

Projet CEE - DG XII - STD3

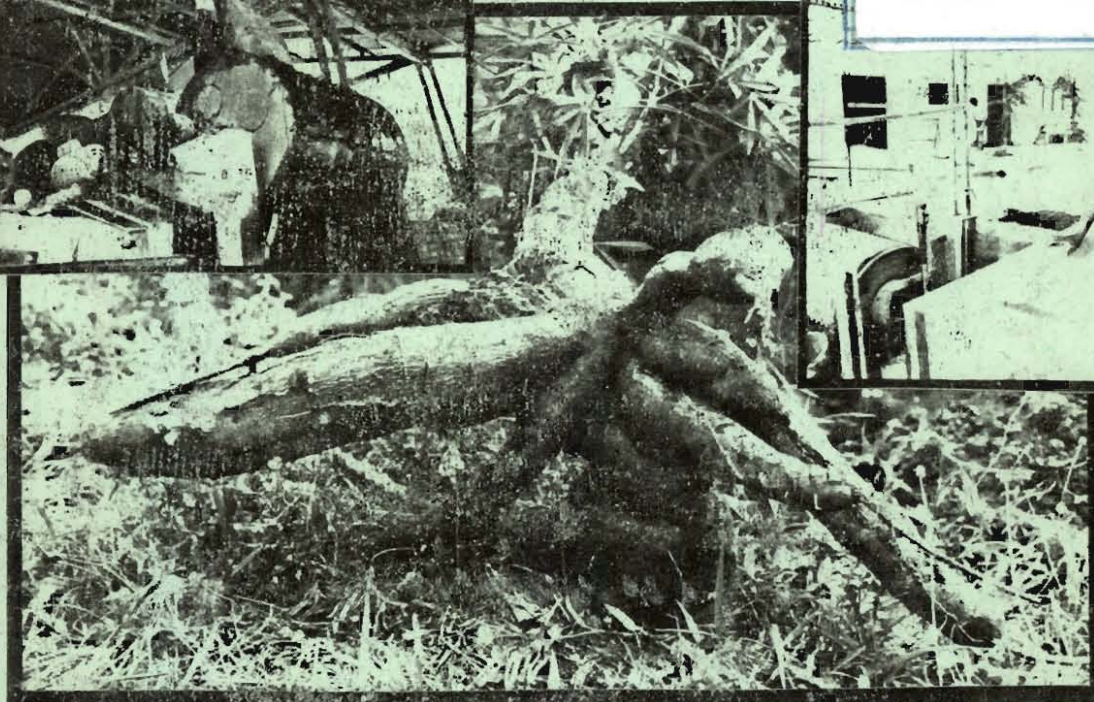
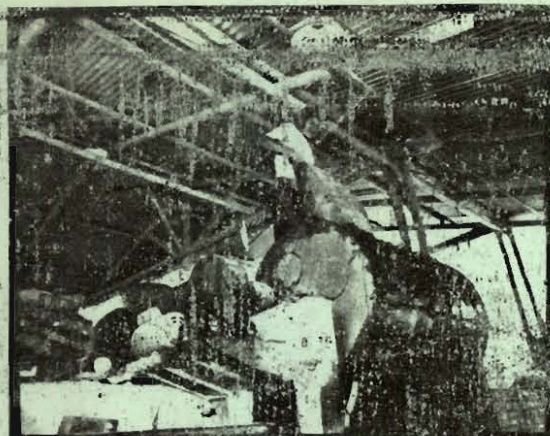
"Valorisation du manioc en Amérique Latine"

coordonné par le CIRAD-SAR

CIAT

CIAT

COLECCION HISTORICA



Contribution à l'étude de l'acquisition du pouvoir de panification de l'amidon de manioc: rôles de l'acide lactique et du rayonnement solaire

DEA de sciences alimentaires - Assurance Qualité

Présenté à l'Institut des Sciences et Techniques des Aliments de Bordeaux (ISTAB)



CIAT, Cali, Colombie
juin 1995

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

SB
211
.C3
A8

SB
211
.C3
A8

Projet CEE - DG XII - STD3

"Valorisation du manioc en Amérique Latine"

coordonné par le CIRAD-SAR



Contribution à l'étude de l'acquisition du pouvoir de panification de l'amidon de manioc: rôles de l'acide lactique et du rayonnement solaire

DEA de sciences alimentaires - Assurance Qualité

Présenté à l'Institut des Sciences et Techniques des Aliments de Bordeaux (ISTAB)



CIAT

Centro Internacional de Agricultura Tropical
International Center for Tropical Agriculture

CIAT
BIBLIOTECA

'20137'

05 JUL. 1995

CIAT, Cali, Colombie
juin 1995



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

RÉSUMÉ

L'amidon de manioc fermenté et séché au soleil présente une aptitude à la panification largement utilisée dans la fabrication de différents produits alimentaires traditionnels en Amérique Latine.

Sur la base d'un suivi de fermentation d'un amidon de manioc de la variété "algodona" et d'essais de lavage de différents amidons aigres, les effets respectifs de la fermentation et de l'acide lactique sur l'acquisition du pouvoir de panification ont été discutés. L'utilisation de filtres de radiations solaires (transmittance supérieure à 60% pour les longueurs d'onde indiquées: 280, 340, 390 et 640nm) a permis de préciser les plages de radiations utiles pour l'acquisition du pouvoir de panification et les effets spécifiques de chacune sur les propriétés rhéologiques de l'amidon aigre.

La fermentation de l'amidon de manioc entraîne une baisse du pH et une augmentation de l'acidité totale et de la teneur en acide lactique. Les valeurs de viscosité à 88°C et la tendance à la gélification lues sur un viscoamylographe Brabender diminuent avec l'augmentation du temps de fermentation.

L'imprégnation d'un amidon peu fermenté (moins de 6 jours de fermentation) par de l'acide lactique permet d'améliorer le pouvoir de panification sans pour autant atteindre les valeurs obtenues pour un amidon fermenté. La fermentation produit donc de l'acide lactique à l'origine d'une modification des propriétés physicochimiques de l'amidon, mais elle a également un autre effet propre sur l'acquisition du pouvoir de panification.

Le séchage solaire est indispensable à l'acquisition des propriétés de panification; il révèle les transformations de l'amidon survenues pendant la fermentation. Les longueurs d'onde comprises entre 340 et 640 nm semblent dans les conditions de l'expérience être les plus efficaces pour l'acquisition du pouvoir de panification.

SUMMARY

Fermented and sun-dried cassava starch possesses bread-making properties that are exploited in the making of various traditional foodstuffs in Latin America.

A kinetic fermentation study and the washing of different sour cassava starch samples enabled the study of the specific effect of fermentation and lactic acid on the acquisition of bread-making capacity. Solar radiation filters (transmittance > 60% for indicated wavelengths: 280, 340, 390 and 640nm) were used to determine the wavelengths most effective for the acquisition of breadmaking capacity, and to study the effect of different wavelengths on rheological properties.

Cassava fermentation leads to a large drop in pH, and increases in total acidity and lactic acid content. Viscosity values at 88°C and retrogradation tendency decrease in relation to fermentation period length

Impregnation with lactic acid of briefly fermented cassava starch led to an improvement in breadmaking capacity, although the performance of long-fermented sour starch was not attained. Hence, fermentation, as well as producing lactic acid, also has an effect regarding breadmaking capacity.

Solar drying is also required for the acquisition of breadmaking capacity: it appears to further develop starch previously transformed during fermentation. Solar radiations of 340 to 640 nm were found to be most effective in inducing breadmaking capacity in starches dried under the prevailing conditions of the CIAT (Palmira, Colombia).

LE CONTEXTE DU TRAVAIL

La coopération française en Amérique du Sud repose sur l'activité de délégations régionales de coopération scientifique et technique, qui couvrent plusieurs pays et coordonnent les actions de recherche et de développement entre ces pays.

La délégation des pays andins (Vénézuéla, Colombie, Equateur, Pérou, Bolivie) basée à Caracas, a mis en place un programme régional "technologie agricole et agroalimentaire" qui s'appuie en particulier sur des projets de recherche et développement.

L'un d'eux (projet CEE-DGXII-STD3) s'intitule "**Valorisation des produits, sous-produits et déchets de la petite et moyenne industrie de transformation du manioc en Amérique Latine**". Le CIRAD-SAR (Nadine Zakhia et Dany Griffon) le coordonne et travaille en partenariat avec d'autres institutions françaises (ORSTOM, CIRAD-CA, INRA, INA-PG) ou étrangères (le CIAT et UNIVALLE pour la Colombie, l'UBA pour l'Argentine, l'UNESP pour le Brésil et le NRI pour l'Angleterre).

Ce projet d'une durée de 3 ans est financé à hauteur de 760 000 écus par la CEE. La structure d'accueil retenue pour la coordination locale sur les pays andins a été le CIAT de Cali en Colombie, dont les travaux sont largement reconnus et qui, compte tenu de son mandat international, offre un terrain privilégié pour donner une dimension régionale aux actions qui y sont conduites. De plus, le CIAT rassemble la collection mondiale de manioc (5300 variétés connues) et la met à disposition pour la réalisation de ce projet.

Deux chercheurs du CIRAD-SAR ont été délégués en Colombie et au Brésil, avec la responsabilité de déroulement du projet sur la zone andine pour le premier (Dominique Dufour) et sur le cône sud pour le second (Gérard Chuzet).

Les objectifs de ce projet CEE sont multiples:

- identifier des variétés de manioc répondant aux critères technologiques des utilisateurs, au sein de la collection mondiale du CIAT,
- améliorer les propriétés physicochimiques, fonctionnelles et nutritionnelles des farines et amidons de manioc et de leur dérivés,
- développer de nouveaux produits de seconde transformation et évaluer leur faisabilité technico-économique,
- offrir des alternatives technologiques compatibles avec les moyens technico-économiques en terme de traitement et de valorisation des déchets de la transformation.

Sept actions de recherche ont été engagées pour arriver à ces objectifs. L'une d'entre elles est l'"**Evaluation de la matière première, des procédés de transformation et de la qualité des farines et amidons de manioc**" et regroupe les recherches menées par le CIAT, UNIVALLE, le NRI, l'INRA et le CIRAD.

C'est en appui à cette action de recherche que le poste de CSN que j'occupe a été ouvert par le MAE suite à une demande de Dominique Dufour. Deux thèmes de travail ont été retenus:

- La caractérisation de l'effet de l'acide lactique sur les propriétés de l'amidon de manioc après séchage solaire, et la mise en évidence de l'importance relative de la fermentation et de l'acide lactique dans l'acquisition du pouvoir de panification.
- La mise en évidence de la réaction photochimique nécessaire à l'obtention d'amidon aigre panifiable et sa caractérisation à l'aide de filtres des radiations solaires.

Ces recherches sont réalisées dans le but de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans l'acquisition de propriétés de panification par les amidons de manioc. Des développements industriels d'amidon panifiable ou d'auxiliaires de panification sont envisageables et intéressent des industriels français (Le pain Jacquet et Valpi forme).

Après avoir décrit le cadre général dans lequel s'inscrit ce travail, la structure d'accueil (le CIAT), et la structure d'encadrement (le CIRAD) vont faire l'objet d'un descriptif plus précis.

LE CIAT DE CALI ET LE PROGRAMME "MANIOC"

Le CIAT a été créé en 1967 par les fondations Rockefeller et Ford, et avec l'appui du gouvernement Colombien. Actuellement, 20 pays, des agences internationales et des fondations privées financent le CIAT à travers le CGIAR (Consulting Group on International Agricultural Research).

Le CIAT comprend 8 programmes de recherche: le haricot, le riz, le manioc, les forages, l'agriculture dans les zones de piémont, de marge forestière, de savanne et l'utilisation du sol.

Le programme "manioc" rassemble des physiologistes, pathologistes, entomologistes, généticiens, virologues, pédologues, biotechnologues, biochimistes, technologues alimentaires et économistes. Tous ces chercheurs travaillent principalement sur l'amélioration variétale et culturale, sur la diffusion au niveau mondial de variétés adaptées aux principaux écosystèmes, sur l'étude des résistances aux maladies et aux parasites, sur l'amélioration génétique, sur le marché mondial du manioc et de ses dérivés ainsi que sur les différentes voies d'obtention de produits de première ou de seconde transformation. Son budget est de 2,5 millions de dollars.

La section "Calidad y utilizacion de la yuca" traite tous les aspects post-récolte du manioc (conservation en frais, biodétérioration, analyse de la qualité des racines de la collection mondiale, production de farines et d'amidons).

En collaboration avec le CIAT, l'université del Valle et les producteurs d'amidon de la région du Cauca, une unité pilote de production d'amidon aigre (la Agustina, Cauca) a été créée en 1993. Elle est de taille comparable à celle des 150 unités de la région qui traitent 500 à 1000 tonnes de racines fraîches par an. Cette unité permet de suivre les procédés de fabrication, d'améliorer les équipements, d'optimiser la qualité du produit et de tester de nouveaux modes de traitement des effluents.

LE CIRAD (CENTRE DE COOPÉRATION INTERNATIONALE EN RECHERCHE AGRONOMIQUE POUR LE DÉVELOPPEMENT)

C'est un organisme scientifique spécialisé en agriculture des régions tropicales et subtropicales. Sous la forme d'un établissement public, il est né en 1984 de la fusion d'instituts de recherche en sciences agronomiques, vétérinaires, forestières et agroalimentaires des régions chaudes.

Sa mission : contribuer au développement de ces régions par des recherches, des réalisations expérimentales, la formation, l'information scientifique et technique.

Il emploie 1800 personnes dont 900 cadres qui interviennent dans une cinquantaine de pays. Son budget s'élève à près d'un milliard de francs dont plus de la moitié provient de fonds publics.

Il comprend 7 départements de recherche dont le SAR, "Systèmes agroalimentaires et ruraux", qui a un effectif de 128 personnes pour un budget de 63 millions de francs (43% de ressources propres).

L'objectif du CIRAD-SAR est d'accompagner le développement des sociétés rurales en aidant les entreprises agroalimentaires à répondre à la demande urbaine. La mobilisation des capacités d'innovation, la détermination des conditions de reproductibilité des unités de production et l'organisation des acteurs de la recherche et du développement sont les 3 outils à même d'aider le CIRAD-SAR à atteindre ses objectifs.

REMERCIEMENTS

Je veux d'abord remercier les personnes qui me permettent de présenter ce travail comme support pour l'obtention du DEA de sciences des aliments de l'Institut des Sciences et Techniques des Aliments de Bordeaux (ISTAB):

-Merci à M. GARCIN, le directeur du DEA de l'ISTAB qui m'a accordé une inscription spéciale au DEA et m'a permis de réaliser mon travail de recherche dans un centre international de recherche agronomique en Colombie. Je lui en suis extrêmement reconnaissant.

-Merci à M. OF et M. FAURE, professeurs de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs des Techniques Agricoles de Bordeaux (ENITAB) pour leur soutien à mon inscription au DEA et pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Mes remerciements vont ensuite aux personnes qui ont défini et encadré mon travail:

-à Dominique DUFOUR pour son accueil en Colombie, son hospitalité, son énergie, ses idées et la manière dont il a dirigé mon travail depuis janvier 1994;

-à Nadine ZAKHIA et à Dany GRIFFON qui coordonnent le projet CEE "Valorisation du manioc en Amérique Latine" dans le cadre duquel s'est inscrit mon travail;

Merci au MAE (Ministère des affaires étrangères du gouvernement français) qui finance de la recherche en coopération et des postes de coopérants du service national (CSN). Il m'a autorisé 16 mois de recherche en appui au développement à Cali, en Colombie, dans l'environnement du CIAT.

Enfin beaucoup de gens ont contribué au bon déroulement de ces 16 mois en Colombie au CIAT. C'est à eux que s'adressent maintenant mes remerciements et auxquels va toute ma gratitude:

-à tous les membres de la section "utilisation et qualité du manioc" pour leur bonne humeur permanente et leur disponibilité: merci Teresa, Enna, Freddy, William, Medardo, Oswaldo, Païsa, Jairo, Lopez... Je veux souligner l'aide précieuse et permanente de Luz Mila MURCIA dans la réalisation de toutes les analyses, la rigueur de Jesus Elias MENDIVELSO dans la réalisation des essais de filtration de la lumière solaire; merci également à Stella NARVAEZ qui a été d'un soutien et d'une aide constants et précieux dans mon travail et pour tous les problèmes administratifs ou autres que j'ai pu rencontrer;

-à l'équipe du laboratoire de biochimie du CIAT et à Alba Lucia CHAVEZ en particulier pour sa contribution importante aux analyses présentées ici;

-à Sarah MEJIA du laboratoire de physiologie du manioc qui a très gentilement mis à ma disposition des instruments de mesure et qui m'a aidé dans le traitement des données;

-à Gerry O'BRIEN pour son aide et sa rigueur dans les traductions de documents,

-à toute l'administration du CIAT pour son efficacité et aux responsables de programmes et de laboratoires que j'ai eu l'occasion de côtoyer et parmi lesquels je citerai Jorge MAYER et Rupert BEST. J'ai beaucoup appris simplement à les voir travailler

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
BIBLIOGRAPHIE	
1. L'amidon: composition, structure et comportement en solution.....	3
11. Composition et structure.....	3
22. Rhéologie des suspensions d'amidon.....	3
2. L'amidon aigre de manioc.....	4
21. Extraction par voie humide de l'amidon.....	4
22. La fermentation de l'amidon de manioc.....	4
3. Modification de l'amidon de manioc par traitement acide.....	5
31. Protocoles utilisés.....	5
32. Influence du traitement acide.....	5
4. Panification.....	6
41. Panification traditionnelle de la farine de blé.....	6
42. La panification de l'amidon de manioc.....	6
5. Irradiation de l'amidon.....	7
51. Séchage solaire et pouvoir de panification.....	7
511. Traitement de l'amidon de manioc dans les rallanderias.....	7
512. Influence du séchage solaire sur les propriétés de l'amidon de manioc.....	7
513. Essais de séchage artificiel de l'amidon de manioc.....	7
53. UV et processus photochimiques.....	8
531. La photodégradation.....	8
532. Conditions opératoires rencontrées pour l'irradiation d'amidon par les UV.....	8
533. L'oxydation de l'amidon par H ₂ O ₂ en présence d'UV.....	9
534. L'utilisation de photoamorceurs pour initier la formation de radicaux libres.....	9
536. La formation de radicaux libres.....	10
537. Le greffage de composés vinyliques sur l'amidon ou la cellulose.....	11
MATÉRIEL ET MÉTHODES	
1. Préparation de échantillons.....	13
11. Matière première.....	13
12. Les prélèvements.....	13
13. Conservation des échantillons.....	14
2. Essais de lavage dans l'eau.....	14
21. Lavage dans l'eau de J32.....	14
22. Lavages successifs dans l'eau de N32.....	14
3. Imprégnation en acide lactique.....	14
31. Protocole général.....	14
32. Pour l'amidon J (suivi de fermentation).....	14
4. Le séchage.....	14
41. Méthode.....	14
42. Influence de l'épaisseur d'amidon lors du séchage solaire.....	15
43. Essai de filtration de la lumière solaire.....	15
5. Préparation des échantillons et analyses.....	15
51. tamisage.....	15
52. matière sèche.....	16
52. pH et l'acidité totale.....	16
53. teneur en acide lactique.....	16
54. Propriétés rhéologiques.....	16
55. La mesure du pouvoir de panification.....	16

PARTIE I - SUIVI DE FERMENTATION D'UN AMIDON DE MANIOC

1. pH, acidité totale et teneur en acide lactique.....	17
11. pH.....	17
12. Acidité totale.....	17
13. Teneur en acide lactique.....	18
14. Synthèse.....	20
2. Evolution des propriétés rhéologiques.....	20
21. Effet de la fermentation et du séchage solaire.....	20
22. Effet de l'imprégnation en acide lactique.....	20
23. Discussion.....	23
Diminution de la viscosité au cours de la fermentation.....	23
Présence d'un second optimum de viscosité vers 85°C.....	23
Effet de l'acide lactique.....	23
24. Synthèse.....	23
3. Evolution du pouvoir de panification.....	24
4. Synthèse.....	25

PARTIE II - LAVAGE DANS L'EAU D'AMIDONS AIGRES

1. Lavage et réimprégnation en acide lactique de 2 amidons aigres.....	27
11. Effet de différents traitements sur la teneur en acide lactique.....	27
12. Effet sur les propriétés rhéologiques.....	28
13. Effet de la dilution sur les propriétés de panification.....	31
14. Synthèse.....	32

PARTIE III - ÉPAISSEUR ET LONGUEUR D'ONDE AU MOMENT DU SÉCHAGE

1. Test de différentes épaisseurs au cours du séchage.....	33
11. Influence sur la cinétique de séchage.....	33
12. Influence sur le pouvoir de panification.....	33
13. Discussion.....	33
14. Synthèse.....	34
2. Influence de la longueur d'onde pendant l'irradiation.....	36
21. Influence de la longueur d'onde sur la teneur en acide lactique dans l'amidon.....	36
22. Influence de la longueur d'onde sur les propriétés viscoélastiques.....	36
23. Influence de la longueur d'onde sur l'acquisition du pouvoir de panification.....	39
24. Synthèse.....	40

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	41
---------------------------------	-----------

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	43
---	-----------

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le manioc est une amyliacée tropicale très largement cultivée dans le monde: 170,9 millions de tonnes produites en 1993 (FAO-1994). Rien qu'en Afrique, c'est un aliment de base pour plus de 300 millions de personnes. L'Amérique Latine produit 17,7% du manioc mondial et plus de 60% de cette production est destinée à la consommation humaine (BEST, 1994).

