

REF
7
5074
C3
A8

Projet CEE - GD XII - STD3

"Valorisation du manioc en Amérique Latine"
Coordonné par le CIRAD-SAR



Bibliographie:
L'amidon de manioc
Fermentation, séchage solaire et pouvoir de panification



020136 CIAT, Cali, Colombie
05 JUL. 1995 Mai 1995

Mathieu ASTÉ
Ingénieur ENITA (Bordeaux)
CSN en agro-alimentaire

Avertissement

Ce document est une synthèse sur la bibliographie étudiée de février 1994 à avril 1995 pendant mon CSN au CIAT. Il complète la bibliographie présentée dans mon rapport de DEA en particulier en ce qui concerne l'irradiation de l'amidon.

Page de garde:

Photographie au microscope électronique d'un amidon de manioc fermenté 30 jours et séché au soleil. Sur les grains du premier plan, la structure tronquée caractéristique de l'amidon de manioc apparaît. Sur la surface des grains du second plan, des cavités correspondant aux zones d'attaque des bactéries lactiques sont visibles.

BIBLIOGRAPHIE

L'AMIDON DE MANIOC:

FERMENTATION, SÉCHAGE SOLAIRE ET PANIFICATION

1. Le manioc	1
11. Production et transformation	1
12. L'importance économique et culturelle du manioc.....	2
13. La biosynthèse de l'amidon	3
2. La production d'amidon algre de manioc	3
21. Le contexte socio-économique	3
22. Le procédé d'extraction par voie humide.....	4
23. La fermentation de l'amidon de manioc	7
231. Le déroulement de la fermentation	7
232. Les microorganismes impliqués dans la fermentation de l'amidon de manioc.....	8
L'initiation de la fermentation	8
Le déroulement de la fermentation	8
L'activité amylolytique des bactéries lactiques.....	9
3. L'amidon: composition, structure et propriétés	10
31. Isolement du grain, fractionnement et composition chimique.....	10
311. Isolement et fractionnement du grain d'amidon.....	10
312. Composition chimique.....	10
32. Structure chimique des composants de l'amidon	11
321. L'amylose	11
322. L'amylopectine.....	11
323. Le matériel intermédiaire	11
33. Morphologie et structure du grain d'amidon	12
331. Les structures cristallines.....	13
332. La morphologie et l'ultrastructure.....	14
Orientation moléculaire dans le grain	14
Ultrastructure du grain d'amidon	14
34. L'eau et l'amidon	16
341. Les macromolécules en solution	16
342. La dispersion de l'amidon dans l'eau	17
La sorption.....	17
L'empesage (ou gélatinisation).....	17
La gélification et la rétrogradation	18
343. Données sur l'amidon de manioc	18
Profil de viscosité de l'amidon doux	18
Evolution des profils de viscosité au cours de la fermentation.....	20
351. Epaississant.....	22
352. Gélifiant.....	22
4. Les Traitements de l'amidon	23
41. Les amidons modifiés chimiquement.....	23
411. Réticulation	23
412. Substitution des fonctions hydrophiles	23
Stabilisation	23
Abaissement de la température de gélatinisation	23
Amidons OSA (octényl succinate d'amidon)	24
413. Fluidification.....	24

42. Modification de l'amidon de manioc par traitement acide	24
421. Protocoles utilisés	24
422. Influence du traitement acide	24
43. Autres traitements	25
431. Amidons solubles à froid, précuisson	25
432. Pyrolyse	25
433. Dégradation enzymatique	25
5. L'irradiation de l'amidon	26
51 . Séchage solaire et pouvoir de panification	26
511. Traitement de l'amidon de manioc dans les rallanderias	26
512. Influence du séchage solaire sur les propriétés de l'amidon de manioc	26
513. Essais de séchage artificiel de l'amidon de manioc	26
52. Données sur l'irradiation des polymères	27
53. UV et processus photochimiques	27
531. Photodégradation	29
532. Conditions opératoires rencontrées pour l'irradiation d'amidon par les UV	30
533. Oxydation de l'amidon par H ₂ O ₂ en présence d'UV	30
534. Effet des radiations ultraviolettes sur la composition en nutriments et sur le développement d'un champignon de la patate douce	30
535. Utilisation de photoamorceurs pour initier la formation de radicaux libres	31
536. Formation de radicaux libres	32
537. Le greffage de composés vinyliques sur l'amidon ou la cellulose	33
54. radiations ionisantes	35
541. Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon	35
542. Radiolyse, radiodextrines et composés carbonylés	36
6. Le procédé de panification	39
61. Panification traditionnelle de la farine de blé	39
611. Le pétrissage	39
612. La fermentation panaire	40
613. La cuisson	40
614. Le refroidissement	41
62. La panification de l'amidon de manioc	41
621. Des substitutifs de gluten pour panifier l'amidon doux de manioc	41
Les différentes substances utilisées:	41
La méthode de panification utilisée:	41
Les résultats:	41
622. Fermentation et pouvoir de panification	42
Le grain d'amidon pendant la cuisson	42
L'hydrolyse acide de l'amidon doux	42
La fermentation de l'amidon aigre	42
Références bibliographiques	43

1. LE MANIOC

11. PRODUCTION ET TRANSFORMATION

Le manioc (*Manihot esculenta* Crantz) est un arbuste cultivé sous les tropiques pour ses tubercules qui contiennent entre 30 et 45% de MS dont 85% d'amidon. Cette plante pluriannuelle peut atteindre 2 à 5m de hauteur. Les racines nourricières s'enfouissent profondément dans le sol et les racines tubérisées, au nombre de 5 à 10 par plantes, sont disposées en faisceau et ont un poids variant de 200g à 3kg (LAURENT, 1992).

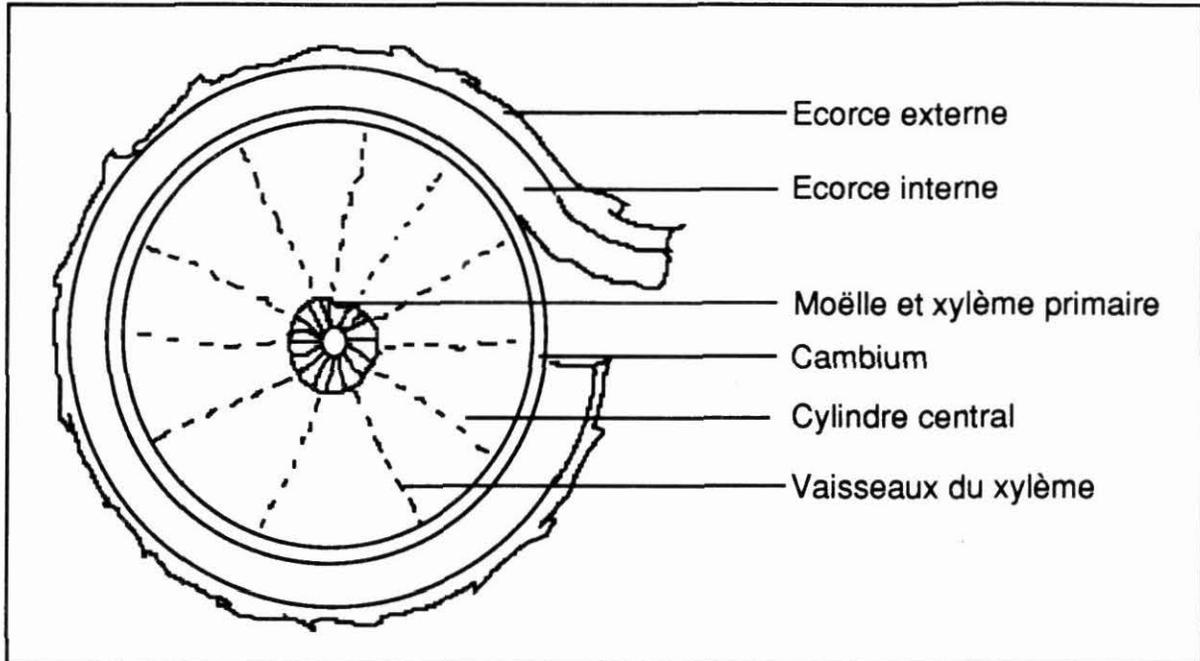


Figure 1- Coupe schématique de la racine

Source: GRACE, 1978

Le manioc s'accommode de sols médiocres et de conditions climatiques difficiles. Il est reproduit par bouturrage et se développe 3 à 4 mois avant de commencer à former des tubercules. La récolte s'effectue de 7 à 18 mois après la plantation (COCK, 1982), au fur et à mesure des besoins.

La détérioration du manioc commence dès que les racines sont déterrées et se manifeste par l'apparition de stries bleues et noires entre 24H et 48H (CHUZEL, 1985). Elle est due à l'augmentation des enzymes oxydantes qui produisent des phénols polymérisant plus tard pour donner des tanins (COOKE et al, 1989). Elle est suivie d'une détérioration secondaire due à des microorganismes.

Le manioc est consommé tel quel pour les espèces à faible teneur en cyanure et sinon transformé d'une manière générale. Le fufou et le gari sont des produits traditionnellement consommés en Afrique et dont la préparation repose sur un procédé de fermentation, comme pour l'amidon aigre d'Amérique latine. Il existe quelques rapports sur la toxicité chronique du cyanure contenu dans le manioc, principalement en Afrique où la consommation est très importante (COCK, 1982).

En effet, les variétés douces de manioc contiennent une haute teneur en linimarine, un glucoside cyanogénétique. Lors de la récolte et de la préparation du manioc, la linimarine se

décompose par une action enzymatique en produisant de l'acide cyanidrique, un composant antinutritionnel et toxique (BEST, 1994).

L'acide cyanidrique est soluble dans l'eau et volatile. Il est éliminé durant les procédés de cuisson. Seules des traces apparaissent dans le produit fini (BEST, 1994). En Colombie et au Brésil, le procédé d'extraction par voie humide de l'amidon de manioc permet d'éliminer la totalité de l'acide cyanidrique (FIGUEROA, 1993).

12. L'IMPORTANCE ÉCONOMIQUE ET CULTURELLE DU MANIOC

Domestiqué il y a 4000 ans par les indiens d'Amérique Latine, le manioc a été implanté sur les côtes occidentales de l'Afrique par les Portugais et plus tard implanté jusqu'en Asie. Aujourd'hui, la culture du manioc s'étend à toutes les zones tropicales et subtropicales (BEST, 1994).

L'Afrique présente la production la plus importante avec 45% du total mondial, suivie par l'Asie avec 35% et par les Amériques avec 20% (BEST, 1994). La FAO estime à 158 millions de tonnes la quantité de manioc produite dans le monde en 1991. Le tableau 1 présente les 5 plus gros producteurs mondiaux de manioc et la production colombienne (FAO, 1992).

Durant les 20 dernières années, la production mondiale a augmentée au même taux que dans les pays en voie de développement (De BRUIJN et al, 1989). Les rendements sont restés constants (10t/ha), bien loin de l'optimum de 80 t/ha obtenu au CIAT en 1979. Ce

Pays	Production (millions de tonnes)	Rendement (T/ha)
Nigéria	26	15,3
Brésil	24,6	12,6
Thaïlande	20,7	13,9
Zaïre	17,5	7,7
Indonésie	17,1	12,2
Colombie	1,8	9,6

sont les zones cultivées à l'échelle familiale sans engrais ni insecticides qui s'étendent.

En Afrique, le manioc est un aliment de base pour plus de 300 millions de personnes. En Asie, l'amidon de manioc est devenu une matière première importante pour l'agro-industrie alimentaire et chimique. Après le riz, c'est la seconde source de carbohydrates pour l'alimentation humaine. En Amérique latine, la majorité du manioc est destiné à la consommation humaine (64%) et à la consommation animale au niveau de fermes, alors que seulement 6% sont utilisés à des fins alimentaires et industrielles sous forme d'amidon (BEST, 1994).

L'amidon de manioc représente 11% de la production mondiale d'amidon. Cette dernière s'élevait en 1992 à 33 millions de tonnes pour une valeur de 14 milliards de dollars. L'amidon de maïs produit principalement par les Etats Unis (40%) et la CEE (18%) et représente 64% de la production mondiale d'amidon (ORSTERTAG, 1994).

13. LA BIOSYNTHÈSE DE L'AMIDON (DUPRAT, 1980)

L'amidon est synthétisé par les chloroplastes des feuilles du manioc. C'est un amidon de transition stockés dans les thylakoïdes du chloroplaste pendant l'activité photosynthétique. Il est transporté sous forme de saccharose pendant la nuit par la sève élaborée vers les organes utilisateurs et notamment vers les tissus de réserves (les tubercules dans le cas du manioc) où il sera de nouveau condensé en grain d'amidon dans les amyloplastés.

Le plaste est un corpuscule hyaloplasmique partiellement autonome dans le stroma (milieu intraplastidial) duquel du matériel amylicé se déposerait sous forme de gouttelettes biréfringentes qui s'initieraient en noyau. Le grain d'amidon s'accroît par apposition autour de ce primordium. En fin de croissance, le grain d'amidon occupe l'ensemble du volume de l'amyloplaste et demeure entouré de la membrane plastidiale.

2. LA PRODUCTION D'AMIDON AIGRE DE MANIOC

21. LE CONTEXTE SOCIO-ÉCONOMIQUE

La transformation de l'amidon de manioc a traditionnellement 2 objectifs fondamentaux:

- la conservation d'un produit hautement périssable,
- l'abaissement de la teneur en composés cyanogéniques présents dans la racine.

Quasiment tous les procédés de transformation du manioc a des fins alimentaires comprennent une étape de fermentation microbienne (ZAKHIA, 1994).

L'amidon aigre de manioc que l'on trouve en Colombie et au Brésil est un amidon fermenté naturellement qui a des propriétés spécifiques (pouvoir de panification, absorption d'eau, arôme) utilisées dans l'élaboration de nombreux produits au fromage (pandebono et pan de yuca en Colombie et en Equateur, chipa au Paraguay et en Argentine, pan de queijo ou biscoicho au Brésil). Il sert de matière première pour une seconde transformation au niveau ménager, artisanal, mais aussi au niveau industriel pour la confection de farines composées distribuées par la suite au niveau des supermarchés (LAURENT, 1992).

La production d'amidon aigre reste une activité essentiellement artisanale dont l'impact socio-économique est significatif. La principale région productrice d'amidon aigre en Colombie se trouve dans les montagnes au sud de Cali, entre 1000 et 1600m d'altitude. Cette région considérée comme défavorisée comprend environ 200 rallanderias (unité d'extraction de l'amidon) traitant entre 1 et 5 tonnes de racines fraîches par jour, employant entre 3 et 5 personnes et s'approvisionnant en moyenne auprès de 30 producteurs (CHUZEL, 1990).

22. LE PROCÉDÉ D'EXTRACTION PAR VOIE HUMIDE

Le manioc est livré aux rallanderias dans de grands sacs en fibres brunâtres végétales ("Fique", une variété d'agave). Il va subir une transformation qui comprend plusieurs étapes (figure 2).

1. Un lavage des racines dans un tambour rotatif dont la paroi est rugueuse et dans lequel un léger courant d'eau est maintenu: la terre et les enveloppes superficielles du tubercule sont alors éliminées.

2. Un rapage des tubercules propres afin d'obtenir une pulpe la plus fine possible dans laquelle les cellules détruites libèrent les grains d'amidon.

3. Un tamisage afin de séparer la suspension d'amidon (lait d'amidon ou lechada) de la pulpe de manioc. Le lait d'amidon est acheminée par gravité vers un bac ou des canaux de décantation et l'afrecho (pulpes) est commercialisé comme aliment du bétail après séchage.

4. La sédimentation du lait d'amidon dans un bac ou des canaux de sédimentation. Le surnageant est éliminé par la suite comme la mancha (couche grisâtre composée de protéines et d'impuretés diverses) qui repose à la surface de l'amidon.

Après 5 ou 6 sédimentations successives correspondant aux extractions journalières successives, l'amidon est enlevé des bacs ou des canaux de sédimentation par blocs à la pelle et transféré vers des tanks de fermentation d'une capacité de 1 à 3 m³. La technique recommandée pour un bon démarrage de la fermentation est de prélever une quinzaine de litres du surnageant d'un tank en fin de fermentation et de les verser dans le tank où va s'effectuer la fermentation avant son remplissage. Ainsi, lors du remplissage du tank, l'amidon est inoculé de manière relativement homogène. Les parois des cuves de fermentation sont souvent recouvertes de bois, ce qui permet la conservation des microorganismes favorables à la fermentation d'un fermentation sur l'autre.

Au bout d'environ 30 jours de fermentation, le surnageant du tank est éliminé. La couche superficielle de l'amidon est éliminée en même temps que la flore et que la faune qu'elle contient (vers blancs, larves...).

Le tank est ensuite vidé à la pelle et l'amidon étalé et émietté sur une grande surface à l'aide d'un rateau et d'un rouleau en bois ou en ciment. Les morceaux obtenus font de 2 à 10 mm. Le séchage au soleil dure entre 1 et 4 jours et vise à réduire l'humidité aux alentours de 10%.

La figure 3 présente l'ensemble des machines utilisées pour l'extraction par voie humide de l'amidon aigre.

