Chemistry*, **65**(6), 443-446.

## Table des figures

<b>Figure 1.1 :</b> Evolution de la production mondiale des trois céréales majeures .....	3
<b>Figure 1.2 :</b> structure du grain de maïs suivant une coupe longitudinale (Corke, 2004). .....	6
<b>Figure 1.3 :</b> structure du grain de maïs suivant une coupe transversale (Corke, 2004). .....	6
<b>Figure 2.1 :</b> Représentation schématique de la structure du granule de l'amidon d'après Jenkins & Donald (1996) : (a) granule de l'amidon avec alternance des phases amorphes et semi-cristallines ; (b) vue éclatée des phases semi-cristallines ; (c) structure en pelote de l'amylopectine dans les phases semi-cristallines des granules. (Commentée et complétée par Jacobs & Delcour (1998)). .....	15
<b>Figure 2.2 :</b> Diagramme de diffraction des rayon-X de type A des amidons natifs de maïs ..	16
<b>Figure 2.3:</b> Projection plane (2.2A) et stéréoscopique (2.2B) de l'arrangement moléculaire des doubles hélices d'amylopectine dans une structure de l'amidon de type A d'après Imberty et al. (1988). (Les • représentent les molécules d'eau). .....	17
<b>Figure 2.4:</b> Distribution granulométrique (diamètre) des granules de l'amidon natif de maïs. D(0,5) indique le diamètre médian de la population. ....	18
<b>Figure 2.5 :</b> Granules de l'amidon de maïs observés au microscope optique sous lumière polarisée (à gauche) et non polarisée (à droite) .....	18
<b>Figure 2.6:</b> surface des granules de l'amidon de maïs séché à 20°C (a) et à 100°C (b) observée en microscopie électronique (Altay & Gunasekaran, 2006) .....	19
<b>Figure 2.7:</b> Vue microscopique sous lumière polarisée de granules de l'amidon de maïs à l'état natif (à gauche) et gélatinisés à 70°C (à droite) en présence d'un excès d'eau. ....	21
<b>Figure 2.8 :</b> Thermogrammes des amidons natifs (à gauche) et gélatinisés (à droite) de maïs à différentes teneurs en eau : A 18,5% ; B 24,0% ; C 29,5% ; D 39,3%, E 49,1%, F 59,5% ; G 75,9%. A gauche (Zhong & Sun, 2005). .....	22
<b>Figure 2.9:</b> Modèle en deux étapes de la gélatinisation de l'amidon proposé par Waigh et al. (2000). (La phase intermédiaire est déterminée par la longueur des doubles hélices	

d'amylopectines, $\Phi$ rend compte de l'orientation radiale, $\Psi$ rend compte de l'existence de la structure lamellaire, h rend compte de l'hélicité des chaînes d'amylopectines.).	23
<b>Figure 3.1</b> : Evolution de l'indice turbidimétrique de solubilité des albumines (absorbance à 700 nm) extraites dans 5 g de farine en employant le filtre Wathman n°2 ( $\diamond$ ) et du pourcentage des protéines solubles dans l'éthanol ( $\blacksquare$ ) en fonction de la température de séchage du maïs (Lasseran, 1973).	45
<b>Figure 4.1</b> : Schémas de l'installation de séchage utilisé	49
<b>Figure 4.2A</b> : Températures de l'air relevées à la base de la chambre de fluidisation lors du séchage de 1,2 kg de grains réalisé à 60°C	51
<b>Figure 4.2B</b> : Températures de l'air relevées à la base de la chambre de fluidisation lors du séchage de 1,2 kg de grains à 120°C	51
<b>Figure 4.3</b> : Evolution des températures relevées à la base de la chambre de séchage et sur les grains en suspension dans le lit lors des séchages réalisés à 60, 70, 100 et 120°C.	52
<b>Figure 5.1</b> : Schéma de fractionnement du maïs par voie humide appliqué	57
<b>Figure 5.2</b> : Evolution des rendements d'extraction de l'amidon observés et calculés en fonction de la température de séchage.	68
<b>Figure 5.3</b> : Evolution des quantités observées et calculées des glutens recoltés au tamisage en fonction de la température de séchage.	69
<b>Figure 6.1</b> : Schéma général de l'extraction séquentielle des protéines du maïs	75
<b>Figure 6.2</b> : Schéma d'extraction séquentielle des albumines, des globulines du maïs et de l'azote non protéique.	77
<b>Figure 6.3</b> : Effet de la température de séchage sur les teneurs en azote non protéiques extraites du maïs	84
<b>Figure 6.4</b> : Evolution de l'indice de solubilité des matières azotées salino-solubles totales en fonction de la température de séchage.	86

<b>Figure 6.5</b> Profils électrophorétique des isolats de protéines salino-solubles totales extraits de grains de maïs séchés à différentes températures en condition réductrice (droite) et non réductrice sur des gels de polyacrilamides. ....	89
<b>Figure 6.6</b> Profil électrophorétique des isolats d'albumines (gauche) et de globulines (droite) de maïs séchés à différentes températures en condition réductrice d'analyse .....	90
<b>Figure 6.7</b> : Profil SDS-PAGE des isolates de zéine extraites des maïs séchés à différentes températures en condition réductrice (gauche) et non réductrice (droite). ....	91
<b>Figure 6.8</b> : Profil SDS-PAGE des glutélines-G1 totale extraites des maïs séchés à différentes températures, en condition réductrice d'analyse. ....	92
<b>Figure 7.1</b> : D(v, 0.1); D(v, 0.5) et D(v, 0.9) des amidons extraits des grains de maïs séchés à différentes températures et analysés par voie humide .....	105
<b>Figure 7.2</b> : Vue microscopique sous lumière normale (gauche) et polarisée (droite) d'amidons extraits de maïs non séché. ....	107
<b>Figure 7.3</b> : Vues microscopiques de granules d'amidon extraits de maïs séchés à 130°C sous lumière normale (à gauche) et sous lumière polarisée (à droite). ....	107
<b>Figure 7.4</b> : Diffractogrammes d'amidon extrait de grains de maïs séchés à différentes températures. ....	108
<b>Figure 7.5</b> : Les thermogrammes obtenus à l'ACD des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures. ....	110
<b>Figure 7.6</b> : Evolution des températures correspondant au début (à gauche) et au pic (droite) de gélatinisation des amidons extraits en fonction de la température de séchage des grains. ....	111
<b>Figure 7.7</b> : Influence des températures de séchage sur les enthalpies de gélatinisation. ....	111
<b>Figure 7.8</b> : Corrélations entre les températures correspondant au pic de gélatinisation et les enthalpies résiduelles de gélatinisation des amidons extraits de maïs mesurées par ACD ...	112

<b>Figure 8.1</b> : Evaluation des viscosités des suspensions aqueuses d'amidons extraits de maïs non séchés (1), séchés à 60°C (2); 100°C (3) et 120°C (4) en fonction du temps et de la température au visco-amylographe Brabender. ....	128
<b>Figure 8.2</b> :Influence de la température de séchage sur le début d'empesage .....	130
<b>Figure 8.3</b> : Evolution de la température de début d'empesage mesurée à l'aide du viscoamylographe Brabender en fonction des températures de début de gélatinisation des amidons mesurée par analyse calorimétrique différentielle. ....	131
<b>Figure 8.4</b> : Influence de la température de séchage sur la viscosité des suspensions aqueuses d'amidon à l'empesage .....	132
<b>Figure 8.5</b> Influence de la température de séchage sur la viscosité des suspensions aqueuses de faines entières de maïs à l'empesage .....	133
<b>Figure 8.6</b> . Evolution de la viscosité apparente des gels formés par des suspensions aqueuses à 3% d'amidon extraits de grain de maïs séchés à différentes températures en fonction du gradient de vitesse. ....	134
<b>Figure 8.7</b> Vue au microscope des suspensions aqueuses d'amidons extraits de maïs non séchés et de maïs séchés à 60°C et à 130°C après cuisson à différentes températures. ....	135
<b>Figure 8.8</b> : Profil textural de gel d'amidon extrait de grains de maïs non séchés et soumis à une cuisson à 90°C (concentration de 7%). ....	137
<b>Figure 8.9</b> : Profil textural de gel d'amidon extrait de grains de maïs séchés à 130°C et soumis à une cuisson à 90°C (concentration de 7%). ....	137
<b>Figure 9.1</b> : Températures mesurées dans un grain de maïs pendant son séchage à 100°C et températures suivies à la surface et au centre d'une boîte métallique contenant de l'amidon à 30% de teneur en eau lors de son traitement thermique à 100°C. ....	142
<b>Figure 9.2.</b> : Système de traitement iso-thermique des suspensions aqueuses amidons .....	144