L'amidon extrait des racines a de nombreuses applications alimentaires. Fermenté et séché au soleil, il acquiert des propriétés de panification qui sont utilisées dans de nombreux produits traditionnels comme le pandebono ou le pan de yuca en Colombie et en Equateur, la Chipa au Paraguay et en Argentine, le pan de queijo ou biscoicho au Brésil (LAURENT, 1992).

Diverses études ont permis jusqu'ici la mise au point de méthodes d'évaluation de la qualité de l'amidon aigre et de contribuer à l'explication du phénomène de panification:

1. LAURENT (1992) et LARSONNEUR (1993) ont mis en place un protocole répétable et fiable pour l'évaluation du pouvoir de panification de l'amidon aigre.

2. LARSONNEUR (1993) a mis en évidence l'importance du séchage solaire dans l'acquisition du pouvoir de panification et a contribué à l'amélioration de conditions de séchage.

3. La fermentation est majoritairement de type lactique et l'amidon est le principal substrat fermentable (BRABET et DUFOUR, 1993). Des recherches sur des souches productrices d'exopolysaccharides sont en cours (FIGUEROA, 1993).

4. L'imprégnation par différents acides organiques d'amidon non fermenté a montré que seul l'acide lactique permet, après exposition au soleil de modifier les propriétés de l'amidon et de lui conférer un pouvoir de panification (VERNEREY, 1994).

Partant de ces différents travaux, la présente étude a pour but:

1. la caractérisation des modifications des propriétés physico-chimiques et rhéologiques de l'amidon issu de racines de phénotype "Algodona" (Mcol 1522) au cours de la fermentation,

2. de confirmer et de préciser le rôle de l'acide lactique dans l'acquisition du pouvoir de panification,

3. de caractériser et d'optimiser quelques paramètres du séchage solaire en montrant en particulier l'importance des UV.

Ces résultats devraient contribuer à l'explication de l'acquisition des propriétés de panification par l'amidon de manioc et contribuer à la caractérisation du séchage solaire, étape décisive dans la mise au point d'un séchage artificiel de l'amidon aigre de manioc.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

Le manioc est une plante cultivée dans la zone intertropicale pour ses racines qui contiennent entre 30 et 45% de MS dont 85% d'amidon (LAURENT, 1992). 158 millions de tonnes ont été récoltées en 1991 selon la FAO (1992) et le rendement moyen est de 10 tonnes par hectare. L'Afrique produit 45% du tonnage mondial, suivi par l'Asie avec 35% et les Amériques avec 20% (BEST, 1994).

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

1. L'AMIDON: COMPOSITION, STRUCTURE ET COMPORTEMENT EN SOLUTION

11. COMPOSITION ET STRUCTURE

L'amidon se présente sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide et composée de grains dont la dimension varie de 2 à 100 μm selon l'origine.

Le grain d'amidon se caractérise par sa taille, sa forme, l'emplacement du hile et sa température de gélatinisation. On y distingue des zones cristallisées et des zones amorphes mises en évidence par hydrolyse acide ménagée (DUPRAT *et al.*, 1980).

L'amylose et l'amylopectine sont les 2 polymères constitutifs de l'amidon. L'amylose est linéaire et non ramifiée et les unités de glucose sont associés par liaison $\alpha(1-4)$. L'amylopectine est ramifiée - liaisons $\alpha(1-4)$ et $\alpha(1-6)$ - et forme des grappes (LENHINGER, 1979).

Le grain d'amidon de manioc est hémisphérique, tronqué et à un diamètre moyen de 10 μm .

Tableau 1 - Composition non glucidique et teneur en amylose de différents amidons (en % de matière sèche)

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	0,02	28
Manioc	0,10	0,10	0,3	-	22 (CIAT)
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

22. RHÉOLOGIE DES SUSPENSIONS D'AMIDON

La structure semi-cristalline de l'amidon natif explique son insolubilité dans l'eau. Cependant sa structure chimique est fortement hydrophile. A température ordinaire, l'amidon à saturation peut retenir environ 40g d'eau pour 100g de MS.

A partir de 55°C et en présence d'un excès d'eau apparaît le phénomène irréversible de l'empesage (ou gélatinisation). Il est dû à une rupture des liaisons hydrogènes entre les molécules constitutives de l'amidon, à l'hydratation du grain et à son gonflement (DUPRAT *et al.*, 1980). Le grain d'amidon perd sa biréfringence et la viscosité augmente avec la température jusqu'à une valeur maximale.

Si la température augmente encore, le grain éclate, ce qui provoque une diminution de la viscosité et conduit à l'apparition d'une phase colloïdale dispersée: c'est le phénomène de gélification (THIBAUT *et al.*, 1988).

Lors du refroidissement de la solution, la viscosité de la phase obtenue peut augmenter par une cristallisation du réseau macromoléculaire: ce dernier phénomène est la rétrogradation (THIBAUT et *al.*, 1988).

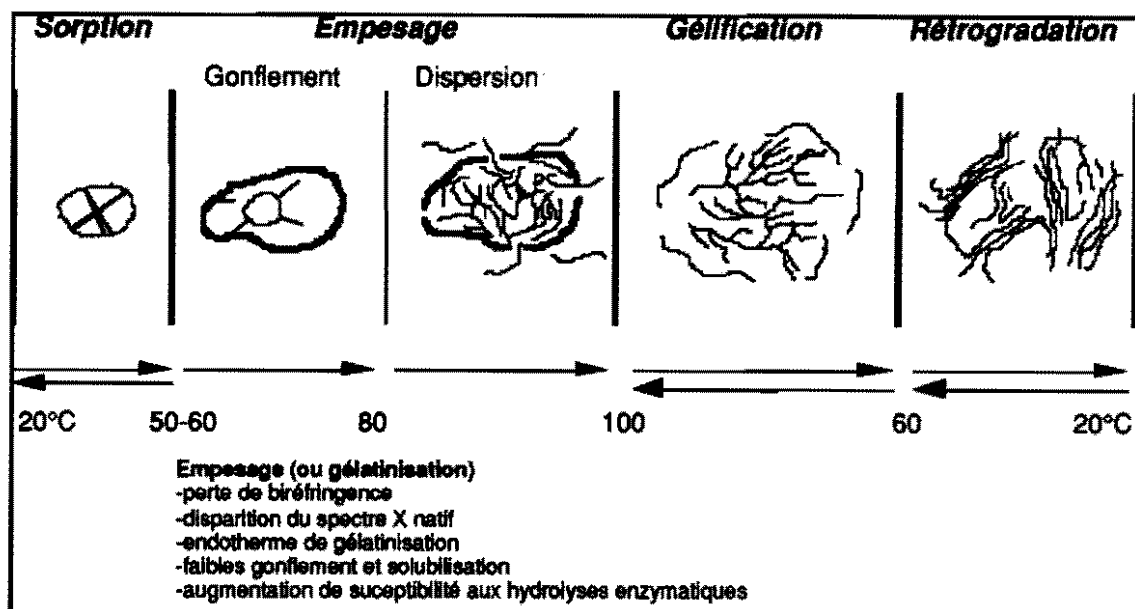


Figure 1 - Schématisation des divers états du grain d'amidon en fonction de la température en présence d'un excès d'eau.

Source: DUPRAT (1980) et MESTRES (1986)

2. L'AMIDON AIGRE DE MANIOC

La transformation du manioc a traditionnellement 2 objectifs fondamentaux : l'obtention d'un produit de seconde transformation stable, et l'abaissement de la teneur en composés cyanogénétiques présents dans la racine.

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

21. EXTRACTION PAR VOIE HUMIDE DE L'AMIDON

Le procédé traditionnel de production d'amidon de manioc comprend plusieurs étapes et a un rendement voisin de 20% (poids d'amidon / poids de racines fraîches) (RUIZ, 1988).

Après un lavage destiné à éliminer la terre et les enveloppes superficielles, les racines sont rapées et la pulpe obtenue est tamisée dans de l'eau. On obtient une suspension d'amidon qui est recueillie dans des tanks ou des canaux où elle va sédimenter. Après 24 heures de sédimentation, le surnageant et la couche grisâtre riche en protéines reposant sur l'amidon sont éliminés. L'amidon doux obtenu est transféré vers un tank de fermentation et inoculé avec le surnageant ("pied de cuve") d'un autre tank en fin de fermentation.

22. LA FERMENTATION DE L'AMIDON DE MANIOC

La fermentation est liée à l'action d'une succession de générations microbiennes (JORY, 1989), à répartir en 3 grands groupes (CEREDA, 1973) et transformant les propriétés physico-chimiques de l'amidon de manière distincte en fonction du temps de fermentation (CHUZEL, 1992).

D'une manière générale, la flore lactique prédomine. Les bactéries lactiques se développent au cours des premiers jours, puis restent présentes dans le milieu où elles continuent à produire de l'acide lactique (BRABET et DUFOUR, 1994).

CARDENAS et al. (1980) notent que l'acide lactique représente de 66 à 82% de l'acidité totale des amidons fermentés. Des analyses HPLC réalisées au CIAT sur des amidons aigres montrent que l'acide lactique représente en millimoles environ 95% du total des acides organiques produits lors de la fermentation (ASTÉ, 1994).

3. 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).

31. 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 matière sèche (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 une solution de NaOH molaire 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 sont 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.

32. 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.

4. LA PANIFICATION

41. PANIFICATION TRADITIONNELLE DE LA FARINE DE BLÉ

Le phénomène de panification de la farine de blé est possible grâce à la présence de 12% de protéines dans le grain de blé contre 2,5% pour la farine de manioc.

Le procédé comprend 4 étapes:

Le pétrissage

Il dure 25 minutes et permet d'obtenir une pâte lisse et homogène (ALAÏS, 1991). L'action du pétrin permet aux molécules d'eau de se lier aux différents groupements chargés existants sur les granules d'amidon et les molécules protéiques. Des liaisons hydrophobes, hydrogènes et dissulfures s'établissent entre les protéines et aboutissent à la formation d'un réseau visco-élastique, le gluten, emprisonnant l'amidon et donnant sa structure à la pâte (GODON, 1989). Associé aux lipides, le gluten forme au cours du pétrissage un film protéique capable d'emprisonner le gaz carbonique obtenu pendant la fermentation (GODON, 1989).

La fermentation

Elle dure 4 heures. Les glucides libres de la pâte sont fermentés par la levure dans un premier temps. Les glucides formés par l'attaque des amylases sur l'amidon le sont dans un deuxième temps. Le CO₂ produit est emprisonné dans le réseau de gluten et occasionne un début de levée de la pâte (GODON, 1989).

La cuisson

Elle dure 20 à 30 minutes à 250°C en atmosphère saturée en eau. Le volume du pain s'accroît, puis les protéines du gluten coagulent formant le squelette responsable de la forme du pain (DARBON, 1988). La croûte se forme alors et le pain acquiert couleur et flaveur grâce à la réaction de Maillard entre les produits d'amylose et les protéines (DARBON, 1988).

Lors du refroidissement, la rétrogradation de l'amidon débute, de l'eau est libérée (synérèse) et la croûte se ramollit.

42. LA PANIFICATION DE L'AMIDON DE MANIOC

La farine de manioc en panification a fait l'objet de nombreuses études. Par contre, l'amidon aigre, qui est un produit naturellement panifiable, a été peu étudié.

L'utilisation de produits de substitution du gluten, tels que le blanc d'oeuf et la margarine, permettent d'obtenir un léger pouvoir de panification à partir de farine de manioc (EGGLESTONE, 1992).

L'hydrolyse acide d'amidon natif ne remplace pas la fermentation dans l'acquisition du pouvoir de panification. Elle doit rester légère car l'expansion est impossible avec des grains trop fortement dépolymérisés (CAMARGO *et al.*, 1988).

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer le gonflement des pains:

1. le gonflement de la pâte pourrait être lié à:

-la gélatinisation "précoce" de grains d'amidon lors de la cuisson: ils formeraient un réseau amidonneux autour des grains intacts;

-la désorption et l'expansion, sous l'effet de la chaleur, du CO₂ et des acides organiques produits pendant la fermentation et adsorbés sur les grains intacts.

Durant la cuisson, le grain d'amidon se déshydrate en surface, gélatinise à l'intérieur puis s'expand. Il n'est pas détruit (CAMARGO *et al.*, 1988).

2. JORY (1989) émet l'hypothèse que le séchage au soleil permettrait l'adsorption des acides volatils dans les grains d'amidon fortement poreux à la suite des hydrolyses acides et enzymatiques. C'est la volatilisation de ces acides qui, au moment de la panification permettrait l'éclatement des grains d'amidon et le gonflement du pain.

3. la formation d'un réseau tridimensionnel pourrait être due à une réaction photochimique mettant en jeu l'acide lactique et l'amidon fermenté (LARSONNEUR, 1993).

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, émiètés et répartis de façon homogène. Les morceaux d'amidon obtenus mesurent de 2 à 10 mm de diamètre. L'épaisseur d'amidon pendant le séchage est proche de 1,5 cm ($0,2 \text{ g/cm}^2$) 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 réalisée sur un amidon fermenté pendant 33 jours montre que, lors du séchage solaire, l'acquisition du pouvoir de panification semble corrélée à l'augmentation de la tendance à la gélification de l'amidon: au bout de 3 heures, la tendance à la gélification 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 elle 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 à l'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 d'eau à 45% d'humidité et mis à sécher une seconde fois durant 8 heures. Aucune augmentation notable du pouvoir de panification n'apparaît pour l'un des amidons utilisés, par contre, une augmentation de $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ est notée 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, un des deux amidons 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 lorsqu'on utilise un 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 la puissance limitée 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.

53. UV ET PROCESSUS PHOTOCHEMISTIQUES

Les processus photochimiques sont liés à la présence de radiations visibles, UV ou IR qui conduisent 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 $\lambda < 1\text{nm}$).

531. La 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. 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, cf. fig 16) peuvent être ajoutés volontairement au polymère. Ils absorbent l'énergie lumineuse, passent 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 d'irradiation des polymères d'origine végétale (amidon et cellulose) sont décrites dans la littérature.

1. Le polymère extrait ou non de son milieu initial, 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 par bullage d'azote et à laquelle on ajoute des acides acryliques (TRIMNELL et al., 1980). Les lampes utilisées sont alors contenues dans un tube de quartz et plongées 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. L'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.

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

En présence d'UV et d'un barbotage 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 et s'accompagne d'une augmentation de 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.

534. L'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 anthraquinoïde. Le film cellulosique est plongé dans une solution contenant le colorant. Le colorant s'adsorbe sur la trame de cellulose. Il lui arrache un atome d'hydrogène et ainsi produit sur celle-ci un radical, sur la trame de cellulose, capable d'initier une polymérisation.

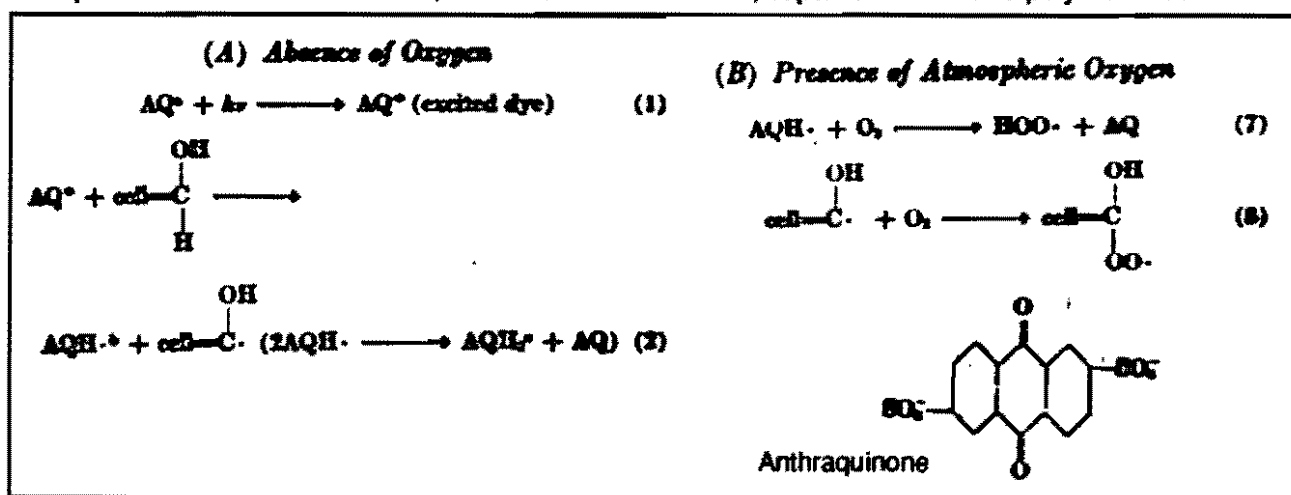


Figure 2 - Formation de radicaux libres par irradiation UV en présence d'un photoamorceur Source: GRACINTOV, 1980

L'amidon, comme les polymères vinyliques, absorbe 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 (photoamorçeurs) permet le greffage de polymères vinyliques sur de l'amidon dans le proche UV. Pour tester différents systèmes amorçeurs de réaction de photogreffage de polymères vinyliques sur l'amidon (fig 3), il faut éviter les radiations inférieures à 300nm que l'amidon peut absorber directement. Pour cela, MERLIN et al. (1980) utilisent un contenant en verre pour l'amidon et la lampe UV est placée à l'extérieur. Ainsi, seules les radiations de longueur d'onde supérieures à 300nm irradient l'amidon.

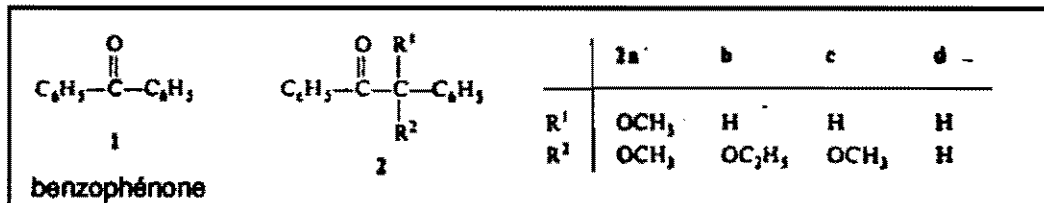


Figure 3 - Différents systèmes photoamorçeurs utilisés pour le greffage de composés vinyliques sur l'amidon

Source: MERLIN et al., 1980

Des spectres ESR (Electron Spin Resonance) permettent d'analyser les radicaux produits. Après une irradiation à $\lambda=360\text{nm}$ en présence d'amorçeur, des radicaux sont détectés. Sans photoamorçeur dans les mêmes conditions, aucun radical n'est formé. Par ailleurs, l'irradiation sans photoamorçeur par l'ensemble des raies émises par la lampe UV donne des spectres ESR identiques à ceux obtenus à 360 nm en présence d'amorçeurs (lampe OSRAM, 200W).

536. La 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 photoamorçeurs. Comme dans le cas de l'irradiation γ , 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).

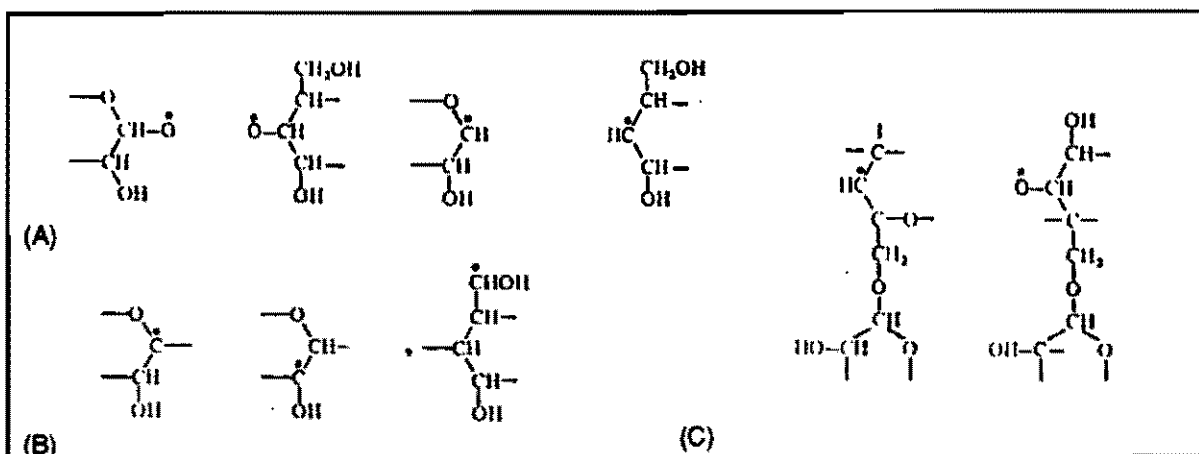


Figure 4 - 3 types de radicaux formés par irradiation UV de l'amidon

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 polysidique (fig 5).