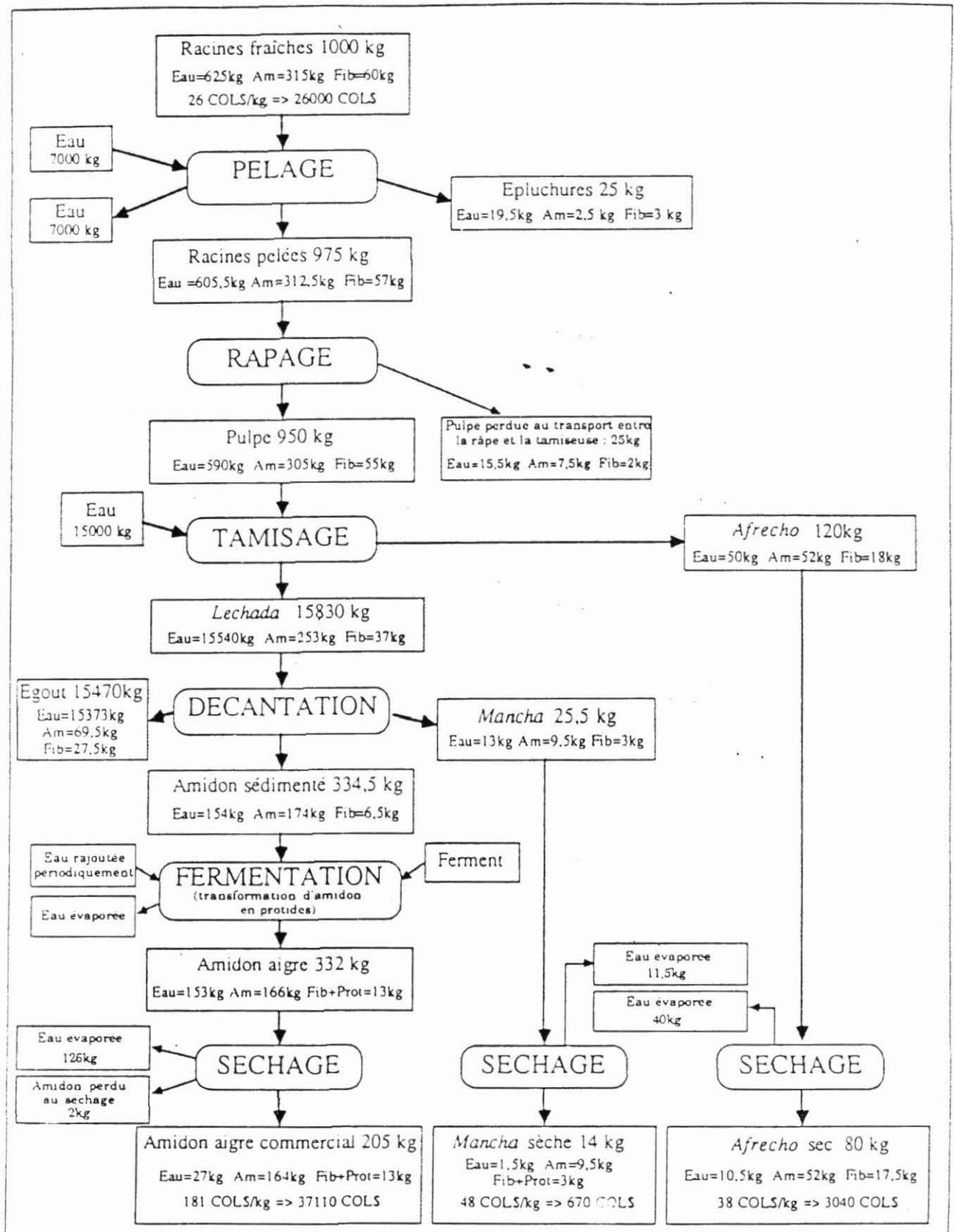


Figure 2 - les étapes de la fabrication de l'amidon aigre

Source: RUIZ, 1988

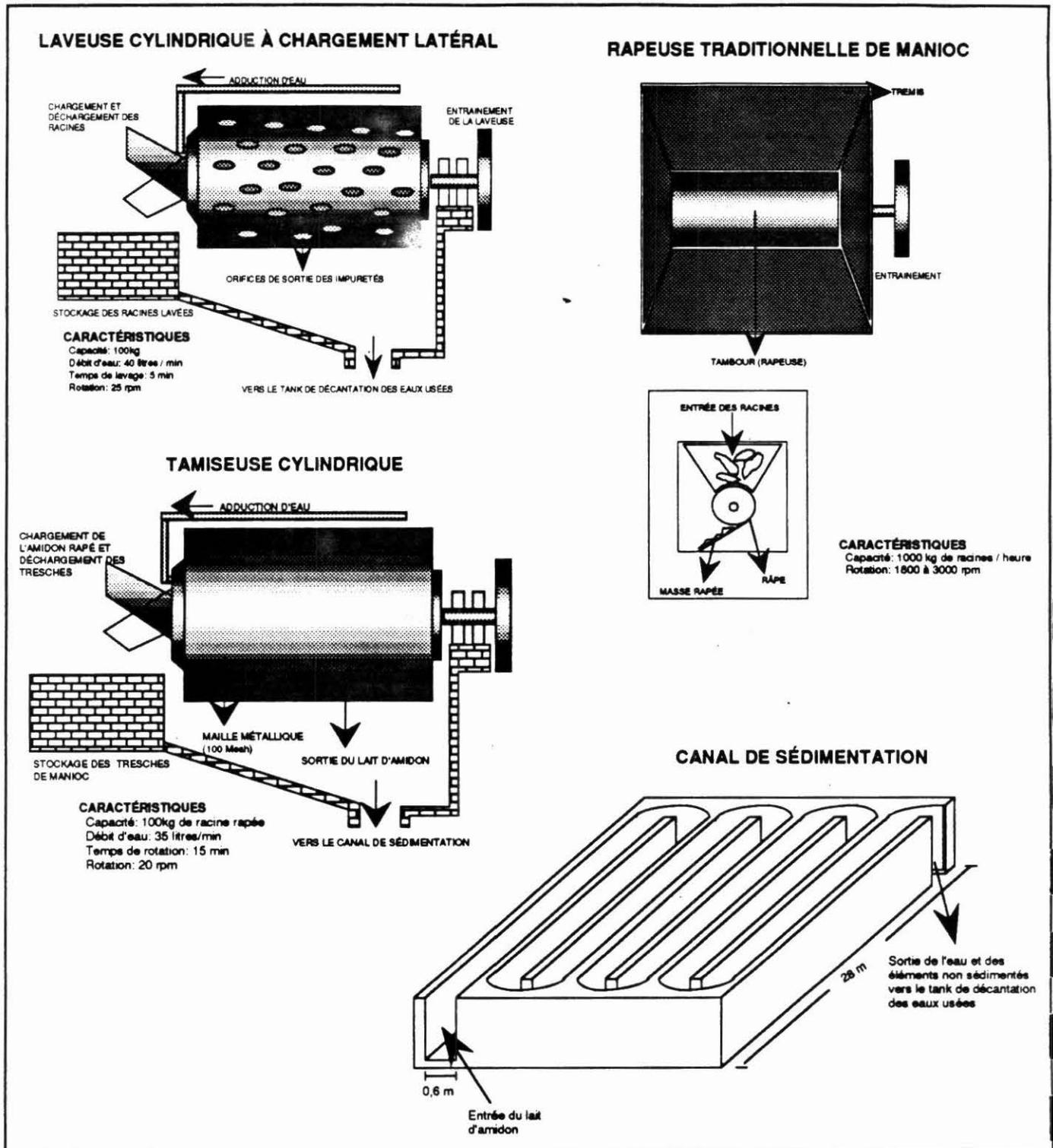


Figure 3 - Le matériel d'extraction par voie humide de l'amidon
 Source: Freddy ALARCON, 1994

23. LA FERMENTATION DE L'AMIDON DE MANIOC

Ce phénomène a fait l'objet de plusieurs études afin d'en comprendre les agents, les mécanismes et l'influence sur la qualité de l'amidon aigre.

231. Le déroulement de la fermentation

Différentes hypothèses ont été émises quant au déroulement de la fermentation du manioc. Les plus anciennes remontent aux années 70 mais sont toujours d'actualité car peu d'études récentes ont été publiées sur le sujet.

Le processus comporterait 3 phases, pas toujours distinctes, qui correspondraient à l'apparition de différentes flores microbiennes (CEREDA, 1973):

1- La première se caractérise par l'installation de microorganismes peu exigeants, sporulés et producteurs d'acides organiques. Ils seraient à l'origine de la chute rapide du pH dans les 3 premiers jours (6,5 à 3,5). L'acidité et la présence de bactéries productrices d'enzymes amylolytiques provoqueraient la dégradation croissante de l'amidon, accompagnée de la production de sucres fermentescibles. Cette phase permettrait donc l'établissement de conditions propices à la fermentation ultérieure. Les genres *Achromobacter*, *Escherichia*, *Aerobacter*, *Pseudomonas*, *Bacillus* et *Clostridium* seraient impliqués.

2- Des bactéries plus exigeantes et plus productrices d'acides agiraient par la suite. Trois types de fermentation auraient alors lieu: une fermentation lactique (*Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*), une fermentation propionique (*Propionibacterium*), une fermentation butyrique (*Clostridium*).

3- La troisième phase verrait l'action de microorganismes consommant les métabolites produits par les 2 premières phases. Les microorganismes impliqués (*Bacillus*, Levures) ne seraient pas d'une grande importance dans le processus de production de l'amidon aigre.

Une autre hypothèse (CHUZEL, 1992) va dans le sens des travaux de CEREDA (1973). Trois phases sont ici encore distinguées sur un plan physico-chimique plus que microbiologique:

1- La première est une acidification rapide les 2 premiers jours avec une chute de pH de 6,5 à 4,4 et parallèlement une augmentation de l'acidité totale. Ce résultat a été vérifié par LARSONNEUR (1992) et ASTE (1994).

2- La seconde phase est stationnaire, dure de 12 à 15 jours et correspondrait à l'adaptation de la flore au milieu.

3- Une reprise de l'acidification se produirait alors. Elle se stabiliserait en quelques jours à un pH de l'ordre de 3,5, qui correspond au pKa le plus bas des acides organiques produits.

Enfin une troisième hypothèse est celle de JORY (1989) qui ne fait pas référence à des phases distinctes ou se chevauchant partiellement, mais à une succession de générations microbiennes s'autoalimentant sans qu'à aucun moment ne s'observe ni explosion démographique, ni dépeuplement par suite d'épuisement du substrat ou de pH devenu trop défavorable. Cette hypothèse repose sur le fait que la flore totale reste à peu près constante dans tous les échantillons, ce qui rappelle les ensilages.

Il n'y a pas vraiment de contradiction entre ces différentes hypothèses: le phénomène de fermentation serait lié à l'action d'une succession de générations microbiennes (JORY, 1989), à répartir en 3 grands groupes (CEREDA, 1973), et transformant les propriétés physicochimiques de l'amidon de manière distincte en fonction du temps de fermentation (CHUZEL, 1992). L'hypothèse d'une reprise de l'acidification en fin de fermentation n'est pas confirmé par les résultats de LARSONNEUR (1992) et de ASTE (1994).

232. Les microorganismes impliqués dans la fermentation de l'amidon de manioc

L'initiation de la fermentation

En début de fermentation, la teneur en oxygène de l'amidon diminue pour être proche de zéro au troisième jour de fermentation (FIGUEROA, 1991). Différents microorganismes interviendraient dans la phase d'établissement des conditions de la fermentation. Ils appartiendraient aux genres *Achromobacter*, *Escherichia*, *Aerobacter*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Clostridium* (CEREDA, 1973).

L'activité amylolytique durant les 3 premiers jours de fermentation est souligné: elle serait principalement due aux bacilles dominants pendant cette période puis présents en quantité constante jusqu'à la fin du processus. Cela confirmerait le rôle d'initiateur de la fermentation des bactéries amylolytiques (MARTINEZ, 1988).

A contrario, C. CAMARGO (1988) place l'action des bactéries amylolytiques après le début de la fermentation, alors que les acides produits en début de fermentation ont déjà commencé l'altération des grains.

Certaines des colonies présentes en début de fermentation auraient la capacité de produire des exopolysaccharides. Ce sont des bactéries mucilagineuses et hétérofermentaires appartenant au genre *Leuconostoc*. Cependant, dans les conditions de fermentation (milieu solide, anaérobie, pH de 3,5), la biosynthèse de polysaccharides ne semble pas possible (FIGUEROA, 1992).

Enfin pour CHUZEL (1992), des coques apparaissent en début de fermentation et des bacillus en fin de fermentation et, d'une manière générale, les bacillus restent la forme majoritairement rencontrée.

Le déroulement de la fermentation

Peu d'informations sont disponibles sur les microorganismes intervenant par la suite et sur les générations qui se succèdent (JORY, 1989).

Selon FLOREZ (1992), *Lactobacillus spp* se rencontre dans toutes les fermentations évaluées. Les *Leuconostoc* sont également mentionnés (DUFOUR, 1991). L'acide lactique représente la très grande majorité des acides organiques mesurés et la fermentation est homolactique. JORY (1989) rappelle que la flore totale reste constante dans tous les échantillons. Il note une augmentation très nette des levures et des moisissures entre les jours 20 et 25.

CARDENAS et al (1980) ont analysé la flore de différents amidons en cours de fermentation. Les microorganismes prédominants sont des bactéries lactiques GRAM+. *Lactobacillus plantarum* est le plus représenté accompagné de *Lactobacillus casei*. Des levures de type *Saccharomyces* ont été également identifiées par les auteurs, comme des moisissures de type *Geometricum candida*.

L'activité amylolythique des bactéries lactiques

Certains *Lactobacillus* rencontrés dans toutes les fermentations évaluées ont un caractère amylolythique remarquable (FLOREZ, 1992). En particulier, une souche nouvelle de *Lactobacillus plantarum* possédant une forte activité α -amylasique a été identifiée (GRIFFON et al., 1994). L'activité amylolythique lors de la fermentation serait due à différentes formes d' α -amylases de poids moléculaire situés entre 30 et 80kD, thermostables, acido-tolérantes et à forte affinité pour l'amidon (FLOREZ, 1992). Elle serait de plus localisée dans la fraction chromosomique soluble et non pas sur des plasmides (RAIMBAULT, 1992).

L'association de bactéries amylolythiques et de levures au cours de la fermentation est possible et performante. Par ailleurs, elle permet de développer des principes aromatiques intéressants que l'on ne retrouve pas dans les cultures pures de chacun de ces microorganismes.

3. L'AMIDON: COMPOSITION, STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS

31. ISOLEMENT DU GRAIN, FRACTIONNEMENT ET COMPOSITION CHIMIQUE

311 Isolement et fractionnement du grain d'amidon (DUPRAT et al, 1980)

Les méthodes d'extraction dépendent de l'état d'hydratation du matériel végétal utilisé. Dans le cas des tubercules riches en eau, un broyage suivi de tamisages successifs permet d'isoler l'amidon qui peut être déprotéinisé par lavages successifs au toluène. Pour les céréales, un trempage préalable des grains en présence d'un inhibiteur enzymatique permet de ramollir l'amidon avant le broyage.

L'**extraction** par voie humide de l'amidon de manioc suit bien ce procédé: après une broyage, le tamisage en présence d'eau permet d'extraire l'amidon. Le **fractionnement** du grain permet la séparation des deux macromolécules constitutives de l'amidon: l'amylose et l'amylopectine. Il s'effectue principalement de deux façons:

1. Par lixiviation à une température légèrement supérieure à la température de gélatinisation; les molécules d'amylose diffusent alors les premières hors du grain. Le résidu granulaire est éliminé par centrifugation et l'amylose précipite par ajout d'un alcool ou d'un phénol.

2. Par dispersion complète du grain soit par traitement à l'ammoniac liquide suivi d'une dispersion dans l'eau bouillante, soit par dispersion dans le DMSO. La dispersion est suivie d'un fractionnement par complexation de l'amylose en présence de butanol ou de thymol et d'une centrifugation.

312. Composition chimique

Composants	Ecorce	Racine épluchée
eau	70	60
glucides totaux	26,2	38
dont indigestibles	2,5	1
protides	2,5	1
lipides	0,3	0,2
cendres	1,0	0,8

Source: GRIFFON et al, 1982

Amidon	Protéine (N.6,25)	Lipides	Cendres	P	Amylose (%)
Blé	0,33	1,12	0,3	0,05	26
Maïs	0,30	0,61-0,65	0,1	0,015	28
manioc	0,10	0,10	0,3	-	17
Pomme de terre	0,05	0,03	0,3	0,04	23
Féverole	0,16	0,06	0,07	0,02	24

Source: DUPRAT et al, 1980

32. STRUCTURE CHIMIQUE DES COMPOSANTS DE L'AMIDON

Le grain d'amidon est constitué de 3 types de composants glucidiques: l'amylose, l'amylopectine, et un matériel intermédiaire. Les proportions de chacun des constituants varient d'un amidon à l'autre (DUPRAT et al, 1980).

321. L'amylose

Elle est formée de longues chaînes non ramifiées où les unités de glucose sont reliées par des liaisons $\alpha(1-4)$. Les chaînes présentent une longueur variable et leur poids moléculaire varie de quelques milliers à 500 000 (figure 4). L'amylose n'est pas réellement soluble dans l'eau et elle forme des micelles hydratées virant au bleu en présence d'iode. Dans ces micelles, la chaîne s'enroule en hélice (LENHINGER, 1979). La caractérisation de l'amylose extraite de l'amidon par fractionnement et par précipitation est basée sur (DUPRAT, 1980):

- sa capacité d'absorption de l'iode par la formation d'un complexe amylose-iode,
- son hydrolyse par la β -amylase en maltose,
- sa viscosité en milieu KCl ou tout autre milieu (KOH, DMSO pur) qui permet de déterminer son poids moléculaire.

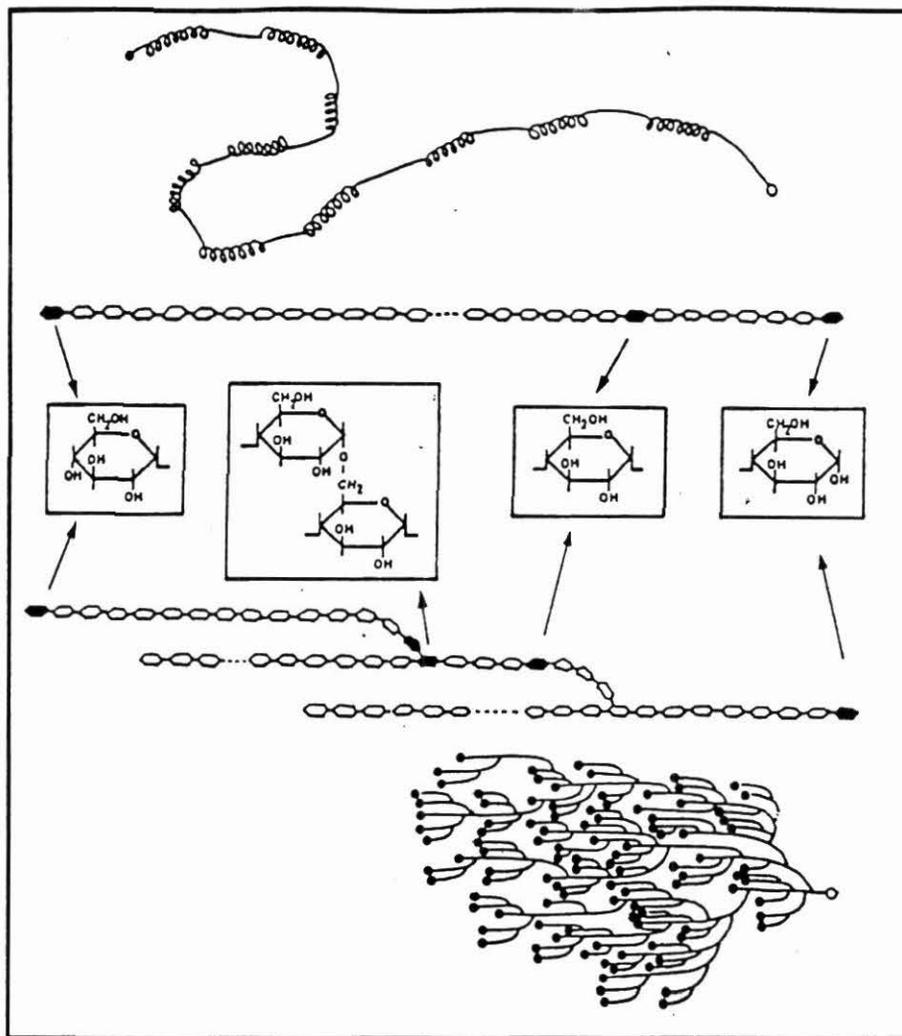
322. L'amylopectine

C'est une macromolécule fortement ramifiée. La longueur moyenne des ramifications est de 24 à 30 unités glucose selon les espèces. La chaîne principale comporte des liaisons $\alpha(1-4)$, tandis que les ramifications se fixent par des liaisons $\alpha(1-6)$ (figure 4). L'amylopectine donne des solutions colloïdales ou micellaires qui se colorent en rouge violacé avec l'iode. Son poids moléculaire peut atteindre 100 millions (LENINGHER, 1979).

La molécule d'amylopectine est constituée de 2 chaînes: les chaînes A, internes ou externes, de DP15-20, et les chaînes B, internes de DP45. Les chaînes B forment l'ossature de la macromolécule d'amylopectine et supportent des grappes (2 en moyenne) constituées par des chaînes A. Les chaînes A pourraient être associées 2 à 2 coaxialement, ou une chaîne A avec une chaîne B, pour constituer des doubles hélices (structures II), entités conformationnelles de base dans la structure de l'amylopectine. Les différences de structure fines existantes entre les amylopectines d'amidon de différentes origines botaniques tiennent essentiellement au taux de ramification de la macromolécule (DUPRAT et al, 1980).