<b>Figures 9.3.</b> Influence de la température de TTHI des amidons natifs conditionnés à 15 (▲) et à 30% (◆) de teneur en eau et du séchage des grains de maïs (□) sur les diamètres [D (v, 0.1) (a) ; D (v, 0.5) (b) et D (v, 0.9)] des amidons de maïs .....	146
<b>Figure 9.4 :</b> Evolution des ratios de gonflement des granules d'amidons pendant leur traitement iso-thermique à 55 ; 60 ; 70 et 80°C en milieu aqueux. ....	148
<b>Figure 9.5 :</b> Analyse de la répartition de la variation standard du modèle de prévision du gonflement des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures .....	150
<b>Figure 9.6 :</b> Evolution de la capacité de gonflement de granules d'amidon soumis à des TTHI aux teneurs en eau de 15 et 30%, aux températures de prétraitements de 60°C (□), 100°C (△); 130°C (○) et d'un témoin non traité (◆), au cours de traitements iso-thermiques en milieu aqueux à 80°C. ....	151
<b>Figure 9.7 :</b> Analyse de la répartition de la variation standard du modèle de prévision du gonflement des granules soumis aux TTHI pendant la cuisson en milieu aqueux à 80°C... ..	152
<b>Figure 9.8</b> Evolution des ratios de gonflement des granules de l'amidon extraits de grains de maïs séchés à 100°C (gauche) et à 130°C (droite) et de granules d'amidons soumis à des TTHI à des teneurs en eau de 15 et 30% à 100 et 130°C pendant leur traitement iso-thermique en milieu aqueux à 80°C. ....	153
<b>Figure 9.9 :</b> Thermogrammes des amidons conditionnés à 30% de teneur en eau et soumis à des TTHI à différentes températures .....	154
<b>Figure 9.10 :</b> Thermogrammes des amidons extraits des maïs séchés à différentes températures .....	155
<b>Figure 9.11 :</b> Thermogrammes des amidons soumis à des TTHI à 100°C et conditionnés à différentes teneurs en eau .....	156
<b>Figure 9.12 :</b> Influence des prétraitements thermiques des amidons conditionnés à 30% de teneur en eau (◆ TTHI 30%) et du séchage des grains (□) sur les températures de début d'empesage des amidons extraits de maïs. ....	157



<b>Figure 9.13</b> : Influence des prétraitements thermiques des amidons conditionnés à 30% de teneur en eau (♦ TTHI 30%) et du séchage des grains (□) sur la viscosité maximale des suspensions aqueuses d'amidon pendant le chauffage (pic de viscosité). .....	158
<b>Figure 9.14</b> : Influence des prétraitements thermiques des amidons conditionnés à 30% de teneur en eau (♦ TTHI 30%) et du séchage des grains (□) sur la chute de viscosité des suspensions aqueuses d'amidon pendant le palier de chauffage à 95°C. ....	158
<b>Figure 9.15</b> : Influence des températures de prétraitement des amidons conditionnés à 30% de teneur en eau (♦ TTHI 30%) et du séchage des grains (□) sur la viscosité des empois en fin d'empesage. ....	159

## Liste des tableaux

<b>Tableau 2.1</b> : Production et consommation mondiale du maïs en 2005 .....	4
<b>Tableau 1.2</b> : Production consommation des céréales en R.D. Congo pour l'année 2005. ...	4
<b>Tableau 1.3</b> : Composition chimique du grain de maïs (Earle et al. 1946) .....	5
<b>Tableau 1.4</b> : Paramètres de séchage continu du maïs par entraînement à l'air en lit fluidisé dans une installation pilote alimenté par 340 à 700 kg/h de maïs humide (29,8%) de 0,16 m <sup>2</sup> de surface (Pallaï et al. 1987) .....	10
<b>Tableau 3.1</b> : Classification des protéines des grains de maïs (en %) .....	34
<b>Tableau 3.2</b> :Composition en acides aminés des différentes familles de protéines du maïs...	37
<b>Tableau 3.3</b> : Résumé de procédures d'extraction séquentielle des protéines du maïs .....	39
<b>Tableau 4.1</b> Les températures de consigne, les durées de séchage et les teneurs en eau initiales et finales de maïs séchés .....	53
<b>Table 5.1</b> : Comparaison des quantités des matières obtenues en fractionnant du maïs par voie humide (g/100 g matières sèches). ....	63
<b>Table 5.2</b> : Influence de la température de séchage du maïs sur les différentes fractions séparées du maïs par voie humide ( g des matières /100 g de maïs sec) .....	66
<b>Tableau 5.3</b> : Influence de la température de séchage sur les caractéristiques des amidons. .	67

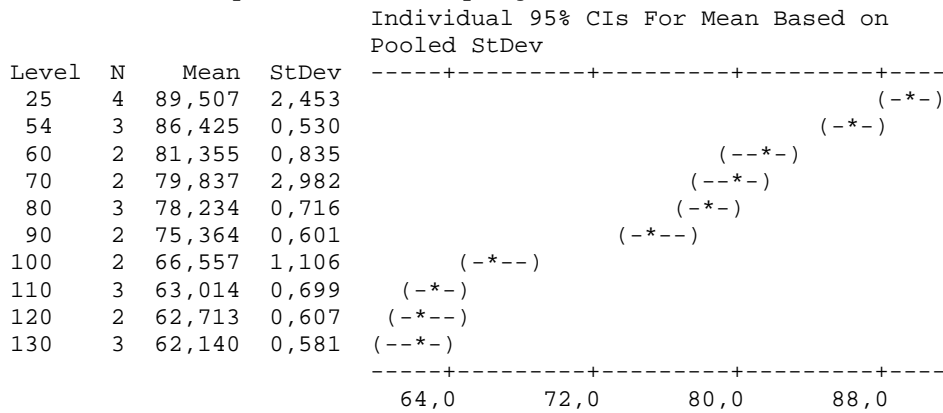
<b>Tableau 5.4:</b> Paramètres d'ajustement du modèle sigmoïdal à deux asymptotes et comparaison des qualités prévisionnelles des modèles décrivant l'évolution des rendements de fractionnement des grains par voie humide en fonction de la température de séchage. ....	70
<b>Tableau 6.1 :</b> Présentation des études portant sur l'influence des températures de séchage sur les propriétés physicochimiques des protéines des protéines du maïs. ....	73
<b>Tableau 6.2:</b> Etude comparative des bilans de l'extraction séquentielle des protéines de maïs	81
<b>Tableau 6.3 :</b> Influence de la température de séchage sur les fractions récoltées à l'extraction séquentielle des protéines du maïs .....	82
<b>Tableau 6.4 :</b> Paramètres d'ajustement du modèle sigmoïdal à deux asymptotes et comparaison des qualités prévisionnelles des modèles décrivant l'évolution des indices de solubilité des protéines en fonction de la température de séchage du maïs (n=3). ....	86
<b>Tableau 6.5 :</b> Teneur en protéines des isolats préparés à l'aide des extraits de protéines de grains de maïs séchés à différentes températures (g/100g de MS) .....	88
<b>Table 6.6 :</b> Matrice de coefficients (r) de corrélation de Pearson entre les performances des grains séchés à différentes températures au fractionnement par voie humide et les indices de solubilités des protéines extraits des ces grains. ....	95
<b>Tableau 7.1 :</b> Diamètres des amidons extraits de maïs séchés à différentes températures ..	106
<b>Tableau 8.1:</b> Capacité de rétention d'eau à froid et après gélatinisation, et l'indice de solubilité des amidons extraits de grains de maïs séchés à différentes températures. ....	124
<b>Tableau 8.2 :</b> Capacité de gonflement des amidons maïs séchés à différentes température	127
<b>Tableau 8.3</b> Paramètres d'empesage de suspensions aqueuses d'amidons enregistrés au viscoamylographe Brabender (UB : unite Brabender) .....	129
<b>Table 8.4:</b> Propriétés texturales des gels obtenus par traitement thermique des suspensions aqueuses d'amidon de 7%. ....	136
<b>Tableau 9.1</b> Températures, durées de traitements et teneurs en eau des amidons pendant leur traitement thermique à humidité intermédiaire .....	142

## ANNEXES 5.1.

### 5.1.1. Analyse de la variance et comparaison de moyennes des rendements d'extraction des amidons en fonction de la température de séchage du maïs

Source	DF	SS	MS	F	P
Température	9	2760,96	306,77	149,52	0,000
Error	16	32,83	2,05		
Total	25	2793,79			

S = 1,432 R-Sq = 98,82% R-Sq(adj) = 98,16%

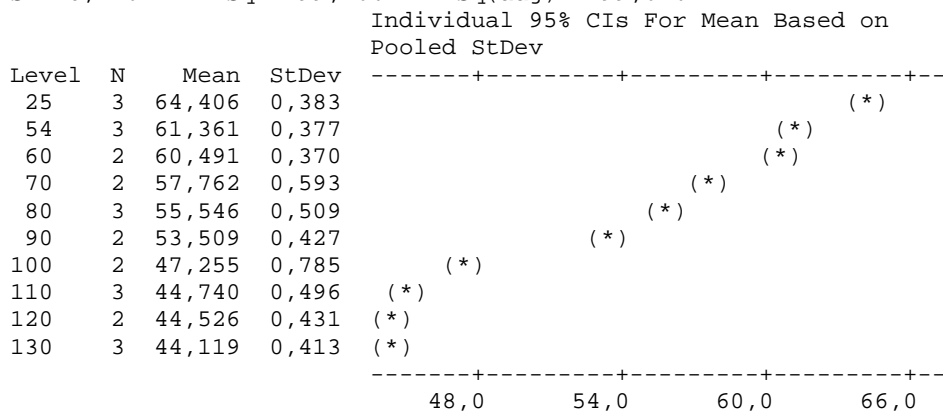


Pooled StDev = 1,432

### 5.1.2. Analyse de la variance et comparaison de moyennes des quantités d'amidons extraits par 100 gr de maïs sec en fonction de la température du séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Température	9	1422,119	158,013	696,96	0,000
Error	15	3,401	0,227		
Total	24	1425,519			