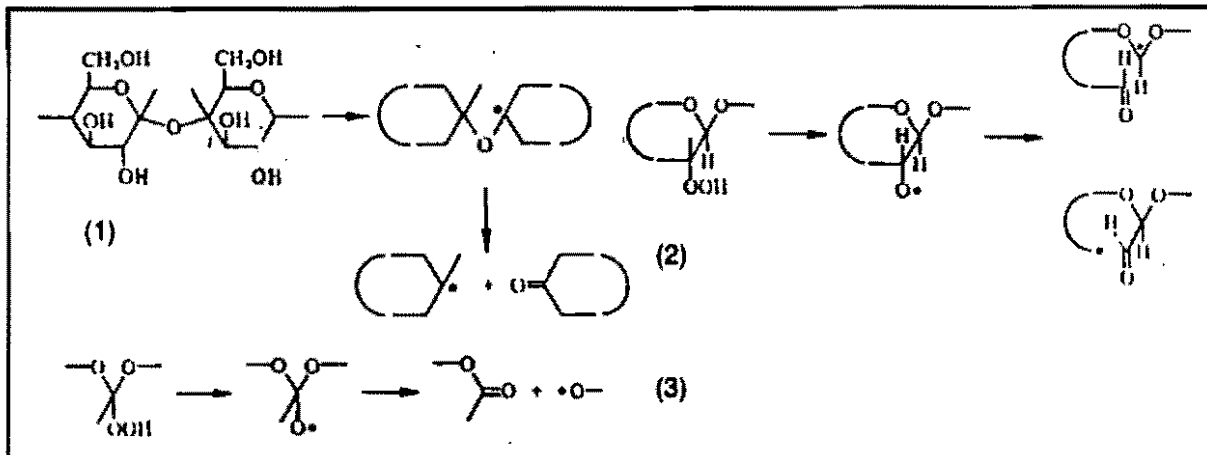


Figure 5 - Représentation de désactivation de radicaux pouvant entraîner une rupture de chaîne polysidique

Source: MERLIN et al., 1980

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

MERLIN et al. (1980) ont greffé du méthacrylate de méthyle (MMA) sur l'amidon en phase hétérogène. La féculé 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. Il peut y avoir photolyse directe du monomère M: $AH \rightarrow A^\bullet + H^\bullet$, $AH \rightarrow A_1^\bullet + A_2^\bullet$, $M \rightarrow M^\bullet$

Le schéma de la série de réaction pouvant conduire à l'homopolymérisation du MMA et au polymère greffé (PG) s'envisage de la manière décrite en figure 6. Des recombinaisons radicalaires ou des transferts d'hydrogène explique les réactions de terminaison.

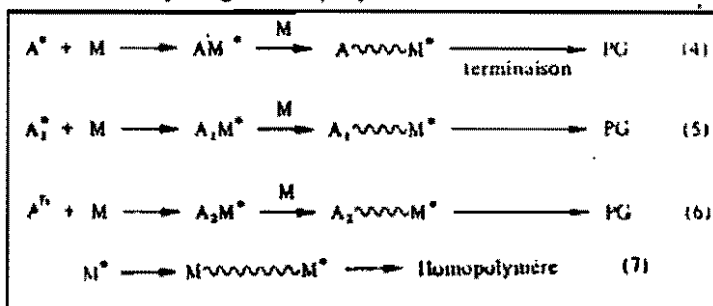


Figure 6 - Schéma des réactions conduisant au greffage d'un polymère vinyllique sur de l'amidon

Source: MERLIN et al., 1980

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) expliquent 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 photoexcitée 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 7).

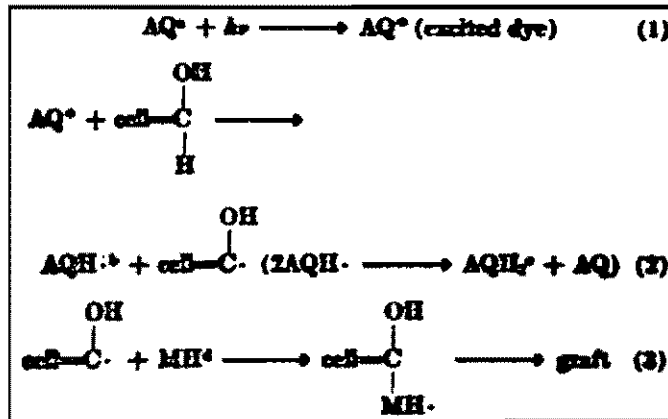


Figure 7 - Modèle de greffage par irradiation UV d'un monomère vinylique sur un film cellulosique en présence d'antraquinone

Source: GRACINTOV et al., 1980

MATÉRIEL ET MÉTHODES

MATÉRIEL ET MÉTHODES

1. PRÉPARATION DE ÉCHANTILLONS

11. MATIÈRE PREMIÈRE

Les échantillons d'amidon utilisés proviennent de la rallanderilla "la Agustina". Elle se situe dans le département du Cauca, au coeur de la plus importante région productrice d'amidon de manioc de Colombie. Les racines de manioc sont achetées à de petits producteurs de la région ou proviennent des cultures du CIAT. Dans le premier cas, il est parfois difficile de s'assurer de la variété alors que les variétés plantées au CIAT sont parfaitement déterminées. Après extraction par voie humide, l'amidon fermente pendant environ 30 jours en tank de fermentation.

Tableau 1 - Les amidons utilisés pour l'étude

Matière première	Date de prélèvement	Variété	Temps de fermentation (jours)	Désignation	Origine
(J)	variable (10/2 au 14/3)	Algodona	variable: 0, 1, 3, 4, 6, 8, 12, 15, 20, 26, 29, 32	J0, J1, J3, J4, J6, J8, J12, J15, J20, J26, J29, J32	Cauca
(K)	30/8/94	Mbra 12	32	(K)	CIAT (Valle)
(L)	15/12/94	Mven 25	32	(L)	Cauca
(M)	30/1/95	Parrita	32	(M)	Cauca
(N)	26/1, 3/2, 13/2, 22/2/95	Algodona	variable: 0, 15, 24	N0, N15, N24	Cauca
(O)	13/2/95	Raya-7	30	(O)	Cauca

12. LES PRÉLÈVEMENTS

Pour l'amidon (J), des échantillons ont été prélevés tout au long de la production:

- du lait d'amidon lors de l'extraction par voie humide. Décanté puis mis à sécher à l'ombre et au frais dans le laboratoire, il constitue le temps 0 de l'expérience (J0).
- de l'amidon provenant du tank de sédimentation, au premier et au troisième jour suivant l'extraction (J1 et J3).
- de l'amidon lors du transfert du tank de fermentation vers le tank de sédimentation (J4).
- de l'amidon issu du tank de fermentation à différents stades de la fermentation (J6, J8, J12, 15, J20, J26, J29, J32).

Dans le tank de sédimentation (J1 et J3), l'amidon est prélevé à la pelle au fond du tank. Dans le tank de fermentation, le prélèvement s'effectue à l'aide d'une tarière de géologue sur toute la profondeur de la cuve (1m). Un échantillonnage total est réalisé de la manière suivante :

la surface du tank est divisée en 12 zones rectangulaires. Cinq points dans chacun de ces rectangles sont définis, le centre et 4 autres points, en général proches des 4 angles. A chaque date de prélèvement, on choisit un point dans une des 12 zones rectangulaires, différent de celui du prélèvement précédent et de l'amidon y est prélevé avec la tarière. L'opération est répétée, pour une date de prélèvement donnée, sur le même point dans chacune des 12 zones rectangulaires.

Les autres amidons (K, L, M, O) sont prélevés à la pelle en surface du tank de fermentation, après élimination d'une couche superficielle de 5 cm d'épaisseur.

N0 est prélevé le jour de l'extraction dans les canaux de sédimentation. N15 et N24 sont prélevés à la pelle dans le tank de fermentation après élimination d'une couche superficielle de 10cm d'épaisseur.

13. CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

Tous les échantillons sont transportés dans des sacs plastiques et sont congelés le jour même de leur prélèvement à -12°C. Ils ne sont décongelés que pour être utilisés dans différentes expériences. Les échantillons après séchage sont placés dans des sacs plastiques fermés hermétiquement et dont l'air est éliminé au maximum. Ils sont ensuite conservés au réfrigérateur à 4°C.

2. ESSAIS DE LAVAGE DANS L'EAU

21. LAVAGE DANS L'EAU DE J32

4 échantillons d'amidon frais J32 sont mis en suspension dans différents volumes d'eau distillée. L'agitation magnétique dure 1h30 à température ambiante et est suivie de 15 heures de décantation à 4°C. Des échantillons de surnageant sont alors prélevés et l'amidon sédimenté est congelé.

Le rapport $\frac{\text{masse de MS}}{\text{masse totale de la suspension}}$ est égal à: 1/3,5 - 1/5 - 1/11,1 - 1/21.

22. LAVAGES SUCCESSIFS DANS L'EAU DE N32

Une suspension à 20% de MS d'amidon dans de l'eau est réalisée. L'agitation magnétique dure 1h30 à température ambiante et est suivie de 6 à 7 heures de décantation à 4°C. Le surnageant est alors éliminé et remplacé par de l'eau distillée afin d'obtenir de nouveau une suspension à 20% de MS. Cette opération est répétée 5 fois successivement et des prélèvements sont réalisés après chaque décantation.

Pour le calcul du taux de dilution lavage après lavage, on fait l'hypothèse que les acides organiques contenus dans l'amidon se répartissent de manière homogène dans toute la masse de la suspension. Ainsi, les taux de dilutions obtenus respectivement du 1^{er} au 5^e lavage sont les suivants: 1/5 - 1/25 - 1/125 - 1/625 - 1/3125.

3. IMPRÉGNATION EN ACIDE LACTIQUE

31. PROTOCOLE GÉNÉRAL

600g de MS d'amidon sont prélevés et mélangés dans un béccher pendant 4 heures (agitation magnétique douce) à 1400 ml VQSP d'acide lactique de concentration donnée. Suivent 15 heures de décantation, puis une fois le surnageant éliminé, la congélation de l'amidon à -12°C en attendant le séchage.

32. POUR L'AMIDON J (SUIVI DE FERMENTATION)

Les 12 échantillons prélevés au cours du suivi de fermentation ont été imprégnés le même jour, en même temps, avec de l'acide lactique 0,02M. Le protocole est légèrement modifié: après 15 minutes d'agitation magnétique suivent 1h45 de décantation à température ambiante. Cette opération est répétée 4 fois. Après la 4^e agitation, les bécchers sont mis à décanter à 4°C pendant 15h. Le surnageant est alors éliminé et l'amidon congelé dans des sacs plastiques à -12°C.

4. LE SÉCHAGE

41. MÉTHODE

Le séchage à l'étuve se fait sur des plateaux recouverts de papier d'aluminium. L'épaisseur d'amidon varie de 0,5 à 1 cm, et la température de l'étuve varie de 40 à 50 degrés. La durée du séchage est variable de 8 à 10 heures.

Le séchage au soleil se fait sur des feuilles plastiques noires d'une dimension de 45X60cm² le même jour pour tous les échantillons d'une même expérience. D'une manière générale, 500g d'amidon frais (environ 250g de MS) sont séchés sur une feuille, soit environ 0,18g/cm². La durée moyenne d'exposition au soleil est de 8 heures.

42. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR D'AMIDON LORS DU SÉCHAGE SOLAIRE

La surface de séchage reste fixée à 45cmX60cm (2700cm²) et la quantité d'amidon frais varie de 250g à 2000g. L'épaisseur est exprimée en g d'amidon frais en début de séchage par cm². Le pouvoir de panification est évalué.

43. ESSAI DE FILTRATION DE LA LUMIÈRE SOLAIRE

Les échantillons de filtres proviennent de la société AtoHass¹ et font 18cmX28cm (504cm²). La position des filtres au dessus de l'amidon pendant le séchage à été standardisée en utilisant des supports en bois: la distance du filtre à l'amidon est de 5cm.

Tableau 2 - Les filtres utilisés pour caractériser les longueurs d'onde efficaces

origine	référence	épaisseur	désignation
AtoHass	Altuglass CN sans filtre UV	3mm	A
CIAT	Verre	5mm	B
AtoHass	Altuglass CN incolore	8mm	C
AtoHass	Altuglass CN inactinique	5mm	D

L'amidon congelé est posé sur un film plastique noir et recouvert par un filtre donné. Les quantités d'amidon séchées sont fixées pour un même essai. Le séchage solaire dure 8 heures et les échantillons sont brassés manuellement aux temps: 1/2h, 1h, 3h, 5h et 7h.

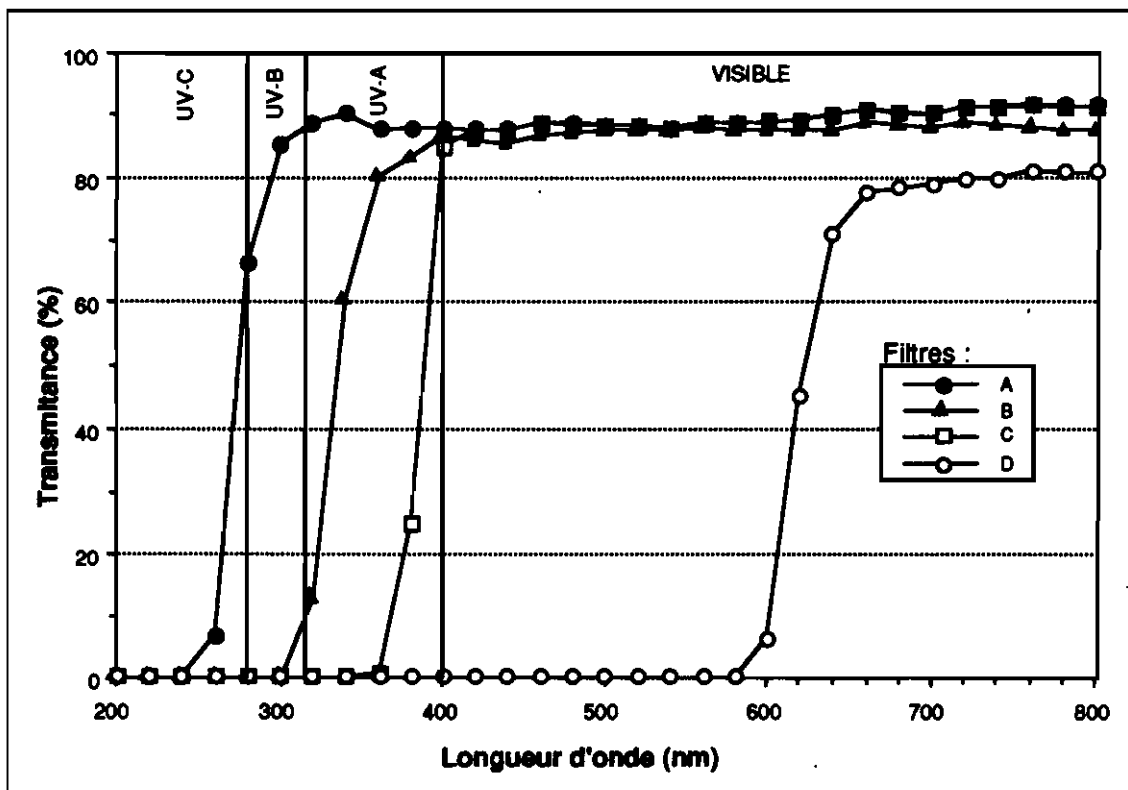


Figure 8 - spectre de transmission des différents filtres utilisés

5. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET ANALYSES

51. TAMISAGE

Tous les échantillons sont tamisés à 65 Mesh avant de procéder aux analyses pour éliminer les agrégats d'amidons séchés.

¹ AtoHass Europe, 22 place des Vosges, cedex 94 - F92033 Paris la Défense 5

52. MATIÈRE SÈCHE

La mesure de MS est réalisée à partir d'environ 5 grammes d'amidon et 3 fois par échantillons. Dans le cas d'un amidon frais (environ 50% d'humidité) un premier séchage de 2 heures à 60°C est réalisé afin d'éviter une gélatinisation de l'amidon. La température est ensuite montée à 105°C pendant 24 heures. Dans le cas d'un amidon sec (environ 15% d'humidité), les échantillons sont laissés 24 heures à 105°C.

52. PH ET L'ACIDITÉ TOTALE

Une solution à 10% (g de MS/volume total en ml) de l'échantillon à analyser est agitée pendant 30 minutes avant d'être mise à décanter 30 minutes au réfrigérateur à 4°C. Le surnageant est filtré (Whatman, Glass microfibre filters, cat.1 820 150). Après ajout de phénolphthaléine (1%), 50 ml de surnageant sont titrés par de la soude (NaOH) 0,01 ou 0,05 M. Le résultat est exprimé en 10^{-3} mol de H^+ /100 g de MS.

Le pH est mesuré à l'aide d'un pHmètre sur le reste du surnageant filtré.

53. TENEUR EN ACIDE LACTIQUE

15 ml de H_2SO_4 (0,06 M) sont ajoutés à 10g d'amidon en base sèche. Le mélange est agité une minute au vortex, homogénéisé au mixeur Ultraturax pendant une minute à 24 000 RPM (rotation par minute) puis suit une deuxième agitation d'une minute au vortex. Le surnageant est filtré à 0,45 micromètres et analysé par HPLC.

20 microlitres de filtrat sont injectés dans une colonne Aminex HPX874 (BIORAD) dont la température est maintenue à 65°C. La séparation est basée sur une combinaison des échanges d'ions, d'échanges hydrophobes et de tamisage moléculaire.

Une solution de H_2SO_4 (0,006 M) est utilisée comme éluant au débit de $0,8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Le pic d'acide lactique est détecté en UV à 210 nm et le résultat est exprimé en g d'acide lactique par 100 g d'amidon initial en base sèche.

54. PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES

Les propriétés rhéologiques sont mise en évidence à l'aide d'un viscoamylographe Brabender. Dix minutes d'agitation magnétique permettent de mettre en suspension 25 g d'amidon en base sèche dans un milieu réactionnel composé d'un tampon phosphate 0,02M auquel est additionné un inhibiteur enzymatique ($HgCl_2$, 0,01M). Cette suspension est complétée à 500 ml et introduite dans le bol du viscoamylographe.

La vitesse de rotation du module mobile du viscoamylographe est de 75 RPM et la température s'accroît régulièrement de $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$, de 25°C à 90°C . Elle est stabilisée ensuite à 90°C pendant 20 min avant d'être refroidie, toujours régulièrement de $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 50°C et d'être maintenue pendant 10 min à 50°C . Les viscosités sont exprimées en unités Brabender.

55. LA MESURE DU POUVOIR DE PANIFICATION

La méthode de mesure des pouvoirs de panification a été développée au CIAT par LAURENT (1992) et modifiée par LARSONNEUR (1993).

85 g d'amidon en base sèche sont mélangés à 100 g de fromage Campesino (Ets Alpina) dans un pétrin Hobart à vitesse lente (165 RPM) pendant une minute. De l'eau est ajoutée au mélange de façon à obtenir 65 ml d'eau dans la masse, et le tout est mélangé à vitesse moyenne (300 RPM) pendant 2 minutes.

De la masse obtenue, 6 patons de 30 g sont pesés et mis en forme d'anneau de 2 centimètres de diamètre intérieur. Ils sont introduits au four à 280°C pendant 17 minutes, puis laissés à température ambiante deux heures avant d'effectuer la mesure des poids et des volumes (volumètre). Le pouvoir de panification s'exprime en cm^3/g (volume spécifique).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

PARTIE I - SUIVI DE FERMENTATION D'UN AMIDON DE MANIOC

Plusieurs suivis de fermentation ont déjà été réalisés et ont permis de suivre l'évolution des propriétés physicochimiques de l'amidon (LARSONNEUR, 1992 et DUFOUR *et al.*, 1994). Aucun n'avait porté jusque là sur la variété "Algodona" (Mcol 1522 du germoplasme du CIAT), qui est connue pour présenter un très bon pouvoir de panification.

Une fermentation d'amidon issu de la variété de manioc "Algodona" a été initiée à la ralleria du CIAT et les prélèvements effectués tout au long de la fermentation ont permis de suivre l'évolution de quelques propriétés physicochimiques.

Le séchage au soleil réalisé au CIAT sur tous les échantillons prélevés a donné des renseignements importants sur le rôle de la fermentation et du séchage solaire dans l'acquisition du pouvoir de panification. La consommation d'acide lactique lors du séchage solaire observée par DUFOUR *et al.* (1994) et LARSONNEUR (1992) nous a conduit à l'étude de l'effet d'une imprégnation en acide lactique avant le séchage des échantillons. La concentration d'imprégnation est 0,02M et a été fixée d'après les travaux de VERNEREY (1994).

1. PH. ACIDITÉ TOTALE ET TENEUR EN ACIDE LACTIQUE

11. PH

Sans imprégnation en acide lactique, quelque soit le type de séchage, le pH diminue rapidement et se stabilise vers 3,5 après le 15^e jour de fermentation (cf. fig 1.1). Le séchage solaire entraîne une légère augmentation du pH qui n'excède pas 0,5 après le 3^e jour de fermentation.

Quelque soit le séchage, avec et sans imprégnation en acide lactique, les courbes se rejoignent dès le 4^e jour et se stabilisent à des valeurs de pH (cf. fig 1.1 et 1.2) proches de 3,5 après séchage étuve et proche de 3,7 après séchage solaire.

Discussion:

Le pH se stabilise dans tous les cas à une valeur proche de celle du pKa de l'acide lactique (3,45): proche de son pKa, l'acide lactique exerce un fort pouvoir tampon.