323. Le matériel Intermédiaire

Parfois appelé "amylose anormale", il est formé d'une gamme de structure dont le taux de ramification est intermédiaire entre celui de l'amylose et de l'amylopectine (DUPRAT et al, 1980).



Représentation des polymères d'amylose et d'amylopectine

Source: BOURSIER, 1994

33. MORPHOLOGIE ET STRUCTURE DU GRAIN D'AMIDON

L'organisation du grain d'amidon dépend de la manière dont l'amylose et l'amylopectine sont associées par liaisons hydrogène inter-moléculaires.

Le degré de liaison mutuel entraîne des différences de structure. Lorsque les liaisons sont intenses, nombreuses et régulières, les chaînes s'associent en réseaux cristallins. Par contre dans les zones amorphes, mêmes si certaines liaisons hydrogène sont intenses, leurs irrégularités rendent les macromolécules plus indépendantes. Cette désorganisation est encore accentuée par la présence de liaisons $\alpha(1-6)$ dans l'amylopectine.

Entre les zones cristallines et amorphes, il y a une gradation de structure de densité variable mise en évidence par des attaques ménagées du grain. L'hydrolyse acide ménagée montre l'existence de 3 niveaux de résistance: une phase amorphe "tendre" rapidement hydrolysée, des zones amorphes plus dures hydrolysées plus lentement et enfin des zones cristallines acido-résistantes. En général, ces 3 structures représentent 40, 30 et 30% de la masse du grain.

Diverses méthodes permettent l'étude des niveaux de structure:

- la sorption de l'eau et les mesures diélectriques pour les zones amorphes,
- la diffraction des rayons X pour les zones cristallines,
- la microscopie pour la répartition des différentes structures.

Le comportement de l'amidon est essentiellement déterminé par des facteurs génétiques qui président à sa biosynthèse (DUPRAT et al, 1980).

331. Les structures cristallines

Le grain d'amidon est une structure macromoléculaire éminemment cristallisée. Les rayons X permettent de différencier 2 grands groupes: ceux qui présentent un spectre de type A comme les amidons de céréales, et ceux qui présentent un spectre de type B comme les amidons de tubercules. L'amidon de manioc échappe à cette description: c'est un amidon de tubercule de type A (figure 5).

L'allure du spectre dépend de la teneur en eau des grains: plus l'amidon est hydraté, plus les raies du spectres s'affinent. Les cristaux d'amidon sont de très petite taille, surtout dans le sens des chaines; ils sont intimement reliés à la phase amorphe qui les entoure. Au cours de l'hydratation, la phase amorphe intercrystalline se dilate, elle structure l'ensemble des microcristaux, les parrallélise et les meilleurs arrangements mutuels provoquent une meilleure diffraction des rayons X. Le phénomène est réversible à température ordinaire (figure 6).

Lorsque l'amidon granulaire est soumis à une hydrolyse ménagée acide, les fractions les plus amorphes sont les plus attaquées et la cristallinité augmente. Si l'amidon est du spectre B, cela se manifeste par l'augmentation de l'intensité des raies du spectre. Si l'amidon est de type A, il apparait également des variations dans les hauteurs relatives des raies, différentes selon le type d'amidon. Ceci est du au fait que la phase cristalline des amidons A est hétérogène et se compose de type de cristaux, B et D.

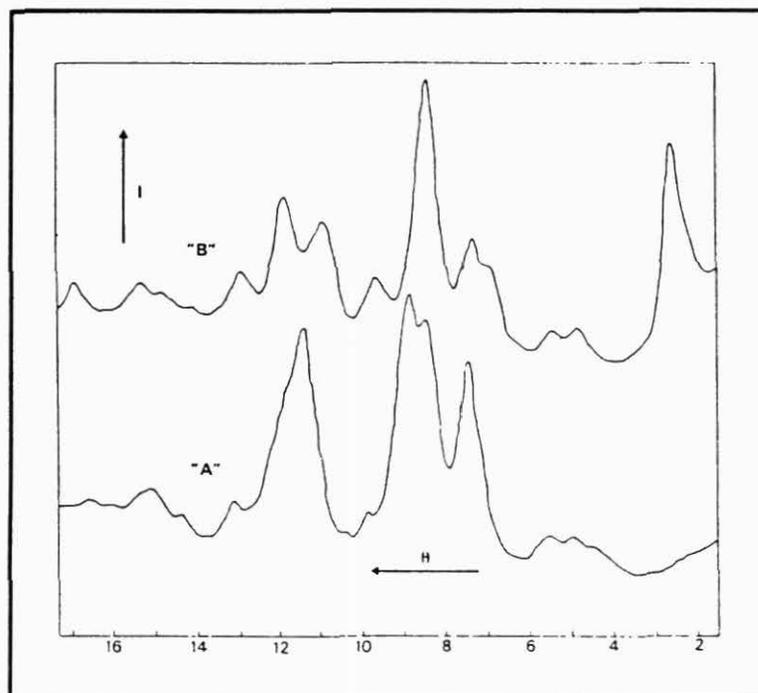


Figure 5 - Diagramme de diffraction aux rayons X d'amidon de blé de type A et d'amidon de pomme de terre de type B (intensité diffractée (I) en fonction de l'angle de Bragg (θ), longueur d'onde du Cu 1,5405 Å)

Source: DUPRAT et al, 1980

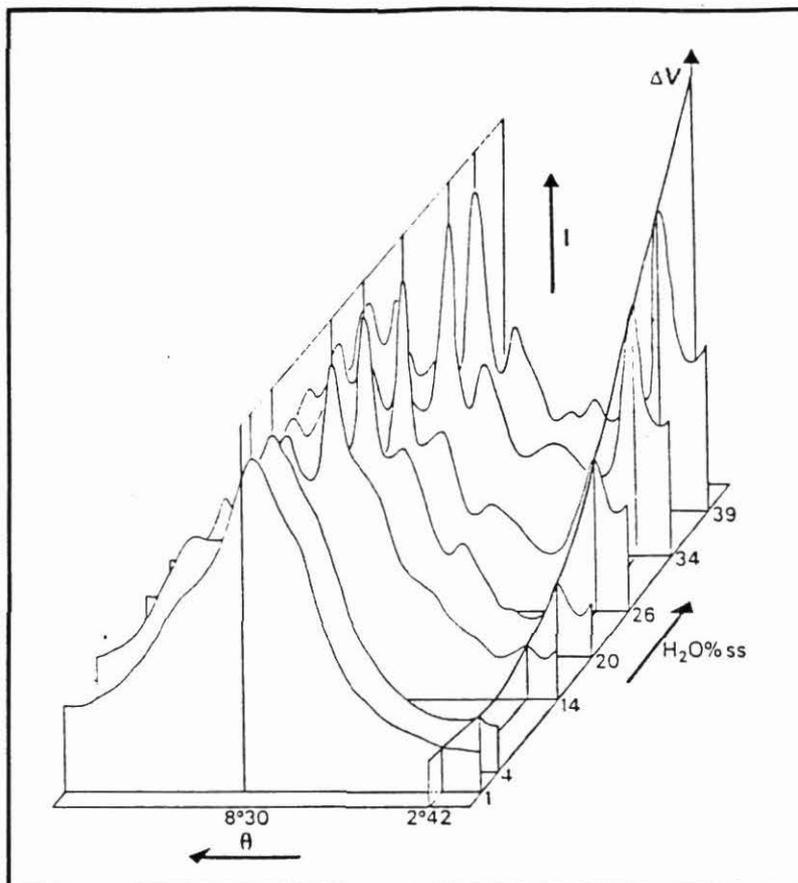


Figure 6 - Aspect de l'évolution du diagramme de diffraction aux rayons X de l'amidon de pomme de terre en fonction de sa teneur en eau. Corrélation entre le rapport $I(2^{\circ}42)/I(8^{\circ}30)$ et l'accroissement de volume ΔV du grain d'amidon.

Source: DUPRAT et al, 1980

332. La morphologie et l'ultrastructure

Les grains d'amidon se caractérisent par leur forme, l'emplacement de leur hile, leurs dimensions, leur température de gonflement et de gélatinisation. Les amidons de tubercules sont généralement volumineux, ellipsoïdaux et présentent un hile excentré (pomme de terre, babane). Plus rarement, les grains sont sphériques ou hémisphériques tronqués, comme dans le cas du manioc (planche photo).

Orientation moléculaire dans le grain

Le grain d'amidon placé entre nicols croisés, en lumière polarisée, se comporte comme un sphérocrystal et s'illumine en étant traversé d'une croix noire. On explique ce phénomène en admettant que les cristaux sont régulièrement disposés dans le grain, et que leur axe principal est perpendiculaire à la surface. La diffraction aux rayons X d'un gros grain d'amidon montre de même que l'axe de fibre des cristaux est perpendiculaire aux stries d'accroissement du grain jusqu'à sa surface (FRENCH, 1975). L'analyse des grains d'amidon marqués par bombardements au tritium suggère par ailleurs que les extrémités non réductrices des chaînes sont dirigées vers la surface des grains.

Ultrastructure du grain d'amidon

La microscopie photonique révèle une striation concentrique des grains qui reste invisible en microscopie électronique à transmission tant que le grain d'amidon n'a pas été modifié chimiquement.

La microscopie électronique à balayage, à une température inférieure à celle de l'empesage, montre des zones de moindre résistance dans le sens radial (STERLING, 1974). Des techniques nécessitant une **dégradation sélective** de l'amidon permettent de révéler différentes structures:

- les régions les moins organisées sont les plus vulnérables,
- le grain d'amidon est formé de couches superposées (stries d'accroissement), formées d'éléments compacts (microgranules, "blocklets"), dont la taille correspond au volume de une à plusieurs macromolécules. Ces entités montrent des variations de volume importantes à divers niveaux du grain, ainsi que dans leurs modes d'associations et de la nature du liant qui les unit. La figure 7 permet d'expliquer les différences constatées au cours de l'a-amylolyse entre les différents amidons et notamment la plus grande résistance de l'amidon de pomme de terre et des amidons de tubercules en général.

L'organisation du grain résulte d'une "cohésion covalente" suivant la direction "radiale" et d'une cohésion hydrogène qui lui est perpendiculaire. Les traitements hydrothermiques ménagés dégradent les zones les plus fragiles de la cohésion hydrogène et les hydrolyses s'attaquent aux liaisons covalentes.

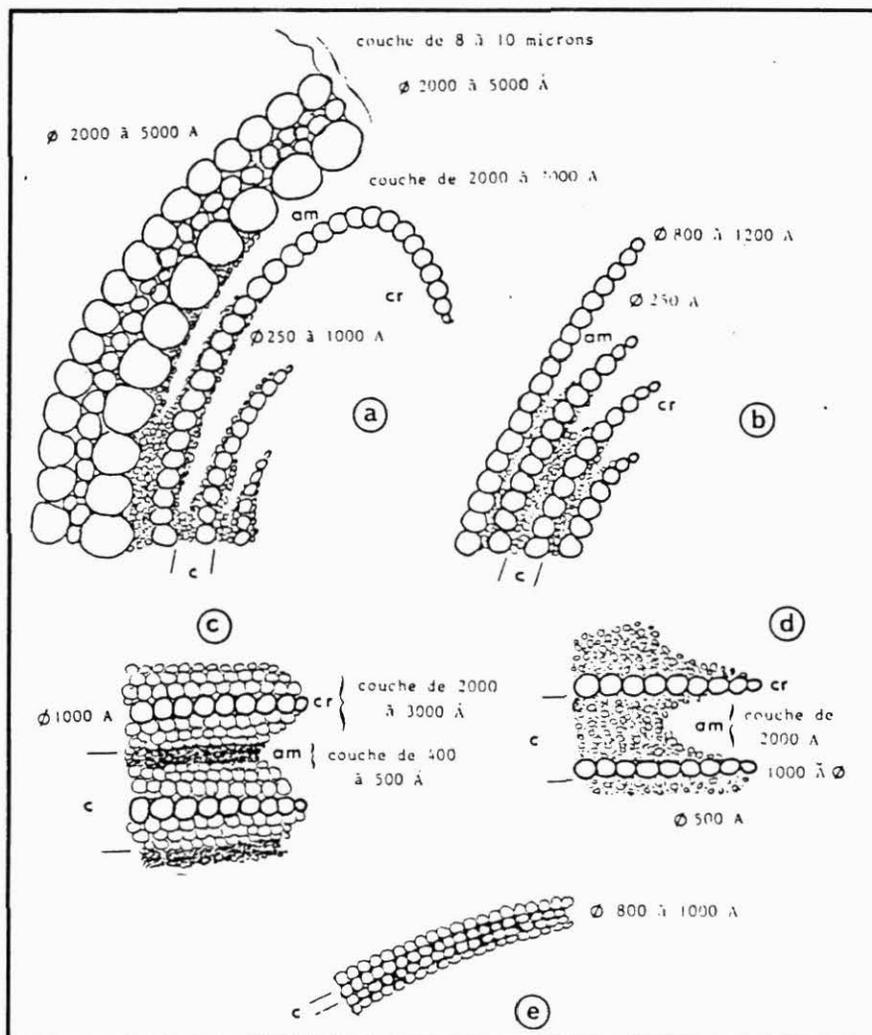


Figure 7 - Ultrastructure des couches superposées de l'amidon mise en évidence par hydrolyse enzymatique (a. pomme de terre, b. blé, c. maïs normal, d. maïs cireux, e. amylo maïs et manioc)

Source: DUPRAT et al, 1980

On observe une différence de structure selon l'origine botanique et dans certains cas une grande hétérogénéité de la dimension des ensembles macromoléculaires au niveau des couches superposées.

34. L'EAU ET L'AMIDON

341. Les macromolécules en solution

La rotation entre les plans de 2 cycles de glucose consécutifs impose à grande distance à la macromolécule une structure torsadée qui peut, dans certaines conditions, conduire à des formes hélicoïdales (DUPRAT, 1980).

Dans l'eau ou dans des solutions salines diluées (0,5M KCl), la chaîne d'amylose se comporte comme une série de segments hélicoïdaux séparés par des zones de pelote statistique. L'hélice est stabilisée par des pontages par molécules d'eau: il y a peu de liaisons hydrogène. Selon la composition de la solution, la macromolécule peut se trouver dans tous les états intermédiaires entre la pelote statistique et l'hélice compacte si la solution contient un agent complexant. L'organisation la plus stable est une hélice gauche (DUPRAT, 1980).

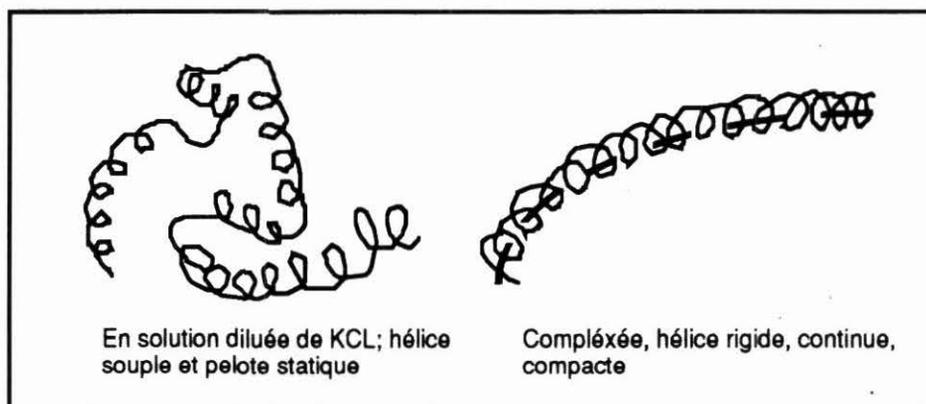


Figure 8 - Conformation de l'amylose

Source: DUPRAT et al, 1980

L'amylopectine a un comportement plus compliqué du fait de ces nombreuses ramifications. Les chaînes externes A peuvent acquérir toutes les conformations décrites précédemment, mais leur faible DP ne permet pas de déterminer le comportement de la macromolécule. L'amylopectine a une masse moléculaire élevée (jusqu'à 109) et une viscosité intrinsèque élevée (environ $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) qui dépendent de sa masse moléculaire. En solution, elle est plutôt allongée, hydratée et peut rigide.

Pour une même masse moléculaire, les solutions d'amylopectine sont bien moins visqueuses que celle d'amylose.

remarque:

L'iode est un agent complexant de l'amylose et le complexe obtenu a une couleur caractéristique de la longueur de la chaîne impliquée. La formation de ce complexe permet le dosage de l'amylose (dosage ampérométrique ou potentiométrique) et la mesure du DP des dextrines (longueur d'onde maximum d'absorption en UV). En solution iodoiodurée (I₂, IK); l'amylose absorbe 20% de son poids d'iode, alors que l'amylopectine n'en absorbe quasiment pas (moins de 5%).

342. La dispersion de l'amidon dans l'eau

L'étude des propriétés gélifiantes de l'amidon nécessite la solubilisation des macromolécules en les individualisant dans un solvant. La destruction de la structure granulaire est nécessaire par recours à des moyens thermiques. Dans un deuxième temps, les macromolécules vont établir des liaisons intramoléculaires conduisant à la gélification (THIBAUT, 1988).

A température ambiante, l'amidon peut retenir par sorption de l'eau, environ 40ml d'eau pour 100g de MS. A 55-60°C en présence d'un excès d'eau apparait le phénomène irréversible de l'empesage (ou gélatinisation) dû à une rupture des liaisons hydrogènes. Avec l'augmentation de la température, le grain se disperse, et l'amylose et l'amylopectine passent en solution colloïdale. Lors du refroidissement, il y a gélification puis rétrogradation par une cristallisation partielle du réseau macromoléculaire (DUPRAT, 1980).

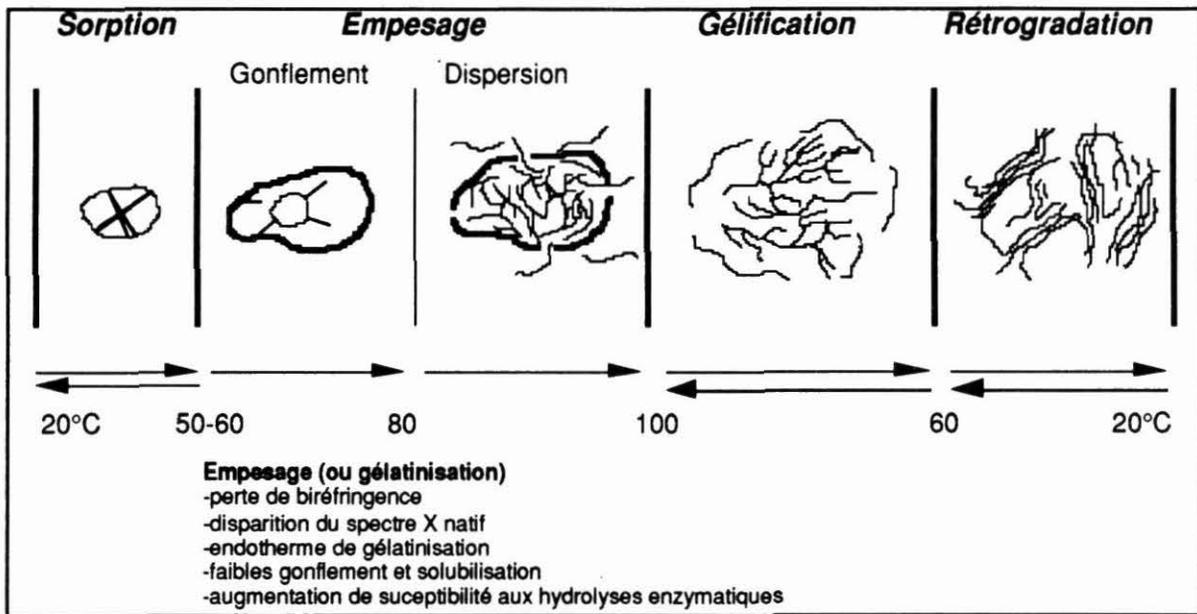


Figure 9 - Schématisation des divers états du grain d'amidon en fonction de la température en présence d'un excès d'eau.