S = 0,4762 R-Sq = 99,76% R-Sq(adj) = 99,62%

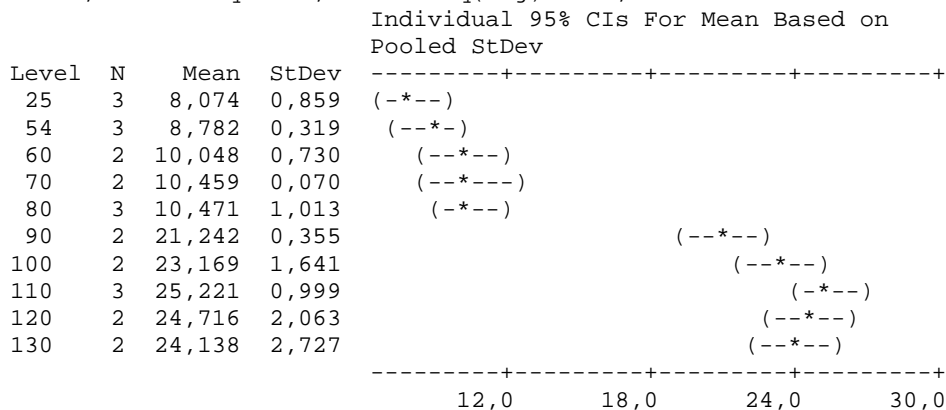


Pooled StDev = 0,476

### 5.1.3. Analyse de la variance et comparaison de moyennes des quantités des fractions dites « glutens » récoltées au tamisage en fonction de la température de séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Température	9	1265,87	140,65	94,78	0,000
Error	14	20,78	1,48		
Total	23	1286,65			

S = 1,218 R-Sq = 98,39% R-Sq(adj) = 97,35%

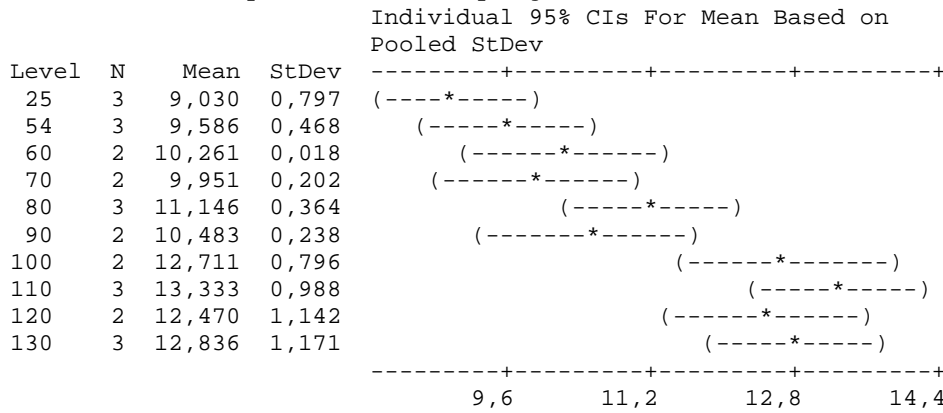


Pooled StDev = 1,218

**5.1.4. Analyse de la variance et comparaison de moyennes des « glutens » récoltés après grattage des culots de centrifugation en fonction de la température de séchage**

Source	DF	SS	MS	F	P
Température	9	57,317	6,369	10,98	0,000
Error	15	8,701	0,580		
Total	24	66,019			

S = 0,7616 R-Sq = 86,82% R-Sq(adj) = 78,91%

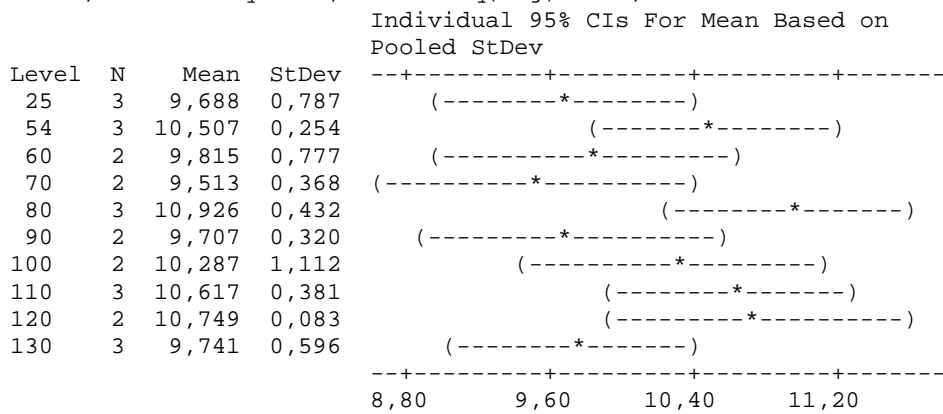


Pooled StDev = 0,762

**5.1.5. Analyse de la variance et comparaison de moyennes des « fibres » récoltées au tamisage en fonction de la température**

Source	DF	SS	MS	F	P
Température	9	6,138	0,682	2,12	0,095
Error	15	4,825	0,322		
Total	24	10,964			

S = 0,5672 R-Sq = 55,99% R-Sq(adj) = 29,58%

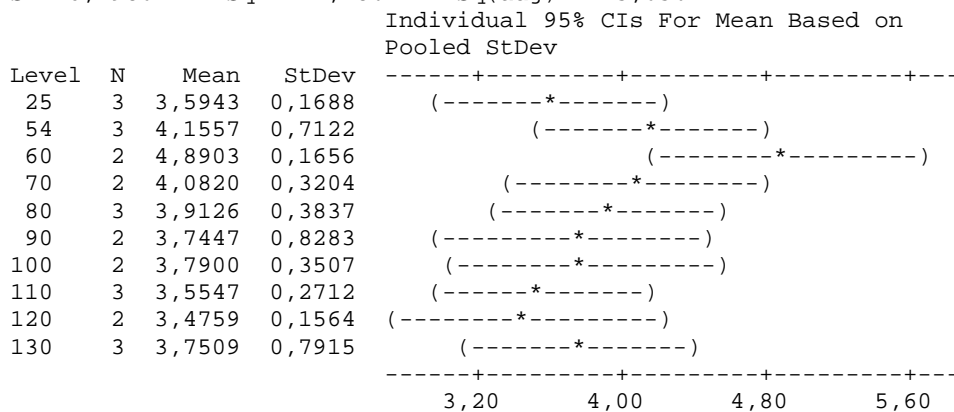


Pooled StDev = 0,567

**5.1.6. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des « matières sèches » contenues dans les eaux de fractionnement en fonction de la température de séchage**

Source	DF	SS	MS	F	P
Température	9	3,345	0,372	1,49	0,236
Error	15	3,730	0,249		
Total	24	7,075			

S = 0,4986 R-Sq = 47,28% R-Sq(adj) = 15,65%



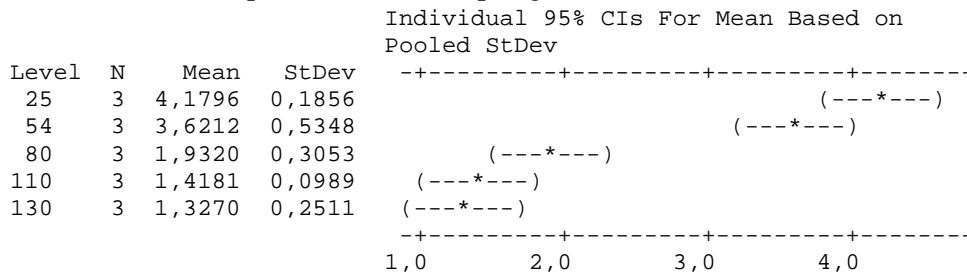


## ANNEXES 6.1

### 6.1.1. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des indices de solubilité des albumines en fonction de la température de séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Température de séchage	4	20,8410	5,2102	53,55	0,000
Error	10	0,9729	0,0973		
Total	14	21,8139			