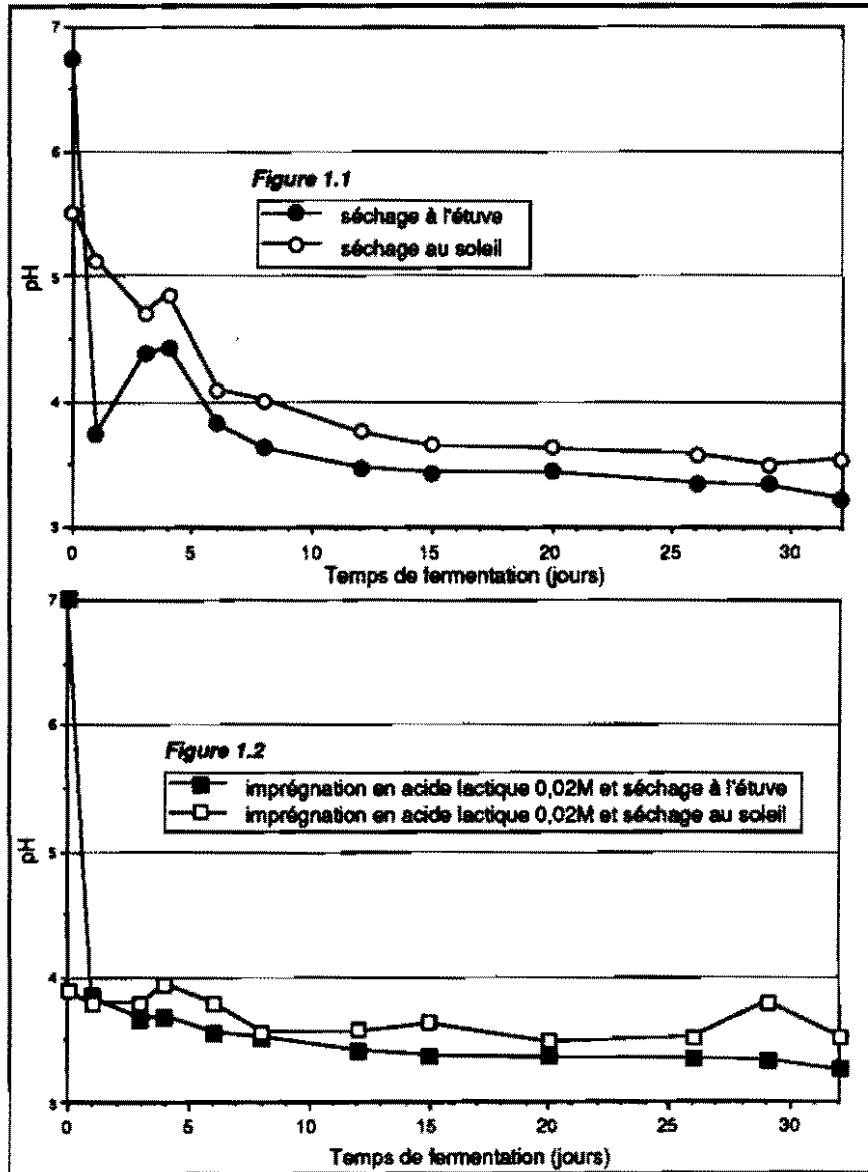
12. L'ACIDITÉ TOTALE

L'allure générale des courbes (cf. fig 1.3) montre une augmentation faible de l'acidité totale durant les 4 premiers jours jusqu'au passage en tank de fermentation, suivie d'une augmentation beaucoup plus forte jusqu'au 20^e jour. Entre le 20^e et le 25^e jour, les courbes se stabilisent. Les valeurs d'acidité des échantillons séchés au soleil sont toujours inférieures à celles des échantillons séchés à l'étuve.

Pour un séchage donné, la différence entre les valeurs d'acidité des échantillons imprégnés ou non imprégnés va croissante avec le temps de fermentation. Les courbes des échantillons non imprégnés croissent tout au long de la fermentation alors que les autres se stabilisent entre le 15^e et le 20^e jour. Par ailleurs les courbes des échantillons imprégnés croisent celles des échantillons non imprégnés au 6^e jour pour le séchage étuve et au 11^e jour pour le séchage solaire. Les échantillons imprégnés en acide lactique ont une acidité supérieure pendant les 6 premiers jours. Après, c'est le contraire qui s'observe.

Discussion:

Après 6 jours et 11 jours respectivement pour les échantillons séchés à l'étuve et au soleil, la mise en suspension de l'amidon dans une solution 0,02M d'acide lactique entraîne le lessivage d'une partie de l'acide contenu dans l'amidon.



Figures 1.1 et 1.2 - Evolution du pH de J (algodona) au cours du suivi de fermentation en fonction du séchage et de l'imprégnation en acide lactique

13. LA TENEUR EN ACIDE LACTIQUE

Une forte augmentation de la teneur en acide lactique s'observe durant les 15 premiers jours de fermentation (cf. fig 1.4). Les teneurs en acide lactique des échantillons séchés à l'étuve sont toujours supérieures pour un traitement donné à celles des échantillons séchés au soleil.

Après le 12^e jour, l'écart de teneur en acide lactique observé avant et après séchage solaire est beaucoup plus important pour les échantillons non imprégnés en acide lactique que pour les échantillons imprégnés en acide lactique.

Discussion:

De l'acide lactique est produit pendant la fermentation. Après le 10^e jour, l'imprégnation en acide lactique 0,02M entraîne un lessivage de l'acide lactique produit par la fermentation. La disparition de l'acide lactique durant le séchage solaire peut s'expliquer par sa consommation dans une réaction photochimique ou par sa volatilisation (LARSONNEUR, 1992).

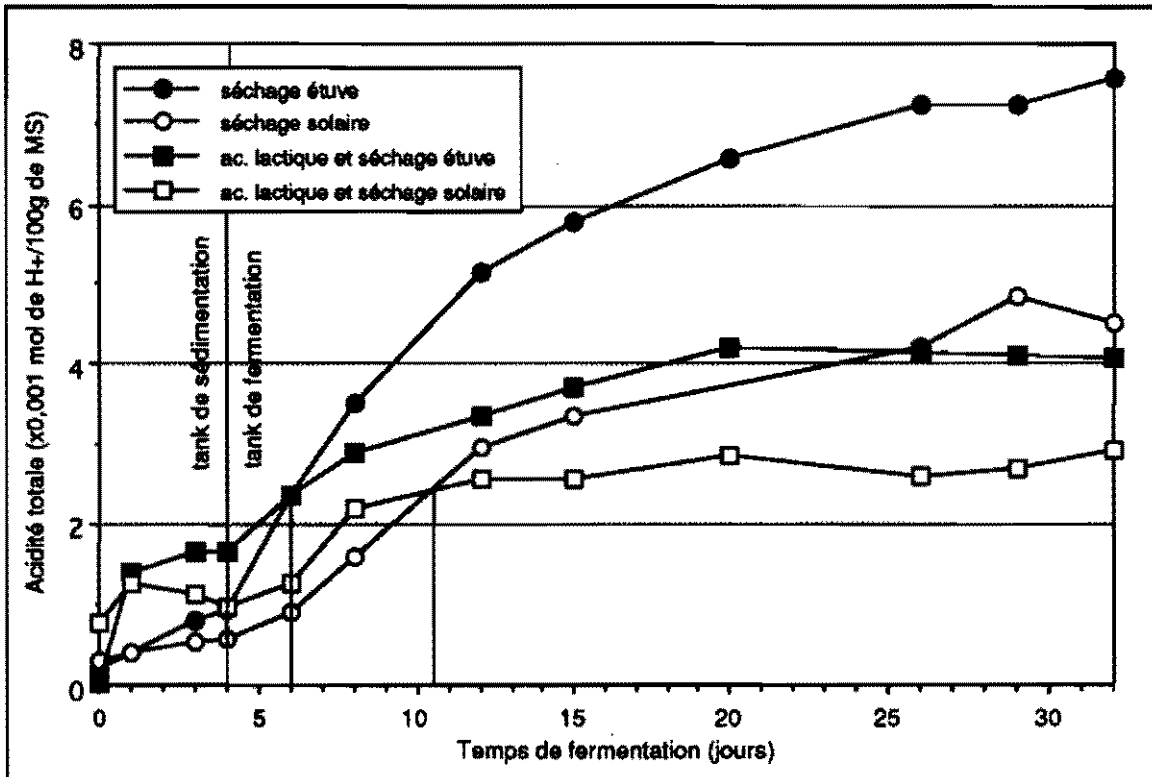


Figure 1.3 - Evolution de l'acidité totale de J (algodona) au cours de la fermentation effet de la nature du séchage et d'une imprégnation en acide lactique 0,02M

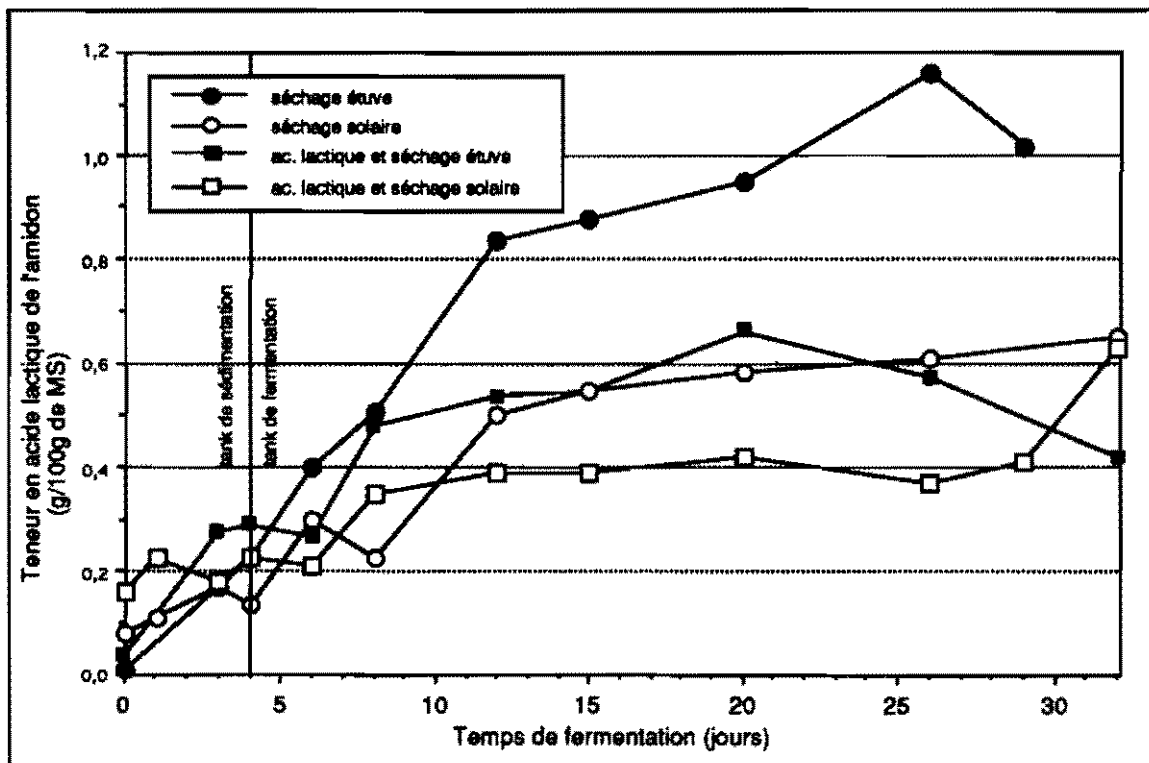
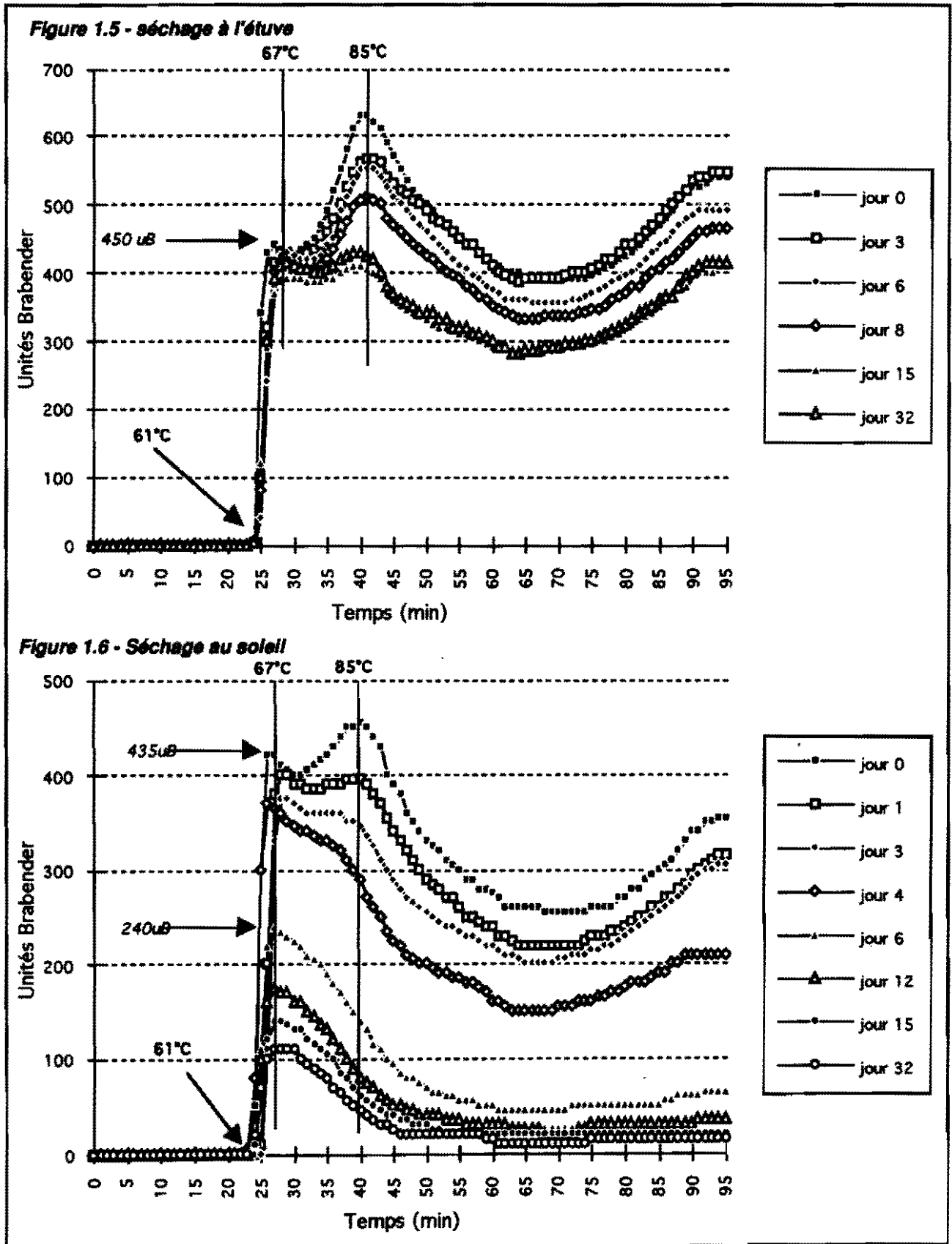
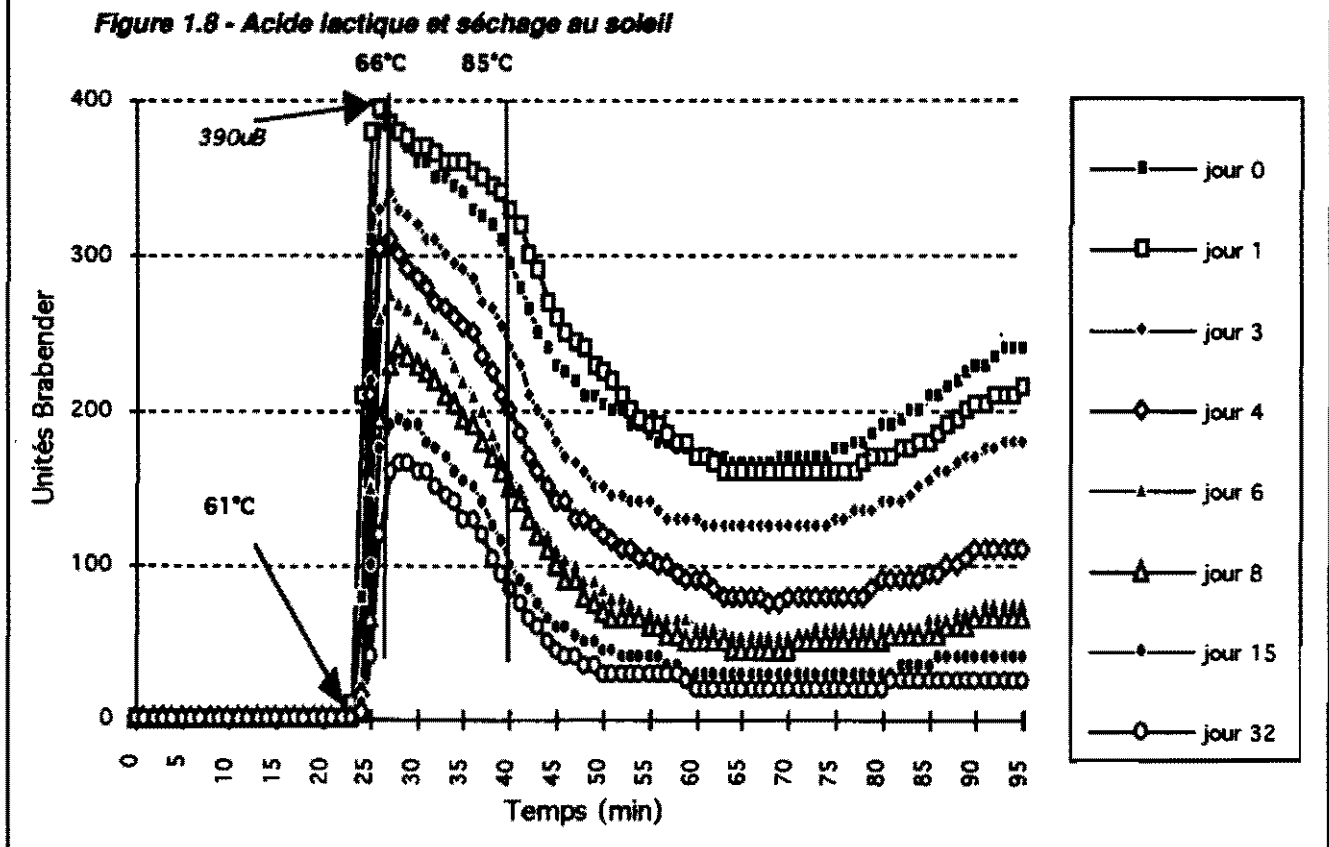
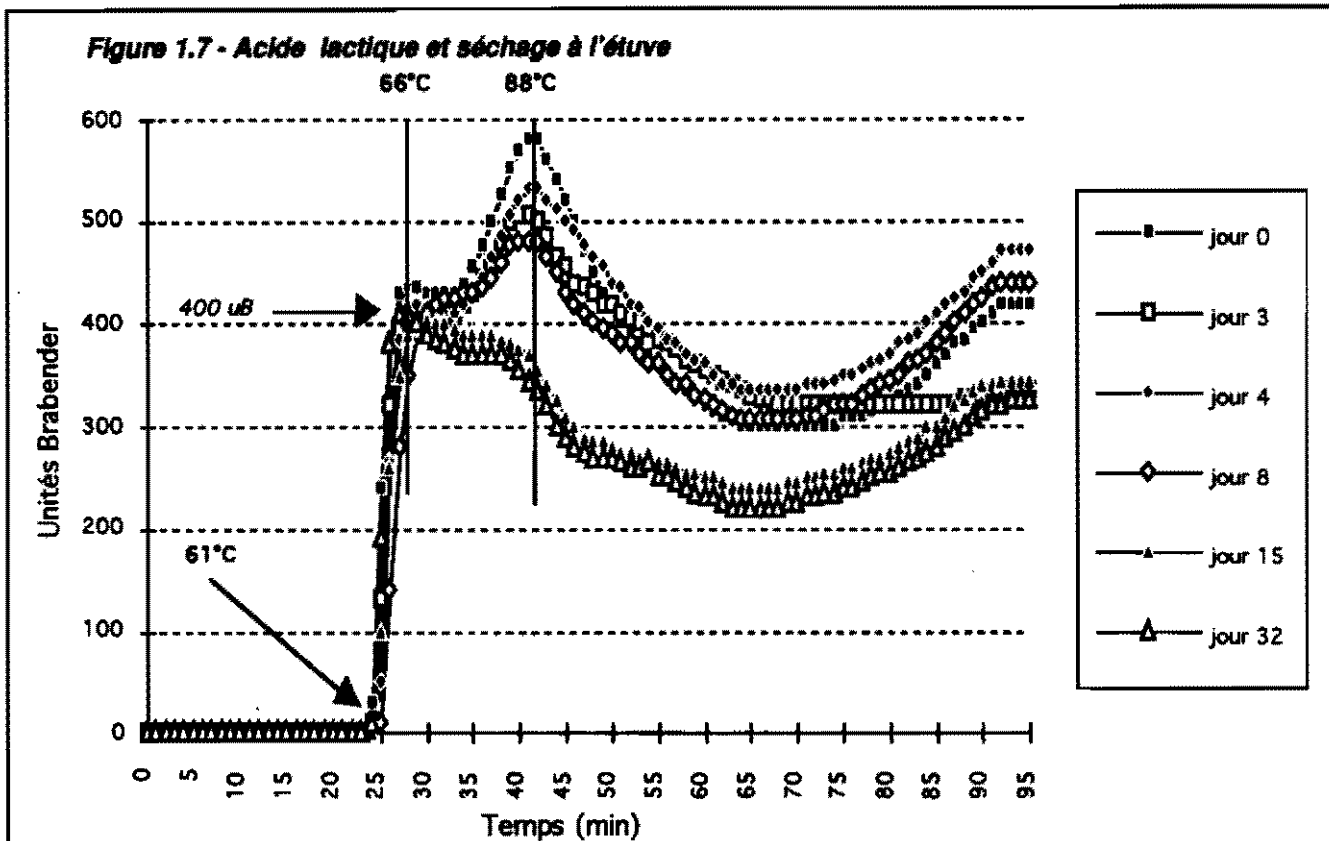


Figure 1.4 - Evolution de la teneur en acide lactique de J (algodona) au cours de la fermentation, effet d'une imprégnation en acide lactique 0,02M et de la nature du séchage



Figures 1.5 et 1.6 - Evolution des propriétés rhéologiques de l'amidon J (algodons) au cours de la fermentation



Figures 1.7 et 1.8 - Evolution des propriétés rhéologiques de l'amidon J (algodona) au cours de la fermentation imprégnation en acide lactique 0,02M avant séchage de chacun des prélèvements réalisés

14. SYNTHÈSE

La fermentation de l'amidon de manioc est homolactique et l'acide lactique représente selon CARDENAS et al. (1980) de 66 à 82% des acides organiques produits.

Le tableau 1 nous montre que dans le cas de J32 séché à l'étuve, l'acide lactique représente en % du nombre total de moles d'acides organiques produits 94,6%.

Tableau 3 - Concentration (mmol) des différents acides organiques présents dans l'amidon aigre J32 après séchage étuve

	mmol	% du total de mmoles d'acides organiques
lactique	58,51	94,6
acétique	1,60	2,6
propionique	0,78	1,3
butyrique	1,22	1,9
total	61,32	100

L'imprégnation en acide lactique 0,02M par la mise en suspension d'amidon dans une solution d'acide lactique permet d'apporter de l'acide lactique en début de fermentation. Par la suite, elle entraîne un lessivage de l'acide lactique présent dans l'amidon. De l'acide lactique disparaît durant le séchage solaire.

2. EVOLUTION DES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES

21. EFFET DE LA FERMENTATION ET DU SÉCHAGE SOLAIRE

La fermentation entraîne une diminution de la viscosité de l'amidon, ainsi qu'une atténuation du second optimum de viscosité à 85°C (cf. fig 1.5 et 1.6). Le séchage solaire entraîne une diminution de la viscosité pour une date de prélèvement donnée et entraîne une différenciation nette des profils de viscosité des différents prélèvements au premier optimum à 67°C.

Pour les échantillons de 0 à 4 jours de fermentation, l'effet du séchage solaire sur le premier optimum est faible : les valeurs de viscosité changent peu. Dès le 6^e jour, le séchage solaire entraîne une chute importante de la viscosité: elle passe de 400 à 240 unités Brabender (uB) pour le jour 6 (cf. fig 1.6). Le second optimum de viscosité (85°C) disparaît dès le 4^e jour après séchage solaire.

22. EFFET DE L'IMPRÉGNATION EN ACIDE LACTIQUE

Après séchage à l'étuve

Avec ou sans imprégnation en acide lactique, les valeurs de viscosité (cf. fig 1.7 et 1.8) au premier optimum à 66°C sont les mêmes tout au long du suivi de fermentation (400uB). L'imprégnation en acide lactique entraîne une baisse des valeurs de viscosité pour un prélèvement donné au 2nd optimum à 85°C: elles vont de 340 à 580 uB alors qu'elles varient de 400 à 630 uB sans imprégnation en acide lactique.

Après séchage solaire

Après imprégnation en acide lactique (cf. fig 1.5), le 2nd optimum de viscosité à 85°C disparaît quelque soit le temps de fermentation, alors qu'un épaulement est encore visible jusqu'au 4^e jour sans imprégnation. La brusque diminution de viscosité observée entre le 4^e et le 6^e jour sans imprégnation en acide lactique ne se distingue plus après imprégnation: les valeurs au premier optimum à 66°C diminuent de manière beaucoup plus régulière.

23. DISCUSSION

Diminution de la viscosité au cours de la fermentation

DUFOUR et *al.* (1994) émet l'hypothèse d'une dégradation de l'amidon par des enzymes bactériennes pour expliquer l'abaissement des profils de viscosité.

Présence d'un second optimum de viscosité vers 85°C

Présent sur tous les profils de viscosité après séchage étuve, il disparaît au bout du 4^e jour après séchage solaire.

Après s'être hydraté une première fois brusquement (gélatinisation), l'amidon atteint son maximum de viscosité au moment où les grains se rompent (ROMERO, 1993). On a alors un mélange de fragments de grains riches en amylopectine et gonflés en eau, de grains fondus et de molécules d'amylose dissoutes. C'est probablement au niveau des fragments de grains riches en amylopectine que se produit une "2^e gélatinisation" augmentant encore la viscosité. Cette deuxième gélatinisation résulterait de l'hydratation de ces fragments et d'une seconde rupture. Cela suppose qu'il y a 2 niveaux de structure dans le grain d'amidon, l'un dégradé à 61°C, l'autre dégradé à 88°C.

Après 6 jours de fermentation et séchage solaire, le second pic disparaît de tous les viscoamylogrammes. La fermentation combinée au séchage solaire détruirait le deuxième niveau de structure précédemment évoqué.

Effet de l'acide lactique

Après séchage à l'étuve

- Après séchage à l'étuve (cf. fig 1.5 et 1.7), les différences entre les viscoamylogrammes avec ou sans imprégnation sont très faibles. On en déduit que la fermentation est responsable des variations des propriétés viscoélastiques, mais que l'acide lactique intervient très peu sur ces propriétés avant séchage solaire.

Pour un traitement donné (imprégnation ou pas en acide lactique), la différenciation des courbes au cours du suivi de fermentation intervient au second optimum, ce qui montre que la fermentation agit sur un niveau de structure de l'amidon qui est dénaturé à 88°C lors de la réalisation du viscoamylogramme. Les premiers optimums restent tous identiques et sont donc générés par un niveau de structure de l'amidon non affecté par la fermentation ou affecté par la fermentation sans que cela ne se manifeste avant séchage solaire.

Après séchage solaire

- Après séchage solaire (cf. fig 1.6 et 1.8), on observe une différenciation très nette des viscoamylogrammes dès le premier optimum de viscosité à 66°C. Sans imprégnation en acide lactique, les valeurs au premier optimum des échantillons des 4 premiers jours de fermentation restent cependant proches, dans une fourchette de 50 uB. Après imprégnation en acide lactique, cette fourchette est de 80 uB: en début de fermentation un ajout d'acide lactique avant le séchage solaire permet une meilleure différenciation des propriétés viscoélastiques.

L'acide lactique associé au séchage solaire agit comme révélateur d'un effet de la fermentation sur la structure de l'amidon. On en déduit également que la fermentation agit aussi sur le niveau de structure de l'amidon responsable du premier optimum de viscosité et que ce niveau de structure est fortement affecté par le séchage solaire en présence d'acide lactique.

24. SYNTHÈSE

L'acide lactique est indispensable à la modification des propriétés viscoélastiques de l'amidon lors du séchage solaire. Il agit aussi bien sur le niveau de structure responsable du premier optimum que sur celui responsable du second optimum.

La fermentation a un rôle autre que la production d'acide lactique, essentiel pour la modification des propriétés viscoélastiques de l'amidon lors du séchage solaire. La modification des transformations de la structure de l'amidon par la fermentation est révélée lors de l'exposition au soleil en présence d'acide lactique.

3. EVOLUTION DU POUVOIR DE PANIFICATION

Les pouvoirs de panification obtenus (cf. fig 1.9) après séchage à l'étuve sont faibles et constants ($2\text{cm}^3/\text{g}$). Quelque soit la durée de fermentation, aucune transformation du pouvoir de panification n'est constatée.

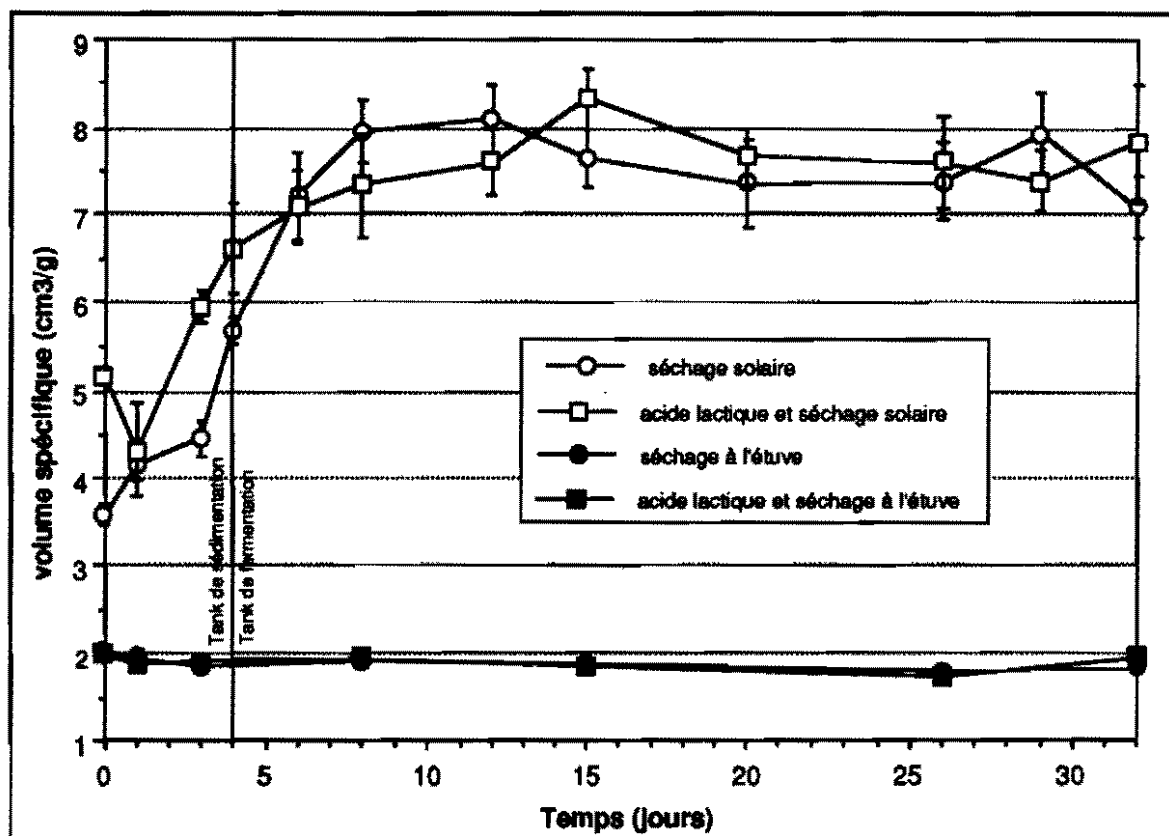


Figure 1.9 - Evolution du pouvoir de panification de l'amidon J (algodona) en fonction du temps de fermentation (Imprégnation ou non en acide lactique 0,02M)

Après séchage solaire, une augmentation du pouvoir de panification est observée jusque vers 8-10 jours de fermentation, puis les valeurs se stabilisent vers la valeur $7,5\text{cm}^3/\text{g}$. L'imprégnation en acide lactique 0,02M permet d'augmenter le pouvoir de panification jusqu'au 6^e jour de fermentation.

Discussion

Les transformations des propriétés physico-chimiques observées pendant la fermentation suivie d'un séchage étuve ne sont pas suffisantes pour obtenir une panification de l'amidon. Le séchage solaire est indispensable à l'apparition de cette propriété.

Le pouvoir de panification après séchage solaire augmente tant que la teneur en acide lactique augmente et ceci jusque vers 8-10 jours de fermentation. Après, la teneur en acide lactique continue de croître alors que le pouvoir de panification n'augmente plus: à partir de la valeur d'acide lactique présente dans l'amidon fermenté 8-10 jours (0,5 à 0,6 g/100g de MS), l'acide n'est plus un facteur limitant l'acquisition du pouvoir de panification.

L'imprégnation en acide lactique 0,02M des échantillons du suivi apporte effectivement de l'acide lactique jusque vers le 5^e jour. Or le pouvoir de panification augmente avec l'imprégnation en acide lactique jusqu'au 6^e jour de fermentation exclu. Ceci confirme le rôle important joué par l'acide lactique dans l'acquisition du pouvoir de panification.

Au 6^e jour de fermentation, la teneur en acide lactique de l'amidon est de 0,4g/100g de MS et l'imprégnation en acide lactique 0,02M n'apporte plus d'acide lactique à l'amidon. L'imprégnation avec une concentration supérieure permettant de dépasser la teneur 0,6g/100g de MS (acide lactique non limitant pour le pouvoir de panification) aurait permis de préciser le rôle, autre que la production d'acide lactique, de la fermentation.

4. SYNTHÈSE

1. L'amidon Mcol1522 (J) a, de par sa structure même, la possibilité de panifier après séchage solaire .

2. L'acide lactique est indispensable à la modification des propriétés viscoélastiques de l'amidon lors du séchage solaire: il intervient comme révélateur des transformations physico-chimiques de l'amidon pendant la fermentation.

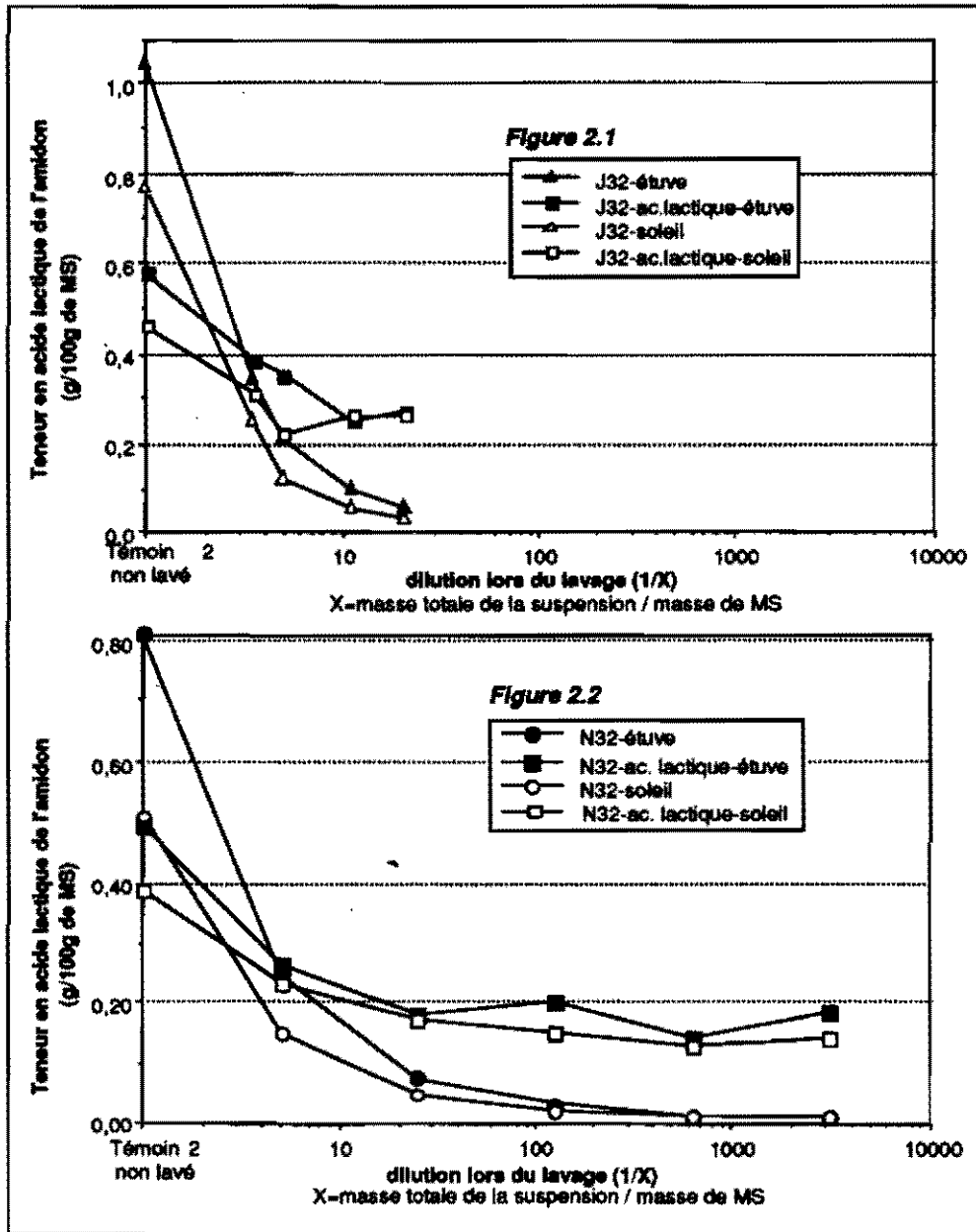
La partie I a permis de mettre en évidence le rôle de l'acide lactique, les transformations liées à la fermentation et au séchage solaire dans l'acquisition du pouvoir de panification. L'objectif de la partie II est de préciser le rôle de l'acide lactique.

PARTIE II - LAVAGE DANS L'EAU D'AMIDONS AIGRES

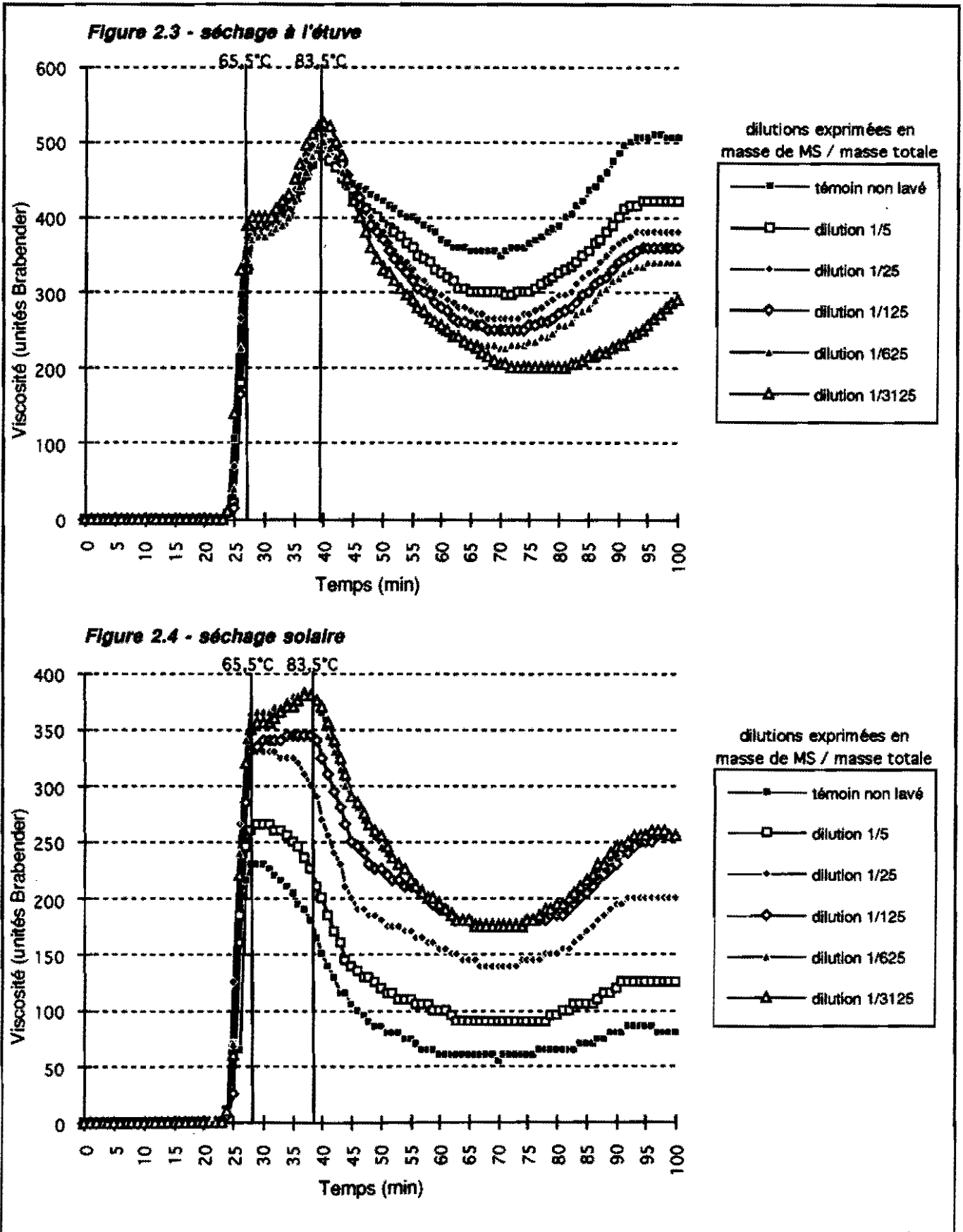
Le lavage de l'amidon aigre dans l'eau devrait permettre d'éliminer des éléments produits pendant la fermentation et soluble dans l'eau comme l'acide lactique. Si l'acide lactique est le seul de ces éléments responsable du pouvoir de panification, une imprégnation en acide lactique 0,03M postérieure au lavage devrait permettre de revenir au pouvoir de panification du témoin non lavé.

1. LAVAGE ET RÉIMPRÉGNATION EN ACIDE LACTIQUE DE 2 AMIDONS AIGRES

11. EFFET DE DIFFÉRENTS TRAITEMENTS SUR LA TENEUR EN ACIDE LACTIQUE



Figures 2.1 et 2.2 - Lavage dans l'eau suivi ou non d'une imprégnation en acide lactique 0,02M effet sur la teneur en acide lactique de 2 amidons aigres



Figures 2.3 et 2.4 - Lavages dans l'eau, effet sur les propriétés rhéologiques de l'amidon aigre N32 (algodona)

Figure 2.5 - Acide lactique et séchage à l'étuve

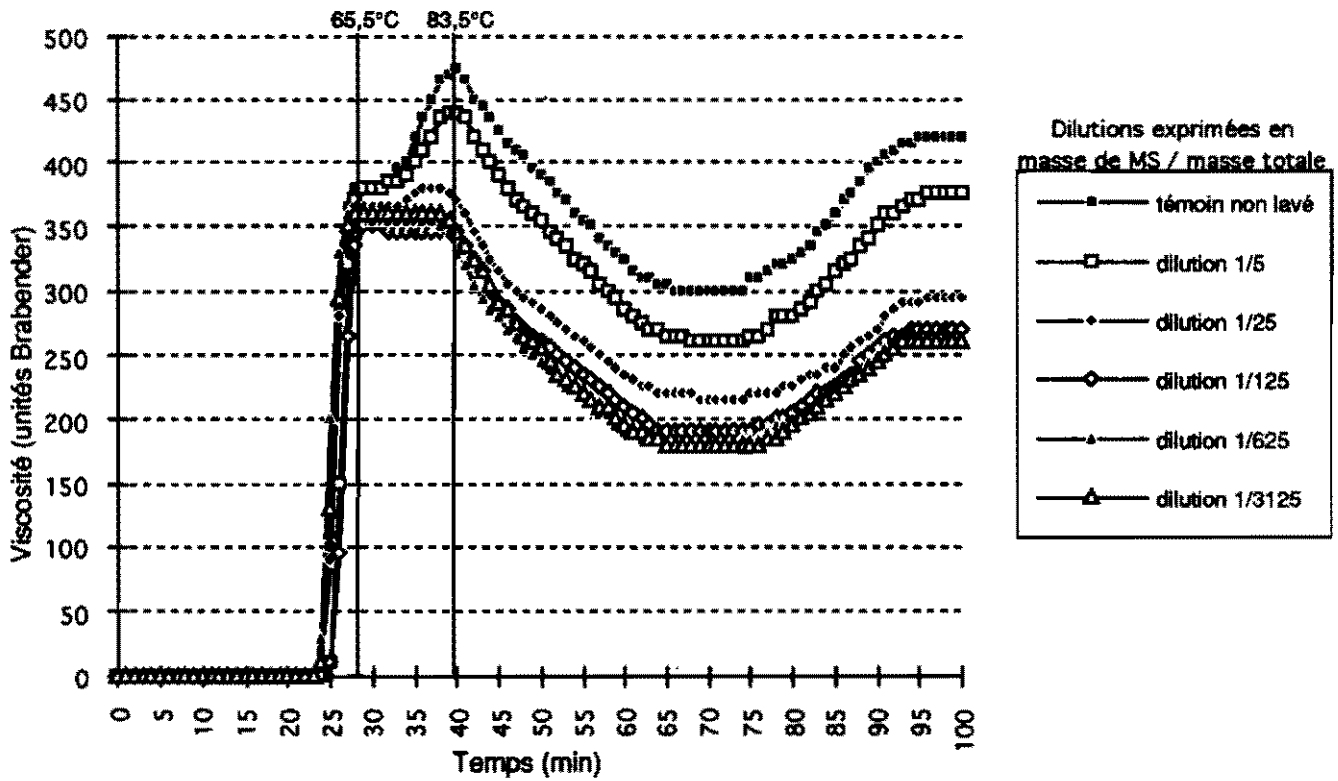
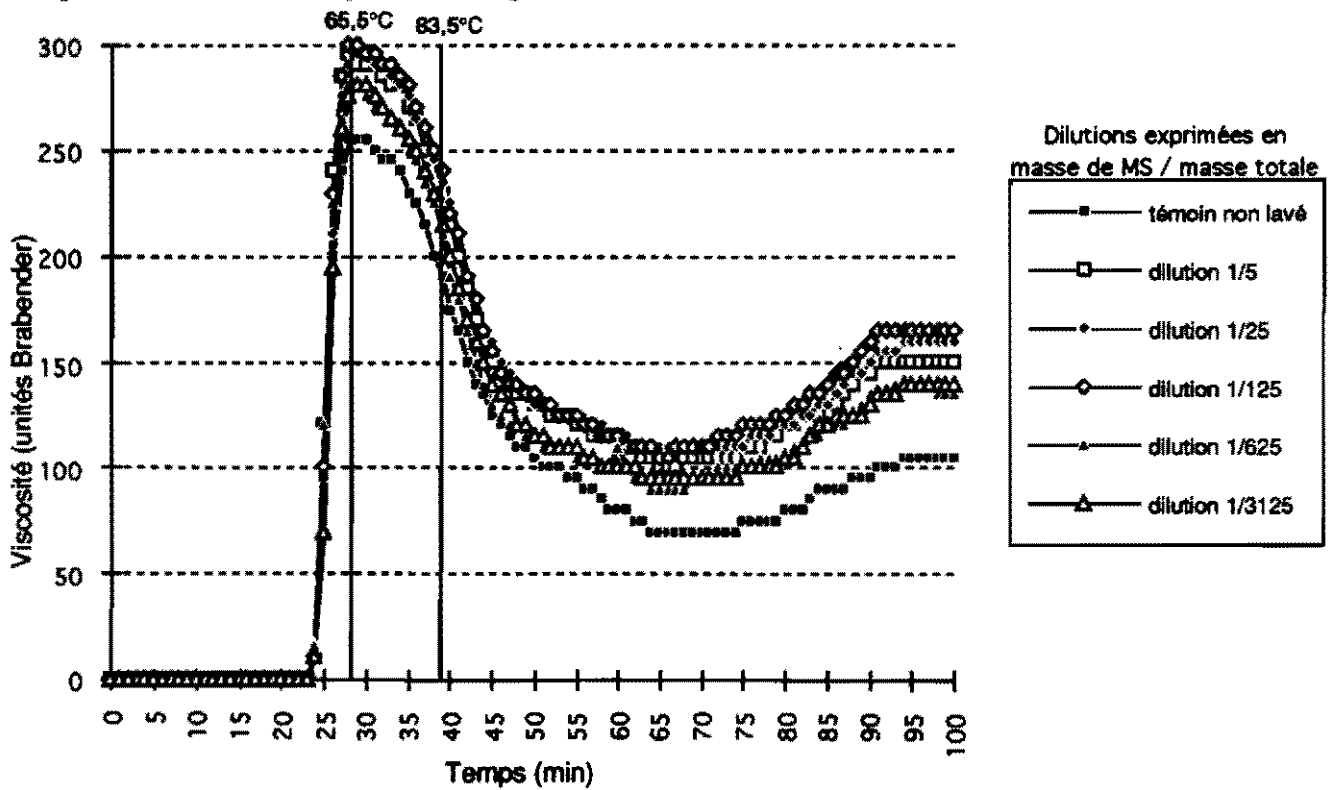


Figure 2.6 - Acide lactique et séchage au soleil



Figures 2.5 et 2.6 - Lavage dans l'eau suivi d'une imprégnation en acide lactique 0,03M effet sur les propriétés rhéologiques de l'amidon aigre N32 (algodona)

Le lavage à l'eau entraîne une diminution de la teneur en acide lactique (cf. fig 2.1 et 2.2): elle devient inférieure à 0,1g/100g de MS pour les dilutions supérieures à 1/10.

Pour les amidons non lavés, l'imprégnation en acide lactique entraîne une dilution de l'acide lactique présent dans l'amidon. L'imprégnation en acide lactique pour les amidons lavés avec des dilutions supérieures à 1/10 permet de revenir à des teneurs en acide lactique proches de 0,2g/100g de MS pour N32 et de 0,25g/100g de MS pour J32.

Discussion

Dans le cas de J32, la concentration suffisante pour l'obtention d'un pouvoir de panification maximum est située entre 0,4g/100g de MS et 0,5g/100g de MS (cf. Partie I). Une manipulation intéressante serait de refaire ces expériences de lavages avec deux concentrations de réimprégnation après lavage, 0,02M et 0,1M par exemple. Ainsi, l'acide lactique n'étant plus un facteur limitant pour la panification, l'effet d'autres éléments lessivés par le lavage pourrait être mis en évidence.

12. EFFET SUR LES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES

Les comportements observés par rapport à la dilution pour les deux amidons aigres J32 et N32 étant très similaires, seul le cas de N32 est décrit dans ce qui suit.

Après séchage à l'étuve (cf. fig 2.3), les courbes sont identiques quelque soit la dilution jusqu'au 2nd optimum à 83,5°C. Une différenciation nette apparaît par la suite en fonction de la dilution : plus celle-ci augmente, moins le gel formé est visqueux et plus sa rétrogradation est faible.

Le séchage au soleil (cf. fig 2.4) entraîne une différenciation très nette des courbes au premier optimum à 65,5°C, l'atténuation du second optimum pour les 3 plus fortes dilutions et sa disparition pour les 3 plus faibles dilutions. Les valeurs de viscosité pour une dilution donnée diminuent nettement après séchage solaire: à 65,5°C, elles passent de la plage 370-400uB à 230-360uB. Les amidons qui donnent les profils de viscosité les plus bas après séchage étuve donnent les profils de viscosité les plus hauts après séchage solaire.

Suivi d'un séchage à l'étuve (cf. fig 2.5), l'imprégnation en acide lactique entraîne une différenciation des courbes à 83,5°C. Les valeurs à 65,5°C restent les mêmes et les gels formés ont des valeurs de viscosité et des propriétés de rétrogradation proches de celles des échantillons non imprégnés.

Le séchage solaire des échantillons imprégnés en acide lactique (cf. fig 2.6) entraîne la disparition du second pic de viscosité, une différenciation très faibles à 65,5°C et une chute, pour une dilution donnée des valeurs de viscosité. La viscosité diminue beaucoup plus rapidement entre 65 et 100°C que pour les autres traitements. Les gels formés sont peu visqueux.

Discussion:

La figure 2.4 montre que pour les fortes dilutions, le second optimum de viscosité ne disparaît pas après séchage solaire, alors qu'il disparaît pour les faibles dilutions. L'acide lactique présents en quantité supérieure à 0,09g/100g de MS (N32, dilution 1/25, séchage à l'étuve -fig 2.2) pourrait, associé au séchage solaire mener à la disparition du second optimum de viscosité.

Pour les fortes dilutions (teneurs en acide lactique après séchage étuve inférieures à 0,05g/100g de MS), le second optimum de viscosité ne disparaît pas (cf. fig 2.4). Pour les échantillons imprégnés en acide lactique (teneur en acide lactique supérieure à 0,15g/100g de MS - fig 2.2), le second optimum de viscosité disparaît après séchage solaire sur tous les viscoamylographes (cf. fig 2.6): l'acide lactique pourrait intervenir dans une réaction menant à la disparition du second optimum de viscosité pendant le séchage solaire.

13. EFFET DE LA DILUTION SUR LES PROPRIÉTÉS DE PANIFICATION

Suivi d'un séchage à l'étuve, le lavage à l'eau d'un amidon aigre n'entraîne aucune variation du pouvoir de panification (cf. fig 2.7). Le séchage au soleil montre par contre une décroissance du pouvoir de panification avec l'augmentation du taux de dilution lors du lavage de l'amidon.

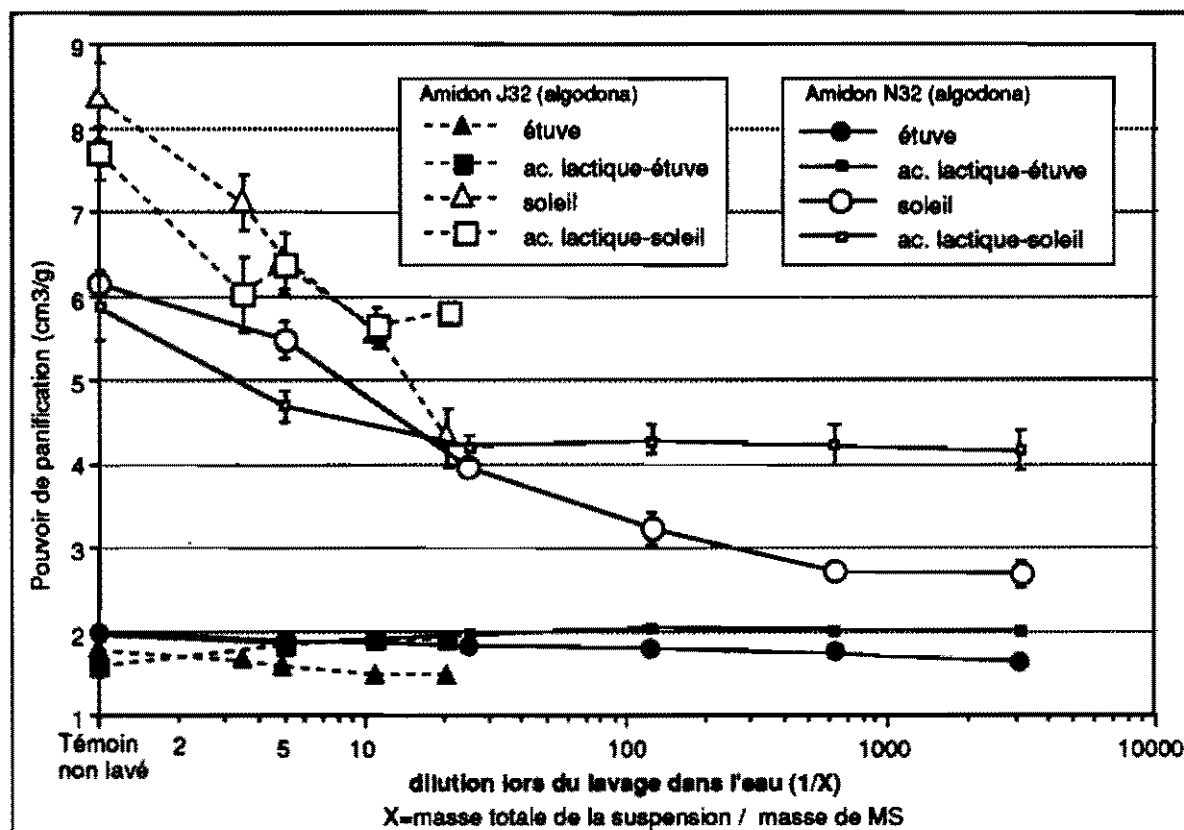


Figure 2.7 - Lavage dans l'eau suivi ou non d'une imprégnation en acide lactique effet sur le pouvoir de panification de 2 amidons algues

L'imprégnation en acide lactique entraîne une légère diminution du pouvoir de panification pour les amidons lavés avec des dilutions faibles et une augmentation du pouvoir de panification pour les amidons lavés avec de forte dilution.

Discussion

Une dilution des échantillons d'amidon aigre au 1/5 permet d'obtenir une teneur en acide lactique voisine de celle des échantillons réimprégnés après lavage par une solution 0,03M d'acide lactique. Cette teneur est comprise entre 0,17 et 0,25 pour N32 et 0,25 et 0,35 pour J32 (cf. fig 2.1 et 2.2). Par ailleurs, la dilution au 1/5 des échantillons entraîne une baisse du pouvoir de panification de 8,5 à 6,5 pour J32 et de 6,2 à 5,5 pour N32 (cf. fig 2.7).

Des dilutions supérieures jusqu'à 1/3000 suivies d'une réimprégnation par une solution 0,03M d'acide lactique ne permettent pas de revenir au pouvoir de panification de la dilution 1/5: 5,7cm³/g (contre 6,5 pour la dilution 1/5) pour une dilution 1/20 de J32 suivie d'une réimprégnation en acide lactique, et 4,2cm³/g (contre 5,5 pour la dilution 1/5) pour une dilution 1/3000 de N32 suivie d'une réimprégnation en acide lactique.

On peut donc être amené à penser que d'autres composants solubles dans l'eau et nécessaires à l'obtention du pouvoir de panification lors du séchage au soleil sont éliminés par le lavage dans l'eau. Des études complémentaires seront réalisées en utilisant différentes concentrations de réimprégnation en acide lactique pour mettre en évidence ce phénomène.

14. SYNTHÈSE

Le lavage dans l'eau entraîne une élimination de l'acide lactique de l'amidon aigre et la diminution du pouvoir de panification.

Lorsque le lavage est suivi d'un séchage à l'étuve, la viscosité des gels obtenus diminue avec l'augmentation du taux de dilution lors du lavage (cf. fig 2.3). Après séchage solaire, les profils de viscosité ont des allures similaires mais les valeurs de viscosité à une température donnée augmentent avec la dilution (cf. fig 2.4).

L'imprégnation en acide lactique des amidons lavés permet d'augmenter le pouvoir de panification, mais celui-ci ne revient pas à la valeur obtenue après un lavage de dilution 1/5: l'hypothèse de l'existence d'autres éléments que l'acide lactique, solubles dans l'eau et nécessaires à l'acquisition du pouvoir de panification peut être envisagée.

Le second optimum de viscosité disparaît lorsque lors du séchage solaire lorsque la teneur en acide lactique est supérieure à 0,09g/100g de MS pour l'amidon J32.

Le fermentation agit en modifiant les propriétés de l'amidon et en produisant de l'acide lactique. Ce dernier entre en jeu dans une réaction photochimique indispensable à l'acquisition du pouvoir de panification. L'objet de la troisième partie de ce rapport est de déterminer quelles sont les plages de longueur d'onde induisant la réaction photochimique et de voir s'il existe des spécificités pour chacune de ces plages.

PARTIE III - ÉPAISSEUR ET LONGUEUR D'ONDE AU COURS DU SÉCHAGE

1. TEST DE DIFFÉRENTES ÉPAISSEURS AU COURS DU SÉCHAGE

Les épaisseurs de séchage sont exprimées en grammes d'amidon frais par cm^2 en début de séchage.

11. INFLUENCE SUR LA CINÉTIQUE DE SÉCHAGE

Plus l'épaisseur de séchage augmente, plus l'obtention d'une matière sèche proche de 90% est longue (cf. fig 3.1 et 3.2). Après 8 heures de séchage solaire, on obtient avec les plus faibles épaisseurs des MS allant de 90 à 95%.

Pour l'amidon J32 et une épaisseur de $0,740 \text{ g/cm}^2$, 14 heures de séchage solaire sont nécessaires pour obtenir une MS proche de 90% alors que 5 heures seulement sont nécessaires avec une épaisseur de $0,092 \text{ g/cm}^2$.

12. INFLUENCE SUR LE POUVOIR DE PANIFICATION

Pour les amidons N15 et J32, les pouvoirs de panification optima sont obtenus avec les épaisseurs de séchage les plus faibles (cf. fig 3.3). Pour $0,370$ et $0,740 \text{ g/cm}^2$, le pouvoir de panification diminue. Pour l'amidon K, le pouvoir de panification est de 3,9 pour $0,09 \text{ g/cm}^2$. Il passe à 5,3 pour $0,185 \text{ g/cm}^2$ et se maintient à plus de 5 pour les autres épaisseurs.

Huit heures de séchage solaire ne sont pas suffisantes pour obtenir une MS supérieure à 85% avec l'épaisseur $0,740 \text{ g/cm}^2$; 2 à 6 heures de séchage supplémentaires sont nécessaires. Réalisé au soleil, ce séchage complémentaire améliore notablement le pouvoir de panification de l'amidon qui passe de 4,7 à $5,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour N15 et de 6,1 à $8,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour J32.

13. DISCUSSION

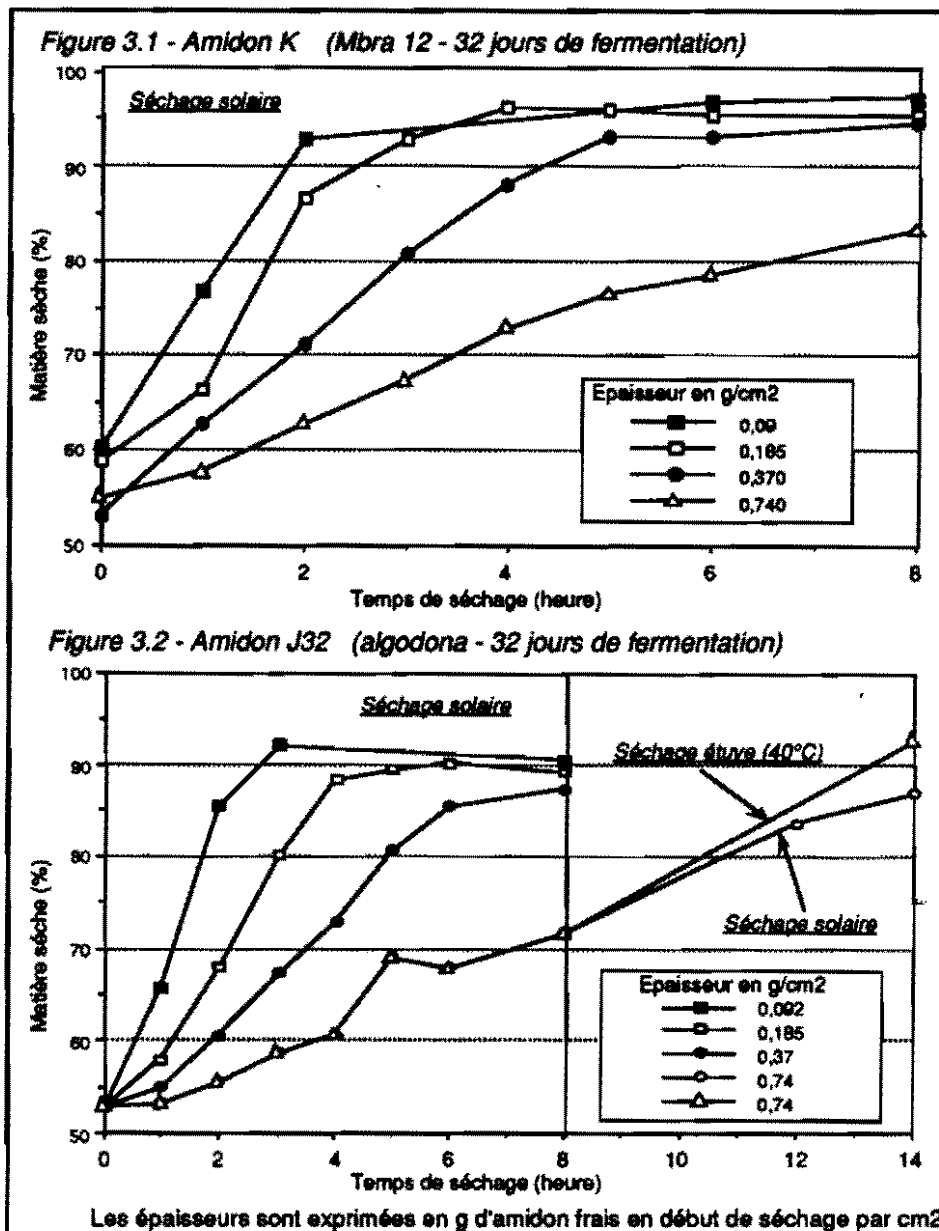
L'augmentation du pouvoir de panification observé pour K et J32 lorsqu'on passe de $0,09$ à $0,185 \text{ g/cm}^2$ indique qu'un séchage trop rapide ou qu'une irradiation trop forte ne permettent pas d'obtenir un pouvoir de panification optimum:

- l'eau, qui s'évapore très rapidement dans le cas d'un séchage avec une faible épaisseur, semble manquer pour le bon déroulement de la réaction photochimique liée à l'irradiation solaire,
- une irradiation trop intense peut entraîner une photodégradation des macromolécules d'amidon qui pourrait modifier la panification.

La diminution du pouvoir de panification avec l'augmentation de l'épaisseur de séchage s'explique si on considère que l'irradiation est un traitement de surface. En effet une épaisseur importante ne permet pas à la partie inférieure de la couche d'amidon d'être irradiée et donc à la réaction photochimique menant à la panification de se réaliser.

Le pouvoir de panification de l'amidon K ne diminue quasiment pas lorsque la couche augmente. Le brassage réalisé toutes les heures permettrait donc une irradiation suffisante de l'amidon. Ceci tendrait à montrer que la quantité d'énergie solaire nécessaire à l'obtention d'un pouvoir de panification maximum varie d'un amidon à l'autre.

Dans le cas des amidons N15 et J32, une exposition complémentaire au soleil après 8 premières heures de séchage solaire permet d'augmenter notablement le pouvoir de panification : une épaisseur trop importante d'amidon pendant le séchage solaire est donc compensée par une exposition plus longue au soleil.



Figures 3.1 et 3.2 - Evolution de la teneur en matière sèche en fonction du temps et de l'épaisseur au cours du séchage

14. SYNTHÈSE:

La quantité d'énergie radiative reçue de même que l'humidité pendant l'irradiation semblent être des paramètres importants dans l'acquisition du pouvoir de panification.

LARSONNEUR (1993) a montré que les propriétés de panification s'acquièrent pendant les 3 premières heures de séchage solaire, lorsque l'humidité dans l'amidon est encore élevée. L'eau pourrait servir de solvant pour les radicaux libres produits lors de l'irradiation et permettre leur déplacement et leur répartition dans l'amidon.

La variété et la durée de fermentation peuvent également influencer sur l'acquisition du pouvoir de panification. Le séchage de l'amidon N15 très rapide et avec une faible épaisseur ($0,09\text{g/cm}^2$) donne un très bon pouvoir de panification alors que pour les amidons N32 et J32, c'est avec l'épaisseur $0,185\text{g/cm}^2$ que le meilleur pouvoir de panification est obtenu. Des composés produits de manière différente selon la variété et le temps de fermentation influenceraient la réaction photochimique.

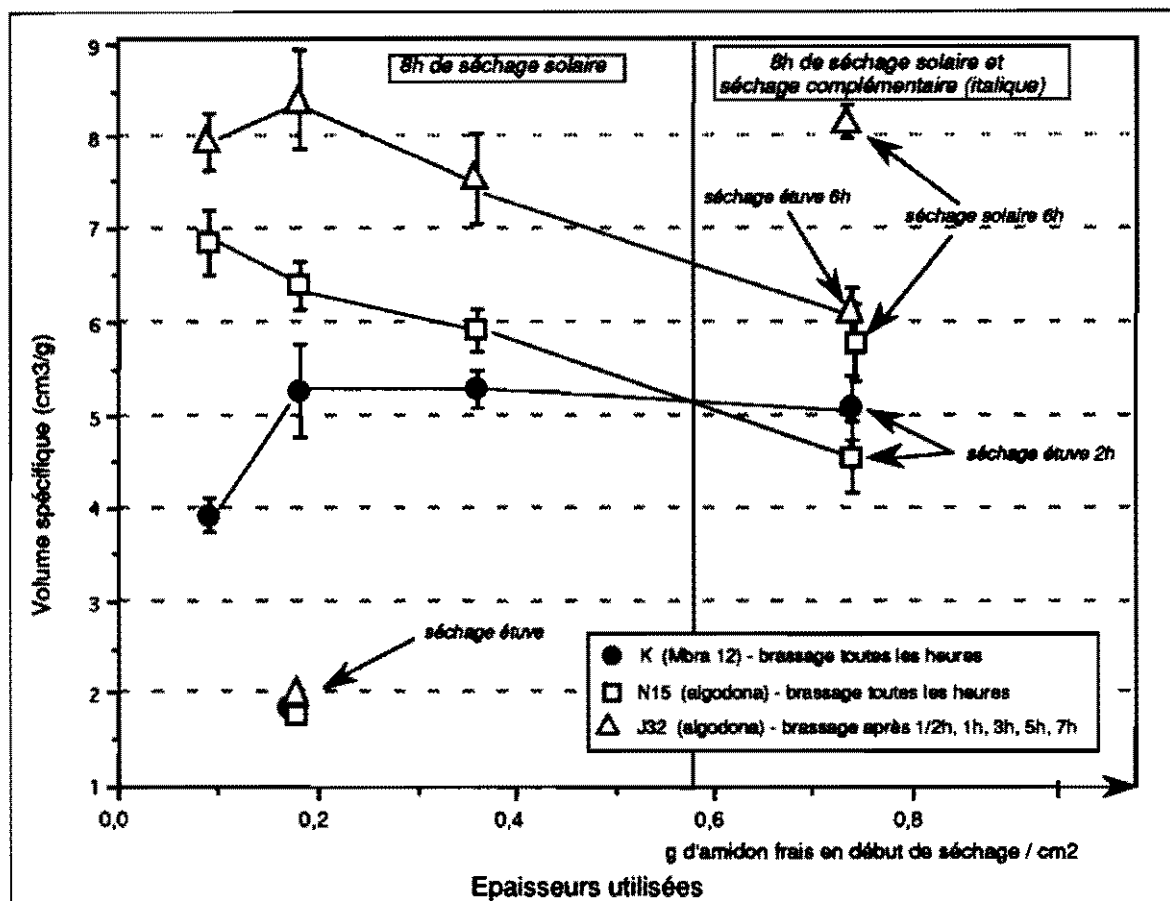


Figure 3.3 - Evolution du pouvoir de panification en fonction du temps et de l'épaisseur au cours du séchage solaire

Le brassage de l'amidon au cours du séchage en permettant d'exposer de manière homogène toute la masse d'amidon aux radiations peut faire varier aussi la réaction menant au pouvoir de panification.

La fermentation, par la dégradation de la surface des grains qu'elle occasionne, permettrait également la pénétration de radicaux libres formés pendant l'irradiation plus en profondeur dans le grain d'amidon.

On remarque enfin que l'épaisseur d'amidon traditionnellement utilisée pour le séchage solaire dans les rallanderias est proche de 0,2g/cm² (2kg/m²); elle est donc idéale pour l'obtention d'un pouvoir de panification maximum.

2. INFLUENCE DE LA LONGUEUR D'ONDE PENDANT L'IRRADIATION

21. INFLUENCE DE LA PLAGE DE LONGUEURS D'ONDE PENDANT LE SÉCHAGE SUR LA TENEUR EN ACIDE LACTIQUE DANS L'AMIDON

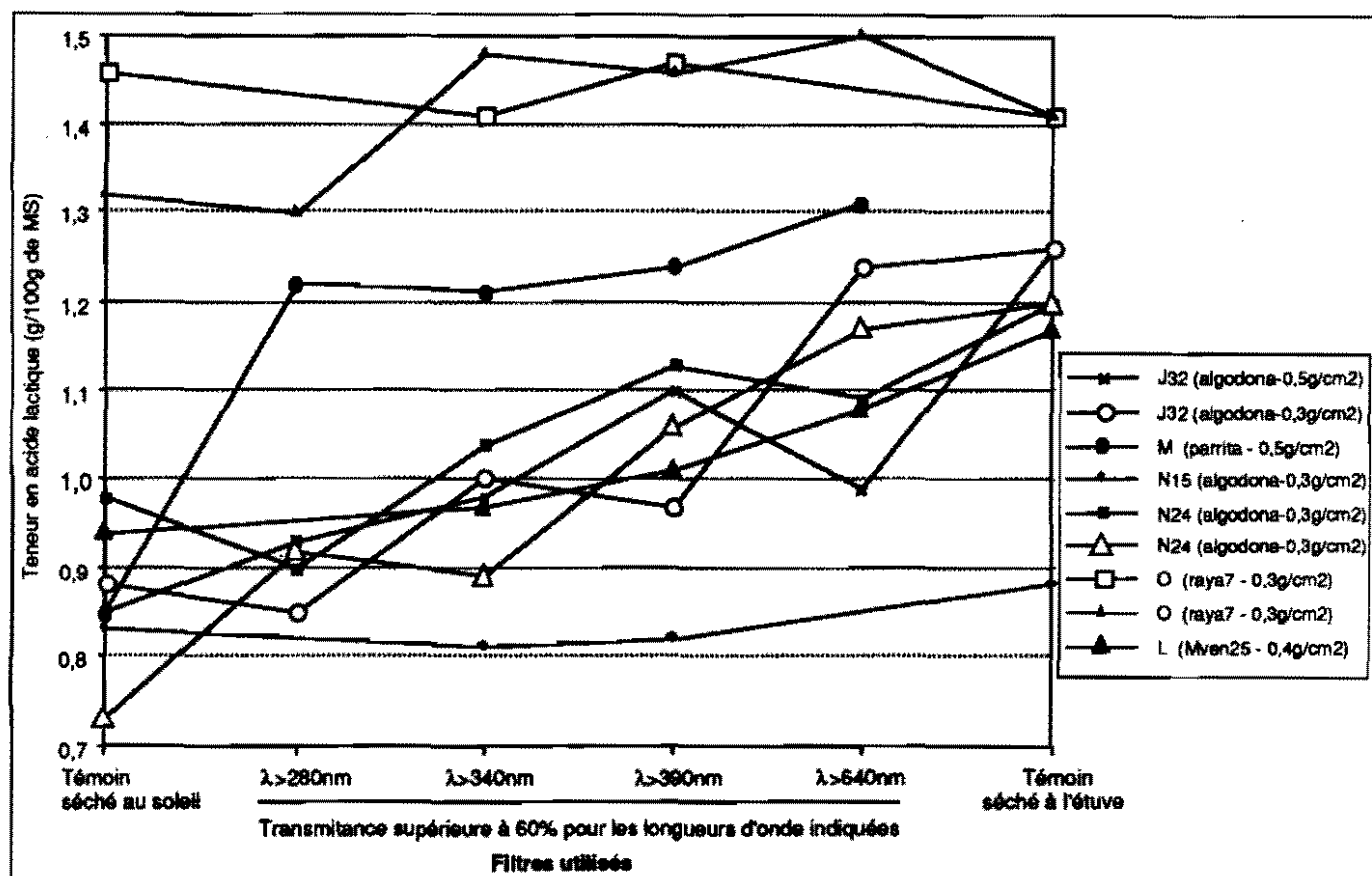


Figure 3.4 - Filtration de la lumière solaire lors du séchage, effet sur la teneur en acide lactique de différents amidons algues

Lorsque la plage de longueurs d'onde parvenant à l'amidon durant le séchage solaire est réduite par élimination des faibles longueurs d'onde (passage du séchage solaire à $\lambda > 280\text{nm}$, $\lambda > 340\text{nm}$, $\lambda > 390\text{nm}$, $\lambda > 640\text{nm}$ et au séchage à l'étuve), la teneur en acide lactique augmente (cf. fig 3.4)). L'ensemble du spectre de la lumière solaire interviendrait donc dans une réaction consommant de l'acide lactique.

Pour certains amidons, aucune modification sensible de la teneur en acide lactique n'est observée en fonction de la plage de longueurs d'onde utilisée pendant le séchage solaire.

22. INFLUENCE DE LA PLAGE DE LONGUEURS D'ONDE PENDANT LE SÉCHAGE SUR LES PROPRIÉTÉS VISCOÉLASTIQUES DE L'AMIDON

Quelque soit le filtre utilisé, la température de gélatinisation reste constante pour un amidon donné. L'utilisation de différentes plages de longueurs d'onde induit des changements très nets sur les propriétés rhéologiques de l'amidon. Les viscoamylogrammes Brabender des amidons O (cf. fig 3.5) et J32 (cf. fig 3.6) sont présentés.

Figure 3.5 - Amidon O (raya-7, 30 jours de fermentation)

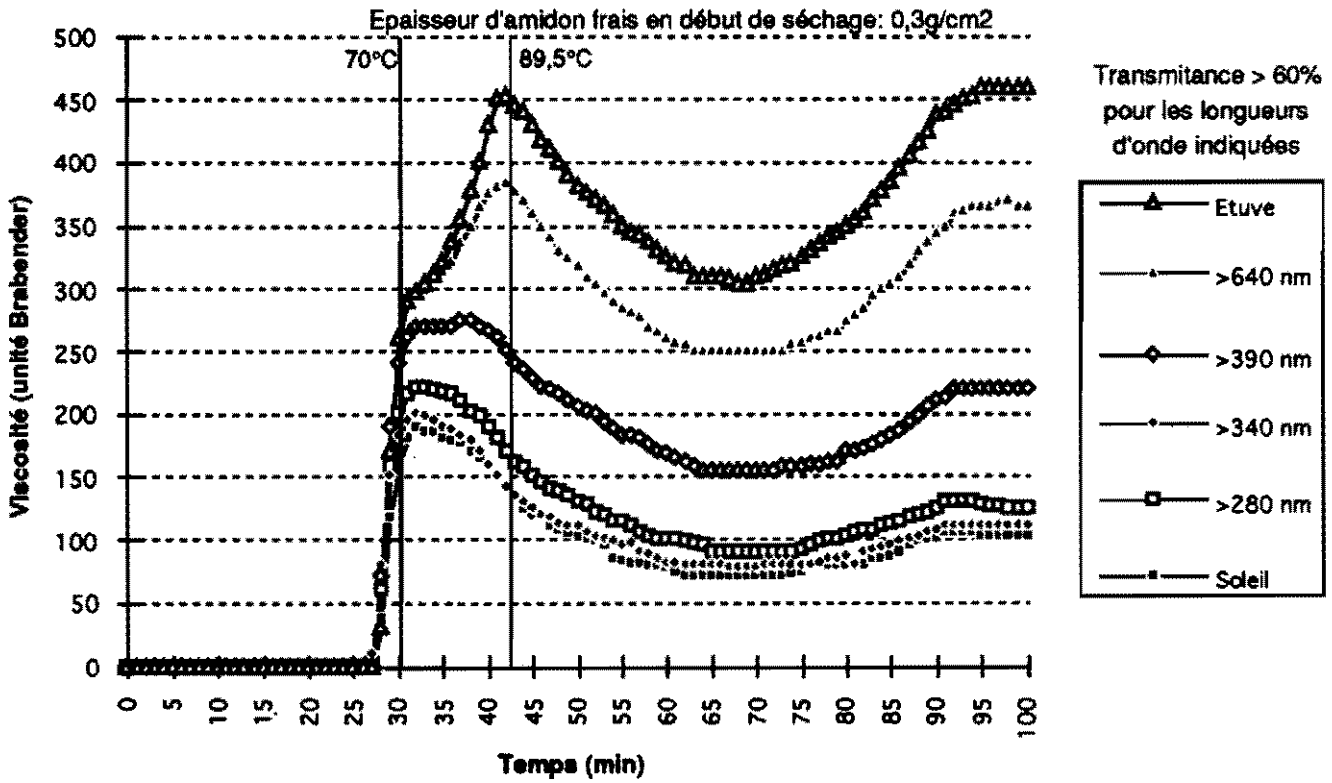
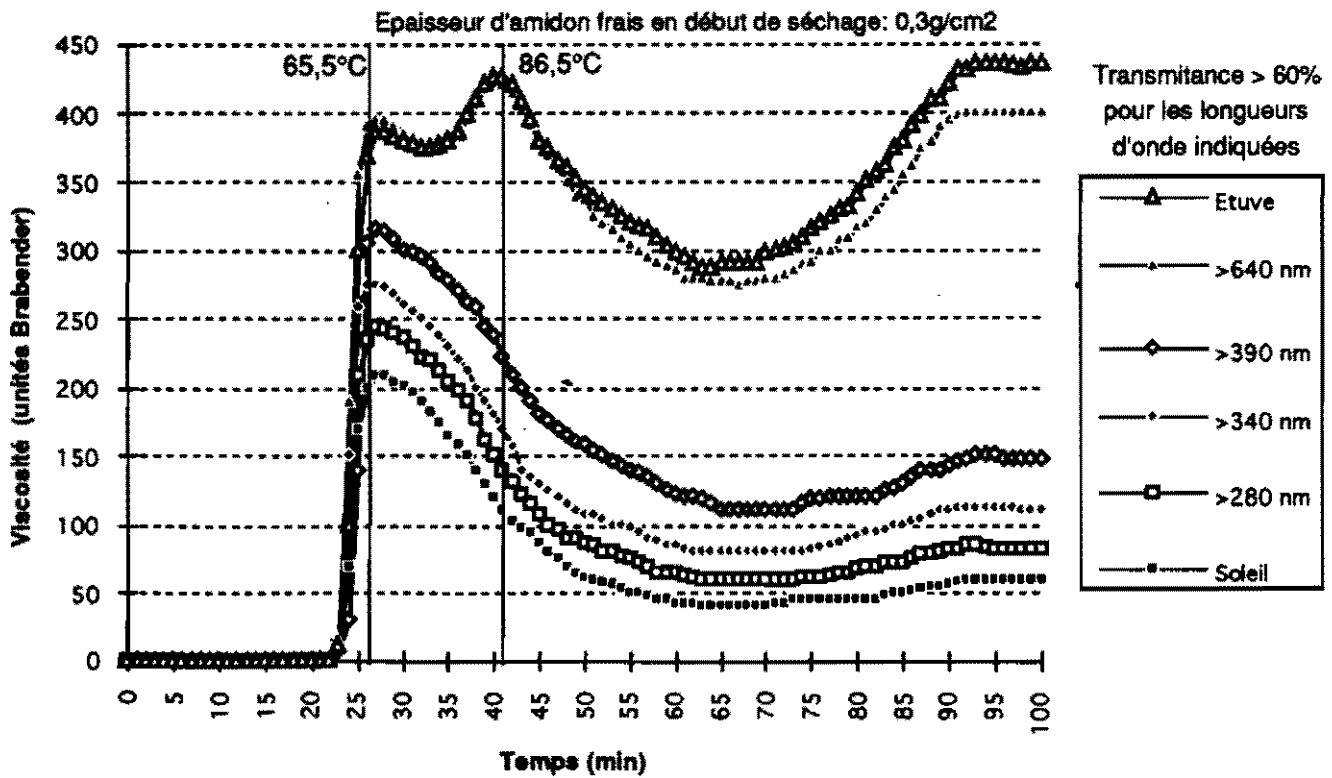


Figure 3.6 - Amidon J32 (algodona, 32 jours de fermentation)



Figures 3.5 et 3.6 - Filtration de la lumière lors du séchage solaire, effet sur les propriétés rhéologiques de 2 amidons aigres

Lorsque la plage de longueurs d'onde parvenant à l'amidon durant le séchage solaire se réduit par élimination des faibles longueurs d'onde, le profil de viscosité se modifie et passe par différents stades intermédiaires entre le profil de l'amidon séché au soleil et le profil de l'amidon séché à l'étuve.

La viscosité au premier optimum à 70°C pour O (cf. fig 3.5) et 65,5°C pour J32 (cf. fig 3.6) augmente lorsque la plage de longueurs d'onde est réduite en supprimant les faibles longueurs d'onde.

Les variations de viscosité observées pour les 3 premières courbes (soleil, $\lambda > 280\text{nm}$ et $\lambda > 340\text{nm}$) sont très faibles au premier optimum pour les deux amidons. Pour O, elles sont comprises entre 190 et 220 uB: les profils sont quasiment confondus. Pour J32, les valeurs à 65,5°C sont comprises entre 210 et 275uB et les profils ont la même allure, mais les valeurs de viscosité augmentent lorsque les plages de longueurs d'onde sont réduites par élimination des faibles longueurs d'onde.

Une différence nette de profil apparaît pour $\lambda > 390\text{nm}$ pour l'amidon O, mais le profil garde une allure semblable à ceux obtenus précédemment. A 70°C, la viscosité passe de 220 uB pour $\lambda > 280\text{nm}$ à 270 uB pour $\lambda > 390\text{nm}$. Par ailleurs, une ébauche de second optimum de viscosité apparaît à 85°C.

Pour l'amidon J32, l'augmentation de viscosité au premier optimum à 65,5°C est nette lorsque l'on passe de $\lambda > 340\text{nm}$ (270uB) à $\lambda > 390\text{nm}$ (320uB). Le profil de viscosité pour $\lambda > 390$ reste très semblable à ceux obtenus pour le séchage solaire, $\lambda > 280\text{nm}$ et $\lambda > 340\text{nm}$.

C'est lorsqu'on passe de $\lambda > 390\text{nm}$ à $\lambda > 640\text{nm}$ que les modifications observées sur le profil de viscosité sont les plus importantes:

- pour l'amidon O (cf. fig 3.5), la viscosité à 70°C prend sa valeur maximale, la même que pour le séchage à l'étuve (290uB) et le second optimum de viscosité apparaît. Sa valeur est toutefois inférieure à celle de l'échantillon séché à l'étuve (380uB contre 450uB).

- pour l'amidon J32 (cf. fig 3.6), les courbes obtenues pour $\lambda > 640\text{nm}$ et pour le séchage à l'étuve sont confondues. La viscosité à 65,5°C est maximum (390uB) et le second optimum à 86,5°C apparaît. La viscosité des gels obtenus lorsque l'on passe de $\lambda > 390\text{nm}$ à $\lambda > 640\text{nm}$ est plus forte.

Synthèse:

3 comportements semblent pouvoir se dégager en fonction de la plage de longueurs d'onde utilisée:

- pour le séchage solaire, $\lambda > 280\text{nm}$ et $\lambda > 340\text{nm}$, les profils sont semblables, voir confondus et une très faible augmentation de la viscosité se manifeste lorsque l'on réduit la plage de longueurs d'onde irradiante.

- le passage de $\lambda > 340\text{nm}$ à $\lambda > 390\text{nm}$ est marqué par une forte augmentation de la viscosité sans changement cependant de l'allure du profil.

- $\lambda > 640\text{nm}$ et le séchage à l'étuve donnent les mêmes valeurs de viscosité au premier optimum et ces valeurs sont supérieures à celle obtenue pour $\lambda > 390$. Avec ces deux dernières plages apparaissent le second optimum de viscosité et une forte augmentation de la viscosité des gels formés lors du refroidissement.

23. INFLUENCE DE LA PLAGE DE LONGUEURS D'ONDE PENDANT LE SÉCHAGE SUR L'ACQUISITION DU POUVOIR DE PANIFICATION

Les résultats sont présentés de la même manière que pour les teneurs en acide lactique (cf. fig 3.7). Le pouvoir de panification est maximum après séchage solaire et diminue chaque fois que la plage de longueur d'onde diminue par élimination des faibles longueurs d'onde. Les baisses de pouvoir de panification les plus importantes interviennent entre 340 et 640nm.

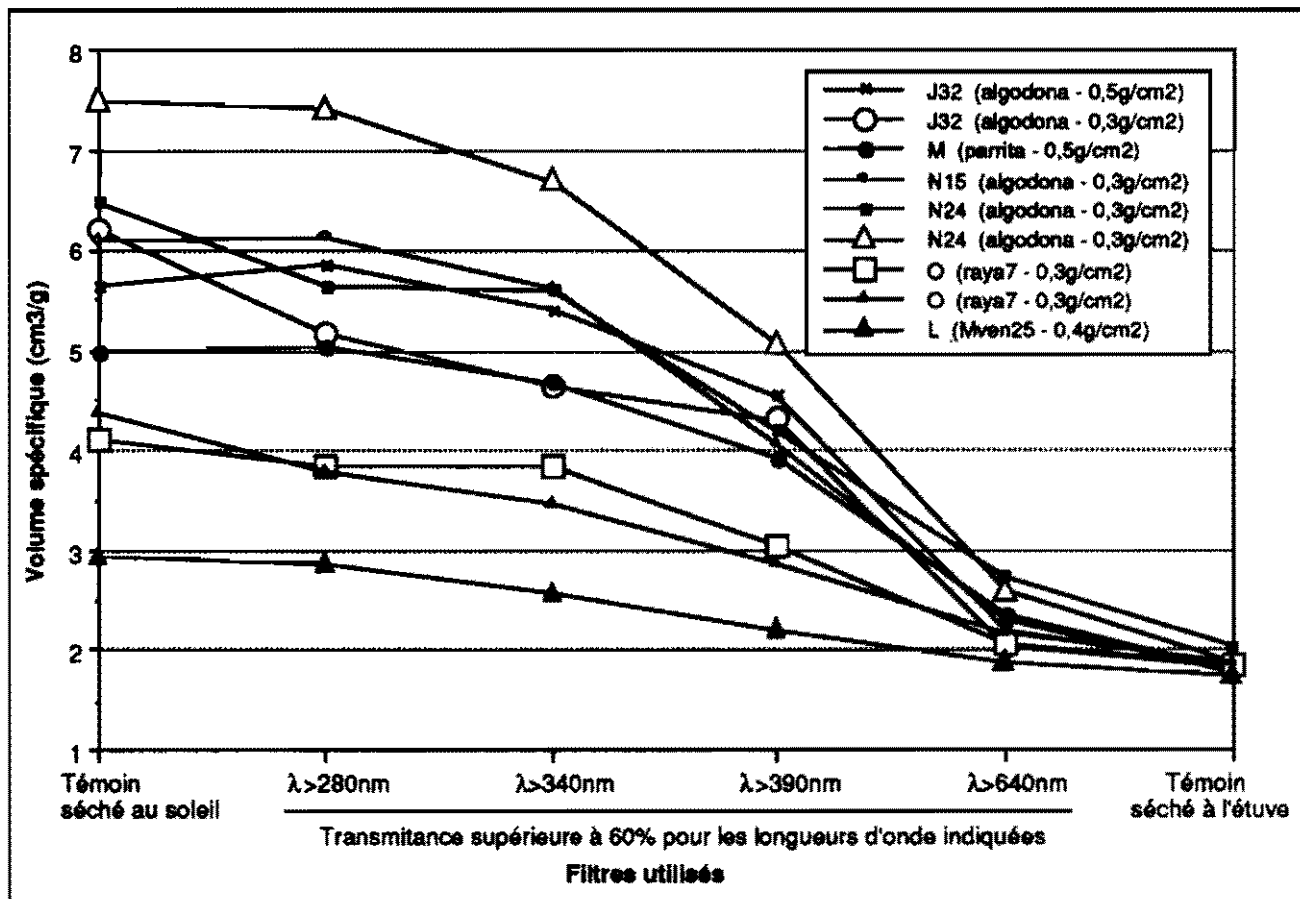


Figure 3.7 - filtration de la lumière lors du séchage solaire, effet sur le pouvoir de panification de différents amidons aigres

Le tableau 4 présente les volumes spécifiques moyens obtenus par plage de longueurs d'onde à partir des 9 amidons présentés sur la figure 4.

Tableau 4- Volumes spécifiques moyens (cm³/g) obtenus sur 9 amidons en fonction de la plage de longueur d'onde irradiante

	soleil	λ>280nm	λ>340nm	λ>390nm	λ>640nm	étuve
Volume spécifique moyen	5,34	5,08	4,72	3,79	2,26	1,85
% d'acquisition du pouvoir de panification	100	93	82	56	12	0

La suppression des longueurs d'onde inférieures à 280nm entraîne une faible variation du pouvoir de panification moyen (-7%). Le passage de λ>280nm à λ>340nm et le passage de λ>640 au séchage à l'étuve entraînent également une faible baisse du pouvoir de panification (<12%).

C'est lorsqu'on passe de $\lambda > 340\text{nm}$ à $\lambda > 390\text{nm}$ et de $\lambda > 390\text{nm}$ à $\lambda > 640\text{nm}$ que des baisses importantes, respectivement de 26% et de 44%, du pouvoir de panification moyen sont enregistrées.

Toutes les longueurs d'onde semblent jouer un rôle dans l'acquisition du pouvoir de panification. Cependant, la plage 340-640nm semble particulièrement importante.

L'absorption du rayonnement UV-C ($< 280\text{nm}$) par les hautes couches de l'atmosphère peut expliquer la faible variation du pouvoir de panification (8%) qui s'observe lorsqu'on supprime les longueurs d'onde inférieures à 280nm.

24. CONCLUSION

Ces résultats confirment l'existence d'une réaction photochimique au cours de laquelle les propriétés rhéologiques sont modifiées, le pouvoir de panification apparaît, et de l'acide lactique serait consommé. Les radiations les plus efficaces pour cette réaction sont comprises entre 280 et 640nm et plus particulièrement entre 340 et 640nm.

Les changements les plus importants de propriété de l'amidon se manifestent lorsqu'on passe de $\lambda > 390\text{nm}$ à $\lambda > 640\text{nm}$: un second optimum de viscosité apparaît et le pouvoir de panification diminue fortement (-42%).

Le passage de $\lambda > 340$ à $\lambda > 390\text{nm}$ entraîne une forte hausse de la viscosité sans changement de l'allure des profils (Figure 3), ainsi qu'une baisse importante du pouvoir de panification moyen (-26%). Le passage de $\lambda > 280\text{nm}$ à $\lambda > 340\text{nm}$ entraîne une légère baisse du pouvoir de panification (-11%) et peu de changements sur les profils de viscosité.

L'acquisition du pouvoir de panification semble être liée à la consommation d'acide lactique durant le séchage solaire, à la diminution de la viscosité des gels obtenus avec le viscoamylographe, et à la disparition du second optimum de viscosité à 89,5°C.

Cette étude permet d'envisager la conception d'un séchoir artificiel combinant un séchage convectif et une irradiation à l'aide de lampes présentant un spectre large entre 250 et 400nm (lampe à vapeur de mercure haute pression par exemple).

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

La fermentation de l'amidon de manioc entraîne un changement de ses propriétés physicochimiques: le pH diminue et l'acidité totale augmente en même temps que la teneur en acide lactique, les valeurs de viscosité baisse à 88°C au second optimum du profil de viscosité et la tendance à la rétrogradation diminue.

L'acide lactique produit pendant la fermentation représente plus de 90% des acides organiques présent dans l'amidon aigre de la variété algodona. Un traitement de l'amidon par mise en solution dans de l'acide lactique (0,02M) permet d'améliorer le pouvoir de panification d'amidons peu fermentés sans toutefois permettre d'atteindre les valeurs de volume spécifique observées pour les amidons fermentés. La fermentation produit donc de l'acide lactique à l'origine d'une modification des propriétés de l'amidon, mais elle a un autre effet propre qui peut être lié à une dégradation enzymatique des grains d'amidon ou à la production d'autres composés dont l'effet n'a pas encore été mis en évidence ou dont la présence n'a pas été détecté par l'analyse: autres acides, polysaccharides microbiens... Enfin, au dessus de 0,4 à 0,5g/100g de MS, l'acide lactique n'est plus un facteur limitant pour l'acquisition du pouvoir de panification optimal.

Le séchage solaire permet à l'amidon d'acquérir un pouvoir de panification à travers une réaction photochimique mettant en jeu de l'acide lactique, entraînant une diminution nette des valeurs de viscosité au premier optimum à 67°C et entraînant la disparition du second optimum de viscosité pour les amidons peu fermentés.

L'amidon algodona non fermenté et séché au soleil s'expand lors de la cuisson (3,6cm³/g contre 2cm³/g après séchage étuve). Il présente une potentialité à la panification révélée par une exposition au soleil. Une imprégnation de cet amidon par de l'acide lactique 0,02M suivie d'un séchage solaire permet de passer de 3,6cm³/g à 5,2cm³/g de volume spécifique. 30 jours de fermentation suivis d'un séchage solaire permettent de passer de 3,6 à 7,9cm³/g de volume spécifique.

L'acide lactique pourrait participer à l'expansion en se volatilisant lors de la cuisson (CAMARGO et al., 1988 et JORY, 1989) ou en participant à des réactions de photogreffage lors du séchage solaire menant à la formation d'un réseau macromoléculaire. Son rôle comme photoamorceur est très peu probable du fait même de sa structure, très différente de celle des photoamorceurs les plus connus

La fermentation, outre sa production d'acide lactique, pourrait intervenir en produisant des polysaccharides microbiens qui, lors du séchage solaire, rentrerait dans la formation d'un réseau macromoléculaire. Une autre hypothèse serait simplement la formation de composés photosensibles, aromatiques ou comprenant des doubles liaisons et capables de jouer le rôle de photoamorceurs dans une réaction de photopolymérisation menant à la mise en place d'un réseau macromoléculaire.

Enfin, les essais de filtration de la lumière solaire nous ont permis de mettre en évidence une influence de la longueur d'onde sur l'acquisition du pouvoir de panification : lorsque l'on supprime la plage de longueurs d'onde inférieures à 340nm, une faible diminution des volumes spécifiques se manifeste (-12%). Lorsque l'on supprime les plages de longueurs d'onde inférieures à 390 et à 640nm, une chute nette des pouvoirs de panification (-29%) ainsi que des changements importants des propriétés rhéologiques sont constatés. Dans des conditions d'éclairage naturelles, les longueurs d'ondes situées entre 340 et 680 nm sont donc particulièrement importantes pour la réaction photochimique menant au pouvoir de panification.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALAI (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 físicos-químicos e microbianos da esterilização e da fermentação da fécula 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'IIITA 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 mastère 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

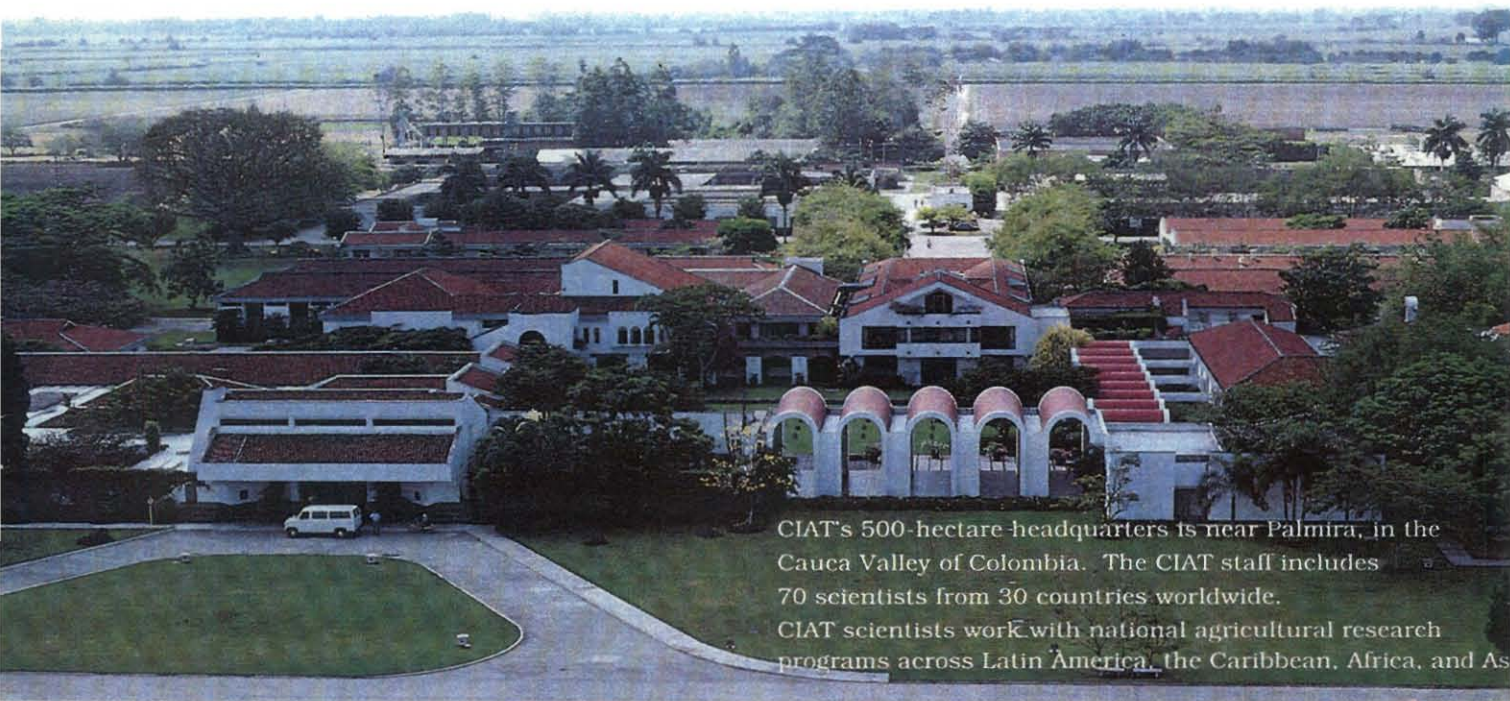
- MERAZ (M.), Shirai (K.), Larralde (P.) & Revah (S.) 1992 - Studies on the bacteric acidification process of cassava (*Manihot esculenta*). J. Sci. Food Agric., Vol. 60, 457-463
- MERCIER (J.P.), MARECHAL (E.), 1993 - Traité des matériaux, 13. Chimie des polymères, synthèses, réactions, dégradations - 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. Whistkier, 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

Le cadre du travail

Photo n°1: Le CIAT (Centre International d'Agriculture Tropicale), Cali, Colombie

Photo n°2: Une unité traditionnelle de production d'amidon aigre- la rallanderia "la Agustina" où sont effectués les essais de fermentation



1.

2.

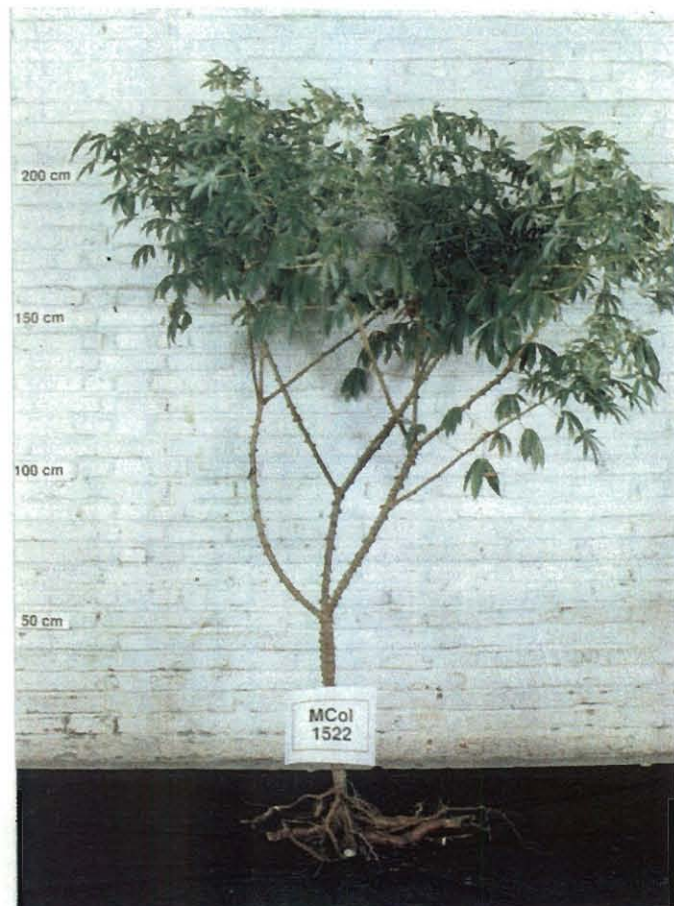
Le MANIOC (*Manihot Esculenta*)

Photo n°1: Plant de manioc de la variété "Algodona" cultivé au CIAT et récolté à 8 mois au lieu de 14 comme c'est généralement le cas pour cette variété, ce qui explique la faible taille des tubercules.

Photo n°2: Parcelles de manioc du CIAT- Essais réalisés pour le programme CEE "Valorisation du manioc en Amérique Latine".

Photo n°3: Détail du pied de manioc de la variété "Algodona". C'est du tubercule qu'est extrait l'amidon servant à la réalisation des essais.

1.



2.



3.