Source: DUPRAT (1980) et MESTRES (1986)

La sorption

La sorption de l'eau est due à la fixation des molécules aux hydroxyles de l'amidon par des liaisons hydrogènes, ce qui entraîne la dilatation du réseau macromoléculaire. Ce phénomène présente une hystéresis pour des valeurs d'humidité relative moyenne (DUPRAT, 1980).

L'amidon natif du fait de son organisation semi-cristalline est insoluble dans l'eau froide. Le phénomène de sorption se manifeste peu: les grains présentent un faible gonflement dû à l'absorption de l'eau dans les pâtes amorphes (THIBAUT, 1988).

Toute l'eau de sorption du grain à saturation se fige dans le réseau macromoléculaire, devient non solvante des alcools et est incongelable (DUPRAT, 1980).

L'empesage (ou gélatinisation)

Lorsque la température s'élève et atteint des valeurs proches de 60°C, les grains gonflent irréversiblement, les molécules d'amylose de faible poids moléculaire diffusent hors du grain (leaching), et la viscosité augmente: le système s'empesé. En lumière polarisée, la croix

noire de biréfringence disparaît (DUPRAT, 1980), et par diffraction aux rayons X, la disparition de la cristallinité s'observe (THIBAUT, 1988). La température à laquelle la biréfringence disparaît est appelée température de gélification (ROMERO, 1993).

L'empois d'amidon obtenu est une structure hétérogène formée de grains d'amidon gonflés et riches en amylopectine plongés dans une solution macromoléculaire riche en amylose (THIBAUT, 1988). Pour obtenir une dispersion complète de l'amidon granulaire, un autoclavage vers 120 à 130°C de plusieurs heures est nécessaire. Même après un tel traitement, certains amidons riches en amylose restent intacts (DUPRAT, 1980). L'amylose et l'amylopectine forment alors une dispersion colloïdale.

La gélification et la rétrogradation

Dans la majorité des cas l'empesage n'est pas total et l'empois est une structure hétérogène, un mélange de grain gonflés, fragmentés ("fantômes") et de macromolécules dispersées qui ont diffusées hors des granules (THIBAUT, 1988).

Lors du refroidissement, l'empois forme un gel composite de particules riches en amylopectine enserrées dans un empois d'amidon. Jusque vers 60°C, les associations intermoléculaires restent faibles et le milieu isotrope.

Les propriétés du gel dépendent de (THIBAUT, 1988):

- la viscoélasticité de la matière du gel, qui dépend principalement de la concentration en amylose,

- la rigidité de la phase solide: moins les granules d'amidon sont gonflés, plus ils sont rigides et plus leur effet de renforcement sur le gel d'amidon sera important.

Aux températures inférieures à 60°C, le gel rétrograde et les liaisons hydrogène intermoléculaires deviennent plus nombreuses. La rétrogradation conduit à une cristallisation partielle des chaînes en cristaux de type B (DUPRAT, 1980).

De nombreux paramètres influencent la cinétique de rétrogradation de l'amidon (MESTRES, 1988):

- l'origine botanique et la teneur en amylose,

- la température de stockage du gel,

- la présence de lipides complexables (acides gras, monoglycérides) qui induisent l'apparition de complexes amylose-lipides,

- la technologie de préparation des gels: chaque traitement de dispersion de l'amidon induit un partage différent de l'amylose et de l'amylopectine et donc des structures différentes pour les gels.

343. Données sur l'amidon de manioc

Selon la variété employée, les gels d'amidons de manioc obtenus et le comportement en solution de l'amidon de manioc ne sont pas du tout les mêmes. L'étude de la viscosité de l'amidon de manioc a été réalisée avec un viscoamylographe Brabender.

Profil de viscosité de l'amidon doux

Pour l'amidon frais ou séché à l'étuve, LARSONNEUR (1993) montre que les profils de viscosité obtenus sont quasiment les mêmes.

Les profils de viscosité obtenus pour l'amidon frais varient en fonction de l'origine de l'amidon et de la variété de manioc.

DICKINSON (1982) obtient un profil de viscosité sans épaulement, avec un maximum de viscosité à environ 680 uB, une gélification très faible et une rétrogradation inexistante. C.CAMARGO (1988) obtient un profil comportant un maximum de viscosité à environ 85°C, suivi d'une diminution de la viscosité avec un épaulement, puis une rétrogradation importante en fin de viscoamylogramme. ASTE et VERNEREY (1994) montrent un comportement différent sur la variété "Algodonna" en début de viscoamylogramme. Un épaulement apparaît à 67°C pendant la gélatinisation et le maximum de viscosité est atteint par la suite à 85°C. Le phénomène de gélification et de rétrogradation est le même que celui observé par C.CAMARGO (1988).

D'après DICKINSON (1982), lors du refroidissement de l'amidon après gélatinisation, il n'y a pas de formation de gel appréciable. Une étude basée sur des mesures rhéologiques lui permet de montrer que l'instabilité de l'amidon de manioc et ses faibles propriétés gélifiantes (comparées au blé ou au maïs) sont dues aux faibles liaisons intermoléculaires dans le grain d'amidon et entre les grains d'amidon. Selon lui, il n'y a pas de dégradation des molécules lors de la montée en température dans le viscoamylographe.

A ce résultat, ceux de VERNEREY (1994) peuvent être opposés. Elle montre que les propriétés gélifiantes de l'amidon de manioc (Algodonna, Mcol 1522 du CIAT de Cali-Colombie) sont comparables à celles du maïs et de la pomme de terre (figure 10).

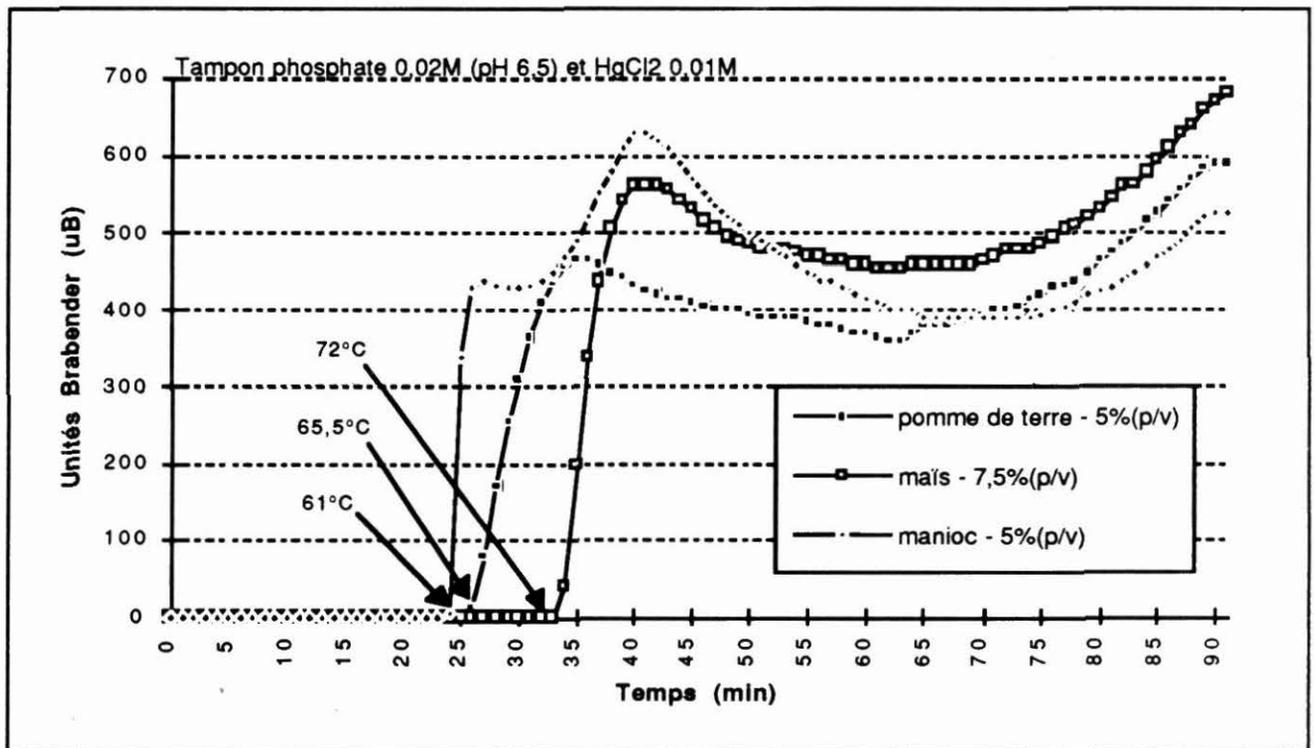


Figure 10 - Comportement rhéologiques de différents amidons doux

Source: VERNEREY, 1994

ZAKHIA et al. (1994) montrent que les propriétés rhéologiques des amidons de manioc sont très variables et que, globalement, 3 comportements peuvent s'observer (figure 11). Les 33 variétés étudiées issues de la collection centrale du CIAT présentent des propriétés de gélification et de rétrogradation importantes.

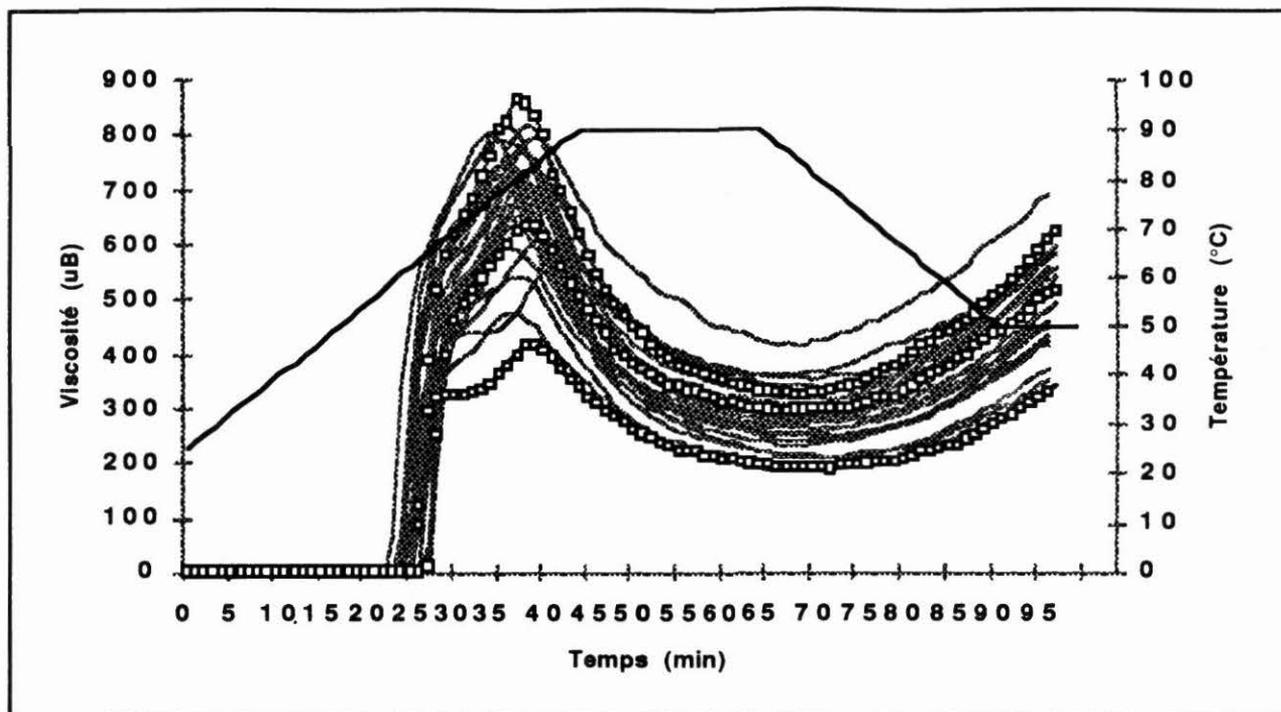


Figure 11 - Comportement rhéologique de 33 variétés de manioc représentative de la collection mondiale

Source: ZAKHIA et al., 1994

Evolution des profils de viscosité au cours de la fermentation

Un suivi de fermentation réalisé sur "Algodonna" (ASTE, 1994) permet de montrer l'évolution des profils de viscosité.

Fermentation et séchage à l'étuve

La température de gélatinisation ne varie pas, la température (67°C) et la valeur (450UB) au premier maximum de viscosité ne varient pas, mais les valeurs de viscosité au second pic diminuent au cours de la fermentation pour passer de 620 à 420 uB.

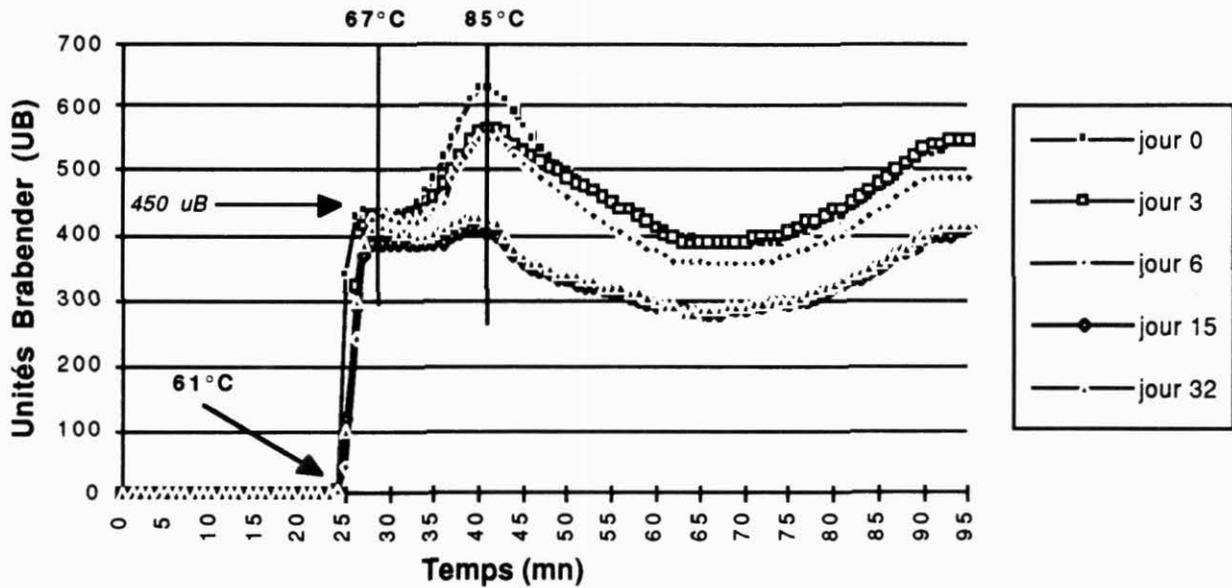
Fermentation et séchage au soleil

Le séchage au soleil marque les différences entre les différents temps de fermentation. Le second maximum de viscosité disparaît complètement, et les valeurs au premier maximum apparaissent décroissantes avec le temps de fermentation.

La figure 12 montre l'évolution des propriétés rhéologiques de l'amidon de la variété *Algodona* au cours de la fermentation.

L'échantillon d'amidon (provenant d'une industrie du Brésil, dans la région du Minas Gerais) testé par C. CAMARGO (1988) présente également un profil de viscosité très différents avant et après fermentation: les viscosités à 90°C sont beaucoup plus faibles, l'épaule constaté après le maximum de viscosité disparaît, et le ratio cold viscosity/hot viscosity devient plus fort. La caractéristique principale des amidons fermentés serait leur meilleure solubilité dans l'eau chaude, lié à un plus faible volume de la fraction des grains gonflés dans la pâte. Le fort ratio cold/hot viscosity n'est pas à lier à une destruction préférentielle des zones amorphes. Par contre, une réduction du poids moléculaire de l'amylose et de l'amylopectine pourrait l'expliquer.

Evolution des propriétés rhéologiques de l'amidon au cours de la fermentation - SÉCHAGE À L'ÉTUVE



Evolution des propriétés rhéologiques de l'amidon au cours de la fermentation - SÉCHAGE SOLAIRE

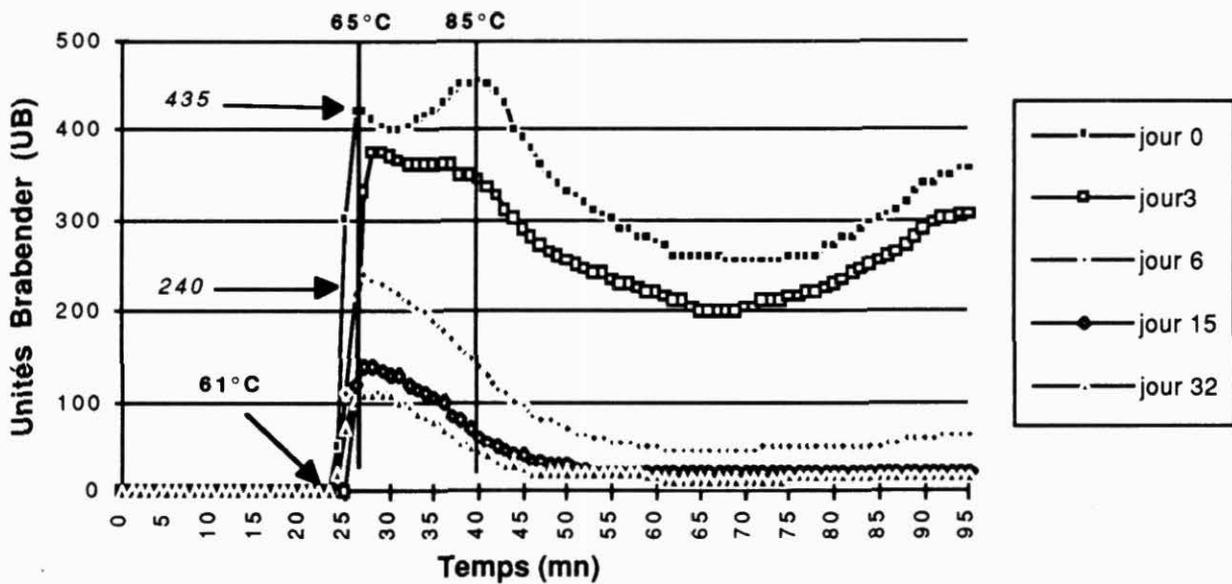


Figure 12 - Evolution des propriétés rhéologiques de l'amidon de manioc (Mcol 1522) au cours la fermentation

Source: ASTÉ, 1994

35. UTILISATION DES AMIDONS NATIFS (BOURSIER, 1994)

351. Epaississant

La cuisson de l'amidon permet d'obtenir le caractère épaississant désiré: les conditions de cuisson appliquées et les caractéristiques organoleptiques recherchées déterminent le choix de telle ou telle amylose pour une application donnée. Température de gélatinisation, viscosité maximale et teneur en amylose sont prises en compte. Les applications les plus courantes des épaississants sont les soupes, les sauces, et la confiserie pour les amidons à haute teneur en amylose.