S = 0,3119 R-Sq = 95,54% R-Sq(adj) = 93,76%

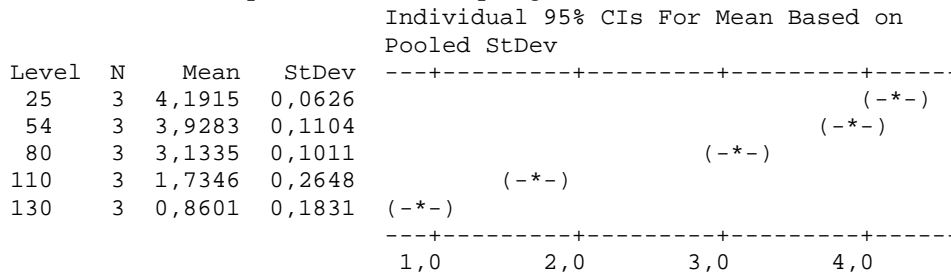


Pooled StDev = 0,3119

### 6.1.2. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des indices de solubilité des globulines en fonction de la température de séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Température glob	4	24,6423	6,1606	237,03	0,000
Error	10	0,2599	0,0260		
Total	14	24,9022			

S = 0,1612 R-Sq = 98,96% R-Sq(adj) = 98,54%

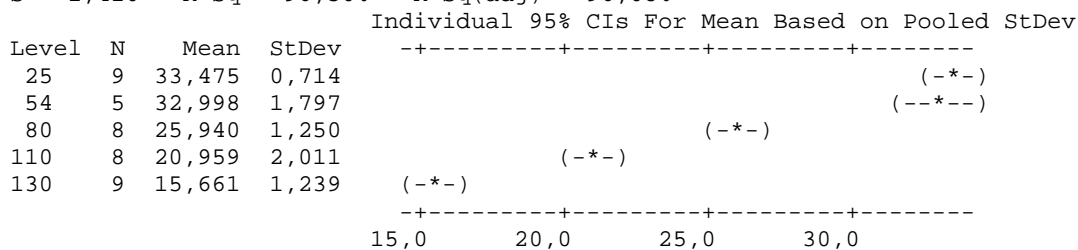


Pooled StDev = 0,1612

### 6.1.3. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des indices de solubilité des zéines en fonction de la température de séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Températures zéines	4	1887,69	471,92	234,15	0,000
Error	34	68,53	2,02		
Total	38	1956,22			

S = 1,420 R-Sq = 96,50% R-Sq(adj) = 96,08%



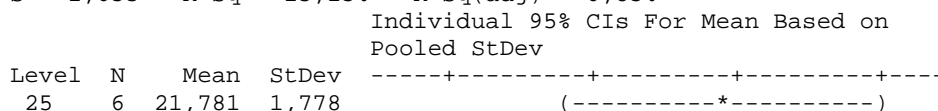
Pooled StDev = 1,420

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

### 6.1.4. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des indices de solubilité des glutélines-G1 en fonction de la température de séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Température Asg	4	30,10	7,52	1,07	0,390
Error	28	197,12	7,04		
Total	32	227,21			

S = 2,653 R-Sq = 13,25% R-Sq(adj) = 0,85%



Level	N	Mean	StDev
54	6	20,854	3,096
80	7	21,393	3,252
110	7	20,303	1,998
130	7	19,070	2,769

(-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)

-----+-----+-----+-----+-----  
 18,0      20,0      22,0      24,0

Pooled StDev = 2,653  
 Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

### 6.1.5. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des indices de solubilité des Glutélines-G2 en fonction de la température de séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Température G2	4	19,851	4,963	21,93	0,000
Error	31	7,014	0,226		
Total	35	26,865			

S = 0,4757    R-Sq = 73,89%    R-Sq(adj) = 70,52%  
 Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
25	7	1,5212	0,3038
54	7	1,6127	0,4724
80	8	2,0448	0,3662
110	8	3,2163	0,7493
130	6	3,2191	0,2251

(-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)  
 (-----\*-----)

-----+-----+-----+-----+-----  
 1,40      2,10      2,80      3,50

Pooled StDev = 0,4757  
 Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

### 6.1.6. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des indices de solubilité des Glutélines-G3 en fonction de la température de séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Température G3	4	984,09	246,02	67,74	0,000
Error	27	98,06	3,63		
Total	31	1082,15			

S = 1,906    R-Sq = 90,94%    R-Sq(adj) = 89,60%  
 Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
25	6	18,140	1,202
54	6	20,025	0,900
80	8	28,266	2,948
110	5	34,560	0,873
130	7	26,551	1,954

(--\*--)  
 (---\*---)  
 (---\*---)  
 (---\*---)  
 (---\*---)

-----+-----+-----+-----+-----  
 20,0      25,0      30,0      35,0

Pooled StDev = 1,906  
 Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals  
 All Pairwise Comparisons among Levels of Température G3

### 6.1.7. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des indices de protéines insolubles en fonction de la température de séchage du maïs

Source	DF	SS	MS	F	P
Temperature Residu	4	1578,49	394,62	90,17	0,000
Error	34	148,79	4,38		
Total	38	1727,28			

S = 2,092    R-Sq = 91,39%    R-Sq(adj) = 90,37%  
 Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
25	7	7,385	0,557
54	8	7,244	0,512
80	8	8,759	1,295
110	8	10,413	2,014
130	8	23,983	3,872

(--\*--)  
 (---\*---)  
 (---\*---)  
 (---\*---)  
 (---\*---)

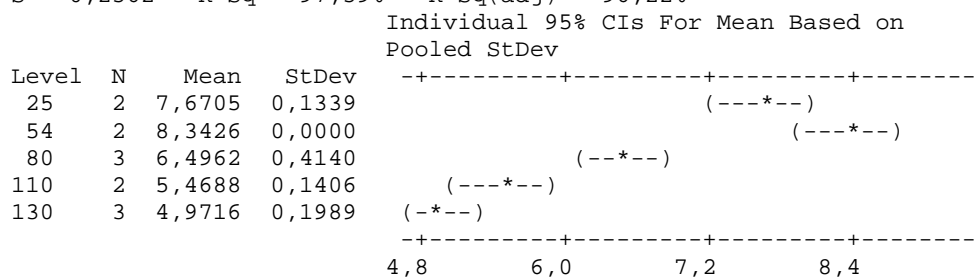
-----+-----+-----+-----+-----  
 10,0      15,0      20,0      25,0

Pooled StDev = 2,092  
 Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

### 6.1.8. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des indices d'extraction des matieres azotées non protéiques totales

Source	DF	SS	MS	F	P
Température NPN	4	18,6318	4,6579	70,95	0,000
Error	7	0,4595	0,0656		
Total	11	19,0913			

S = 0,2562 R-Sq = 97,59% R-Sq(adj) = 96,22%



Pooled StDev = 0,2562

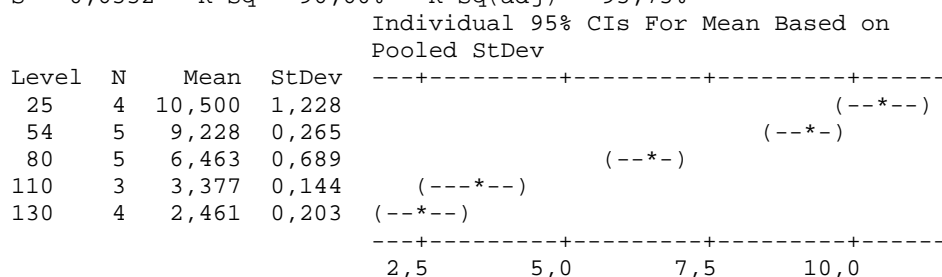
Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

All Pairwise Comparisons among Levels of Température NPN

### 6.1.9. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des indices de solubilité des protéines salino-solubles totales (réelles) en fonction de la température

Source	DF	SS	MS	F	P
Temperature SSL	4	194,993	48,748	113,55	0,000
Error	16	6,869	0,429		
Total	20	201,862			

S = 0,6552 R-Sq = 96,60% R-Sq(adj) = 95,75%



Pooled StDev = 0,655

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

Annexe : Analyse de la variance des teneurs en proteines des isolates

## ANNEXES 6.2. : Modélisation des indices de solubilité des protéines

### Annexe 6.2.1. Paramètres d'ajustement du modèle polynomial de troisième puissance sur de prévision des indices de solubilité des protéines en fonction de la température

Fraction	A	Bx10 <sup>-2</sup>	C x 10 <sup>-4</sup>	D (x 10 <sup>-5</sup> )	S	R	R-eq	RMS
Protéines salino-solubles totale	8,53	15,46	- 33,87	1,4	0,63	96,6	96,0	0,136
Albumines	3,56	6,11	- 15,83	0,8	0,36	93,4	91,7	0,161
Globulines	3,50	4,7	- 8,72	0,3	0,15	98,9	98,6	0,100
Zéines	30,44	23,68	- 47,88	1,6	1,61	95,3	94,9	0,248
Glutélines-G2	2,964	-8,98	14,76	-0,6	0,48	72,2	69,6	0,078
Glutélines -G3	35,44	-116,6	216,4	-10,1	1,91	90,5	89,5	0,329
Azotes non protéiques	4,51	20,04	-31,82	1,3	0,35	94,7	92,7	0,097
Protéines insolubles	-3,48	68,52	-121,20	6,5	2,38	88,5	87,5	0,362



### Annexe 6.2.2. Paramètres d'ajustement du modèle polynomial de deuxième puissance de prévision des indices de solubilité des protéines en fonction de la température

Fraction	A	Bx10 <sup>-2</sup>	C x 10 <sup>-4</sup>	D x10 <sup>-5</sup>	S	R	R-eq	RMS
Protéines salino-solubles totale	12,36	-5,99	-1,44	0	0,76	94,9	94,3	0,161
Albumines	5,64	-5,53	1,63	0	0,42	89,9	88,2	0,106
Globulines	4,24	0,62	-2,53	0	0,17	98,5	98,3	0,040
Zéines	34,90	-1,75	-10,08	0	1,66	94,9	94,6	0,255
Glutélines-G2	1,34	0,08	1,19	0	0,51	68,0	66,1	0,084
Glutélines -G3	7,49	40,17	-18,31	0	3,55	66,2	63,8	0,598
Azotes non protéiques	8,131	-0,134	-1,86	0	0,53	86,5	83,5	0,133
Protéines insolubles	14,65	-32,09	28,94	0	3,11	79,8	78,7	0,478

### Annexe 6.2.3. Paramètres du modèle linéaire de prévision des indices de solubilité des protéines en fonction des températures de séchage

Fraction	A	Bx10 <sup>-2</sup>	Cx10 <sup>-4</sup>	Dx10 <sup>-5</sup>	S	R	R-eq	RMS
Protéines salino-solubles totale	13,06	-8,25	0	0	0,76	94,6	94,3	0,165
Albumines	4,88	-2,99	0	0	0,47	87,6	86,6	0,117
Globulines	5,41	-3,31	0	0	0,35	93,6	93,1	0,084
Zéines	39,33	-17,31	0	0	2,03	92,2	92,0	0,316
Glutélines-G2	0,79	1,915	0	0	0,52	65,7	64,6	0,084
Glutélines -G3	16,31	11,34	0	0	4,13	52,5	50,9	0,708
Azotes non protéiques	9,06	-3,11	0	0	0,56	83,5	81,9	0,147
Protéines insolubles	0,79	13,39	0	0	4,54	55,8	54,6	0,708

## ANNEXES 6.3 : Analyse de la pureté des isolats de protéines

### 6.3.1. Analyse de la variance et comparaison des moyennes de la pureté des isolats d'albumines en fonction de la température de séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Temp Alb	4	1404,05	351,01	98,73	0,000
Error	5	17,78	3,56		
Total	9	1421,83			

S = 1,886 R-Sq = 98,75% R-Sq(adj) = 97,75%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
25	2	48,760	2,299	(--*)
54	2	35,320	0,264	(-*)
80	2	30,845	1,940	(---*)
110	2	20,472	2,942	(---*)
130	2	14,825	0,090	(---*)

12                      24                      36                      48

Pooled StDev = 1,886

### 6.3.2. Analyse de la variance et comparaison des moyennes de la pureté des isolats de globuline en fonction de la température de séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Temp Glo	4	2418,4	604,6	55,71	0,000
Error	5	54,3	10,9		
Total	9	2472,6			

S = 3,294 R-Sq = 97,81% R-Sq(adj) = 96,05%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
25	2	66,683	2,651	(---*)



### 6.3.6. Analyse de la variance et comparaison des moyennes de la pureté des isolats de la fraction insolubles dans l'eau des glutélines-G1

Source	DF	SS	MS	F	P
Temp ASG-I	4	33,1	8,3	0,29	0,872
Error	5	141,7	28,3		
Total	9	174,9			

S = 5,324 R-Sq = 18,95% R-Sq(adj) = 0,00%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
25	2	102,85	5,15
54	2	98,30	7,08
80	2	99,87	5,54
110	2	99,31	4,74
130	2	102,61	3,46

Pooled StDev = 5,32  
Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

### 6.3.7. Analyse de la variance et comparaison des moyennes de la pureté des isolats des glutélines-G3 en fonction de la température de séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Temp G3	4	127,9	32,0	2,11	0,217
Error	5	75,7	15,1		
Total	9	203,6			

S = 3,891 R-Sq = 62,82% R-Sq(adj) = 33,07%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
25	2	68,643	2,666
54	2	68,862	2,610
80	2	73,250	3,348
110	2	78,213	4,662
130	2	74,142	5,368

Pooled StDev = 3,891  
Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

## ANNEXE 8.1 : Analyse de la variance et comparaison de moyenne des propriétés techno-fonctionnelles des amidons à l'empesage

### 8.1.1. Analyse de la variance et comparaison de moyennes du diamètre des granules d'amidon au percentile 10 par voie sèche en fonction de la température de séchage du maïs

Source	DF	SS	MS	F	P
Temperature	4	0,08197	0,02049	12,68	0,008
Error	5	0,00808	0,00162		
Total	9	0,09005			

S = 0,04020 R-Sq = 91,03% R-Sq(adj) = 83,85%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
25	2	8,2100	0,0467
60	2	8,0995	0,0064
80	2	8,1205	0,0375
100	2	8,2965	0,0276
130	2	8,0380	0,0608

Pooled StDev = 0,0402

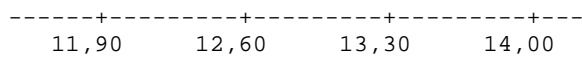
### 8.1.2. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des diamètres médians d'amidons mesurée par voie sèche en fonction de la température de séchage du maïs

Source	DF	SS	MS	F	P
Temperature	4	6,40797	1,60199	195,03	0,000
Error	5	0,04107	0,00821		
Total	9	6,44904			

S = 0,09063 R-Sq = 99,36% R-Sq(adj) = 98,85%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
25	2	11,7700	0,0537	(-*)
60	2	11,6275	0,0035	(-*)
80	2	11,6480	0,0382	(-*)
100	2	11,9160	0,0283	(-*)
130	2	13,7250	0,1895	(-*)



Pooled StDev = 0,0906

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals  
All Pairwise Comparisons among Levels of Temperature

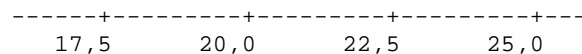
### 8.1.3. Analyse de la variance et comparaison des moyennes du diamètre des granules d'amidon au percentile 90 [mesurée par voie sèche] en fonction de la température de séchage du maïs

Source	DF	SS	MS	F	P
Temperature	4	95,887	23,972	202,58	0,000
Error	5	0,592	0,118		
Total	9	96,478			

S = 0,3440 R-Sq = 99,39% R-Sq(adj) = 98,90%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
25	2	16,707	0,062	(-*)
60	2	16,512	0,003	(-*)
80	2	16,526	0,042	(-*)
100	2	16,956	0,026	(-*)
130	2	24,406	0,765	(-*)



Pooled StDev = 0,344

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals  
All Pairwise Comparisons among Levels of Temperature

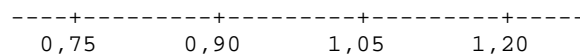
### 8.1.4. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des spans des distributions granulométriques des amidons (voie sèche) en fonction de la température de séchage du maïs

Source	DF	SS	MS	F	P
Temperature	4	0,352156	0,088039	363,20	0,000
Error	5	0,001212	0,000242		
Total	9	0,353368			

S = 0,01557 R-Sq = 99,66% R-Sq(adj) = 99,38%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
25	2	0,7220	0,0014	(-*)
60	2	0,7235	0,0007	(-*)
80	2	0,7215	0,0021	(-*)
100	2	0,7265	0,0021	(*)
130	2	1,1925	0,0346	(*)



Pooled StDev = 0,0156

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

### 8.1.1. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des températures de début de d'empesage en fonction de la température de séchage

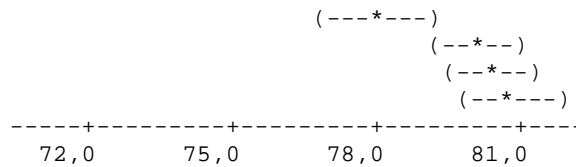
Source	DF	SS	MS	F	P
Temps (min) séch	9	312,700	34,744	60,66	0,000
Error	17	9,737	0,573		
Total	26	322,436			

S = 0,7568 R-Sq = 96,98% R-Sq(adj) = 95,38%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
25,00	3	73,100	0,755	(-*)
54,00	3	71,433	0,635	(-*)
60,00	3	72,600	1,345	(-*)
70,00	2	74,750	0,354	(-*)
80,00	3	75,367	1,185	(-*)
90,00	2	76,100	0,141	(-*)

100,00	2	77,950	0,071
110,00	3	80,167	0,153
120,00	3	80,400	0,000
130,00	3	80,833	0,764