352. Gélifiant

Les amidons comportant plus de 20% d'amylose forment des gels par rétrogradation. Le gel, instable, présente cependant des qualités organoleptiques stables pendant un à deux jours à 4°C. La crème pâtissière, par exemple, est réalisée en portant à ébullition du lait mélangé à de l'amidon de maïs ou de blé. En refroidissant, on obtient un gel stable de durée de vie compatible avec celle du produit.

4. LES TRAITEMENTS DE L'AMIDON

Le monomère glucose comporte, hormis la liaison glucosidique 3 groupements alcools réactifs qui peuvent donner lieu à une multitude de réaction telles que des oxydations, des étherifications, ou des estérifications. La liaison glucosidique n'est généralement concernée que par des réactions d'hydrolyse de la molécule.

41. LES AMIDONS MODIFIÉS CHIMIQUEMENT

411. Réticulation (BOURSIER, 1994)

L'opération vise à créer des pontages entre les molécules dans le granule d'amidon pour augmenter la résistance du granule d'amidon au gonflement hydrothermique (figure 13).

Elle est réalisée par ajout des agents de réticulation à une suspension d'amidon maintenue à une température inférieure à la température de gélatinisation. Lorsque la réaction est terminée, l'amidon est essoré et lavé pour éliminer les traces de réactifs avant séchage.

Le taux de réticulation s'exprime en nombre de pontages par AGU (AnhydroGlucose Unit). La viscosité maximum d'un amidon réticulé est plus faible que celle de l'amidon natif correspondant, cependant les liaisons établies permettent d'éviter l'éclatement du grain et la perte de viscosité.

412. Substitution des fonctions hydrophiles (BOURSIER, 1994)

Les substitutions sont réalisées au niveau des groupements hydroxyles libres par l'intermédiaire de groupements éthers et esters. Elles permettent de limiter la rétrogradation (stabilisation), de réduire la température de gélatinisation de l'amidon ou d'introduire de nouvelles propriétés.

Stabilisation

Le greffage de groupements hydroxypropyles ou acétates sur les molécules d'amidon augmente les phénomènes de répulsion interchaîne (figure 14). Les réassociations intermoléculaires après cuisson sont évitées et ainsi tous les phénomènes liés à la rétrogradation (augmentation de viscosité, opacification au refroidissement, gélification, synérèse) sont minimisés.

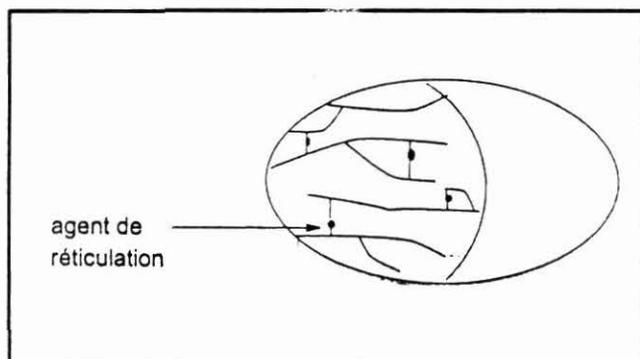


Figure 13 - Représentation schématique de la réticulation

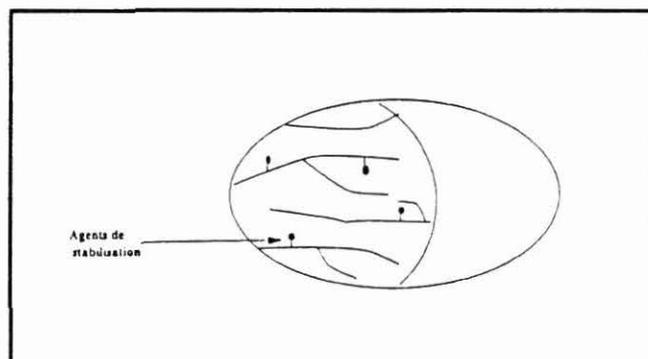


Figure 14 - Représentation schématique de la stabilisation

La stabilisation est souvent associée à la réticulation: la première améliore la conservation, et la deuxième augmente la résistance aux conditions de fabrication.

Abaissement de la température de gélatinisation

Les répulsions créées par l'introduction d'agents stabilisants jouent également dès les phases d'hydratation, ce qui se traduit par une diminution de la température de gélatinisation.

Amidons OSA (octényl succinate d'amidon)

La substitution sur de l'amidon de groupements octényls succiniques très hydrophobes permet de développer ses capacités émulsifiantes. La viscosité est ajustée par la suite aux besoins.

413. Fluidification

Il s'agit de provoquer une hydrolyse plus ou moins importante des molécules afin d'affaiblir les granules, de diminuer la capacité de gonflement à la cuisson et de réduire la taille des molécules. Les méthodes utilisées pour l'obtention de ces amidons sont diverses.

-la conversion acide ou hydrolyse acide: l'hydrolyse acide entraîne une rupture de la liaison hémiacétale $\alpha(1-4)$ catalysée par l'acide et une fluidification de l'amidon. Au contraire à des températures élevées, l'hydrolyse acide conduit à des transglucosylations $\alpha(1-6)$ qui accroissent le taux de ramification de l'amidon (DUPRAT et al, 1980).

-l'oxydation: l'action du chlore ou de l'hypochlorite oxyde les alcools secondaires de l'amidon en groupes cétoniques qui facilitent la rupture ultérieure de la liaison glucosidique. Les groupements carbonyles peuvent provoquer une réticulation du réseau macromoléculaire (DUPRAT et al, 1980).

-la dextrinisation par traitement thermique ou thermique/acide sur de l'amidon granulaire sec: la viscosité à chaud diminue rapidement lorsque l'intensité du traitement croît. Après refroidissement, la force des gels rétrogradés diminue également mais à vitesse moindre. Les amidons fluidisés sont utilisés principalement en confiserie.

42. MODIFICATION DE L'AMIDON DE MANIOC PAR TRAITEMENT ACIDE

Le traitement de l'amidon avec de l'acide, sans changer significativement la forme granulaire, donne un amidon modifié avec des propriétés intéressantes sur le plan commercial. L'attaque acide se fait préférentiellement sur les zones amorphes du grain (ROBERT et al., 1984).

421. Protocoles utilisés

•Une hydrolyse d'amidon doux de manioc à 35°C par de l'acide chloridrique et par de l'acide acétique a été réalisée: 150g de MS d'amidon sont mis en suspension dans 600ml de HCl 2M ou d'acide acétique 2M pour des périodes de 30 à 90 minutes. Le pH de chaque hydrolysate est ajusté à 3,7 avec NaOH 1M et l'amidon est récupéré par centrifugation.

Une suspension (150g/l) de chacun des amidons obtenus précédemment dans un tampon phosphate (pH3,7; 0,2M) est alors réalisée. on y ajoute du CO₂ par bullage, ou de l'acide lactique pur (25ml/kg de MS d'amidon) ou de l'acide propionique pur (25ml/kg de MS d'amidon). Après 36 heures d'agitation, l'amidon est récupéré par centrifugation et séché au four à 30°C (CAMARGO et al., 1988).

•CARDENAS et al. (1980) réalisent des solutions d'amidon de 0,5 à 1% (V/V) avec des acides lactique, acétique et butyrique ainsi que différentes combinaisons de ces acides. Le traitement dure 10 à 20 jours à 37°C.

•VERNEREY (1994) imprègne de l'amidon non fermenté avec des concentrations d'acide lactique croissantes de 0 à 18g.l⁻¹. 600g d'amidon en base sèche est mis en suspension dans 1400ml d'acide lactique VQSP par agitation magnétique pendant 8 heures. 8 heures de décantation à 4°C permettent de récupérer l'amidon modifié.

422. Influence du traitement acide

•L'hydrolyse de l'amidon par HCl 2M entraîne une augmentation de l'expansion durant 30 minutes. La dégradation du grain doit donc être faible et l'expansion n'est possible qu'avec un amidon peu polymérisé. L'expansion n'est jamais aussi bonne qu'avec un amidon fermenté. Lors de la cuisson, la désorption des acides organiques produits pendant la fermentation pourrait

expliquer le volume d'expansion, mais l'eau présente dans la pâte peut l'expliquer tout aussi bien (CAMARGO et *al.*, 1988).

La combinaison d'une hydrolyse légère suivie d'une imprégnation en un composant (acide lactique, acide propionique ou acide carbonique) ne permet pas d'obtenir des expansions semblables à celles obtenues avec un amidon fermenté (CAMARGO et *al.*, 1988).

•CARDENAS et *al.* (1980) mettent en évidence une dépolymérisation des molécules constitutives de l'amidon, qui, dans les conditions de l'expérimentation, ne permet pas d'obtenir des propriétés semblables à celles d'un amidon fermenté. L'amidon doux, comme l'amidon traité par l'acide présente des grains à la surface lisse et régulière, alors que l'amidon fermenté présente une surface irrégulière et des cavités.. Les propriétés rhéologiques de l'amidon aigre et des amidons ayant subis différents traitements acides sont très proches. Seuls les amidons fermentés présentent un pouvoir de panification important (4,2cm³/G contre 2,2 ou 2,3 pour les amidons modifiés par l'acide). CARDENAS et *al.* (1980) lient cette différence de pouvoir de panification à l'attaque enzymatique qui s'observe durant la fermentation.

•VERNEREY (1994) obtient un optimum d'expansion pour une concentration d'imprégnation en acide lactique de l'amidon d'environ 2g.l⁻¹. Pour des concentrations supérieures, le pouvoir de panification des amidons modifiés baisse.

43. AUTRES TRAITEMENTS

431. Amidons solubles à froid, précuisson (BOURSIER, 1994)

Les amidons natifs et modifiés peuvent être présentés sous des formes solubles à froid grâce à un traitement de précuisson. Les amidons obtenus, dispersés à froid, ont tous les propriétés de l'emploi d'amidon après cuisson.

432. Pyrolyse (DUPRAT ET al, 1980)

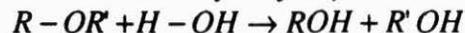
La pyrolyse de l'amidon à faible teneur en eau (<6%) et sous vide partiel conduit à la formation de nombreux composés dont les plus importants sont un levoglucosane (β -D(1-6) anhydroglucopyranose) et ses dérivés. D'importantes modifications de la structure, des dimensions des macromolécules ainsi que de leurs propriétés sont provoquées.

Au delà de 200°C, la pyrolyse produit des gazs (CO, CO₂, H₂O) et des corps volatils (acides, alcools, dérivés carbonylés, furannes) à moins de 6 carbones résultats de l'ouverture et de la dégradation des cycles glucose.

433. Dégradation enzymatique

On distingue deux types d'enzymes responsables de la dégradation de l'amidon.

Les glucosylhydrolases dont l'action hydrolythique irréversible peut être schématisée comme suit



R et R' sont des chainons comportants 1 à n résidus anhydroglucose.

Les glucosyltransférases ou transglucosylases catalysent le transfert d'un résidu glucosyl d'une chaîne d'amidon sur un accepteur (autre chaîne, acide phosphorique, nucléotides). Elles ont une action généralement réversible et certaines sont impliquées dans la biosynthèse de l'amidon.

5. L'IRRADIATION DE L'AMIDON

51 . SÉCHAGE SOLAIRE ET POUVOIR DE PANIFICATION

511. Traitement de l'amidon de manioc dans les rallanderias

Au bout d'environ 30 jours de fermentation, les blocs d'amidon aigres sont extraits du tank de fermentation et disposés au soleil sur des étendues dégagées où ils sont cassés, émiettés et répartis de façon homogène. Les morceaux d'amidon obtenus font de 2 à 10 mm de diamètre. L'épaisseur d'amidon pendant le séchage est proche de 1,5 cm (0,2 g/cm²) et toutes les 2 heures environ, l'amidon est remué. Le séchage peut durer 1 à 2 jours et permet d'atteindre une teneur en humidité proche de 10%.

Le séchage solaire est indispensable à l'acquisition d'un bon pouvoir de panification, critère essentiel de qualité de l'amidon aigre (ASTÉ, 1994).

512. Influence du séchage solaire sur les propriétés de l'amidon de manioc

Une cinétique de séchage réalisé sur un amidon fermenté 33 jours montre que, lors du séchage solaire, l'acquisition du pouvoir de panification semble corrélée à l'augmentation de la tendance à la rétrogradation de l'amidon: au bout de 3 heures, la tendance à la rétrogradation est stabilisée alors que le pouvoir de panification maximum est atteint (DUFOR et al., 1994).

Lors de la même cinétique de séchage, une augmentation de 0,25 du pH est observée après séchage solaire et est liée à une variation de la proportion d'acide lactique et de lactate. Dans le même temps, la teneur (acide lactique+ lactate) mesurée par HPLC chute de 35% alors qu'elle est constante après séchage étuve. DUFOR et al. (1994) émettent l'hypothèse que l'acide lactique est consommé par une réaction chimique lors du séchage solaire.

513. Essais de séchage artificiel de l'amidon de manioc (LARSONNEUR,1993)

Influence du taux d'humidité

Après un premier séchage solaire de 8 heures, de l'amidon aigre de manioc a été réimprégné à 45% d'humidité et mis à sécher une seconde fois durant 8 heures. Aucune augmentation notable du pouvoir de panification n'apparaît sur l'un des deux amidons utilisés, par contre, une augmentation de 1,5cm³.g⁻¹ est noté sur l'autre.

L'eau paraît donc nécessaire à l'acquisition du pouvoir de panification qui se réalise dans les 3 premières heures de séchage solaire. Après un premier séchage solaire, l'amidon aurait encore un potentiel d'expansion qui ne pourrait s'exprimer qu'en présence d'eau, après réimprégnation.

Influence de l'épaisseur de la couche d'amidon lors du séchage

Lors du séchage solaire, une couche épaisse d'amidon remuée régulièrement permet d'obtenir un pouvoir de panification plus important que celui qu'on obtient avec une couche fine non remuée. Dans ce dernier cas, l'évaporation se ferait trop vite en début de journée, alors que la puissance solaire est encore faible. Ceci confirmerait la nécessité de l'eau pour l'acquisition du pouvoir de panification.

Séchage avec filtre UVA

Une simple plaque de verre a été utilisée comme filtre UVA. En général, le verre absorbe au dessous de 330nm, c'est à dire des longueurs d'onde correspondant aux UV-B et C. Le pouvoir de panification ne change pas avec ou sans filtre. Les longueurs d'onde arrêtées par une plaque de verre n'interviendraient donc pas dans la réaction photochimique permettant l'acquisition du pouvoir de panification.

Séchage à l'étuve (30°C) avec une lampe UV (COLE-PALMER, 4W, 254 et 365 nm)

Les UV semblent entraîner une légère modification du pouvoir de panification, mais l'insuffisante puissance de la lampe ne permet pas d'obtenir de différence significative. Un séchage de 165 heures dans les mêmes conditions, avec 2 réhumidifications intermédiaires de l'amidon montre une augmentation nette du pouvoir de panification; mais 565W ont alors été apportés. Le séchage solaire dans les conditions du CIAT permet d'apporter plus de 1000w lors d'une journée ensoleillée.

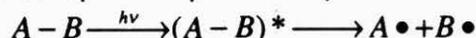
52. DONNÉES SUR L'IRRADIATION DES POLYMÈRES (MERCIER ET AL., 1993)

Les processus photochimiques sont liés à la présence de radiations visibles, UV ou IR qui mènent à des réactions de polymérisation ou de dégradation des polymères. Il convient de les distinguer de l'action des radiations ionisantes électromagnétiques ou émises par le noyau de l'atome (rayons X $5 < \lambda < 100 \text{nm}$ et rayons γ $\lambda < 1 \text{nm}$).

L'irradiation de matériaux est à l'origine d'oxydations ou de polymérisations, qui sont les principales réactions en chaînes de la chimie organique. Elles comprennent 3 étapes:

- l'amorçage ou initiation de la chaîne cinétique,
- la propagation de la chaîne cinétique,
- l'arrêt de la chaîne cinétique ou terminaison.

L'amorçage se fait grâce à un amorceur, c'est à dire une substance comportant une liaison chimique labile qui par une rupture homolythique va produire des radicaux libres. Dans le cas le plus simple, les radicaux libres sont produits par décomposition chimique d'un amorceur:



L'absorption lumineuse modifie le mode d'appariement des électrons excités (spin parallèle ou spin antiparallèle).

Les radicaux peuvent également être produit par une rupture de chaîne intermédiaire ou par un transfert d'hydrogène entre l'espèce excitée et un donneur.



53. UV ET PROCESSUS PHOTOCHEMISTIQUES

531. Photodégradation (MERCIER et al., 1993)

Généralités

Le résultat d'une photodégradation dépend des conditions dans lesquelles elle est menée: à l'abri de l'O₂, on parle de photolyse et en présence d'O₂, il s'agit de photodégradation oxydante.

Les facteurs influençant une photodégradation sont:

-la nature des chromophores (récepteur d'énergie lumineuse) et la présence d'impuretés absorbantes,

-la nature de l'atmosphère environnante et la possibilité qu'elle a de diffuser dans le matériau,

-la température, et particulièrement la température de transition vitreuse dont dépend la mobilité des chaînes, la mobilité des chaînes, la diffusion de l'O₂ dans le matériau, et la diffusion des produits de photolyse vers l'extérieur des matériaux,

-la forme de l'échantillon.

Processus

La photodégradation débute par l'absorption d'énergie lumineuse dans les UV ou dans le visible. Cette énergie est réémise sous forme radiative ou non radiative, ou encore transférée à un accepteur. Si la durée de vie des états excités est suffisamment longue, diverses transformations chimiques pourront intervenir.

Une fois excité, la substance chimique peut se désactiver par:

-transfert radiatif: la lumière émise par désactivation est absorbée par une autre molécule,

-transfert non radiatif, qui peut se faire entre des entités séparées par des distances relativement grandes (5 à 10 nm) ou sur des distances plus courtes (1 à 5 nm) sans collision, mais par recouvrement des nuages électroniques des espèces mises en jeu. Une photodissociation se produit lorsqu'après irradiation, le composé passe dans un niveau d'énergie supérieure à la limite de dissociation de la courbe potentielle de l'état excité ou lorsque l'état excité est de type dissociatif.

Les domaines d'absorption des polymères sont souvent en dehors des spectres de lumière visible ou du proche UV. L'absorption est due à la présence d'impuretés ou de motifs monomères ayant une structure différente des autres.

Certains composés dits photosensibilisateurs (benzophénone par exemple) peuvent être ajoutés volontairement au polymère. Ils absorbent l'énergie lumineuse, passe dans un état excité et transfèrent cette énergie au polymère. L'entité absorbante peut être indépendante ou faire partie du polymère (chromophore externe ou interne).

Rôle des solvants dans la photodégradation

Ils agissent comme des chromophores externes, comme générateurs de composés réactifs (radicaux libres) ou très photosensibles. Ils peuvent être présents dans le matériau à l'état de trace, être en contact avec lui ou encore en faire partie si il est sous forme dispersée (émulsions, peintures, ...).

A l'exception des hydrocarbures aliphatiques, tous les solvants sont photolysés entre 200 et 700 nm.

532. Conditions opératoires rencontrées pour l'irradiation d'amidon par les UV

3 méthodes sont rencontrées dans la littérature sur l'irradiation des polymères d'origine végétale (amidon et cellulose).

1. Le polymère extrait ou non de son milieu initial et séché ou non est exposé directement aux radiations d'une lampe UV dans des conditions d'atmosphère données. STEVENS et al. (1989) utilisent une lampe germicide (2,5X88cm, 30W, General Electric). MERLIN et al. (1980) utilisent une lampe à vapeur de mercure haute pression (OSRAM, 200W) et sélectionnent la bande $\lambda=365\text{nm}$.

2. L'amidon est mis en suspension dans une solution d'eau et de peroxyde d'hydrogène à pH contrôlé (HARMON et al., 1972), dans une solution cétonique de photoamorceur (MERLIN et al., 1980) ou dans de l'eau désoxygénée avec du nitrogène et à laquelle on ajoute des acides acryliques (TRIMNELL et al., 1980). Les lampes utilisées sont alors contenues dans un tube de quartz et plongée dans la solution.

3. Dans le cas de l'irradiation de la cellulose (GRACINTOV et al., 1980), c'est un film de dérivé cellulosique qui est plongé dans une solution et irradié à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure General Electric - AH4 de 100W.

533. Oxydation de l'amidon par H₂O₂ en présence d'UV (HARMON et al., 1972)

Une suspension d'amidon dans une solution d'eau et de peroxyde d'hydrogène est réalisée dans un ballon avec un agitateur magnétique. Une lampe UV de 450W introduite dans un tube de quartz est immergée dans la solution: un flux de gaz de 2150CC/min est maintenu dans le ballon. Après l'oxydation, le contenu du ballon est filtré, lavé à l'eau et séché avant d'être soumis aux analyses de teneur en carbonyle et carboxyle et aux analyses de viscosité.

L'oxydation de l'amylopectine par le peroxyde d'hydrogène conduit à une dépolymérisation de la macromolécule suivi d'une intense oxydation de ses extrémités réductrices. Du CO₂ et de l'acide formique sont alors produits (WHISTLER et al. cité par HARMON et al., 1957).

En présence d'UV et d'un barbotement continu d'air, l'oxydation entraîne une chute du pH probablement due à la formation d'acide formique et d'amidon carboxylé (carboxystarch). L'oxydation de l'amidon par H₂O₂ en présence de lumière UV donne de meilleurs résultats à pH faible qu'à pH fort: la production de composés carboxylés est plus importante, comme la viscosité. Ce dernier résultat est surprenant: l'oxydation conduit à une dépolymérisation des macromolécules et devrait donc logiquement conduire à une baisse de viscosité. Par ailleurs, ceci est en contradiction avec les résultats suivants de la même publication qui montrent une corrélation négative entre le taux de composés carboxylés et carbonylés et la viscosité.

Une augmentation de la concentration en H₂O₂ (de 1 à 4 moles/0,42 AGU) entraîne une oxydation plus intense mise en évidence par une production plus forte de composés carbonylés.

Enfin, la présence ou l'absence de flux d'air dans le ballon ne modifie pas l'oxydation. Un flux d'O₂ semble accélérer le processus, probablement à travers la formation d'un singulet O[•].

534. Effet des radiations ultraviolettes sur la composition en nutriments et sur le développement d'un champignon de la patate douce (STEVENS et al., 1989)

Afin de comparer l'effet d'un traitement UV et d'un traitement chimique sur le stockage de la patate douce, l'irradiation des tubercules par une lampe UV à 254nm et avec différentes puissances (1,3.10⁴ à 19.10⁴ erg/mm²) a été réalisée. Les pommes de terre sont retournées durant l'irradiation de manière à obtenir un traitement homogène sur toute la surface.

L'étude a montré que le traitement UV était plus efficace que le traitement chimique dans le contrôle des champignons sur le tubercule stocké. Les UV interviendraient en augmentant la résistance des tubercules aux pathogènes par la formation de phytoalexines, d'enzymes lytiques et de composés phénoliques. Leur action ne serait pas directe sur le pathogène. L'analyse des nutriments dans le tubercule irradié ne montre aucune différence significative entre les traitements à l'exception de la teneur en amidon: celle-ci serait plus forte dans les tubercules irradiés. Une moindre dégradation de l'amidon dans les tubercules irradiés en serait la cause. Ceci est surprenant car le traitement UV dans le cas de la patate est un traitement de surface qui ne devrait pas affecter significativement la teneur en amidon.

535. Utilisation de photoamorceurs pour initier la formation de radicaux libres

GRACINTOV et al.(1980) présentent différentes méthodes de greffage d'un monomère sur un polymère; l'une d'entre elles, la radiation de faible énergie (UV) nécessite l'utilisation d'un photoamorceur. Dans le cas du greffage de monomère vinyl sur des dérivés cellulosiques, ils utilisent un colorant anthraquinone. Le film cellulosique est plongé dans une solution contenant le colorant. Le colorant s'adsorbe sur la trame de cellulose. Il va lui arracher un atome d'hydrogène et ainsi produire sur celle-ci un radical libre capable d'initier une polymérisation.

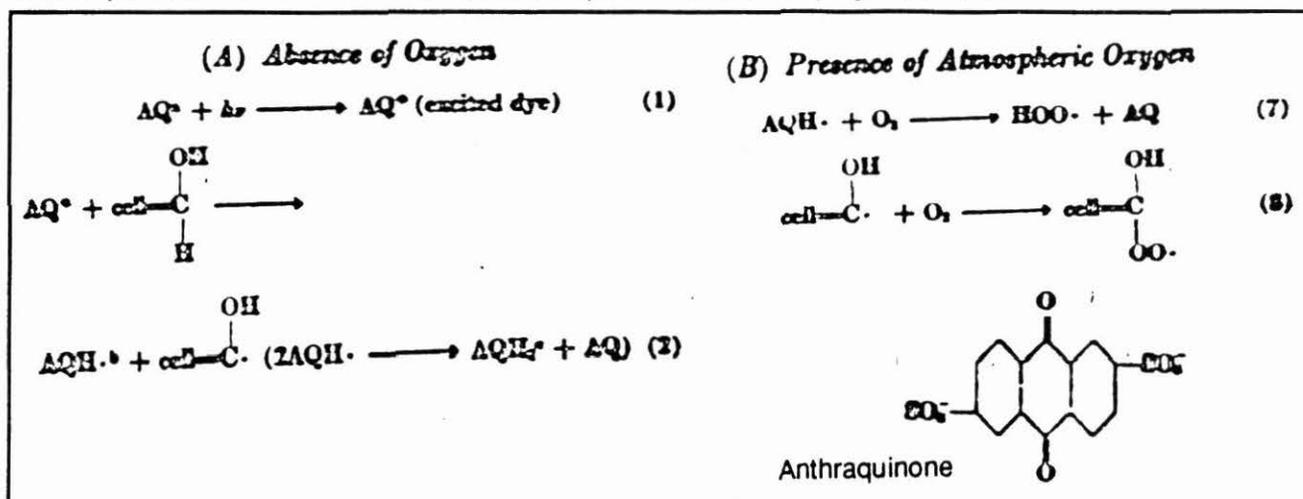


Figure 15 - Formation de radicaux libres par irradiation UV en présence d'un photoamorceur

Source: GRACINTOV, 1980

L'amidon, comme les polymères vinyliques, adsorbe à des longueurs d'onde inférieures à 300nm (MERLIN et al., 1980). L'utilisation de composés susceptibles de conduire à la formation de radicaux libres (photoamorceurs) permet le greffage de l'amidon sur des polymères vinyliques dans le proche UV. Pour tester différents systèmes amorceurs (fig 16) de réaction de photogreffage de polymères vinyliques sur l'amidon, MERLIN et al. (1980) utilisent une cellule en verre qui permet d'éliminer les longueurs d'ondes inférieures à 300nm.

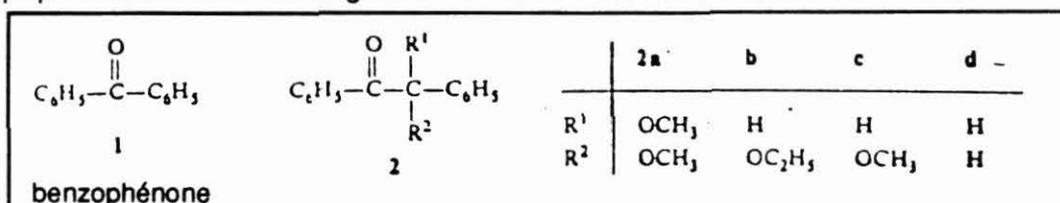


Figure 16 - Différents systèmes photoamorceurs utilisés pour le greffage de composés vinyliques sur l'amidon

Source: MERLIN et al., 1980

Des spectres ESR permettent d'analyser les radicaux produits. Après une irradiation à $\lambda=360\text{nm}$ en présence d'amorceur, des radicaux sont détectés. Sans photoamorceurs dans les mêmes conditions, aucun radical n'est formé. Par ailleurs, l'irradiation sans photoamorceurs par l'ensemble des raies émises par la lampe UV donne des spectres ESR identiques à ceux obtenus précédemment.

536. Formation de radicaux libres (MERLIN et al., 1980)

Les analyses ESR réalisées lors de différentes expérimentations ont montré que l'irradiation UV de l'amidon entraîne une scission des chaînes et la formation de radicaux sur la chaîne glucosidique. La rupture de liaisons glucosidiques entraîne un raccourcissement des molécules d'amylose et une linéarisation des molécules d'amylopectine.

Lors de l'irradiation, les concentrations de radicaux tendent vers un état stationnaire, mais la vitesse de formation des radicaux dépend de la nature des photoamorceurs. Comme dans le cas de l'irradiation g, 3 types de radicaux issus de la dégradation de l'amylose et de l'amylopectine peuvent être identifiés grâce au spectre ESR.

Ils résultent de la rupture de pontages entre cycles (A), suivie éventuellement de l'arrachement d'atomes d'hydrogène (B). Sur l'amylopectine, la coupure de la liaison glucosidique reliant les motifs d'une chaîne greffée peut également amener la formation de radicaux (C).

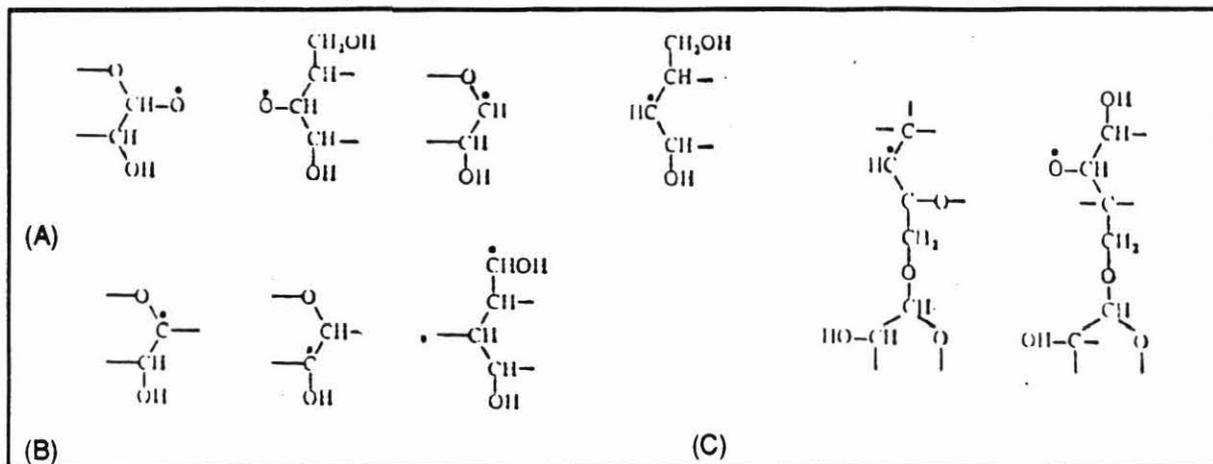


Figure 17 - 3 types de radicaux formés par irradiation UV de l'amidon

Source: MERLIN et al., 1980

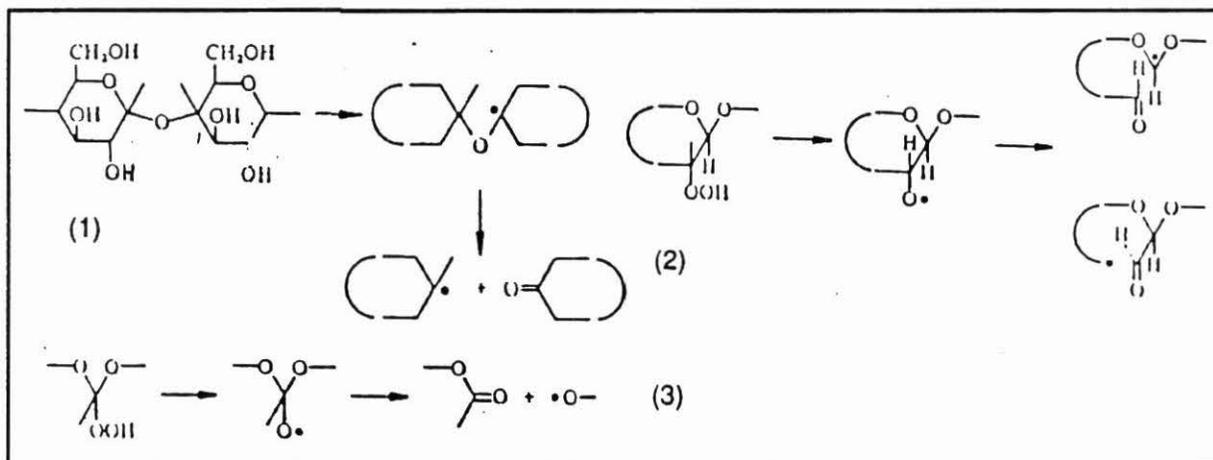


Figure 18 - Représentation de désactivation de radicaux pouvant entraîner une rupture de chaîne polysaccharidique

Source: MERLIN et al., 1980

• L'arrachement d'hydrogène sur les molécules d'amylose et d'amylopectine produit des radicaux qui, en se désactivant, peuvent également entraîner la rupture de la chaîne polyosidique (fig 18).

537. Le greffage de composés vinyliques sur l'amidon ou la cellulose

MERLIN et al. (1980) ont greffé du méthacrylate de méthyle (MMA) sur l'amidon en phase hétérogène. La fécule est en suspension dans une solution d'eau, d'acétone, de photoamorceur, et de monomère. Le tout est irradié avec des $\lambda > 330\text{nm}$. Le résultat du greffage s'exprime par:

$$\% \text{greffage} = \frac{\text{poids.copolymère.greffé} - \text{poids.amidon.initial}}{\text{poids.amidon.initial}} \times 100$$

Différents mécanismes ont été proposés pour le greffage de MMA sur les chaînes d'amidon:

1. en absence d'amorceur

L'irradiation entraîne la rupture de la liaison glucosidique $\alpha(1-4)$ et de liaison C-H. Par ailleurs, il peut y avoir photolyse directe du monomère M:



Le schéma de la série de réaction pouvant conduire à l'homopolymérisation du MMA et au polymère greffé (PG) s'envisage de la manière suivante (fig 19).

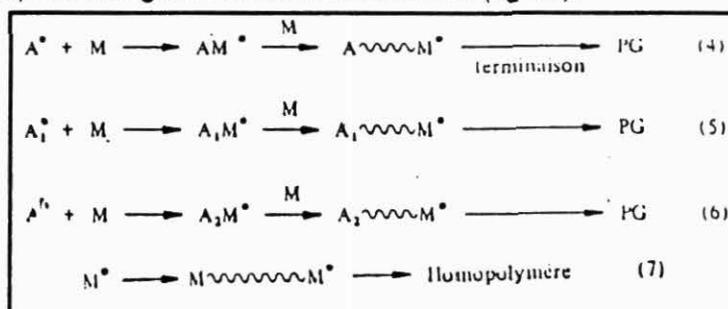


Figure 19 - Schéma des réactions conduisant au greffage d'un polymère vinylique sur de l'amidon

Source: MERLIN et al., 1980

Des recombinaisons radicalaires ou des transferts d'hydrogène explique les réactions de terminaison.

2. en présence photoamorceurs

Le processus varie en fonction du photoamorceur et nécessite un solvant donneur d'hydrogène de type THF (MERLIN et al., 1980). GRACINTOV et al. (1980) explique de manière très similaire le greffage de monomère vinylique sur un film de dérivés cellulosiques. Le film est trempé dans une solution de monomère et de colorant (photoamorceur). La molécule de colorant photoexcité provoque l'arrachement d'un atome d'hydrogène du substrat. Le radical formé sur le squelette cellulosique initie la polymérisation et amorce le greffage. Le film obtenu peut avoir jusqu'à 3,5 fois le poids du film initial (fig 20).

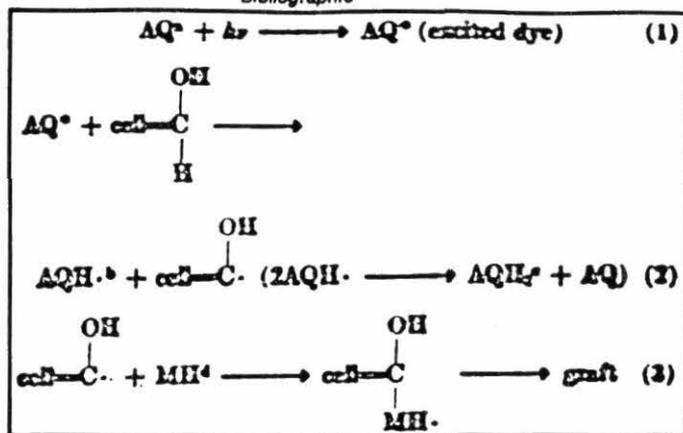


Figure 20 - Modèle de greffage par irradiation UV d'un monomère vinylique sur un film cellulosique en présence d'antraquinone

Source: GRACINTOV et al., 1980

54. RADIATIONS IONISANTES

Les radiations ionisantes appartiennent à différentes catégories:

- radiations électromagnétiques (rayons X et γ),
- particules émises par le noyau (rayons α , β , neutrons),
- électrons accélérés.

Les sources de radiations employées dans le cas de l'amidon sont le plus généralement le Cobalt 60 et les doses de radiations reçues par l'amidon vont de 10^5 rad à 10^7 rad.

541. Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon

L'irradiation γ entraîne une diminution du pH et une augmentation de l'acidité totale de l'amidon de manioc. Ceci s'expliquerait par la dégradation des molécules d'amidon en composés plus petits et par la libération de radicaux libres pouvant former par la suite des acides organiques (SAADANY et al., 1976). Des liaisons ester lient l'acide phosphorique du tubercule de manioc aux chaînes d'amidon. La dégradation de ces liaisons entraînerait une libération d'acide phosphorique à l'origine de la baisse du pH et de l'augmentation de l'acidité totale (KERR, 1950 cité par SAADANY et al., 1976).

La teneur en sucre réducteur augmente proportionnellement à la dose de rayonnement reçue. Ceci indiquerait une réaction chimique au niveau des macromolécules d'amidon (SAADANY et al., 1976). MICHEL et al. (1980) montrent que la viscosité intrinsèque d'un amidon irradié est inversement proportionnelle au pouvoir réducteur, qui est lui-même proportionnel aux nombres de molécules présentes. Le pouvoir réducteur serait donc inversement proportionnel au degré de polymérisation (DP) de l'amidon.

Une modification des propriétés viscoélastiques de l'amidon lors de l'irradiation γ est constatée par SAADANY et al. (1976) et CEREDA (1981). Les profils de viscosité Brabender (figure 21) s'aplatissent avec des valeurs maxima qui diminuent très fortement (de 850 uB pour 0,5 Mrad à 100 uB pour 8 Mrad) avec la dose de rayonnement reçue (CEREDA, 1981).

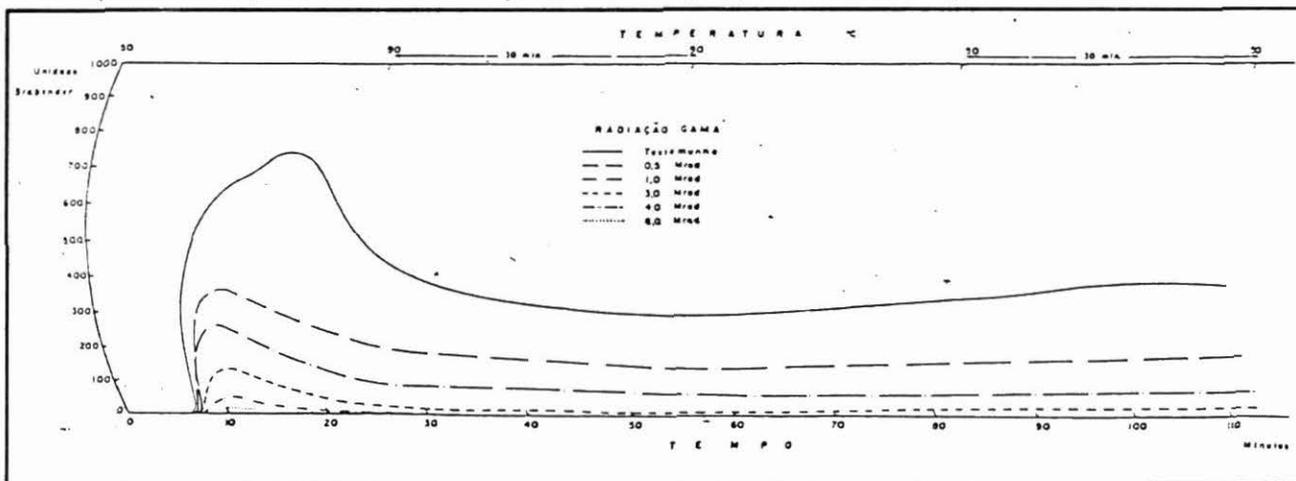


Figure 21 - Viscoamylogramme Brabender de fécula de manioc soumise à une irradiation γ

Source: CEREDA, 1981

Alors que SAADANY (1976) et ROY (1984) parlent d'une diminution de la température de gélatinisation avec l'augmentation de la dose de rayonnement reçue, il semblerait que les courbes de viscosité obtenues par CEREDA (1981) montrent une très faible augmentation de la température de gélatinisation.

SAADANY et al.(1976) expliquent les changements de propriétés physicochimiques par la formation de petits composés moléculaires à partir des macromolécules d'amidon. Ceci est confirmé par la chute de la viscosité spécifique avec l'irradiation. Il y a une dépolymérisation des molécules d'amidon due à la cassure de la liaison C-C ou de liaisons glucosidiques. Ces résultats sont confirmés par d'autres auteurs et par l'augmentation de la solubilité et la baisse du pouvoir de gonflement de l'amidon après irradiation.

Enfin, SAADANY et al.(1976) montre un comportement exactement semblable pour l'amidon de maïs, à celui qu'il décrit pour l'amidon de manioc. Il ne met en évidence aucune spécificité de l'amidon de manioc.

Une comparaison rapide des résultats obtenus ici avec les résultats obtenus après séchage au soleil d'amidon doux de manioc (LARSONNEUR, 1993 - VERNEREY, 1994) montre que:

-les radiations γ entraînent une diminution du pH et une augmentation d'acidité totale alors que les radiations solaires ont un effet contraire,

-les radiations γ et les radiations solaires semblent avoir des effets très similaires sur les profils de viscosité Brabender (CEREDA, 1981 - LARSONNEUR, 1993).

542. Radiolyse, radiodextrines et composés carbonylés

La modification la plus importante induite par l'irradiation γ est la dépolymérisation de l'amidon. La formation de produits de faible masse moléculaire potentiellement toxique est secondaire (MICHEL et al., 1980). Des radiodextrines de masse intermédiaire entre les composés précédents et celle des macromolécules d'amylose et d'amylopectine dont elles sont issues sont produites également.

Radiodépolymérisation de l'amidon

La viscosité intrinsèque, directement liée au degré de polymérisation moyen, et le taux de produits hydrosolubles formés permettent de suivre la radiodépolymérisation. La viscosité intrinsèque augmente avec la dose d'irradiation γ et pour un amidon donné, elle est inversement proportionnelle??? au pouvoir réducteur, lui-même proportionnel au nombre de molécules (MICHEL et al., 1980). La probabilité de rupture d'une liaison glucosidique diminue lorsque la teneur en eau augmente. CEREDA (1981) remarque que l'humidité a un effet protecteur et l'explique en donnant à l'eau un rôle de tampon de l'effet des radicaux primaires formés, qui, en proportion, s'attaqueront moins à des molécules d'amidon. MICHEL et al. (1980) montrent que l'eau a également un effet inhibiteur sur la formation des produits hydrosolubles, mais aussi sur celle des produits carbonylés et autres produits radio-induits.

Au contraire, ROY et al. (1984) soulignent que les doses de radiations nécessaires pour obtenir un changement significatif dans un polymère solide sont beaucoup plus importante que pour le même polymère en solution.

Effet hydrolytique de l'irradiation γ (ROBIN et al., 1978)

Par comparaison de méthodes enzymatique et chromatographique, les dextrines issus de la dégradation des macromolécules sont étudiées. Les auteurs font allusion à la présence dans l'amidon irradié de dextrines contenant une ou plusieurs unités modifiées porteuses d'un groupement carbonylé et absorbant la lumière ultraviolette à 254nm. Ces dextrines sont réfractaires à l'action de la β -amylase. Ils concluent que l'effet hydrolytique de l'irradiation γ est à rapprocher de celui occasionné par une hydrolyse acide ménagée de l'amidon granulaire. Les zones cristallisées du grain seraient mieux protégées du rayonnement γ que les zones amorphes riches en amylose. Les radiodextrines issues des zones riches en amylopectine conserveraient une conformation hélicoïdale et l'organisation cristalline présentée par l'amidon natif. La dépolymérisation des macromolécules s'accompagnerait par ailleurs de rupture des liaisons hydrogènes intercaténares.



6. LE PROCÉDÉ DE PANIFICATION

61. PANIFICATION TRADITIONNELLE DE LA FARINE DE BLÉ

Le phénomène de panification de la farine de blé est possible grâce à la présence de protéines dans le grain de blé (environ 12% contre 2,5% pour le manioc). Ces protéines s'associent lors de traitements technologiques pour former un réseau, le gluten, qui permet la fabrication du pain (GODON, 1989).

Eau	14
Amidon	65
Protéines	12,5
Lipides	1,7
Cellulose et pentosanes	4,9
Minéraux	1,9

Source: GODON, 1989

611. Le pétrissage

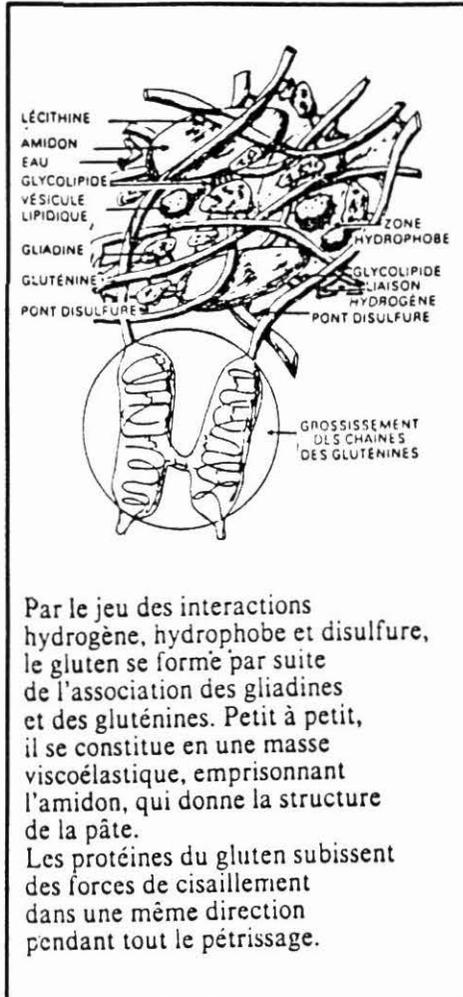
Il dure environ 25 minutes et permet d'obtenir une pâte lisse et homogène. Les proportions des ingrédients sont: farine 100kg, eau 64kg, sel 35g.l-1, levure 33g.l-1 (ALAIS, 1991).

L'action du pétrin, par la multiplication des contacts entre les divers constituants du mélange, permet aux molécules d'eau de se lier aux différents groupements chargés existants sur les granules d'amidons et les molécules protéiques. Dans un deuxième temps, il permet d'établir des liaisons entre les différents constituants (GODON, 1989).

La formation du réseau de gluten

Au cours du pétrissage, des substances organiques telles que les lipides et des zones de protéines sont repoussées par l'eau. Elles se regroupent alors pour former des ensembles isolés du milieu aqueux et s'assemblent. Les protéines sont en plus capables d'établir des liaisons par des atomes de soufre dont elles sont particulièrement riches (glutamine). Des ponts disulfures se mettent en place. Ainsi, par le jeu d'interactions hydrogène, hydrophobe et disulfure, le gluten se forme par suite de l'association des gliadines et des glutenines. Petit à petit, il constitue une masse viscoélastique emprisonnant l'amidon et qui donne sa structure à la pâte (GODON, 1989).

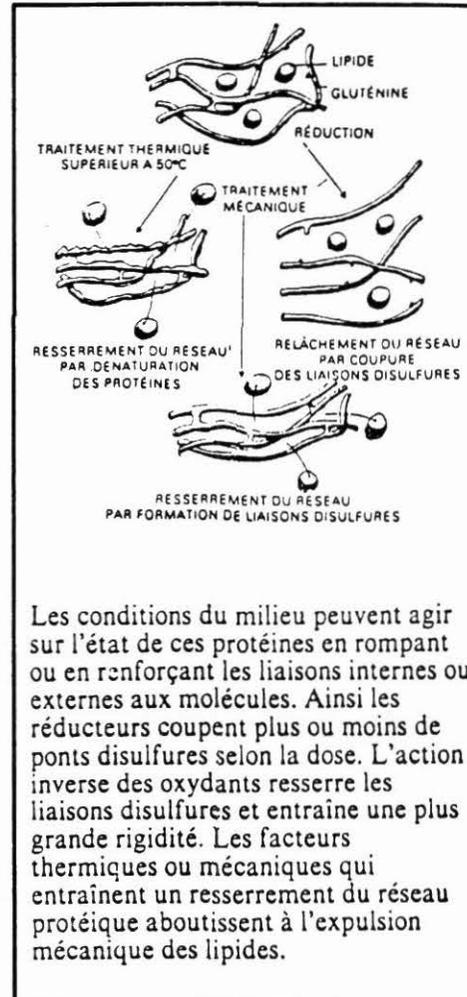
Associé d'abord en masse souple, les protéines du gluten subissent des forces de cisaillement dans une même direction pendant tout le pétrissage. Elles s'orientent alors et s'ordonnent progressivement en lamelles minces entre lesquelles s'intervalent des lipides. Ce film protéique continu, quasiment imperméable aux gaz, sera capable d'emprisonner le gaz carbonique obtenu lors de la fermentation (GODON, 1989).



Par le jeu des interactions hydrogène, hydrophobe et disulfure, le gluten se forme par suite de l'association des gliadines et des gluténines. Petit à petit, il se constitue en une masse viscoélastique, emprisonnant l'amidon, qui donne la structure de la pâte.
Les protéines du gluten subissent des forces de cisaillement dans une même direction pendant tout le pétrissage.

Figure 24 - structure du gluten d'après les hypothèses actuelles

Source: GODON, 1989



Les conditions du milieu peuvent agir sur l'état de ces protéines en rompant ou en renforçant les liaisons internes ou externes aux molécules. Ainsi les réducteurs coupent plus ou moins de ponts disulfures selon la dose. L'action inverse des oxydants resserre les liaisons disulfures et entraîne une plus grande rigidité. Les facteurs thermiques ou mécaniques qui entraînent un resserrement du réseau protéique aboutissent à l'expulsion mécanique des lipides.

Figure 25 - modifications du réseau de gluten dues à diff. traitements

Source: GODON, 1989

612. La fermentation panaire

Elle se fait en deux temps dans un milieu qui n'est pas strictement anaérobie et dure environ 4 heures (ALAIS, 1991):

1. La levure fermente d'abord les glucides libres de la pâte pendant que les amylases attaquent les granules d'amidon endommagés à la mouture. Il se forme alors des maltoses et des dextrines limites.

2. La levure peut alors se développer aux dépens des oses libérés dans la fermentation proprement dite. Il se produit alors du gaz carbonique, de l'alcool et des acides organiques. Le gaz carbonique emprisonné dans le réseau de gluten sera à l'origine du développement du volume de la pâte lors de la cuisson (GODON, 1989).

613. La cuisson

Elle se fait vers 250°C durant 20 à 30 minutes dans un four à atmosphère saturée en eau et comporte différentes transformations:

- jusqu'à 60°C, un accroissement brusque du volume du pain se produit et un film précurseur de la croûte se forme en surface;

-à partir de 70°C, les protéines du gluten se dénaturent et coagulent (ALAÏS, 1991); le réseau de gluten coagule formant le squelette qui maintient la forme du pain (DARBON, 1988); (figure 16);

-vers 90 à 100°C, la croûte se forme et la vapeur d'eau se répartit de façon concomitante dans la mie;

-à partir de 110°C, se produisent une dextrinisation et une caramélisation et des produits de torréfaction apparaissent en surface entre 170 et 230°C (ALAÏS, 1991); la réaction de Maillard entre les produits d'amylose et les protéines donne au pain sa couleur et sa flaveur (DARBON, 1988).

614. Le refroidissement (ALAÏS, 1991)

Le pain refroidit lentement. Lorsque la température devient inférieure à 60°C, la rétrogradation de l'amidon débute:

- de l'eau est libérée (synérèse),
- l'amylopectine se replie et la rigidité augmente,
- la croûte se ramollit par migration de l'eau provenant de la mie.

62. LA PANIFICATION DE L'AMIDON DE MANIOC

621. Des substitutifs de gluten pour panifier l'amidon doux de manioc (EGGLESTONE, 1992)

Dans les pays en voie de développement, la consommation de pain de blé a augmenté considérablement ces dernières années et oblige les gouvernements à de coûteuses importations de blé. Des recherches lancées pour substituer au blé des plantes tropicales telles que le manioc ont montré que 70% de blé au minimum étaient nécessaires pour obtenir un bon pouvoir de panification.

Les recherches se sont alors orientées vers l'utilisation de produits de substitution du gluten de blé.

Les différentes substances utilisées:

Différents liants ou agglomérants ont d'abord été utilisés avec plus ou moins de succès mais sans application par la suite. Il s'agit du GMS (glycérol monostéarate), de corps gras, de blancs d'oeufs, de gliadines. Des gommes et des amidons pré-gélatinisés ont également été étudiés.

Des essais ont été réalisés avec des produits locaux disponibles facilement au Nigéria. L'utilisation de blancs d'oeufs et de margarine a donné les meilleurs résultats au point de vue panification, en même temps qu'un produit apprécié des Nigériens.

La méthode de panification utilisée:

Différents ingrédients sont mélangés dans un mixeur: de la farine de manioc (80g), de la farine de soja grillée (20g), de la levure sèche (1,5g), du sel (1,5g), du sucre (6g), de la margarine (4 à 10g) de l'eau 110g) et des blancs d'oeufs battus (48g).

La pâte obtenue est moulée et laissée fermenter dans son moule pendant 60 minutes à 30°C puis cuite à 200°C au four.

Les résultats:

La margarine, associée à des blancs d'oeufs battus ou de la gomme de xanthan permettent une amélioration du volume du pain et de la qualité de sa mie. Les additifs permettent d'augmenter la quantité d'air emprisonnée dans la pâte lors du mixage. Les bulles formées par l'air sont investies par le CO₂ formé lors de la fermentation par les levures. Les levures, sinon, ne seraient pas capables de créer des bulles de gaz.

L'ajout d'un émulsifiant tel que le GMS dans une pâte de manioc et de soja permet d'augmenter le nombre de cellules de gaz obtenu et de réduire leur taille.

L'ajout de margarine entraîne une diminution légère de la capacité d'hydratation de l'amidon, du à une diminution de la gélatinisation de l'amidon dans la mie.

L'ajout de blancs d'oeuf battus entraîne une diminution significative de la teneur en humidité de la mie. Sur la pâte, le blanc d'oeuf réduit la gélatinisation de l'amidon, le gonflement de l'amidon et sa solubilisation.

Les volumes spécifiques des différents pains obtenus ici restent relativement faibles. Le plus important est de $2,63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le pain obtenu avec du blanc d'oeuf et 10g de margarine.

622. Fermentation et pouvoir de panification (CAMARGO, 1985)

Le grain d'amidon pendant la cuisson

L'amidon de manioc fermenté donne des biscuits expansés au fort volume spécifique: $0,093 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ou $10,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ avec une croûte fine et craquante.

Durant la cuisson, l'humidité passe de 38% à 6,3%. L'amidon est devenu complètement amorphe, mais les grains ne sont pas détruits. Le granule se déshydrate en surface, gélatinise à l'intérieur et se dilate, s'expulse.

L'hydrolyse acide de l'amidon doux

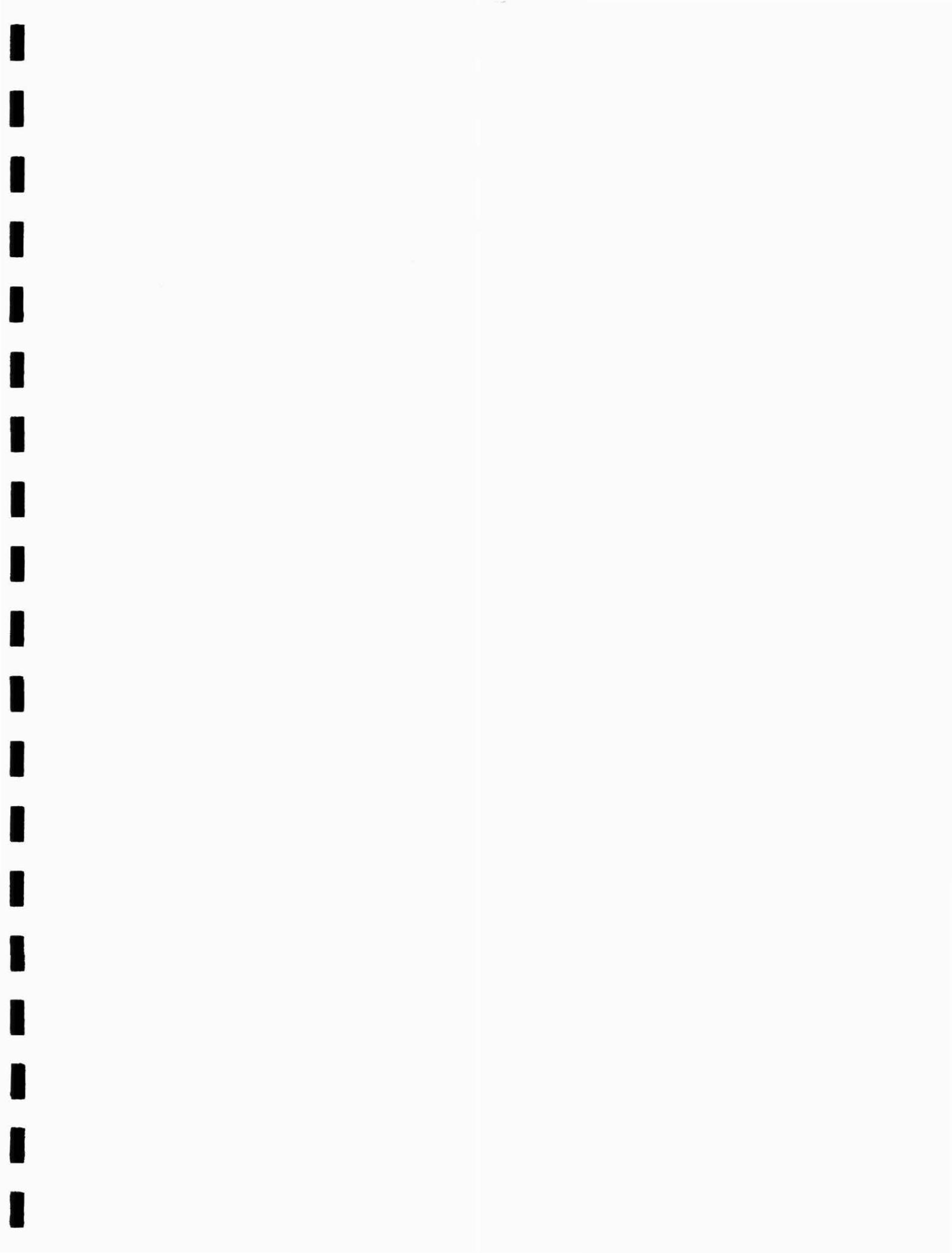
Lorsqu'elle n'est pas trop forte, elle permet l'augmentation du volume spécifique. La dégradation des grains d'amidon doit rester légère car l'expansion n'est pas possible avec des amidons trop fortement dépolymérisés.

Le pouvoir d'expansion obtenu après dégradation acide d'amidon doux et quelque soit l'acide employé n'est jamais aussi bon que celui qu'on obtient avec de l'amidon fermenté: il se forme une large bulle entourée d'une croûte épaisse et résistante est obtenue.

La fermentation de l'amidon aigre

Elle produit des acides lactiques et propioniques, et du gaz carbonique, qui s'adsorbent sur les granules d'amidon. L'expansion lors de la cuisson pourrait être liée à leur désorption et à leur expansion, comme à la vaporisation de l'eau. La croûte formée en surface retiendrait les gaz produits.

L'acidification qu'on observe lors de la fermentation rendrait l'adsorption des acides carbonique (pKa 6,4) et propionique (pKa 4,87) plus facile.





RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALAIS (C.) et LINDEN (G.), 1991 - Abrégés biochimie alimentaire, 2ème édition - Paris, Masson, 1991 - P. 125-137, Les céréales - Le pain, p. 1 -13.
- ASTÉ (M.), 1994 - Evolution des propriétés physico-chimiques de l'amidon de manioc (Mcol1522) au cours de la fermentation / Mise en évidence du rôle de l'acide lactique et de l'exposition au soleil sur l'acquisition du pouvoir de panification de l'amidon aigre - Programme CEE/STD3 "Valorisation du manioc en Amérique Latine", CIRAD-SAR/CIAT
- BALAGOPALAN (C.), PADMAJA (G.), NANDA (S.K.), MOORTHY (S.N.), 1988 - Cassava starch. In: Cassava in food, feed, and industry. CRC Press, Inc. Cap.9, p 113-158.
- BOURSIER (B.), 1994 - Applications alimentaires des amidons modifiés - in: Industries alimentaires et agricoles, N°9-septembre, "Les additifs alimentaires", p. 583-592
- BRABET (C.) et DUFOUR (D.), 1993 - El almidón agrio de yuca. Producción y estudio de las propiedades fisicoquímicas. Simposio en carbohidratos. Escuela Politecnica Nacional de Quito, 4- 6 de octubre , - Quito, Ecuador
- BUCKLE DE (T. S.), ZAPATA (M.), CARDENAS (O. S.), CABRA (E.), 19, - Small-scale production of sweet and sour starch in Colombia.
- CAMARGO (C.), COLONNA (P.), BULEON (A.), RICHARD-MOLARD (D.), 1988 - Functional properties of sour cassava (*Manihot utilissima*) starch : polvilho azedo in : J. Sci. Food Agric. 1988, Vol. 45, p. 273-289
- CANALE (A.), VALANTE (M.E.), CIOTTI (A.), 1984 - Determination of volatil carboxylic acids (C1-C5i) and lactic acid in aqueous acid extract by HPLC - in J. Sci. Food Agric., 1984, vol.35, p.1178-1182.
- CARDENAS (O.S.) and DE BUCKLE (T.S.), 1980 - Sour cassava sour starch production : a preliminary study, in : J. of Food Science 1980, Vol. 45, p. 1509-1528
- CEREDA (M.), 1981 - Estudos fisicos-quimicos e microbianos da esterilização e da fermentação da fecula de mandioca - Thèse de doctorat, faculté de sciences agronomiques de Botucatu, Sao Paulo, Brésil.
- CHUZEL (G.), 1985 - Ligne de transformation du manioc en gari: influence des traitements technologiques sur l'élimination des composés cyanogéniques - Etude bibliographique - Rapport CEEMAT/CIRAD, 40p.
- CHUZEL (G.), 1992 - Amidon aigre, Colombie, Rapport final, Amélioration de la qualité des aliments fermentés à base de manioc, décembre, CIRAD, ORSTOM, Montpellier, France.
- CHUZEL (G.), 1991 - Cassava starch : current and potential use in Latin America, in : Cassava Newsletter 1991, Vol. 15, n° 1, p.9
- CHUZEL (G), 1990 - Production et utilisation de l'amidon de manioc. in : CIAT 1990, 04/09/90
- COCK (J.H.), 1984 - Cassava : a basic energy source in the tropics (La yuca : una fuente básica de energía en los trópicos), in : Science 1984, Vol. 218, p. 755-762
- COLONNA (P.) and MERCIER (C.), 1983 - Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion-cooking with and without lipids, in : Carbohydrate Polymers 1983, Vol. 3, p. 87-108
- COOKE (R.D.), 1987 - Low-cost food preservation by lactic fermentation, in : x 1987, P. 217-233

DUFOUR, (D.), LARSONNEUR, (S.), ALARCON (F.), BRABET (C.), CHUZEL (G.), 1994 - Influence of Sundrying on Sour Cassava Starch Quality Pandebono Loaf Volume and Pasting Properties Studies. In International Meeting on Cassava Flour and Starch, 11-15 January, CIAT, Cali, Colombia.

DUFOUR (D.), BRABET (C.), ZAKHIA (N.), CHUZEL (G.), 1994 - Influence of fermentation and solar drying on the breadmaking potential of cassava sour starch, in: Journal of the science of food and agriculture, à paraître.

DUPRAT (F.), GALLANT (D.), GUILBOT (A.), MERCIER (C.), ROBIN (J.P.), 1984 - L'amidon. In: Polymères végétaux: Polymères pariétaux et alimentaires non azotés. Coste, C. Ed. Gauthier Villar; p 177-231.

DARBON (P.), 1988 - Le "ROI" amidon, in : Biofutur 1988, Janvier 1988, p. 23-34

DEFLOOR(I) and DELCOUR (J.A.), 1993 - Impact of Milling Procedure on Breadmaking Potential of Cassava Flour in Wheatless Breads, in : Cereal chemistry. 1993, 70(5):616-617

DICKINSON (E.), MCKAY (J.E.), THOMAS (V.D.), 1982 - Viscometric study of the dispersion of whole and gelatinised cassava starch, in : Lebensm.-Wiss 1982, Vol. 15, p. 242-244.

DICKINSON (E.), MCKAY (J.E.), THOMAS (V.D.), WARUNCK (C.), 1982 - An improved viscometric method for monitoring starch degradation, in : J. Sci. Food Agric. 1982, Vol. 33, p. 194-196.

DOUBLIER (J.L.), 1981- Rheological studies on starch, flow behaviour of wheat starch pastes, in : Starch 1981, Vol. 33, n° 12, p. 415-420

EGGLESTON (G.), 1992 - Es posible elaborar un pan comercial de yuca sin usar trigo, in : Yuca boletín informativo 1992, Vol. 16, n° 1, p. 7-8

EGGLESTON (G.), JEON (Y.W.) et HAHN (S.K.), 1989 - La transformation et l'utilisation du manioc, in : Echo de l'ITA 1989, Vol. 9, n° 3, p. 1-2

EGGLESTON (G.), OMOAKA (P.E.), IHEDIOHA (D.O.), 1992 - Development and evaluation of products from cassava flour as new alternatives to wheaten breads_ in : J. Sci. Food Agric. 1992, Vol. 59, p. 377-385

EGGLESTON (G.), OMOAKA (P.), AROWSHEGBE (A.), 1993 - Flour, Starch and Alternative (Wheatless) Breadmaking Quality of Various Cassava Clones, in : J. Sci. Food Agric. 1993, 62:61-66

EL SAADANY (R.M.A.), EL SAADANY (F.M.), FODA (Y.M.), 1976 - Transformation of tapioca starch by gamma-irradiation - Starch 30 (1978), Nr.1, p.1-4.

EL SAADANY (R.M.A.), EL SAADANY (F.M.), FODA (Y.M.), 1976 - Degradation of corn starch under the influence of gamma irradiation - Starch 28 (1976), Nr.6, p.208-211.

EVERS (A.D.) and STEVENS (D.J.) - Production and measurement of starch damage in flour. Part 3. Effect of type of damage on baking performance, in : Starch 1984, Vol. 36, n° 11, p. 390-392

FANNON (J.E.), HAUBER (R.J.), BeMILLER (J.N.), 1992 - Surface pores of starch granules, in : Cereal Chemistry 1992, Vol. 69, n° 3, p. 284-288

FAO, 1992 - Algunas tendencias en la producción mundial de yuca in : in : Yuca boletín informativo 1992, Vol. 16, n° 1, p. 9

- FIGUEROA (C.), 1993 - Etude bibliographique sur la fermentation de l'amidon aigre et sur les caractéristiques du produit obtenu - projet CEE STD3: "Valorisation du manioc en Amérique Latine" - INA, chaire de microbiologie - CIRAD-SAR, février 93.
- FLOREZ (C.), 1992 - Caracterización enzimática y bioquímica de la microflora bacteriana asociada a la fermentación del almidón de yuca - Universidad del valle, Facultad de ciencias, Cali, colombie
- FRENCH (D.), 1969 - Physical and chemical structure of starch and glycogen. In: Symposium on foods: carbohydrates and their roles. Schultz, H.W, Cain, R.F.& Wrolstad, R.W. Eds. AVI Publishing company, Inc. Cap 3, p 26-54.
- GALLANT (D.), MERCIER (C.), GUILBOT (A.), 1972 - Electron Microscopy of Starch Granules Modified by Bacterial α -Amylase, in : Cereal chemistry. 1972, :354-363
- GALLANT (D.J.), BOUCHET, BULEON, PEREZ, 1992 - Physical Characteristics of Starch Granules and Susceptibility to enzymatic Degradation, in : European J. Clinical Nutrition 1992, 46(2):3-16
- GODON (B), 1981 - Le Pain in : Pour la Science 1981, (50):74-84
- GODON (B.), 1989 - Les constituants des blés responsables de leur qualité, in : Filière Farine 1989, n° 12, Juin, p. 57-61
- GODON (B.), 1991 - Biotransformation des produits céréaliers - INRA/APRIA, ed.TEC&DOC-Lavoisier
- GOMEZ (G.), VALDIVIESO (M.), 1984 - Effects of sun drying on a concrete floor and oven drying on trays on the elimination of cyanide from cassava whole-root chips, in : Journal of Food Technology 1984, N° 19, p. 703-710
- GRACE (M.), 1977 - Cassava processing - FAO Plant Production and Protection Series, N°3
- GRACINTOV (N.), STANNET (V.), ABRAHAMSON (E.W.), HERMANS (J.J.), 1980 - Grafting onto cellulose and cellulose derivatives using UV irradiation - Journal of applied polymer science, vol.III, Issue n°7, p.54-60.
- GRIFFON (D.) et ZAKHIA (N.), 1994 - Rapport de synthèse du projet CEE STD3 Valorisation du manioc en Amérique latine-
- HARMON (E.R.), GUPTA (S.K.) and JOHNSON (J.), 1972 - Oxydation of starch by hydrogen peroxyde in the presence of UV light, Part II - Starch 24 (1972) Nr.1, p.8-11.
- JORY (M.), 1989 - Contribution à l'étude de deux processus de transformation du manioc comportant une phase de fermentation : le gari au Togo, l'amidon aigre en Colombie. Mémoire de maîtrise en technologie alimentaire régions chaudes, 45 p., ENSIA/CIRAD, Montpellier, France.
- LAMARTINE (F.H.), MERCIER (C.), 1978 - Molecular structure of unmodified and chemically modified manioc starches, in : Carbohydrate Research. 1978, Vol. 61, p. 53-66.
- LARSONNEUR (S.), 1993 - Influence du séchage solaire sur la qualité de l'amidon aigre de manioc. Mémoire Ingénieur UTC, 114 p., Cali, Colombie.
- LAURENT (L.), 1992 - Qualité de l'amidon aigre de manioc : validation d'une méthode d'évaluation du pouvoir de panification et mise en place d'une épreuve descriptive d'analyse sensorielle. Mémoire Ingénieur UTC, 88 p., Cali, Colombie.
- LE MESTE (M.), 1988 - PFMA, Cahier de l'ENSBANA n°6, p 167 à 169. Ed. Tech et Doc
- LENHNINGER (A.L.), 1979 - Biochimie "Bases moléculaires de la structure et des fonctions cellulaires", Flammarion Médecine, p.245-273

- MERAZ (M.), Shirai (K.), Larralde (P.) & Revah (S.) 1992 - Studies on the bacteric acidification process of cassava (*Manihot esculenta*). J. Sci. Food Agric., Vol. 60, 457-463
- MERCIER (J.P.), MARECHAL (E.), 1993 - Traité des matériaux, 13. Chimie des polymères, synthèses, réactions, dégradations - ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, p.395-432, p.16-26, p.1-12
- MERLIN (A.), FOUASSIER (J.P.), 1980 - Etude des radicaux libres formés par irradiation UV de l'amidon: application aux réactions de photodégradation et de photogreffage - Makromol. Chem. 182, p.3053-3068.
- MESTRES (C.), 1986 - Gélification d'amidon de maïs modifié thermiquement, application à la fabrication de pâtes alimentaires sans gluten - Thèse - Université de Nantes.
- MICHEL (J.P.), RAFFI (J.) et SAINT-LEBE (L.), 1980 - Experimental study of radiodepolymerisation of starch - Starch 32 (1980), Nr.9, p.295-298
- MILES (M.J.), MORRIS (V.J.), ORFORD (P.D.) and RING (S.G.), 1985 - The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch, in : Carbohydrate Research 1985, Vol. 135, p. 271-281
- MORRIS (V.J.), 1990 - Starch gelation and retrogradation, in : Trends in Food Sci. & Technol. 1990, July, p. 2-6
- NAKAMURA (I.M.) and PARK (Y.K.), 1975 - Some physico-chemical properties of fermented cassava starch ("polvilho azedo"). Die Stärke, 27 (9), 295-297.
- OSTERTAG (C. F.), 1993 - World production and markets for starch. 1994 - Sour cassava starch production improvement in Colombia. In International Meeting on Cassava Flour and Starch, 11-15 January, CIAT, Cali, Colombia.
- RICKARD (J.E.), ASAOKA (M.), BLANSHARD (J. M. V.), 1991 - The physico-chemical properties of cassava starch. Trop Sci. Vol 31, 189-207.
- ROBIN (J.P.), TOLLIER (M.L.) et GUILBOT (A.), 1978 - Contribution à la connaissance de l'action du rayonnement γ sur l'amidon granulaire - Laboratoire de tech.alimentaire, INRA, Massy, France - IAEA, SM221/13, p.529-538.
- ROMERO, 1993 - Almidones naturales y modificados en productos alimenticios, Alimentos Hoy n°4, enero-marzo 1993.
- ROBERT (G.), ROHWER (G.), ROBERT (E.), 1984 - Acid-modified starch: production and uses - STARCH, 2nd ed., Academic Press, New York, 1984, Chapter XVII, p.529-541.
- RUIZ (R.), 1988 - Informe de actividad; Programa de apoyo a las empresas productoras de almidon de yuca en el norte del Cauca, CETEC/SEDECOM, Cali, Colombia.
- SEYAM (A. M.) & KIDMAN (F. C.), 1975 - Starches of non-wheat origin: their effect on bread quality. The bakers digest, April p 25-31.
- STAUCKHAUSEN (K.), BÖGL (W.), JOHN (M.), WEISE (H-P.), 1978 - Gamma irradiation of starch in aqueous solution in presence of oxygen, Investigation about the formation of organic peroxyde compounds - Starch 30 (1978), Nr.1, p.1-4.
- STEVENS (C.), KHAN (V.A.), TANG (A.Y.), LU (J.Y.), 1989 - The effect of UV Radiation on mold rots and nutrient of stored sweet potatoes - Journal of food protection, vol.53, n°3, p.223-226, March 1990.
- THIBAUT (J.F.) et COLONNA (P.), 1988 - Propriétés fonctionnelles : pectines et amidon, in : Les Cahiers de l'ENSBANA 1988, n° 6, p. 157-169

THIERY (J.P) et RAMBOURG (A.),1974 - Cytochimie des Polysaccharides, in : J. Microscopie 1974, 21:225-232

TRIMNELL (D.) et STOUT (E.I.), 1980 - Grafting acrylic acid onto starch and poly(vinyl alcohol) by photolysis - Journal of applied polymer science, Vol.25, p.2431-2434.

WHEATLEY (C.C.), ORREGO (J.I.), SANCHEZ (T.), GRANADOS (E.) 1992 - Quality evaluation of the cassava core collection at CIAT Proceeding of the first international Scientific Meeting, Cartagena de India, Colombia, 25-28 August 1992. P. 255-264.

ZAKHIA (N.), CHUZEL (G.), BRABET (C.), DUFOUR (D.), 1994 - Cassava fermentation: the case of cassava sour starch in latin america - Second International Scientific Meeting of Cassava Biotechnology Network, CBN II, 22-26 august 1994 - Bogor, Indonesia

ZAKHIA (N.) and DUFOUR (D.), 1995 - Investigation of the relationship between cassava phenotype and root parenchymal starch pasting properties - Journal of experimental botany, à paraître

ZOBEL (H.F.), 1984 - Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes. In: Starch: Chemistry and technology. Whistkler, R.L., Bemiller, J.N. & Paschall, E. F. Eds. Academic Press, Inc.Cap 9, p 285-309.

ZOBEL (H.F.), 1988 - Starch crystal transformations and their industrial importance, in : Starch 1988, Vol. 40, n° 1, p. 1-7

ZOBEL (H.F.), 1988 - Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review, in : Starch 1988, 40(2):44-50