Pooled StDev = 0,757

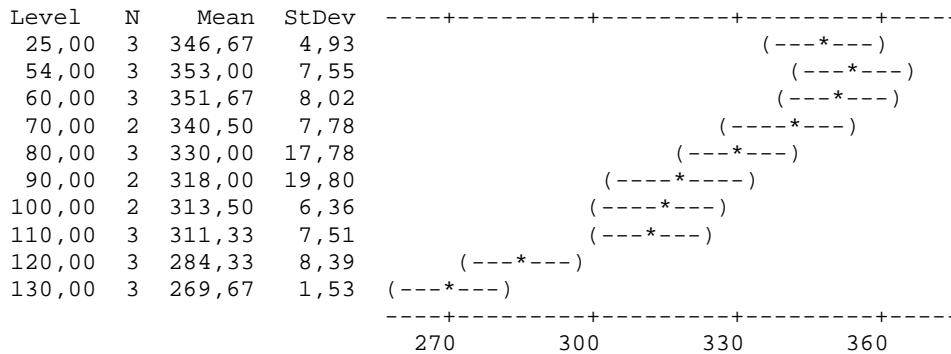
Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

### 8.1.2. Analyse de variance et comparaison des moyennes des pics de viscosité des amidons extraits des maïs en fonction des températures à l'empesage

Source	DF	SS	MS	F	P
Temps (min) séch	9	21212,0	2356,9	23,93	0,000
Error	17	1674,3	98,5		
Total	26	22886,3			

S = 9,924 R-Sq = 92,68% R-Sq(adj) = 88,81%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev



Pooled StDev = 9,92

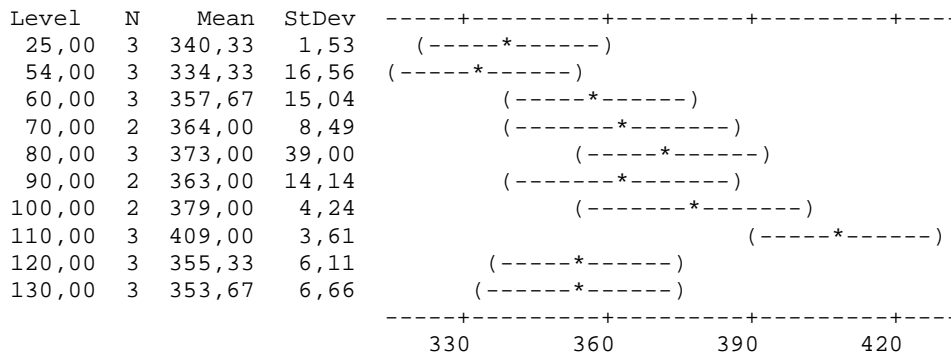
Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

### 8.1.3. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des viscosités finales des empois d'amidon en fonction de la température de séchage du maïs

Source	DF	SS	MS	F	P
Temps (min) séch	9	11678	1298	4,87	0,002
Error	17	4527	266		
Total	26	16206			

S = 16,32 R-Sq = 72,06% R-Sq(adj) = 57,27%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev



Pooled StDev = 16,32

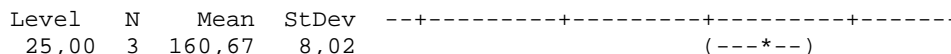
Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

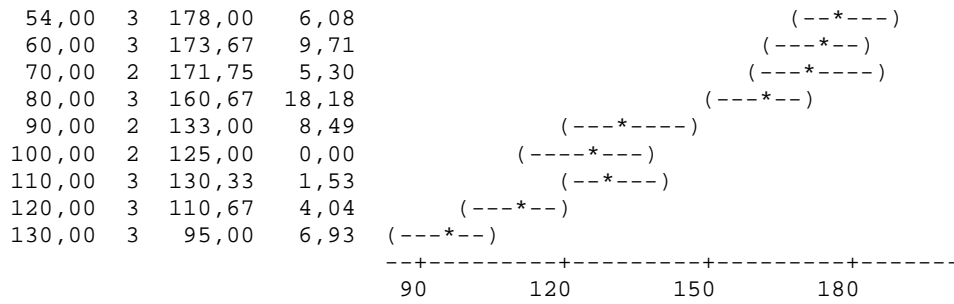
### 8.1.4. Analyse de la variance et comparaison des chutes de viscosité des amidons pendant le chauffage (Breakdown B-D) en fonction des températures de séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Temps (min) séch	9	21375,7	2375,1	31,41	0,000
Error	17	1285,5	75,6		
Total	26	22661,2			

S = 8,696 R-Sq = 94,33% R-Sq(adj) = 91,32%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

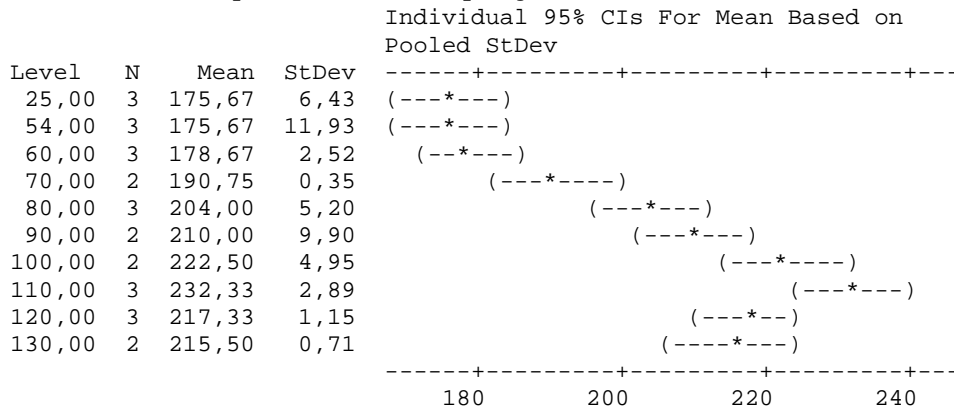




### 8.1.5. Analyse de la variance et comparaison des variations de viscosité au refroidissement des empois en fonction de la température séchage

Source	DF	SS	MS	F	P
Temps (min) séch	9	10836,6	1204,1	33,42	0,000
Error	16	576,5	36,0		
Total	25	11413,0			

S = 6,002 R-Sq = 94,95% R-Sq(adj) = 92,11%



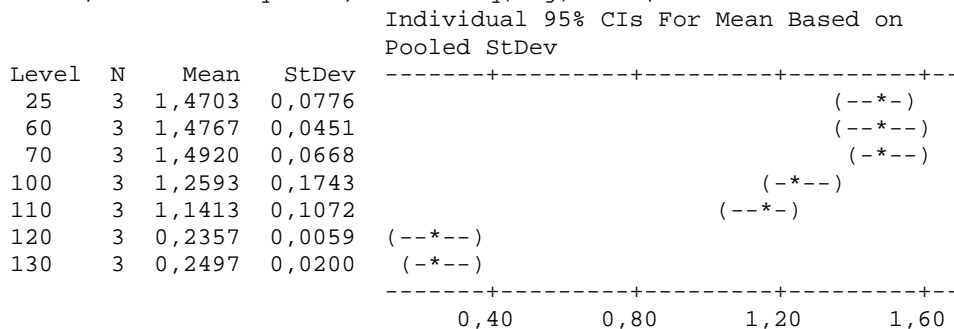
All Pairwise Comparisons among Levels of Temps (min) séch

## ANNEXE 8.2. : Analyse des propriétés texturales des gels

### 8.2.1 Analyse de la variance et comparaison de la dureté des gels d'amidons mesurée au texturomètre en fonction de la température de séchage du maïs

Source	DF	SS	MS	F	P
Température	6	5,72950	0,95492	121,96	0,000
Error	14	0,10961	0,00783		
Total	20	5,83912			

S = 0,08848 R-Sq = 98,12% R-Sq(adj) = 97,32%

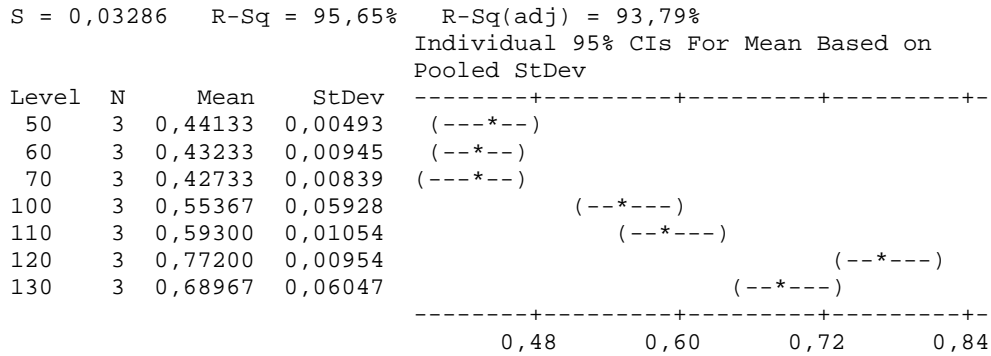


All Pairwise Comparisons among Levels of Température

Hardness

### 8.2.2 Analyse de la variance et comparaison de la cohésion des gels (cohgesivness) mesurée au texturomètre en fonction de la température de séchage du maïs

Source	DF	SS	MS	F	P
C1	6	0,33255	0,05543	51,34	0,000
Error	14	0,01511	0,00108		
Total	20	0,34767			



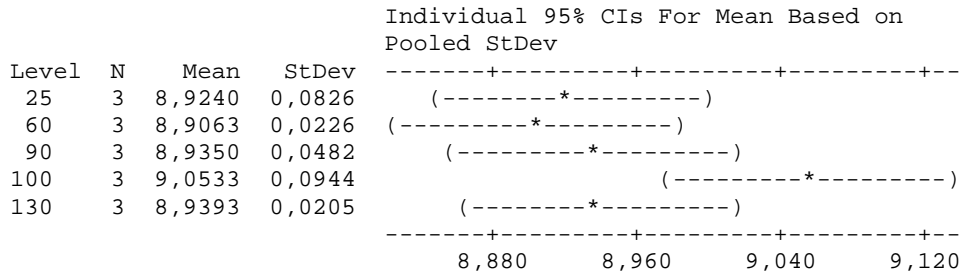
Pooled StDev = 0,03286  
 Tukey 95% Individual Confidence Intervals

## ANNEXE 9.1 : Analyse de la granulométrie des amidons soumis aux TTHI

### 9.1.1. Analyse de la variance et comparaison des tailles des granules conditionnés à 7,5 % de teneur au percentile 10 en fonction de la température de TTHI

Source	DF	SS	MS	F	P
C2	4	0,04076	0,01019	2,68	0,094
Error	10	0,03797	0,00380		
Total	14	0,07873			

S = 0,06162 R-Sq = 51,77% R-Sq(adj) = 32,48%

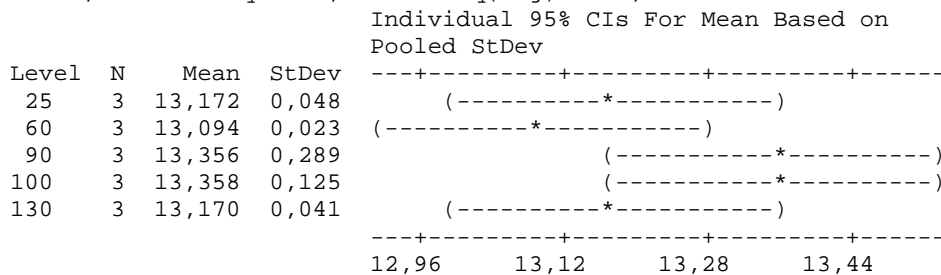


Pooled StDev = 0,0616  
 Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

### 9.1.2. Analyse de la variance et comparaison des diamètres médians des granules conditionnés à 7,5 % de teneur en fonction de la température de TTHI

Source	DF	SS	MS	F	P
C2	4	0,1735	0,0434	2,09	0,157
Error	10	0,2072	0,0207		
Total	14	0,3808			

S = 0,1439 R-Sq = 45,58% R-Sq(adj) = 23,81%

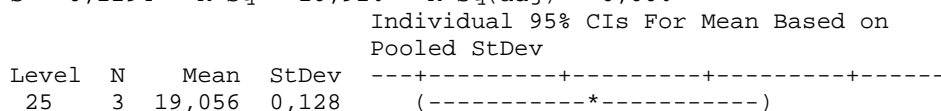


Pooled StDev = 0,144  
 Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

### 9.1.3. Analyse de la variance et comparaison des tailles des granules au percentile 90, conditionnés à 7,5 % de teneur en eau en fonction des températures de TTHI

Source	DF	SS	MS	F	P
C2	4	0,1392	0,0348	0,66	0,633
Error	10	0,5262	0,0526		
Total	14	0,6654			

S = 0,2294 R-Sq = 20,92% R-Sq(adj) = 0,00%



60	3	18,980	0,079	(-----*-----)
90	3	19,093	0,064	(-----*-----)
100	3	19,272	0,480	(-----*-----)
130	3	19,116	0,076	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----  
18,75      19,00      19,25      19,50

Pooled StDev = 0,229

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

**9.1.4. Analyse de la variance et comparaison des moyennes des spans des granules conditionnés à 7,5 % en fonction de la température de TTHI**

Source	DF	SS	MS	F	P
C2	4	0,0004996	0,0001249	1,65	0,236
Error	10	0,0007553	0,0000755		
Total	14	0,0012549			

S = 0,008691    R-Sq = 39,81%    R-Sq(adj) = 15,74%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	-----+-----+-----+-----+-----
25	3	0,76967	0,00058	(-----*-----)
60	3	0,76833	0,00723	(-----*-----)
90	3	0,76067	0,01790	(-----*-----)
100	3	0,77867	0,00153	(-----*-----)
130	3	0,77133	0,00153	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----  
0,756      0,768      0,780      0,792

Pooled StDev = 0,00869

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

All Pairwise Comparisons among Levels of C2

**9.1.5. Analyse de la variance et comparaison des tailles des granules conditionnés à 15 % de teneur au percentile 10 en fonction de la température de TTHI**

Source	DF	SS	MS	F	P
C2	4	0,1082	0,0270	0,33	0,851
Error	10	0,8185	0,0818		
Total	14	0,9266			

S = 0,2861    R-Sq = 11,68%    R-Sq(adj) = 0,00%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	-----+-----+-----+-----+-----
25	3	8,9200	0,0794	(-----*-----)
60	3	8,7607	0,0441	(-----*-----)
90	3	8,7310	0,0704	(-----*-----)
100	3	8,7093	0,0095	(-----*-----)
130	3	8,6760	0,6292	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----  
8,50      8,75      9,00      9,25

Pooled StDev = 0,2861

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

All Pairwise Comparisons among Levels of C2

**9.1.6. Analyse de la variance et comparaison des diamètres médians des granules conditionnés à 15 % de teneur en fonction de la température de TTHI**

Source	DF	SS	MS	F	P
C2	4	0,34998	0,08749	20,92	0,000
Error	10	0,04182	0,00418		
Total	14	0,39180			

S = 0,06467    R-Sq = 89,33%    R-Sq(adj) = 85,06%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	-----+-----+-----+-----+-----
25	3	13,1700	0,0458	(-----*-----)
60	3	12,9953	0,0311	(-----*-----)
90	3	12,9420	0,0469	(-----*-----)
100	3	12,9177	0,0974	(-----*-----)
130	3	13,3180	0,0785	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----  
12,90      13,05      13,20      13,35

Pooled StDev = 0,0647

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

All Pairwise Comparisons among Leve



### 9.1.7. Analyse de la variance et comparaison des tailles des granules au percentile 90, conditionnés à 15 % de teneur en eau lors de TTHI

Source	DF	SS	MS	F	P
C2	4	0,7476	0,1869	15,60	0,000
Error	10	0,1198	0,0120		
Total	14	0,8674			

S = 0,1095 R-Sq = 86,19% R-Sq(adj) = 80,67%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
25	3	19,056	0,128
60	3	18,874	0,041
90	3	18,847	0,081
100	3	18,789	0,140
130	3	19,403	0,125

Pooled StDev = 0,109

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals  
All Pairwise Comparisons among Levels of C2

### 9.1.8. Analyse de la variance et comparaison des spans des granules conditionnés à 15 % de teneur en fonction de la température de TTHI

Source	DF	SS	MS	F	P
C2	4	0,0002277	0,0000569	34,16	0,000
Error	10	0,0000167	0,0000017		
Total	14	0,0002444			

S = 0,001291 R-Sq = 93,18% R-Sq(adj) = 90,45%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
25	3	0,76967	0,00058
60	3	0,77767	0,00208
90	3	0,78000	0,00100
100	3	0,77833	0,00153
130	3	0,78033	0,00058

Pooled StDev = 0,00129

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals  
All Pairwise Comparisons among Levels of C2

### 9.1.9. Analyse de la variance et comparaison des tailles des granules conditionnés à 30 % de teneur au percentile 10 en fonction de la température de TTHI

Source	DF	SS	MS	F	P
C2	4	0,7123	0,1781	3,63	0,045
Error	10	0,4909	0,0491		
Total	14	1,2032			

S = 0,2216 R-Sq = 59,20% R-Sq(adj) = 42,89%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
25	3	8,9200	0,0794
60	3	8,8303	0,1380
90	3	8,7873	0,1769
100	3	8,8813	0,1402
130	3	8,3217	0,4112

Pooled StDev = 0,2216

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals  
All Pairwise Comparisons among Levels of C2

### 9.1.10. Analyse de la variance et comparaison des diamètres médians des granules conditionnés à 30 % de teneur en fonction de la température de TTHI

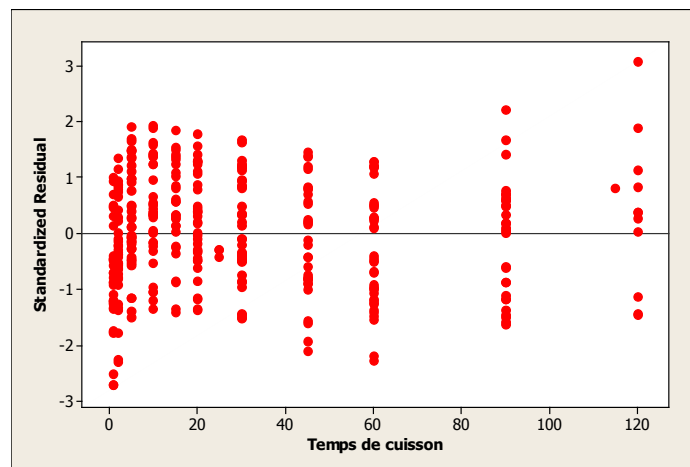
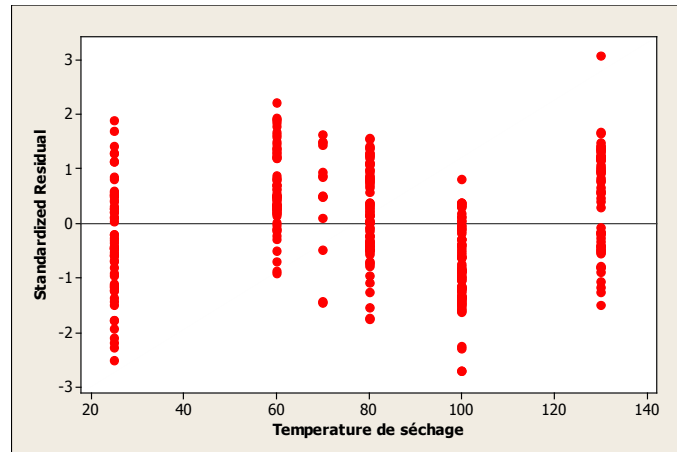
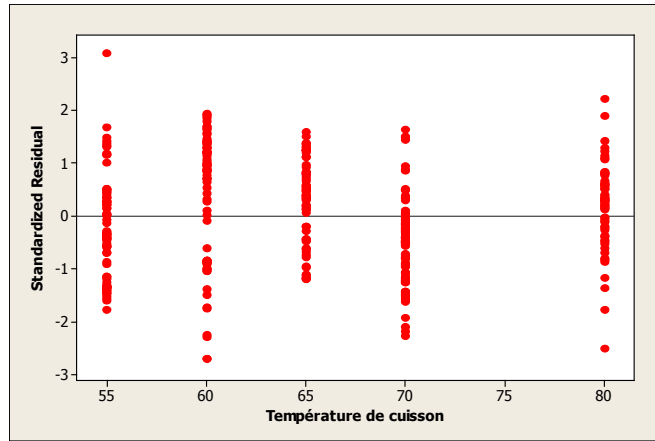
Source	DF	SS	MS	F	P
C2	4	88,298	22,075	80,58	0,000
Error	10	2,740	0,274		
Total	14	91,038			

S = 0,5234 R-Sq = 96,99% R-Sq(adj) = 95,79%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
-------	---	------	-------





### ANNEXES 9.3

#### Modélisation de prévision de gonflement des granules d'amidons soumis aux TTHI à différentes températures pendant la cuisson en milieu aqueux à 80°C

##### 9.3.1. Analyse de la variance et de la signification des variables

Estimated Regression Coefficients for D(0,5)

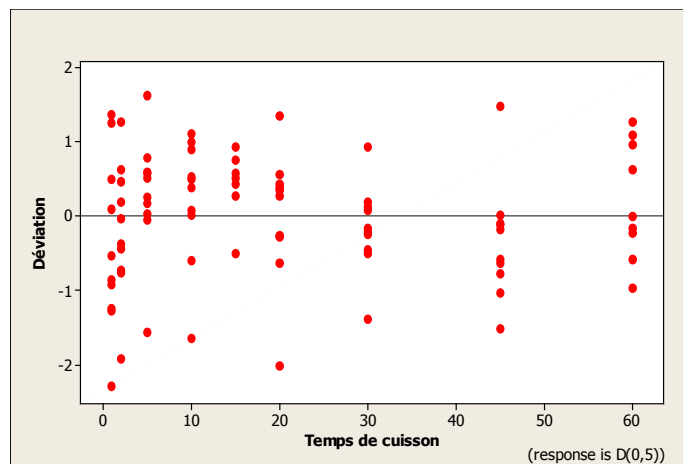
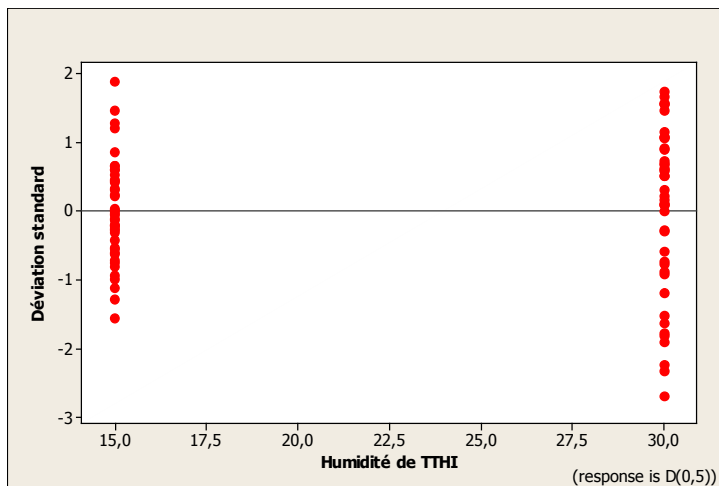
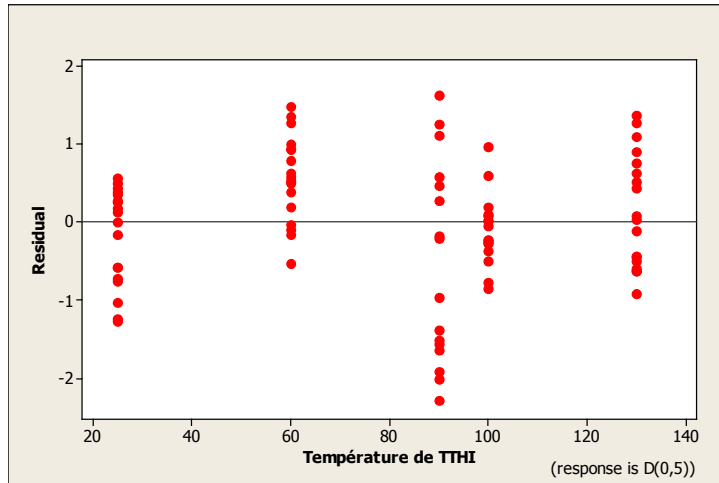
Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	28,2976	0,917078	30,856	0,000
Temps de cuisson	0,2266	0,025558	8,867	0,000
Température de TTHI	0,0498	0,014988	3,322	0,001
Humidité de TTHI	0,1104	0,033746	3,271	0,002
Temps de cuisson*Temps de cuisson	-0,0016	0,000302	-5,364	0,000
Température de TTHI*	-0,0000	0,000079	-0,177	0,860
Température de TTHI				
Temps de cuisson*Température de TTHI	-0,0006	0,000135	-4,651	0,000
Temps de cuisson*Humidité de TTHI	-0,0006	0,000664	-0,936	0,352
Température de TTHI*Humidité de TTHI	-0,0045	0,000349	-12,813	0,000

S = 0,886926 PRESS = 75,0249  
R-Sq = 95,00% R-Sq(pred) = 93,81% R-Sq(adj) = 94,48%

Analysis of Variance for D(0,5)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	8	1151,75	1151,750	143,9688	183,02	0,000
Linear	3	981,37	66,751	22,2505	28,29	0,000
Square	2	23,30	22,658	11,3289	14,40	0,000
Interaction	3	147,08	147,085	49,0283	62,33	0,000
Residual Error	77	60,57	60,571	0,7866		
Total	85	1212,32				

9.3.2. Analyse de la puissance (ordre) des variables du modèle



## 9.4. Analyse du comportement à l'empesage des amidons soumis à des TTHI

### 9.4.1. Analyse de la variance et comparaison des pics de viscosité (peak time versus Température) des amidons soumis à des TTHI

Source	DF	SS	MS	F	P
Température	4	3,51290	0,87823	298,72	0,000
Error	5	0,01470	0,00294		
Total	9	3,52760			

S = 0,05422 R-Sq = 99,58% R-Sq(adj) = 99,25%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	CI Lower	CI Upper
25	2	4,6000	0,0990	4,4010	4,7990
60	2	5,3650	0,0495	5,3155	5,4145
90	2	6,0350	0,0495	5,9855	6,0845
100	2	6,0000	0,0000	6,0000	6,0000
130	2	6,2000	0,0000	6,2000	6,2000

Pooled StDev = 0,0542

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals

### 9.4.1. Analyse de la variance et comparaison des températures de début d'empesage des amidons soumis à des TTHI en fonction de la température de TTHI

Source	DF	SS	MS	F	P
Température	4	344,19	86,05	31,68	0,001
Error	5	13,58	2,72		
Total	9	357,77			

S = 1,648 R-Sq = 96,20% R-Sq(adj) = 93,17%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	CI Lower	CI Upper
25	2	71,450	0,636	70,178	72,722
60	2	78,300	3,323	74,954	81,646
90	2	86,275	1,237	85,038	87,512
100	2	85,850	0,566	85,284	86,416
130	2	85,875	0,530	85,345	86,405

Pooled StDev = 1,648

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals