

Étude de l'impact des paramètres d'extrusion sur les propriétés physicochimiques et de texture des snacks

Auteur : Plompteux, Armande

Promoteur(s) : Blecker, Christophe; Jacquet, Nicolas

Faculté : Gembloux Agro-Bio Tech (GxABT)

Diplôme : Master en bioingénieur : chimie et bioindustries, à finalité spécialisée

Année académique : 2020-2021

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/13155>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

**ÉTUDE DE L'IMPACT DES PARAMÈTRES
D'EXTRUSION SUR LES PROPRIÉTÉS
PHYSICOCHIMIQUES ET DE TEXTURE DES
SNACKS**

ARMANDE PLOMPTEUX

**TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER BIOINGÉNIEUR EN CHIMIE ET BIOINDUSTRIES**

ANNÉE ACADÉMIQUE 2020-2021

CO-PROMOTEURS : PROF. CHRISTOPHE BLECKER, DR. NICOLAS JACQUET

Copyright©. Toute reproduction du présent document, par quelque procédé que ce soit, ne peut être réalisée qu'avec l'autorisation de l'auteur et de l'autorité académique de Gembloux Agro-Bio Tech.

Le présent document n'engage que son auteur.

**ÉTUDE DE L'IMPACT DES PARAMÈTRES
D'EXTRUSION SUR LES PROPRIÉTÉS
PHYSICOCHIMIQUES ET DE TEXTURE DES
SNACKS**

ARMANDE PLOMPTEUX

**TRAVAIL DE FIN D'ÉTUDES PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER BIOINGÉNIEUR EN CHIMIE ET BIOINDUSTRIES**

ANNÉE ACADÉMIQUE 2020-2021

CO-PROMOTEURS : PROF. CHRISTOPHE BLECKER, DR. NICOLAS JACQUET

Ce travail de fin d'études a été réalisé au sein du département de Science des Aliments et Formulation de la Faculté de Gembloux Agro-Bio Tech, Université de Liège (TERRA Teaching and Research Centre).

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes m'ayant permis de mener à bien ce travail de fin d'études.

Je tiens tout d'abord à remercier le Prof. Christophe Blecker de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire ainsi que pour ses précieux conseils quant à l'orientation de mon travail et à l'analyse de mes résultats. De plus, je souhaite remercier tout particulièrement le Dr. Nicolas Jacquet pour son aide technique et intellectuelle au quotidien, ainsi que pour le temps qu'il m'a consacré lors de la production des échantillons.

En outre, je tiens à exprimer ma gratitude au Prof. Marianne Sindic pour m'avoir permis de réaliser certaines manipulations au sein de son laboratoire et au Prof. Sabine Danthine pour m'avoir apporté des précisions associées à son domaine d'expertise. Merci également au Prof. Yves Brostaux pour son soutien statistique.

Je tiens évidemment à remercier le personnel technique du laboratoire pour la qualité de son encadrement et l'aide pratique qu'il m'a apporté. Je remercie tout spécialement Dominique et Marjorie pour le temps qu'ils m'ont accordé : sans eux la partie expérimentale de ce travail aurait été bien plus laborieuse.

Je remercie également les doctorants et autres tffistes pour leur aide et la bonne ambiance qu'ils ont contribué à apporter au laboratoire. Je suis particulièrement reconnaissante envers Lionel pour m'avoir aidée à interpréter statistiquement mes résultats grâce son expérience du logiciel Minitab.

Je voudrais aussi remercier toutes les personnes ayant participé à la forme de ce document : Dr. Nicolas Jacquet, Marie, Corinne et mon papa Christophe.

Finalement, je tiens à exprimer un remerciement tout particulier à ma famille et à mes proches qui m'ont encouragée tout au long de mes études, en ayant toujours cru en moi et en m'ayant ainsi permis d'atteindre mes objectifs. Merci à Jérôme d'avoir été à mes côtés durant mes trois dernières années d'études.

Abstract

Extrusion is a manufacturing process commonly used in the food industry to produce extruded snacks, ready-to-eat foods that are increasingly popular with consumers. However, this process needs to be sufficiently controlled as small variations in processing conditions and matters composition greatly affect the quality of the resulting products and thus their acceptability. In particular, the impact of fat incorporation is considerable.

Therefore, the present work focused on modelling and studying the effect of operating parameters and oil content of extrusion blends on the physicochemical and textural properties of snacks composed mainly of corn flour. A Box-Behnken response surface methodology design with three factors three modalities was carried out: the effects of the barrel temperature (110°C - 145°C - 180°C), the extrusion screw speed (150 rpm - 200 rpm - 250 rpm) and the oil quantity added to the blends (0% - 5% - 10%) were investigated by using different variables, characterizing first the snacks properties and secondly the process impact on the matters.

This design made it possible to generate powerful and reliable models for several variables, allowing (1) to predict snacks properties according to production conditions, (2) to determine which modalities are needed to produce snacks similar to commercial ones and (3) to study in a comprehensive and efficient way the impact of production conditions on snacks properties. The results suggest a dominant effect of oil content which spoils the properties, while temperature and screw speed improve them. Strong correlations between some variables and a concordance of the observations were also highlighted. In particular, it was shown that drastic extrusion conditions, producing a E_h -type crystallinity within the snacks, lead to acceptable textural properties, while milder conditions cause an unfit texture due to the development of a V_h polymorphism.

Therefore, it seems now possible to produce snacks with satisfactory properties by modulating the extrusion parameters. Although other formulation factors should ideally be investigated (protein, fiber and water content, type of fat used, etc.), the better understanding of this process and the role of oil within the formulation as well as the models generated by this research lead to new opportunities in the development of extruded snacks.

Keywords: Extrusion; Snack; Starch; Modelling; Physicochemical properties; Texture

Résumé

L'extrusion est un procédé de fabrication couramment exploité dans le domaine alimentaire qui permet de produire des snacks extrudés, aliments prêts à l'emploi à popularité croissante auprès des consommateurs. Néanmoins, ce procédé nécessite d'être suffisamment maîtrisé car de petites variations des conditions opératoires et de composition des matières affectent grandement la qualité des produits obtenus ainsi que leur acceptabilité. L'impact de l'incorporation de matière grasse est notamment considérable.

C'est pourquoi, le présent travail s'est attaché à modéliser et à étudier l'influence des paramètres opératoires et de la teneur en huile des mélanges d'extrusion sur les propriétés physicochimiques et de texture de snacks composés principalement de farine de maïs. Un plan de surface de réponse de type Box-Behnken à trois facteurs trois modalités a été adopté : les effets de la température du fourreau (110°C – 145°C – 180°C), de la vitesse des vis d'extrusion (150 rpm – 200 rpm – 250 rpm) et de la quantité d'huile ajoutée au mélange (0% – 5% – 10%) ont été investigués via l'analyse de différentes variables, caractérisant d'une part les propriétés des snacks et d'autre part l'impact du procédé sur les matières.

Ce plan a rendu possible la génération de modèles puissants et fiables pour plusieurs variables, permettant (1) de prévoir les propriétés des snacks en fonction des conditions de production, (2) de déterminer quelles modalités sont nécessaires à la production de snacks similaires à ceux commerciaux et (3) d'étudier de façon complète et efficiente l'impact des conditions de production sur les propriétés des snacks. Les résultats suggèrent un impact prépondérant de la teneur en huile qui altère les propriétés, tandis que la température et la vitesse de vis les améliorent. Des corrélations fortes entre certaines variables et une concordance des observations ont également pu être mises en évidence. Il a notamment été démontré que des conditions drastiques d'extrusion, menant une cristallinité de type E_h au sein des snacks, conduisent à des propriétés de texture acceptables, tandis que des conditions plus douces mènent à une texture impropre à la consommation suite au développement d'un polymorphisme V_h .

Par conséquent, il semble maintenant possible de produire des snacks avec des propriétés satisfaisantes en modulant les paramètres d'extrusion. Bien que d'autres facteurs de formulation devraient idéalement être étudiés (teneur en protéines, en fibres et en eau, type de matière grasse utilisée, etc.), la meilleure compréhension de ce procédé et du rôle de l'huile au sein de la formulation ainsi que les modèles générés par cette recherche mènent à de nouvelles opportunités dans le développement de snacks extrudés.

Mots-clés : Extrusion; Snack; Amidon; Modélisation; Propriétés physicochimiques; Texture

Liste des abréviationsⁱ

a_w : activité(s) d'eau (*activity of water*)

DRX : diffraction des rayons x

ms : matière(s) sèche(s)

R^2 : coefficient(s) de détermination

SME : énergie(s) spécifique(s) mécanique(s) (*specific mechanical energy*)

SRM : méthode de surface de réponse (*surface response methodology*)

T : température(s)

T_g : température(s) de transition vitreuse (*temperature of glass transition*)

TH : teneur(s) en huile

VV : vitesse(s) de vis

WAI : indice(s) d'absorption d'eau (*water absorption index*)

WSI : indice(s) de solubilité dans l'eau (*water solubility index*)

ⁱ Dans ce travail, le mot « snack(s) » a majoritairement été utilisé pour référer au(x) « snack(s) extrudé(s) ».

Table des matières

Remerciements	I
Abstract	II
Résumé	III
Liste des abréviations	IV
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des annexes	IX
Listes des figures additionnelles	X
1. Introduction	1
2. État de l'art.....	3
2.1. Procédé d'extrusion : Généralités.....	3
2.2. Amidon	3
2.2.1. Généralités	4
2.2.2. Granules.....	4
2.2.3. Complexes amidon-lipide	5
2.3. Effets de l'extrusion sur les constituants des matières.....	6
2.3.1. Amidon	6
2.3.2. Lipides.....	7
2.3.3. Protéines.....	7
2.3.4. Fibres	7
2.4. Paramètres opératoires d'extrusion et caractéristiques du mélange.....	8
2.4.1. Revue des conditions testées.....	8
2.4.2. Influence sur les propriétés physicochimiques et de texture	8
3. Objectifs	13
4. Matériel et méthodes	13
4.1. Matières premières	15
4.1.1. Farine de maïs	15
4.1.2. Huile.....	15
4.2. Snacks extrudés de référence	15
4.3. Appareillages de production des échantillons.....	15
4.3.1. Mélangeur	15
4.3.2. Cuiseur-extrudeur	16
4.4. Traitement statistique	17
4.5. Plan de surface de réponse.....	18
4.5.1. Génération des modèles	18
4.5.2. Validation des modèles.....	19
4.6. Essais supplémentaires.....	20
4.7. Calcul de l'énergie spécifique mécanique	20
4.8. Analyse de caractérisation des snacks	21
4.8.1. Remarques préalables.....	21
4.8.2. Propriétés de texture	21

4.8.3. Propriétés physico-chimiques.....	23
5. Résultats et discussion.....	24
5.1. Maitrise du procédé d'extrusion.....	24
5.1.1. Contexte	24
5.1.2. Description des essais	24
5.1.3. Conclusion	24
5.2. Modélisation	25
5.2.1. Présentation et positionnement des données	25
5.2.2. Élaboration des modèles	29
5.2.3. Validation des modèles.....	34
5.2.4. Détermination des modalités de production de snacks similaires à ceux du commerce	36
5.2.5. Conclusion	37
5.3. Étude de l'impact des paramètres opératoires et de l'huile sur les propriétés des snacks	37
5.3.1. Propriétés avec modèle	37
5.3.2. Propriétés sans modèle.....	44
5.3.3. Conclusion	50
5.4. Étude de corrélation inter-variables	51
5.4.1. Introduction.....	51
5.4.2. Corrélations	51
5.4.3. Conclusions.....	51
6. Contribution personnelle	51
7. Conclusion et perspectives	55
8. Références bibliographiques.....	56
9. Annexes.....	65

Liste des figures

Figure 1. Interactions potentielles identifiées des matières premières, des caractéristiques de l'extrudeur et des paramètres opératoires du procédé responsables de la formation du produit extrudé, inspirée de Brennan et al, 2013 ¹⁰ .	2
Figure 2. Schéma simplifié d'un extrudeur double vis co-rotative, d'après Maniruzzaman et al, 2012 ²⁷ .	3
Figure 3. Résumé des considérations relatives à l'amidon.	4
Figure 3a. Représentation chimique théorique de l'amylose linéaire (gauche) et de l'amylopectine ramifiée (droite) d'après Tester et al, 2004 ¹⁵⁰ .	4
Figure 3b. Simple hélice d'amylose gauche complexée avec un ligand, d'après Putseys et al, 2010 ⁶⁰ .	5
Figure 4. Stratégie expérimentale.	14
Figure 5. Organigramme de production et d'échantillonnage des snacks.	24
Figure 6. Moyennes du nombre de pics positifs (seuil de détection fixé à 0,05 N) et écart-types associés aux essais du plan expérimental.	33
Figure 7. Optimisation des réponses travail de compression, densité apparente et dureté pour obtenir un snack semblable aux Croustillants Crips goût emmental Carrefour en termes de propriétés de texture.	36
Figure 8. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des effets principaux de la variable SME.	39
Figure 9. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable ratio d'expansion.	40
Figure 10. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable densité apparente.	41
Figure 11. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable dureté.	41
Figure 12. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable travail de compression.	42
Figure 13. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable activité d'eau.	43
Figure 14. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable matière sèche.	44
Figure 16. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice de solubilité dans l'eau avec variation de la température.	46
Figure 15. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice d'absorption d'eau avec variation de la température.	46
Figure 17. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice d'absorption d'eau avec variation de la vitesse des vis.	46
Figure 18. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice de solubilité dans l'eau avec variation de la vitesse des vis.	46
Figure 20. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice de solubilité dans l'eau avec variation de la teneur en huile.	47
Figure 19. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice d'absorption d'eau avec variation de la teneur en huile.	47
Figure 21. Diffractogrammes des deux lots de farine avant extrusion et de l'essai n°1.	47
Figure 22. Comparaison des diffractogrammes avec variation de la température.	49
Figure 23. Comparaison des diffractogrammes avec variation de la vitesse de vis.	49
Figure 24. Comparaison des diffractogrammes avec variation de la teneur en huile.	50
Figure 25. Étude de corrélation entre les variables dépendantes étudiées.	52
Figure 25a. Corrélation entre le ratio d'expansion et l'énergie spécifique mécanique (R^2 0,80).	52
Figure 25b. Corrélation entre la matière sèche et l'activité d'eau (R^2 0,89).	52
Figure 25c. Corrélation entre le travail de compression et la dureté (R^2 0,99).	52
Figure 25d. Corrélations entre l'activité d'eau et (1) la dureté (R^2 0,78) et (2) le travail de compression (R^2 0,84) ainsi qu'entre la matière sèche et (1) la dureté (R^2 0,652) et (2) le travail de compression (R^2 0,71).	53
Figure 25e. Corrélation entre d'une part, la densité apparente et le travail de compression (R^2 0,95) et d'autre part, la densité apparente et le travail de compression (R^2 0,91).	53
Figure 25f. Corrélations entre le type de cristallinité et les propriétés physicochimiques et de texture.	54

Liste des tableaux

Tableau 1. Résumé des principaux paramètres opératoires d'extrusion et des caractéristiques des mélanges testés pour produire des snacks extrudés à base majoritairement de farine de maïs, destinés à l'alimentation humaine.	8
Tableau 2. Tendances globales des paramètres opératoires et de la composition du mélange sur les propriétés et la SME des snacks.	12
Tableau 3. Matériel et méthodes.	15
Tableau 3a. Moulin utilisé pour obtenir la farine.	15
Tableau 3b. Cuiseur-extrudeur BC 45 (Creusot-Loire Clextral).	16
Tableau 3c. Dispositif d'enregistrement du panneau de commande du cuiseur-extrudeur.	16
Tableau 3d. Représentation schématique du cuiseur-extrudeur BC 45 (Creusot-Loire Clextral).	17
Tableau 3e. Intervalle des variables indépendantes et niveaux codés.	18
Tableau 3f. Paramètres opératoires et de formulation des deux essais supplémentaires au plan expérimental.	20
Tableau 3g. Paramètres appliqués par le texturomètre pour analyser les snacks.	22
Tableau 3h. Dispositif de compression, avec remplissage de la cellule approprié.	22
Tableau 4. Paramètres du procédé et de formulation conservés invariables pour produire tous les essais, en plus des éléments précisés dans le protocole de production et d'échantillonnage.	24
Tableau 5. Design expérimental et réponses observées pour la SME et les variables réponses de texture.	26
Tableau 6. Design expérimental et réponses observées pour les variables réponses liées à la physicochimie.	27
Tableau 7. Comparaison des valeurs extrêmes (minimum et maximum) des variables réponses obtenues pour les essais du plan expérimental avec les valeurs des variables obtenues pour les références.	28
Tableau 8. Coefficients β et p-valeurs (obtenues par analyse de la variance) associés à chacun des termes, coefficients de détermination ajustés et prévus, ainsi que p-valeur du test d'ajustement pour chacun des modèles acceptés.	30
Tableau 9. Coefficients de variation minimum et maximum pour chacun des attributs censés caractériser la croustillance des échantillons.	32
Tableau 10. Valeurs cibles, limites inférieures et supérieures, valeurs ajustées (estimations ponctuelles des variables réponses), et intervalles de confiance et de prédiction associés à l'optimisation.	35
Tableau 11. Modalités des facteurs température, vitesse de vis et teneur en huile permettant d'optimiser les variables ratio d'expansion, densité apparente, dureté, travail de compression et activité d'eau.	35
Tableau 12. Valeurs des sept variables mesurées en pratique pour l'essai de validation, mis en parallèle avec les valeurs ajustées et les intervalles de prédiction associés.	35
Tableau 13. Théorie : diagrammes de Pareto et des interactions, termes d'une équation polynomiale.	38
Tableau 14. Moyennes et écart-types de l'activité d'eau et de la matière sèche associés à la farine native et aux mélanges avant extrusion, ainsi qu'à l'essai n°1 (exemple de snack).	42
Tableau 15. Moyennes et écart-types de l'indice d'absorption et de solubilité dans l'eau associés à la farine native et aux mélanges avant extrusion, ainsi qu'à l'essai n°1 (exemple de snack).	45

Liste des annexes

Annexe 1. Revue des considérations sur l'amidon.....	65
Annexe 2. Revue des principaux paramètres opératoires d'extrusion et caractéristiques des mélanges testés par la littérature pour produire des snacks extrudés à base principalement de farine de maïs pour l'alimentation humaine.....	73
Annexe 3. Matériel et méthodes complet associé à la caractérisation des deux lots de farine de maïs utilisés pour produire les snacks.....	77
Annexe 4. Protocole du laboratoire « Dosage de l'amidon par la méthode polarimétrique d'Ewers » (ISO 10520 : 1997).	79
Annexe 5. Protocole du laboratoire « Dosage de l'amylose apparent » basé sur la méthode colorimétrique de Morrison & Laignelet (1983), complété d'une délipidation (cf. encadré).	80
Annexe 6. Méthode AACC 30-10 « Crude fat in flour, bread, and baked cereal products not containing fruit ».....	81
Annexe 7. Protocole du laboratoire « Dosage des polysaccharides non amylacés (« dietary fibres ») » (méthode AOAC 991.43).	82
Annexe 8. Méthode gravimétrique de détermination de la teneur en cendres spécialement dédiée aux céréales (Atisa).	87
Annexe 9. Résultats de caractérisation des deux lots de farine de maïs utilisés.	89
Annexe 10. Fiche technique des principales composantes du cuiseur-extrudeur.....	90
Annexe 11. Méthode complète utilisée en diffraction des rayons X.....	93
Annexe 12. Description des essais préliminaires de maîtrise de l'extrudeur.	94
Annexe 13. Photos comparatives de tous les snacks (produits sur le cuiseur-extrudeur du laboratoire et achetés dans le commerce).	99
Annexe 14. Confrontation des résultats brutes à la littérature.....	100
Annexe 15. Diagrammes des valeurs résiduelles des modèles associés aux variables réponses.	102
Annexe 16. Diagrammes de surface de réponse des modèles associés aux variables réponses.....	104
Annexe 17. Ensemble des diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X.....	106

Listes des figures additionnelles

Ces figures sont présentées en annexe.

Figure additionnelle 1. Représentation chimique théorique de l'amylose linéaire (gauche) et de l'amylopectine ramifié (droite), d'après Tester et al, 2004 ¹⁵⁰ .	65
Figure additionnelle 2. Représentation schématique des deux formes possibles des granules d'amidon, d'après Jane et al, 2006 ¹⁴⁸ .	66
Figure additionnelle 3. Représentation schématique des différentes chaînes unitaires de l'amylopectine, d'après Pérez et al, 2009 ¹⁵¹ .	67
Figure additionnelle 4. Représentation schématique des polymorphes A et B d'amidon, d'après Tester et al, 2004 ¹⁵⁰ .	68
Figure additionnelle 5. Représentation schématique de la structure lamellaire d'un granule d'amidon d'après Tester et al, 2004 ¹⁵⁰ .	70
Figure additionnelle 6. Simple hélice d'amylose gauche, complexée avec un ligand, d'après Putseys et al, 2010 ⁶⁰ .	70
Figure additionnelle 7. Schéma de la vis d'extrusion (dimensions à l'échelle et données en millimètre).	90
Figure additionnelle 8. Schéma du fourreau d'extrusion (dimensions à l'échelle et données en millimètre).	91
Figure additionnelle 9. Représentation graphique du mode de régulation à action proportionnelle et dérivée des régulateurs de température.	91
Figure additionnelle 10. Représentation graphique du mode d'action tout ou rien des régulateurs de température.	92
Figure additionnelle 11. Évolution de la température des trois zones du fourreau au cours du temps (température cible fixée : 130°C).	94
Figure additionnelle 12. Évolution de la température de la zone de contre-pression sans et avec « régulation manuelle » (c'est-à-dire ouverture de la vanne alimentant le système de refroidissement en eau froide) au cours du temps.	95
Figure additionnelle 13. Évolution de l'intensité du courant fournie par le moteur électrique des vis et du débit de mélange alimentant le fourreau d'extrusion au cours du temps (± 21 kg de mélange placés dans la trémie).	95
Figure additionnelle 14. Distribution du temps de séjour à 200 rpm.	96
Figure additionnelle 15. Évolution de la couleur des snacks au cours de l'avancement du colorant Rouge Allura au sein du fourreau pour une vitesse de vis de 200 rpm.	96
Figure additionnelle 16. Évolution de la teneur en matière grasse des snacks en base sèche au cours du temps de prélèvement.	97
Figure additionnelle 17. Organigramme de production et d'échantillonnage des snacks.	98

1. Introduction

L'évolution des modes de vie, les changements culturels, la sophistication et la sensibilisation croissantes des consommateurs vis-à-vis de leur alimentation ont un impact profond sur la façon dont ils s'alimentent. Étant donné un temps libre limité et des heures de travail accrues¹, les aliments prêts à consommer tels que les snacks sont de plus en plus populaires²⁻⁹. Cet engouement pour ces produits est dû à leur commodité de consommation, de préparation, de stockage ainsi qu'à leur aspect et texture^{10,11}.

Parmi les technologies permettant la production de snacks, l'extrusion est l'un des procédés les plus utilisés⁸ étant donné ses nombreux avantages : rapide, polyvalent, continu, ne générant aucun effluent et ayant une grande efficacité énergétique à faibles coûts^{6,12-14}. De plus, il permet le développement de nouveaux produits ayant des formes et des caractéristiques sensorielles uniques^{10,11,13,15}. Généralement, la masse extrudée est constituée de matières amylacées¹⁶ en raison de leurs bonnes caractéristiques d'expansion^{2,7,17} suite à une teneur élevée en amidon¹⁸. Des déchets alimentaires peuvent toutefois aisément être ajoutés à cette masse afin de les valoriser¹⁴. Il est par exemple possible d'utiliser les tourteaux oléagineux comme ingrédients riches en protéines, fibres et matières grasses^{14,19}.

L'extrusion est cependant très complexe : de petites variations des paramètres affectent grandement la qualité finale du produit²⁰, via la modification de ses propriétés physicochimiques^{21,22}, ce qui joue un rôle majeur sur son acceptabilité par le consommateur et ses propriétés fonctionnelles¹⁰. C'est pourquoi l'extrusion nécessite un contrôle étroit de nombreux paramètres et variables²³. De plus, la composition des ingrédients et leur formulation influencent aussi les propriétés des snacks^{10,24}. Ainsi, la présence de matière grasse les impacte considérablement^{25,26} : étudier de façon approfondie l'effet de son ajout semble donc pertinent, d'autant que les snacks extrudés commerciaux en contiennent une teneur importante, celle-ci améliorant peut-être le développement des propriétés de texture. Il a donc été considéré pertinent de s'intéresser à l'ajout d'huile afin d'identifier son effet.

L'ensemble des interactions potentielles identifiées des matières premières, des caractéristiques de l'extrudeur et des paramètres opératoires responsable des propriétés du produit est présenté (**Fig. 1**).

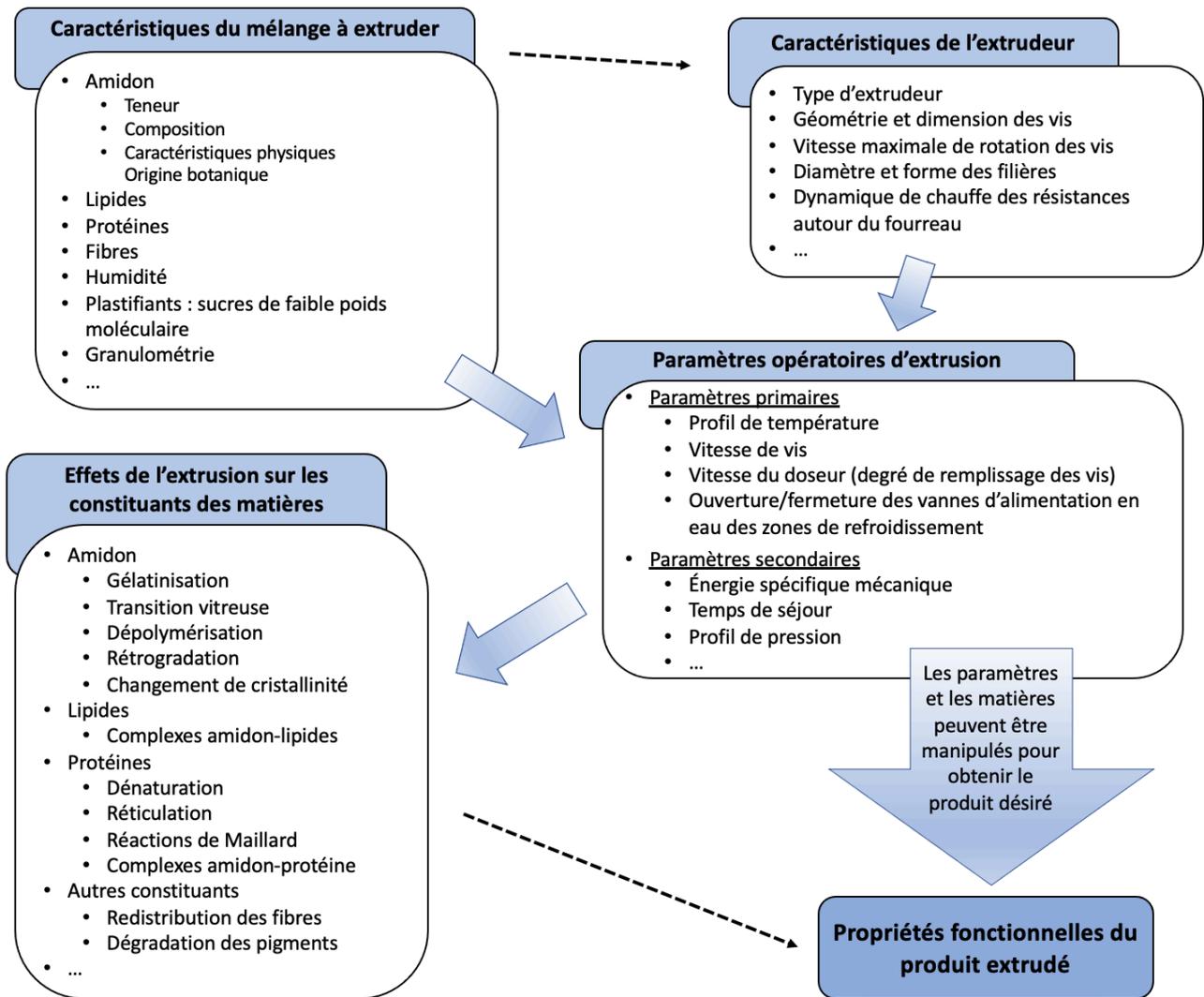


Figure 1. Interactions potentielles identifiées des matières premières, des caractéristiques de l'extrudeur et des paramètres opératoires du procédé responsables de la formation du produit extrudé, inspirée de Brennan et al, 2013¹⁰.

2. État de l'art

2.1. Procédé d'extrusion : Généralités

L'extrusion est un processus physique consistant à transformer des matières premières en divers produits de forme et de densité uniformes²⁷ via des conditions particulières de T, pression, cisaillement et humidité en les forçant à s'écouler au sein d'un fourreau et à passer au travers d'un orifice spécifiquement conçu^{13,28,29} pour les façonner et/ou les dilater¹⁴. Ce procédé est exploité dans de nombreux domaines alimentaires^{28,30} et non-alimentaires, tels que les secteurs pharmaceutique, métallurgique et plastique³¹. En alimentaire, les extrudeurs à vis sont les plus courants et comportent une ou plusieurs vis¹⁴ qui tournent dans un cylindre fixe^{6,13,14,27,29} (**Fig. 2**).

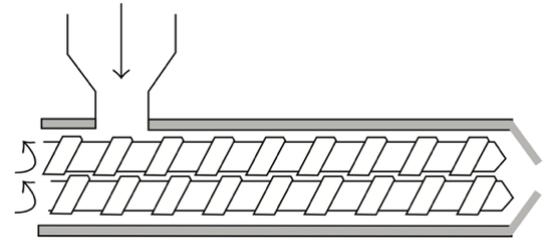


Figure 2. Schéma simplifié d'un extrudeur double vis co-rotative, d'après Maniruzzaman et al, 2012²⁷.

Les extrudeurs sont composés de six composantes principales :

- le **système de pré-conditionnement**, dispositif facultatif servant à hydrater uniformément les matières premières¹².
- la **trémie d'alimentation**, qui dose la quantité de matière acheminée vers la/les vis²⁸.
- la/les **vis d'extrusion**, vis d'Archimède en rotation qui s'emboîte(nt) étroitement dans le fourreau chauffant et permettant l'avancement de la masse le long de celui-ci¹⁴.
- le **fourreau chauffant**, un cylindre fixe constitué d'un ou plusieurs système(s) de chauffe²⁹ permettant d'augmenter la T de la masse à extruder ainsi que d'une ou plusieurs filière(s) à son extrémité¹⁴.
- la/les **filière(s)**, orifice(s) restreint(s) permettant à la matière de sortir de l'extrudeur⁶ et d'acquérir une forme particulière¹⁴.
- le **système de découpe**, généralement constitué de couteaux en rotation qui permettent d'obtenir des extrudats de taille uniforme désirée²⁸.

Concrètement, les matières premières préalablement mélangées et éventuellement pré-conditionnées¹², sont introduites via la trémie d'alimentation et transportées par la/les vis le long du fourreau¹⁴. Au fur et à mesure de l'avancement de la masse, le pas et/ou la profondeur des spires de la/des vis diminue(nt), causant une augmentation progressive de la pression²⁷. La chaleur provenant des résistances du fourreau et des frottements permet la cuisson³². Ces deux phénomènes assurent un mélange efficace et une fonte de la matière²⁷ qui se transforme en une masse semi-solide plastifiée³² amorphe²⁵. Si la T est supérieure à 100°C, l'eau présente au sein de la masse est surchauffée mais reste à l'état liquide¹⁴ suite à la pression importante¹². Une fois au bout du fourreau, la masse est poussée au travers de la/les filière(s)³², sort et entre en contact avec l'atmosphère⁶. L'eau présente au sein de la masse s'évapore instantanément sous forme de vapeur³² suite à la diminution soudaine de la pression³³. Cela permet la création de bulles d'air au sein de la matière qui se dilatent directement⁷ et forme la structure poreuse expansée finale³². Le système de découpe permet l'obtention d'extrudats de taille désirée. La masse initialement plastifiée au sein de l'extrudeur se refroidit et devient finalement vitreuse⁷. Les extrudats obtenus développent ainsi une texture expansée appréciable⁷ en nid d'abeille³⁴.

2.2. Amidon

Une revue des considérations sur l'amidon est présentée à l'Annexe 1. Les considérations nécessaires à la bonne compréhension de ce travail sont cependant résumées (**Fig. 3**).

Figure 3. Résumé des considérations relatives à l'amidon.

2.2.1. Généralités

L'amidon est un polysaccharide de réserve énergétique d'origine végétale, stocké au sein de granules, principalement constitué de deux carbohydrates (**Fig. 3a**) : l'**amylose**, représentant jusqu'à 15-35% de l'amidon de la plupart des plantes, et l'**amylopectine**^{36,39,147-154,47,51,57,58,63,88,141,142}, le principal composant des granules d'amidon¹⁴⁸. La proportion amylose-amylopectine varie en fonction des espèces et variétés, mais la littérature propose des rapports allant de 15:85 à 25:75 pour le maïs^{36,57,58}. Ces deux homopolymères sont composés d'un assemblage d'unités monomériques de D-glucose⁸⁸ : entre 600 et 6000 unités pour l'amylose et plusieurs dizaines de milliers pour l'amylopectine³⁶. Ces unités sont liées par des liaisons glycosidiques³⁶ de type α -(1-4) et d'une façon mineure par des liaisons de type α -(1-6). En effet, l'amylose comporte quasi-exclusivement des liaisons α -(1-4) (environ 99% des liaisons sont de ce type¹⁴²), ce qui rend sa structure globalement linéaire et lui confère une certaine propension à complexer les molécules hydrophobes⁸⁸. Par contre, environ 5% des liaisons de l'amylopectine, essentiellement présentes aux points de ramification⁵¹, sont de type α -(1-6), ce qui concoure à sa structure hautement ramifiée^{88,149}.

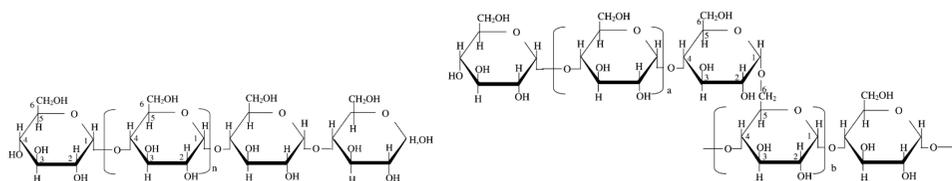


Figure 3a. Représentation chimique théorique de l'amylose linéaire (gauche) et de l'amylopectine ramifiée (droite) d'après Tester et al, 2004¹⁵⁰.

Huit niveaux d'organisation peuvent être décrits au sein des amidons : la simple/double hélice⁴⁷, le bloc de construction^{36,141}, la grappe ou cluster^{88,152}, la lamelle (amorphe ou cristalline)^{47,57,141,142}, la super-hélice^{141,153}, le blocklet^{141,147}, l'anneau de croissance^{147,153} et le granule⁵¹.

2.2.2. Granules

► Généralités

L'amidon est stocké par les végétaux sous la forme de particules blanches semi-cristallines très organisées, appelées **granules**⁵¹, qui sont insolubles dans l'eau mais qui sont susceptibles de gonfler en présence d'eau⁸⁸. Ceux-ci possèdent chez le maïs une forme sphérique⁵⁷ et polyédrique, un diamètre allant de 1 voire 5 à 20 μm ^{36,141,142} et des pores à leur surface de la taille du micron, qui favorisent les attaques hydrolytiques^{36,57}.

► État des molécules

L'amidon est organisé via un arrangement radial des molécules d'amylose et d'amylopectine¹⁴⁷ sous forme de régions dites (semi-)cristallines et amorphes présentes en alternance^{88,151}. Le niveau de cristallinité de l'amidon étant situé entre 15 à 45%, la plupart des polymères se trouve à l'état amorphe¹⁵¹. L'amidon cristallin existe sous quatre types : les polymorphes A, B, C^{88,148,151} et V³³. À l'état natif, le diffractogramme des amidons de maïs est de type A, avec des pics majeurs de diffraction observés aux angles d'émission (2θ) de 15, 17, 18 et 23^{33,35,36,98,155-157}. La forme cristalline est un facteur déterminant grandement les propriétés globales des granules¹⁵¹.

L'amylose ne participe pas à la cristallinité : il est uniquement présent dans les zones amorphes⁵⁷, sous forme de simples hélices, orientées radialement et réparties au hasard parmi les chaînes d'amylopectine¹⁵¹. Ces chaînes d'amylose sont majoritairement de petites tailles et localisées en surface du granule, en partie sous forme de complexes d'inclusion à l'état amorphe en s'associant à la partie hydrophobe d'agents complexants⁵⁷. Au centre, des chaînes d'amylose plus grandes, possédant un poids moléculaire plus important¹⁴⁸, sont cependant présentes¹⁵¹.

L'amylopectine est responsable de la structure cristalline¹⁴⁸, bien que participant aussi à la structure amorphe du granule d'amidon¹⁴¹ : les courtes chaînes d'amylopectine, qui sont fortement ramifiées et ont ainsi une forte propension à interagir entre elles¹⁴⁸, cristallisent sous forme de doubles hélices⁵⁷ qui sont stabilisées par des interactions de Van der Waals et des ponts hydrogènes⁴⁷. Ces doubles hélices sont groupées densément et parallèlement les unes aux autres, ce qui forme les lamelles cristallines du granule. Par contre, les points de ramification α -(1-6) de ces molécules se retrouvent, accompagnés des molécules d'amylose, au sein des lamelles amorphes³⁶. Pourtant, la majeure partie des branches de l'amylopectine se trouve à l'état amorphe, sans participer à la cristallinité du granule^{141,151}.

2.2.3. Complexes amidon-lipide

Les molécules d'amylose peuvent former une variété de complexes d'inclusion en présence de ligands amphiphiles ou hydrophobes de petites tailles, de par leur changement de conformation^{57,141,60}. Ces complexes sont appelés complexes amylose de type-V⁶³ étant donné leurs motifs de diffraction^{57,141}. Ce sont des hélices simples, gauches^{60,63,141}, disposées en lamelles cristallines et amorphes⁶³, avec une cavité interne tapissée de groupements méthylènes et de liaisons glycosidiques⁶³, où peut résider un ligand complexé⁶⁰, attaché au sein de l'espace hélicoïdal hydrophobe¹⁵⁸ (**Fig. 3b**). Les ligands sont des composés lipidiques dans le cas de l'amylose natif : des acides gras, des mono- et diglycérides ainsi que leurs dérivés (tels que des phospholipides¹⁴¹ ou des esters lipidiques⁶¹). Les triglycérides ne complexent pas avec l'amylose^{60,62}. La partie hydrocarbonée aliphatique de ces molécules se trouve au sein de la cavité hélicoïdale²⁶, et leur groupement polaire se situe à l'extérieur, étant trop important pour être incorporé¹⁴¹ en raison des répulsions stériques et électrostatiques^{60,63}.

Les lipides forment majoritairement des complexes amylose de type-V⁶³ constitués de 6 unités glucose par tour d'hélice^{63,89,141}. Suite à la longueur de certaines chaînes d'amylopectine situées entre 15 et 25 unités glucose, l'amylopectine pourrait également participer partiellement à la formation de ces complexes^{60,62}. Il serait aussi possible que deux petits ligands, comme des acides gras, soient complexés ensemble au sein d'une même hélice simple d'amylose⁶³.

Les complexes amidon-lipide peuvent être classés selon deux critères différents : soit selon leur cristallinité¹⁴² soit selon les dimensions de leur cellule unitaire⁶⁰ résultant de la taille et de la forme du ligand⁸⁹. Le classement selon leur cristallinité réfère à deux formes : le type-I, moins ordonné et plus amorphe, et le type-II, semi-cristallin^{60,142}. Ceux de type-I sont présents dans les granules d'amylose natif, tandis que ceux de type-II sont obtenus par cuisson des complexes de type-I^{141,142} qui se réorganisent¹⁴¹. Dans des conditions de faible humidité et de T élevée, une variante des complexes de type-V est obtenue : les complexes amylose de type E⁶⁰. Par diffraction des rayons X, il est possible de distinguer chacun des types de complexes, étant donné leurs diagrammes caractéristiques⁶⁰. En considérant maintenant les dimensions de leur cellule unitaire, deux types de structure existent : la forme hydratée (V6h) et la forme anhydre (V6a)^{60,89}, obtenue par séchage de la forme hydratée⁶⁰.

Ces complexes sont généralement naturellement présents en relativement petites quantités dans l'amylose^{35,60,61}, dont celui de maïs¹⁵¹, mais des complexes supplémentaires peuvent être formés lors de la gélatinisation de l'amylose en présence de lipides endogènes et exogènes^{62,63}. Jusqu'à 22% de l'amylose présent dans l'amylose de maïs normal est complexé avec des lipides dans une conformation en hélice simple, le reste de l'amylose étant sous forme libre et en conformation de pelotes aléatoires⁵⁷.

Généralement, une quantité plus importante de complexes est formée lorsque la teneur en amylose est grande^{26,53,61}. De plus, les acides gras saturés et les trans-insaturés forment plus facilement des complexes avec l'amylose que les acides gras cis-insaturés^{26,57} : cela est dû à la linéarité de ces molécules, contrairement aux acides gras cis-insaturés qui ne sont pas linéaires^{57,63} et qui possèdent ainsi une plus grande rigidité²⁶. En outre, les chaînes lipidiques longues réduisent la capacité à former des complexes amylose-lipide^{57,63}. Finalement, les monoglycérides forment plus de complexes amidon-lipide dans le maïs par rapport aux acides gras mais ces complexes monoglycéridiques possèdent une structure moins stable que celle formée avec des acides gras⁶².

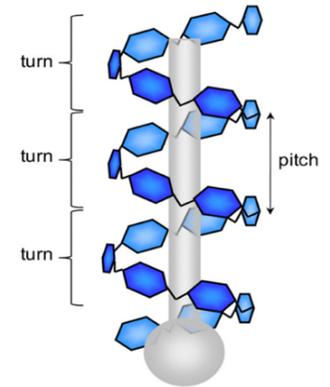


Figure 3b. Simple hélice d'amylose gauche complexée avec un ligand, d'après Putseys et al, 2010⁶⁰.

Le pas («pitch») est la distance entre des points identiques dans des tours séquentiels.

2.3. Effets de l'extrusion sur les constituants des matières

Suite aux effets combinés de la T, pression et cisaillement mécanique élevés au sein de l'extrudeur^{6,13,14}, les matières subissent de nombreuses transformations³⁵, conduisant à des changements de fonctionnalités. Ces principales transformations sont décrites ci-dessous.

2.3.1. Amidon

Avant extrusion, les granules d'amidon sont constitués de phases amorphes et cristallines. A basse T, les molécules qui constituent ces phases amorphes sont peu mobiles et figées à l'état vitreux³⁶. Durant l'extrusion, la **transition vitreuse** est impliquée lors du chauffage du mélange à extruder et du refroidissement des snacks extrudés. Une fois l'extrusion débutée, la T des phases augmente : lorsque la T_g est dépassée, la mobilité des molécules des phases amorphes augmente³⁶. Ces phases deviennent plus malléables et passent de l'état amorphe vitreux à caoutchouteux^{36,37}. Il en résulte une modification du comportement des amidons pendant la gélatinisation, suite à l'entrelacement des chaînes d'amylose avec les extrémités d'amylopectine qui constituent les cristallites³⁶. Cette transition peut également intervenir au niveau de la masse fondue lors de sa sortie de l'extrudeur : une fois au contact de l'atmosphère, une partie de l'eau s'évapore rapidement et refroidit le produit¹. Sans la présence de plastifiant, la T_g de l'amidon étant très élevée, la T des snacks est réduite en-dessous de leur transition vitreuse^{1,12}, ce qui leur permet de se solidifier sous la forme vitreuse, par rétraction des polymères d'amidon¹². Leur forme expansée est alors conservée. Par contre si la T_g est basse, les snacks en sortie d'extrudeur posséderont une T supérieure à cette T_g : il en résultera la formation d'une structure amorphe caoutchouteux. Bien que la T_g de l'amidon dépende du degré de polymérisation^{36,38}, de la fraction cristalline³⁸ et de la teneur en eau (cette dernière causant une diminution de la T_g ^{36,38} suite à son effet plastifiant³⁹⁻⁴²), elle peut être estimée à $\pm 245^\circ\text{C}$ ^{37,43}.

Lorsque chauffés en présence d'un excès d'eau, les granules d'amidon absorbent celle-ci, gonflent et finalement éclatent, suite à la rupture des liaisons hydrogène^{14,44}, en dispersant leur contenu⁴⁵. Cette transition de phase irréversible permettant la conversion de l'amidon en thermoplastique⁴⁶, se déroulant après la transition vitreuse⁴⁷ et causant l'effondrement de l'ordre moléculaire, est appelée la **gélatinisation**⁴⁴. Ce phénomène est l'un des plus importants lors de l'extrusion de matières alimentaires amyliées⁴⁸ car il implique la fusion des phases cristallines, constituées des hélices d'amylopectine, et une solubilisation de l'amylose dispersée initialement dans les phases amorphes des granules³⁶. Il se manifeste par des changements irréversibles des propriétés de l'amidon, telles que l'absorption d'eau, le gonflement des granules, la fusion des cristaux natifs, le déroulement des doubles hélices, la perte de la biréfringence, la solubilisation de l'amidon et le développement de la viscosité^{44,49,50}. La T de gélatinisation est spécifique selon la source amyliée. Dans le cas du maïs, elle est située aux alentours de $62-80^\circ\text{C}$ ¹⁴. Les principaux paramètres influençant la T de gélatinisation des granules sont leur teneur en amylose et en eau ainsi que leur taille^{36,51,52}. Les fortes teneurs en amylose sont responsables de forces associatives importantes dans les granules empêchant la pénétration de l'eau à l'intérieur, retardant ainsi la gélatinisation⁵². De plus, parmi les deux carbohydrates principaux de l'amidon, seul l'amylopectine gonfle⁵³.

Suite aux conditions d'extrusion (chauffage de l'amidon à faible teneur en eau), la dextrinisation a été identifiée comme le phénomène principal de **fragmentation/dépolymérisation**^{54,55}. Il s'agit d'une dépolymérisation partielle de l'amidon par hydrolyse, causant la réduction de taille des polymères amyliés, suivie d'une re-polymérisation impliquant une recombinaison des fragments préalablement formés de manière ramifiée. Il conduit donc à la formation de dextrans/glucanes^{30,56}.

Lors de leur refroidissement⁵⁰, n'étant plus en équilibre thermodynamique suite aux conditions d'extrusion⁵¹, les polymères d'amidon, gélatinisés et dispersés dans le milieu, ont tendance à se réaligner⁴⁴ pour partiellement recristalliser et former un réseau tridimensionnel ordonné formant un gel^{36,50}. Durant cette recristallisation, des sites de liaison différents sont créés entre les molécules d'amidon par rapport aux granules natifs⁴⁵ et des

structures en double hélice d'amylose sont formées⁵⁷. Ce phénomène est appelé la **rétrogradation** et donne lieu à des modifications des propriétés de texture^{17,36,44}. De nombreux paramètres l'influencent : elle augmente avec la teneur en amylose^{44,47,50,58,59} étant donné la linéarité de ces molécules⁴⁷ et le fait que les doubles hélices formées par ces molécules servent de nucléi^{59,60}. De plus, une humidité élevée favorise la mobilité des macromolécules d'amidon qui facilite le développement de ce phénomène⁵¹. La T de conservation de l'amidon influence également cette cinétique^{58,59} : plus la différence entre la T de stockage et la T_g est importante, plus le taux de rétrogradation sera important⁵¹. Finalement, il est important de noter que la cinétique de rétrogradation des deux polymères d'amidon est très différente⁵⁶ : celle de l'amylose est un processus rapide, s'effectuant en quelques minutes voire quelques heures, alors que celle de l'amylopectine est beaucoup plus lente, de l'ordre des jours^{44,56}.

L'extrusion occasionne un **changement de cristallinité** de l'amidon^{33,34} : sa cristallinité est globalement perdue^{25,34}, et la cristallinité résiduelle dépend de l'intensité des paramètres de traitement : plus l'humidité, la T et la VV est grande, plus la perte de cristallinité est intense³⁴. Du polymorphisme de type-V peut apparaître suite à la formation des complexes amylose-lipide³⁴.

2.3.2. Lipides

Pendant l'extrusion, la disponibilité des molécules d'amylose augmente⁶¹ suite à la perte de la structure des granules^{26,35}. Ces molécules, qui initialement possédaient une capacité de liaison limitée, se lient aisément avec des lipides²⁶ (endogènes ou exogènes^{62,63}) et forment ainsi de nouvelles structures cristallines, correspondant aux **complexes amylose-lipide**^{26,35}.

La formation de complexes ralentit la rétrogradation de l'amidon car une fois sous forme de complexes, les polymères (amylose et amylopectine) ne sont plus disponibles pour se rétrograder^{47,61,63}. De plus, ces complexes pourraient être formés durant la gélatinisation et la rétrogradation⁶⁴.

Les lipides sont également responsables de nombreuses autres réactions durant l'extrusion : l'**oxydation**, la **destruction/formation d'antioxydants** et l'**isomérisation cis-trans** des acides gras insaturés²⁵.

2.3.3. Protéines

Pendant l'extrusion, les protéines subissent également plusieurs transformations^{14,65}, même si généralement les liaisons chimiques majeures (ex : liaisons peptidiques) restent inchangées⁶⁶. La transformation la plus importante est la **dénaturation** : l'énergie thermomécanique fait perdre aux protéines leur structure native¹⁴, ce qui les déplie⁶⁷ et expose les acides aminés hydrophobes initialement enfermés à l'intérieur de leur structure⁶⁶. Une fois dénaturées par extrusion, elles sont insolubles dans l'eau^{21,68,69} : leur capacité d'hydratation est perdue⁶⁹. Toutes les protéines ne sont cependant pas dénaturées : cela dépend de la T utilisée²¹. Les protéines peuvent aussi s'agréger durant l'extrusion, via des liaisons non-covalentes (hydrophobes) et covalentes (disulfure S-S), ces dernières aboutissant à la **réticulation** (cross-linking) des protéines^{65,67}. Elles peuvent en plus se lier avec les molécules d'amylose ou d'amylopectine une fois dénaturées^{21,70,71}, formant un réseau qui pourrait piéger des petites molécules²¹. Finalement, les groupes aminés des protéines présents au sein de l'extrudeur peuvent participer aux **réactions de Maillard**^{13,14,67}, favorisées durant le procédé^{12,30}. L'extrusion permet également la formation de **complexes amidon-protéine**^{53,66,72} et peut être utilisée pour la texturisation des protéines végétales¹³.

2.3.4. Fibres

L'extrusion modifie de manière significative les fibres alimentaires⁷³. Des modifications de la structure chimique, de la solubilité et de la morphologie des particules des différents composants des fibres peuvent se produire⁶. Tout d'abord, une **redistribution des fibres insolubles en fibres solubles** est possible^{6,14}. Ce phénomène a notamment été attribué au clivage des liaisons covalentes et non-covalentes des fibres

insolubles¹⁴. L'extrusion mène donc à une **diminution de la taille des fibres**, et ce phénomène semblerait dépendre de l'importance de la contrainte de cisaillement^{14,73}. Finalement, plus de fibres pourraient être dosées après extrusion suite à la **formation d'interactions covalentes entre des macronutriments**, tels que des produits des réactions de Maillard, formant des composés insolubles qui sont dosés comme des fibres insolubles⁷³.

2.4. Paramètres opératoires d'extrusion et caractéristiques du mélange

Les propriétés des produits extrudés dépendent de deux types de facteurs autres que les composantes intrinsèques à l'extrudeur (Fig. 1) : les paramètres opératoires d'extrusion et les caractéristiques du mélange. Une revue des facteurs déjà testés et des conclusions tirées sur les propriétés des snacks extrudés sont présentées ci-dessous.

2.4.1. Revue des conditions testées

Un résumé des conditions de production déjà testées pour produire des snacks, construit sur base de l'Annexe 2, est présenté (**Tab. 1**).

Tableau 1. Résumé des principaux paramètres opératoires d'extrusion et des caractéristiques des mélanges testés pour produire des snacks extrudés à base majoritairement de farine de maïs, destinés à l'alimentation humaine.

Composition du mélange à extruder	Conception interne extrudeur	Humidité mélange	Température zone cuisson-compression	Vitesse rotation vis
Farine ou amidon de maïs à teneur variable en amylose (de 0 à 80%), éventuellement additionné(e) d'autres farines de céréales ou de poudre de légumes, légumineuses, fruits, déchets alimentaires ou encore de sucres ou matières grasses en teneur variable	Extrudeur mono ou bi-vis à conception variable (échelle labo ou pilote généralement) Diamètre filière(s) : 1,5 – 6 mm	10 – 36 %	80 – 185°C	20 – 500 rpm

Température de la zone d'alimentation : 65 – 90°C → doit être suffisamment basse pour éviter le colmatage et le reflux de la matière qui descend dans la vis⁶

2.4.2. Influence sur les propriétés physicochimiques et de texture

► 2.4.2.1. Corrélations générales inter-propriétés

La densité est négativement corrélée à l'expansion des snacks^{13,15,74}. Il est généralement admis qu'une corrélation similaire existe entre la dureté (correspondant à la force de rupture) et l'expansion^{15,26,32,75}, qui est liée à la porosité, la taille des cellules et l'épaisseur de la paroi cellulaire, ainsi qu'à la densité du produit final¹⁵. La porosité présente une tendance opposée à celle de la densité¹, de même que la croustillance⁷⁶ qui résulte vraisemblablement des propriétés structurelles cellulaires des aliments^{13,20,26,77} : la taille des cellules d'air et l'épaisseur des parois cellulaires¹³.

► 2.4.2.2. Température

La T augmente généralement l'expansion et diminue la dureté ainsi que la densité des snacks^{1,5,34,75,76,78-80}. En effet, l'augmentation de la T accentue la dégradation de la matière³² et la gélatinisation^{5,6} de l'amidon, qui à leur tour accroissent la quantité de polymères d'amidon fragmentés fondus au sein de la masse en extrusion^{25,69}. Il en résulte une chute de la viscosité favorisant la croissance des bulles d'eau^{1,34} sous forme de vapeur surchauffée^{5,34,76} et permet à la masse de s'étendre rapidement^{1,76}. Une fois à pression atmosphérique, ces bulles d'eau deviennent des bulles d'air, sous l'effet d'une évaporation rapide favorisée par les hautes T de la masse⁶, qui sont piégées au sein de la matrice¹, formant une structure poreuse expansée peu dense et molle (faible épaisseur des parois^{5,76}). En outre, l'augmentation de la pression de vapeur à des T plus élevées entraîne un gonflement accru, augmentant la porosité : plus la T est élevée, plus les snacks possèdent une structure

microporeuse avec plus de cellules d'air¹. Par contre, lorsque la T est trop élevée, les tendances décrites précédemment s'inversent^{34,79} : une T trop élevée peut entraîner une trop faible viscosité massique et une pression de vapeur trop élevée au sein de la masse fondue, causant l'explosion des bulles³⁴. La T à laquelle cette transition se déroule dépend des caractéristiques des ingrédients extrudés⁷⁹.

▸ 2.4.2.3. Vitesse de vis

La VV possède la même influence qualitative sur les snacks que la T : elle augmente l'expansion, diminue la densité et la dureté^{1,5,6,24,34}, mais uniquement si elle n'est pas trop élevée³⁴. La VV est responsable du développement du taux de cisaillement et du temps de séjour moyen de la masse au sein de l'appareil⁶. Une VV élevée entraîne une force de cisaillement élevée¹ qui permet (1) d'accroître la dégradation et la gélatinisation de l'amidon⁶, causant la rupture des macromolécules en de plus petites molécules²³, et (2) de diminuer la viscosité en augmentant l'élasticité de la masse^{1,34}. En outre, l'augmentation de la VV augmente la pression absolue développée à l'intérieur de l'appareil : la variation de pression à la sortie de l'extrudeur est donc plus importante, ce qui entraîne une plus grande expansion et une augmentation de la porosité¹. Cependant, une VV élevée réduit considérablement le temps de séjour au sein de l'extrudeur^{5,34}, ce qui peut réduire l'énergie reçue par la masse⁵ et ainsi modifier les tendances décrites³⁴.

▸ 2.4.2.4. Énergie mécanique spécifique

La SME est la portion de l'énergie mécanique totale qui est réellement transmise au produit. Elle est directement proportionnelle au couple moteur ainsi qu'à la VV et inversement proportionnelle au débit d'alimentation de l'extrudeur. Ce paramètre, déduit du système d'extrusion, est corrélé aux propriétés des snacks^{6,13,79} : c'est donc un bon descripteur des transformations ayant lieu durant l'extrusion via la rhéologie de la masse^{35,79,81-84}.

D'après la majorité des études abordées, la SME augmente avec la VV, étant donné sa relation directement proportionnelle avec celle-ci^{21,23,86,52,64,67,70,74,81,84,85}. De plus, l'accroissement de ce paramètre augmente la T du système suite à la friction solide entre les particules non-fondues et à la masse visqueuse⁶⁷. Augmenter la T cause cependant une diminution de la SME, car elle réduit la viscosité du système^{54,71,82} et par conséquent l'énergie apportée. Vis-à-vis des caractéristiques du mélange, la SME diminue avec l'augmentation de l'humidité suite à un effet plastifiant de l'eau^{6,32,87} : elle s'incorpore dans les chaînes d'amidon en détruisant partiellement les interactions et forme une masse plus flexible et l'élastique⁸⁸. Cela réduit la viscosité de la masse fondue, nécessitant moins d'énergie pour être poussée hors de l'extrudeur^{25,74}. L'ajout de sucres réduit également la SME car ils contribuent aussi à une bonne plastification de l'amidon⁸⁷. Par contre, l'ajout de fibres et de protéines augmente la SME⁷⁵. En outre, des teneurs élevées en amylose sont responsables de forces associatives fortes dans les granules qui empêchent la pénétration de l'eau à l'intérieur des granules, retardant ainsi la gélatinisation et augmentant la viscosité. De plus, pendant la gélatinisation, les branches à chaîne courte d'amylopectine se séparent pour former des « boules de gel » et celles-ci nécessitent moins d'énergie pour être traitées que les longues chaînes linéaires d'amylose car les premières lubrifient plus efficacement avec l'eau, réduisant ainsi la viscosité⁵². Ces deux phénomènes contribuent à l'augmentation de la SME avec la teneur en amylose^{15,52}. Les lipides par leur effet lubrifiant ont tendance à diminuer le cisaillement^{6,14,25,26,89} et donc la SME.

▸ 2.4.2.5. Eau et autres plastifiants

L'humidité des aliments est l'une des variables de traitement les plus critiques car elle contribue à la gélatinisation de l'amidon et à la dispersion des ingrédients. Elle affecte également la T de la masse extrudée⁶. A partir d'une certaine teneur en eau, supérieure à celle nécessaire à la gélatinisation, l'humidité est négativement corrélée à l'expansion et positivement à la densité et à la dureté^{13,34,74-76,79,80} et affecte négativement la porosité¹. Ces tendances sont notamment dues à la formation de parois plus épaisses et des pores plus grands mais moins nombreux⁷⁶ causant une faible croustillance^{14,76,90}. En tant que plastifiant^{6,32,87},

l'eau réduit le cisaillement et ainsi la dégradation de l'amidon pendant le traitement d'extrusion et contribue donc à la diminution de la viscosité^{1,13,34} ainsi qu'à l'augmentation du taux de contraction¹. En outre, le différentiel de pression serait plus faible pour les aliments extrudés à teneur en humidité plus élevée¹³, contribuant à ces relations entre la teneur en eau et les propriétés des snacks.

Les sucres de faible poids moléculaire, ayant le même effet plastifiant, contribuent similairement aux propriétés des extrudats⁸⁷. En réalité, les petits sucres seraient capables de limiter la gélatinisation en entrant en compétition avec l'eau disponible et en interagissant avec l'amidon par formation de structures plus complexes réduisant l'accessibilité à l'eau⁷⁰.

► 2.4.2.6. Amidon et proportion d'amylose

L'amidon joue un rôle majeur dans le développement des propriétés des snacks extrudés⁷¹ car sa gélatinisation forme la phase continue de la masse en cours d'extrusion¹⁸. La limite inférieure de la teneur en amidon pour une bonne expansion est généralement fixée à 60-70%^{25,32}. L'expansion maximale semble être obtenue avec des amidons purs¹. Une meilleure croustillance est obtenue avec des extrudats constitués uniquement de farine plutôt qu'un mélange de différents composants^{76,91} : plus la quantité d'amidon présente est importante, plus il y a de gélatinisation.

L'expansion et la croustillance augmentent lorsque la teneur en amylose augmente jusqu'à atteindre une teneur de 50% dans le mélange^{26,92}. L'amylose est en effet censée améliorer le processus de gélification pendant l'extrusion. Cependant, la diminution du taux d'amylose au-delà de 50% permet de supposer que non seulement l'amylose mais également le rapport amylose/amylopectine et la structure de l'amidon contribuent à l'expansion de l'amidon^{15,26,53}. Lorsque la teneur en amylose est importante, de fortes forces associatives sont également présentes au sein des granules, empêchant l'entrée d'eau dans ceux-ci. Cela retarde la gélatinisation, ce qui cause une viscosité plus importante⁵².

La viscosité de la masse en extrusion, dictant les propriétés des snacks extrudés, dépend également de la source amyliée²⁵.

► 2.4.2.7. Matière grasse

Le comportement des matériaux à base d'amidon traités par extrusion dépend fortement de la teneur en matière grasse, jouant un rôle lubrifiant²⁵ et responsable de la formation de complexes^{25,36}. Durant l'extrusion, les lipides sont dispersés sous forme de petites gouttes (inférieures à 1µm) se mélangeant à la masse²⁵. L'effet positif ou négatif de leur ajout dépend de leur concentration : de petites proportions d'huile, allant de 2 à 5%^{6,25} semblent améliorer l'expansion et la texture suite à la réduction de la viscosité. Cela est même nécessaire sans quoi l'amidon surchauffe sur les surfaces métalliques de l'extrudeur, créant des problèmes d'écoulement de la masse et provoque éventuellement des blocages de l'appareil²⁵. Par contre au-delà du dépassement d'un seuil critique²⁵, situé aux alentours de 5-6%⁶, la dispersion de l'amidon est fortement réduite²⁵ à cause de l'effet lubrifiant des lipides^{84,93} et leur capacité de formation de complexes avec l'amidon²⁵ : les lipides réduisent la friction dans le fourreau en se plaçant à la surface des granules, formant une couche protectrice²⁵ (lubrification dit interne⁹⁴), et mènent à des changements de conformation des macromolécules d'amidon en raison des interactions amidon-acide gras. En effet, la formation de ces complexes en solution modifie la conformation de l'amylose, qui passe d'un enroulement aléatoire à une hélice, réduisant le volume hydrodynamique des macromolécules d'amidon. De plus, la complexation insolubilise l'amidon^{53,95}, diminue fortement la capacité de gonflement des granules¹⁴ puisque la matière grasse joue le rôle d'isolant⁹⁶ et réduit la viscosité de la masse fondue^{6,14,25,26,89} : les complexes amidon-lipide, semi-cristallins, génèrent des zones rigides qui sont moins élastiques⁹⁵. Par conséquent, ces effets entraînent une chute du cisaillement^{6,14,25,26,89,97} qui cause un moindre échauffement²⁶ par la réduction de la friction au sein du fourreau⁹⁶, permettant une gélatinisation moins importante²⁶. Il en résulte une non-capacité de l'amidon à retenir la vapeur d'eau, ce qui entraîne la rupture de la paroi cellulaire²⁶ et cause in fine une mauvaise expansion^{6,14,25,89,98}, une densité importante^{26,53} et une dureté

élevée^{25,26}. La mauvaise expansion suite à la formation des complexes pourrait également être due à l'altération du rapport amylose libre-amylopectine⁵³. Vis-à-vis des complexes présents dans la matière avant extrusion, en fonction de la T du traitement, ceux-ci sont soit stables et non-fondus si la T appliquée est inférieure à leur T de fusion, soit subissent une fusion et une reformation lors du refroidissement²⁵.

La teneur en eau de la masse et la teneur en amylose conditionnent partiellement le seuil à partir duquel l'ajout de lipides est défavorable à l'expansion : diminuer la teneur en eau permet d'ajouter plus de lipides avant de causer un effet négatif sur l'expansion¹⁴ et augmenter la teneur en amylose favorise la formation des complexes²⁵. Une diminution des complexes formés peut quant à elle être obtenue en appliquant des T de traitement plus importantes¹.

▸ 2.4.2.8. Fibres

Globalement, les fibres contribuent à la faible expansion^{1,4,6,14,99} et porosité^{1,100} ainsi qu'à la forte densité^{1,4,99} et dureté^{6,79} des snacks : celles-ci, possédant une capacité de rétention en eau accrue, (1) créent une compétition pour l'eau^{14,101}, inhibant partiellement la gélatinisation^{1,14,15}, (2) empêchent la vaporisation optimale de l'humidité en sortie des filières^{1,14} et (3) modifient la T de transition vitreuse de l'amidon¹⁸. En outre, elles réduisent l'extensibilité de la masse amylacée en extrusion car elles contribuent à diluer³² la phase continue constituée majoritairement d'amidon gélatinisé¹⁸, causant une augmentation de viscosité de la masse en cours d'extrusion^{1,4,18,79}. Finalement, elles interfèrent avec la formation des bulles d'air et augmentent ainsi l'épaisseur des parois^{1,4,79,99}.

Cependant, les fibres solubles semblent affecter de façon limitée les propriétés de texture¹⁰². Bien que cette tendance ne soit pas sans équivoque, certains auteurs affirment l'existence d'un effet bénéfique de l'ajout de ce type de fibres. Cette différence entre les fibres solubles et insolubles peut être attribuée à leur différence en termes d'absorption d'eau, des propriétés viscoélastiques qu'elles contribuent à développer au sein de la masse fondue et à leur effet stabilisateur des bulles d'air¹⁰¹.

▸ 2.4.2.9. Protéines

Le type et la quantité de protéines ajoutées aux formulations amylacées impactent différemment les propriétés des extrudats¹⁰³. Généralement, l'ajout de protéines via l'addition de poudre de légume ou de fruit mène à un effet similaire à celui de l'addition de fibres suite à la capacité des protéines à influencer la distribution de l'eau au sein de la masse fondue¹⁰⁴, à jouer le rôle de diluant³² et à perturber la formation des bulles d'air^{1,4}. Or, certaines protéines, comme celles du soja^{6,13,104,105} et du lait^{6,69}, peuvent favoriser l'expansion.

▸ 2.4.2.10. Taille des particules

La granulométrie du mélange impacte aussi la qualité des extrudats : la taille des particules joue un rôle important dans la distribution de l'humidité, le transfert de chaleur et la viscosité⁶. Un produit composé de fines particules aura une bonne expansion^{9,15} et une plus faible densité⁸⁰ mais possédera une texture molle, moins croustillante qu'avec une farine grossière¹³⁻¹⁵. Ce phénomène pourrait être dû à la gélatinisation incomplète de l'amidon en présence de particules plus grandes¹⁵.

▸ 2.4.2.11. Synthèse

Les tendances globales des paramètres opératoires et de la composition du mélange sur les propriétés et la SME des snacks sont résumés (**Tab. 2**).

Tableau 2. Tendances globales des paramètres opératoires et de la composition du mélange sur les propriétés et la SME des snacks.

Facteurs étudiés		Ratio d'expansion	Densité apparente	Dureté	Croustillance	Porosité	Degré de gélatinisation	Degré de dextrinisation	SME
Paramètres opératoires	Température	↗	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↘
		Sauf élévation trop importante de la température							
	Vitesse de vis	↗	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↗
		Sauf élévation trop importante de la vitesse de vis							
Composition du mélange	Humidité	↘	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↘
	Amidon	↗	↘	↘	↗	↗	↗	↗	↘
	Proportion d'amylose	↗	↘	↘	↗	↗	↘	↘	↗
		Jusqu'à dépassement des 50% d'amylose							
	Lipides	↘	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↘
	Plastifiants (sucres de faible poids moléculaire)	↘	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↘
		A partir d'une certaine teneur en plastifiants							
	Fibres	↘	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↗
Protéines	↘ (↗)	↗	↗	↘	↘	↘	↘	↗	
	Dépendant du type de protéines								

3. Objectifs

Ce travail possède deux objectifs principaux. Le premier est d'établir, sur base d'un modèle simple constitué de farine, d'eau et d'huile, des modèles de prédiction permettant de prévoir les propriétés des snacks et l'ampleur des mécanismes de transformation des matières. Le second objectif est d'étudier l'influence des paramètres opératoires et de formulation sur les propriétés physicochimiques et de texture des extrudats, ainsi que mettre en relation ces propriétés avec les mécanismes de transformation.

La stratégie expérimentale adoptée pour répondre à ces objectifs est schématisée (**Fig. 4**).

Tout d'abord, il a été essentiel d'acquérir une bonne maîtrise de l'appareillage de production des snacks. Des essais préliminaires ont dès lors été menés afin d'établir un protocole de production et d'échantillonnage adapté.

Ensuite, une SRM de type Box-Behnken a été mise en place. Trois facteurs ont été étudiés : la T du fourreau, la VV d'extrusion et la TH ajoutée au mélange. Les snacks produits ont alors été caractérisés et l'énergie transmise à la masse en cours d'extrusion a été calculée. Afin de s'assurer de la cohérence des données, les résultats obtenus ont préalablement été positionnés à ceux obtenus pour des snacks commerciaux et à ceux renseignés par la littérature. Ce plan expérimental a ensuite permis de générer des équations de régression exprimant les propriétés des snacks en fonction des conditions de production. Si ces équations correspondaient aux exigences fixées, elles ont été considérées comme acceptables et une validation de celles-ci a été réalisée. Les équations acceptées et validées ont ainsi permis la modélisation des propriétés des snacks en fonction des paramètres appliqués, ce qui a notamment rendu possible l'identification des conditions de production nécessaires à l'obtention de snacks similaires à ceux du commerce, un objectif complémentaire préalablement fixé.

Cette modélisation a également permis d'atteindre le deuxième objectif : les modèles produits ont permis de générer des diagrammes traçant graphiquement de façon complète les relations entre les conditions de production et les propriétés des snacks. Quand le modèle d'une propriété n'a pu être accepté, les données brutes associées ont été utilisées afin de créer des graphiques comparatifs mettant en lien les essais produits dans des conditions proches. L'impact de l'extrusion sur les mélanges a aussi pu être considéré.

Finalement, puisque les données générées par le plan expérimental l'ont permis, un autre objectif complémentaire a été ajouté : l'identification de corrélations entre les variables étudiées.

Ce travail, en plus de permettre l'accroissement des connaissances relatives au procédé de cuisson-extrusion et à son impact sur les propriétés des snacks pourra, suite à l'ajout d'huile, être valorisé dans l'ajout de matières plus complexes.

4. Matériel et méthodes

Le matériel et méthodes de ce travail est présenté (**Tab. 3**).

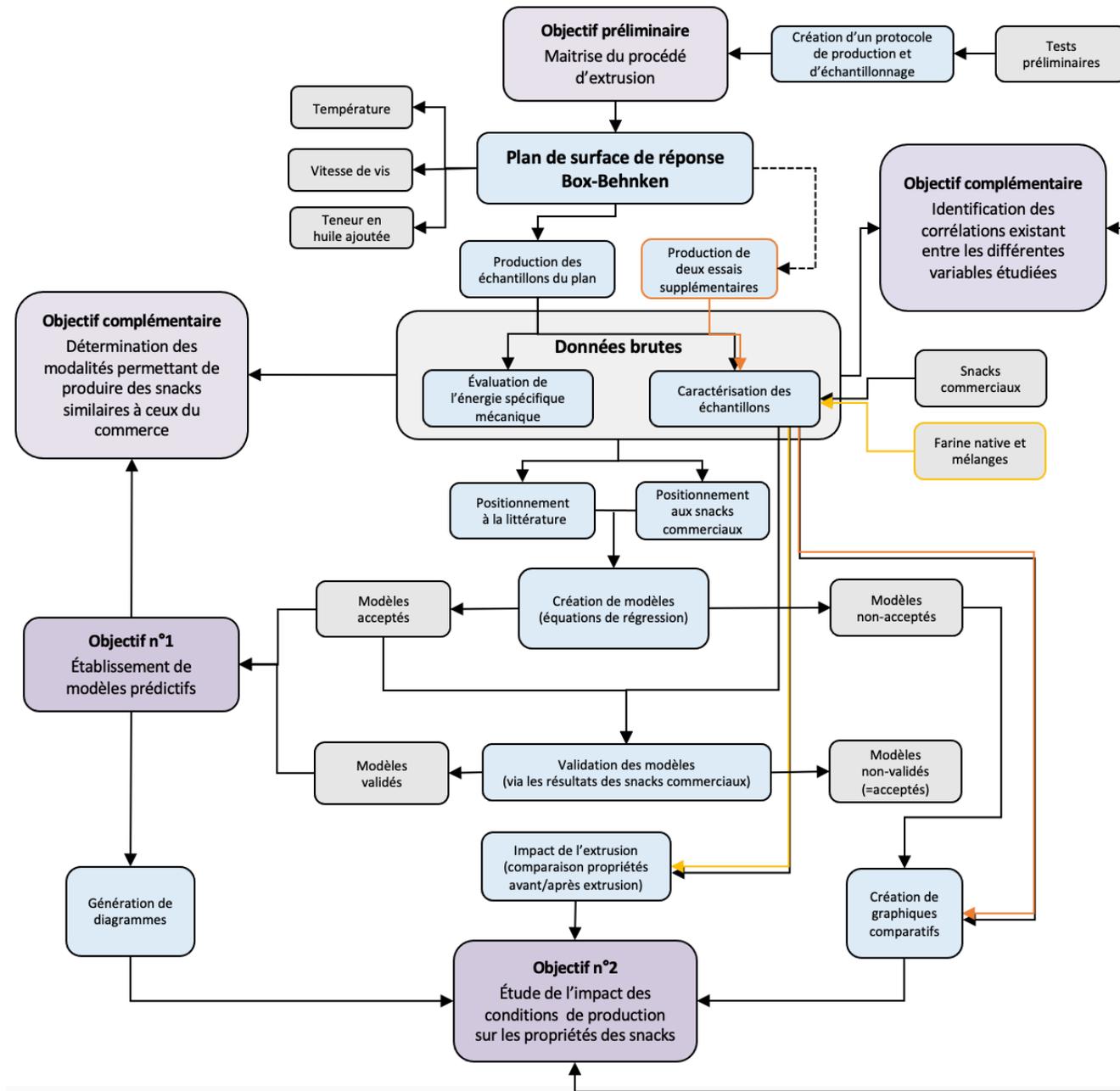


Figure 4. Stratégie expérimentale.

Tableau 3. Matériel et méthodes.

4.1. Matières premières	4.1.1. Farine de maïs	<p>► <u>Généralités</u></p> <p>La farine de maïs a été obtenue par broyage de grains de maïs complet, fourni par Bauwens sprl (Sombreffe, Belgique), réalisé à la ferme expérimentale de la faculté (Gembloux, Belgique) à l'aide d'un moulin à marteaux (Gladiator, Bruxelles, Belgique) (Tab. 3a). La taille de mouture permise est inférieure à 1 mm. Celle-ci a été stockée en froid positif ($\pm 4^{\circ}\text{C}$) dans des sachets plastiques sellés hermétiquement avant d'être traitée par extrusion.</p> <p>Deux lots différents ont été utilisés : le premier (± 100 kg) a été utilisé pour les tests préliminaires de maîtrise du procédé, l'essai de validation des modèles de prédiction ainsi que les deux essais supplémentaires au plan expérimental, tandis que le second (± 200 kg) a été utilisé pour tous les essais du plan expérimental.</p> <p>► <u>Caractérisation</u></p> <p>Différentes caractérisations ont été réalisées : une analyse complète de la composition de la farine et une mesure de la répartition granulométrique des grains. Le matériel et méthodes, les protocoles et les résultats de ces analyses sont respectivement présentés en Annexe 3, 4 à 8 et 9.</p> <p>D'autres analyses similaires à celles réalisées sur les broyats de snacks ont été réalisées (cf. 4.8.3).</p>	
	4.1.2. Huile	<p>L'huile utilisée est de l'huile de colza Boni Selection non-raffinée extraite à froid d'origine biologique (Colruyt Group, Halle, Belgique). Sa composition en acides gras est la suivante : 6,6% de saturés, 65% de mono-insaturés et 28% de polyinsaturés.</p>	
4.2. Snacks extrudés de référence		<p>Trois snacks extrudés achetés dans le commerce ont été utilisés comme références : les Chipito Cheetos (Frito Lays, Dallas, USA), les Curly Peanut Classic Lorenz (Lorenz, Neu-Isenburg, Allemagne) et les Croustillants Crips goût emmental Carrefour (Interdis, Massy, France).</p>	
4.3. Appareillages de production des échantillons	4.3.1. Mélangeur	<p>Un mélangeur-batteur A 200 (Hobart, Ivry-sur-Seine, France) a été utilisé pour préparer les mélanges (de 8 kg chacun). Les ingrédients ont été mélangés pendant 15 min à l'aide d'un agitateur de type batteur plat avant d'être placés dans la trémie d'alimentation de l'extrudeur. L'ajout d'eau et éventuellement d'huile a été effectué de façon progressive pendant le fonctionnement du mélangeur. L'ordre d'incorporation a été maintenu constant pour tous les échantillons : si de l'huile devait être incorporée au mélange, elle l'a été avant l'eau.</p>	

Tableau 3a. Moulin utilisé pour obtenir la farine.

4.3.2. Cuiseur- extrudeur

► Généralités et enregistrement des paramètres opératoires

Les essais d'extrusion ont été produits à l'aide d'un cuisEUR-extrudeur BC 45 (Creusot-Loire Clextral, Firminy, France) (**Tab. 3b**). L'armoire de commande de cet appareil a été filmée pendant toute la durée des essais à l'aide d'une caméra HERO6 Black (GoPro, San Mateo, USA) pour suivre l'évolution des paramètres opératoires (**Tab. 3c**). Les valeurs des paramètres (T des trois zones et intensité du courant) ont ensuite été retranscrites toutes les dix secondes. Les valeurs moyennes de ces paramètres au cours de chacun des essais ont été considérées comme les paramètres opératoires caractéristiques.



Tableau 3b. Cuiseur-extrudeur BC 45 (Creusot-Loire Clextral).



Tableau 3c. Dispositif d'enregistrement du panneau de commande du cuiseur-extrudeur.

► Caractéristiques techniques

Les caractéristiques techniques des principales composantes du cuisEUR-extrudeur sont détaillées à l'Annexe 10. En résumé, le cuisEUR-extrudeur (schéma **Tab. 3d**) est composé de deux vis de 630 mm imbriquées tournant dans le même sens grâce à un moteur électrique triphasé dont la vitesse de rotation de 3000 tours/min est réduite par une boîte de vitesse à réduction 1/10,5. La vitesse de rotation maximale des vis d'extrusion est donc d'environ 285 tours/min. Le fourreau est divisé en trois zones : une zone de mélange, une zone de cuisson-compression et une zone de contre-pression. Des systèmes de refroidissement sont présents en zone de mélange et de contre-pression, tandis que des systèmes de chauffe par induction sont présents en zones de cuisson-compression et de contre-pression qui sont régulés par mode d'action tout ou rien. Les filières sont rondes et de 4 mm de diamètre.

		<p><i>Tableau 3d. Représentation schématique du cuiseur-extrudeur BC 45 (Creusot-Loire Clextral).</i></p>
<p>4.4. Traitement statistique</p>	<p>Toutes les statistiques nécessaires à l'élaboration de ce travail ont été réalisées à l'aide du logiciel Minitab® 19.2020.1 (Minitab LLC, State College, USA).</p>	

4.5. Plan de surface de réponse

4.5.1. Génération des modèles

► Facteurs étudiés

Trois facteurs (ou variables indépendantes) ont été étudiés : deux paramètres opératoires, la T du fourreau et la VV d'extrusion, ainsi qu'une composante de formulation, la TH ajoutée. Pour ce faire, une SRM de type Box-Behnken a été créée à via Minitab.

► Modalités des facteurs

Un plan factoriel fractionnaire à trois facteurs, munis chacun de trois modalités et normalisés dans l'intervalle [1,-1], a donc été généré (plages et niveaux indiqués **Tab. 3e**). Un total de 15 essais a été produit, dont trois répliqués du point central. L'ordre aléatoire des essais, déterminé au préalable par Minitab, a été modifié afin de rassembler les essais de formulation constante (même TH) pour les produire sur une même journée.

Tableau 3e. Intervalle des variables indépendantes et niveaux codés.

Variables indépendantes	Niveaux codés		
	-1	0	1
Température [°C]	110	145	180
Vitesse de vis [rpm]	150	200	250
Teneur en huile [%]	0	5	10

► Variables dépendantes étudiées

Les variables dépendantes étudiées, détaillées ultérieurement, sont citées ci-dessous :

- une variable secondaire d'extrusion : la SME
- une multitude de caractéristiques propres aux snacks,
 - liées leur texture : le ratio d'expansion, la densité apparente, la dureté, le travail de compression, le nombre de pics positifs, la diminution moyenne, la distance linéaire (ces quatre dernières caractérisant la croustillance).
 - liées leur physicochimie : l' a_w , la ms, le WAI, le WSI et les surfaces des différents pics détectés en DRX.

► Génération des équations de régression

Les données ont été analysées par des régressions multiples par la méthode des moindres carrés. Pour chacune des variables dépendantes, une équation polynomiale du second ordre a été utilisée pour ajuster les données expérimentales en fonction des variables indépendantes, et ce pour chacune d'elles :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j$$

avec Y la réponse prédite, k le nombre de variables indépendantes (facteurs), x_i et x_j les variables indépendantes codées, β_0 un coefficient constant, β_i , β_{ii} et β_{ij} les coefficients du terme linéaire, quadratique et d'interactions. L'estimation de ces coefficients β a été réalisée via Minitab.

		<p>► Simplification et acceptabilité des modèles</p> <p>La signification statistique des termes des équations de régression a été examinée par analyse de la variance (ANOVA) en calculant les valeurs F et les p-valeurs associées : les termes les moins significatifs ont été ignorés pour simplifier, améliorer l'adéquation et augmenter la précision des prévisions des modèles. Concrètement, les termes ont été supprimés un à un des équations par ordre décroissant de p-valeur non-significative (seuil de signification (α) posé à 0,05), et les coefficients de détermination prévu ($R^2_{\text{prévu}}$) des modèles ont ensuite été évaluésⁱⁱ. Si un terme supprimé permettait une amélioration du $R^2_{\text{prévu}}$, alors celui-ci a été définitivement éliminé, et le processus de sélection a été poursuivi. Si pas, celui-ci était conservé dans le modèle et la sélection des termes a été interrompue. L'équation de régression obtenue a alors été considérée comme le modèle final associé à la variable dépendante en question. Afin d'accepter ou non ces modèles de régression, les $R^2_{\text{prévus}}$ ont encore une fois été considérés : les modèles, réduits ou complets, ont été acceptés si et seulement si leur $R^2_{\text{prévu}}$ était supérieur à 0,75ⁱⁱⁱ. L'adéquation des modèles a en plus été vérifiée via le test d'inadéquation de l'ajustement : si la p-valeur du test était supérieure au seuil de signification (α posé à 0,05), l'inadéquation de l'ajustement a été considérée comme insignifiante et le modèle accepté. Si pas, le modèle n'a pas été accepté étant donné son manque d'ajustement. Les hypothèses de l'analyse statistique ont été vérifiées via les graphiques des valeurs résiduelles.</p> <p>► Génération des représentations graphiques</p> <p>Pour chacun des modèles conservés, les diagrammes de surface de réponse en fonction de deux facteurs (en maintenant la troisième variable constante à la valeur centrale) ont été générés. De plus, le diagramme de Pareto et les diagrammes factoriels ont été produits.</p>
	<p>4.5.2. Validation des modèles</p>	<p>Afin de tester la validité des modèles préalablement acceptés, un essai dit de validation, élaboré à l'aide de modalités intermédiaires à celles utilisées pour les essais inclus dans le plan expérimental, a été produit. Ces modalités ont été déterminées via Minitab afin d'optimiser certaines des variables réponses pour lesquelles les modèles ont été acceptés.</p>

ⁱⁱ Les $R^2_{\text{prévus}}$ ont été préférés aux $R^2_{\text{ajustés}}$ étant donné l'objectif prédictif de ce travail.

ⁱⁱⁱ 0,75 étant un seuil renseigné pour l'extrusion de matières amylicées^{2,85,132,165}.

<p>4.6. Essais supplémentaires</p>	<p>Deux essais d'extrusion supplémentaires au plan ont été produits afin d'accroître les combinaisons de comparaison possibles pour certaines analyses (DRX, WAI et WSI). Les modalités des paramètres opératoires et la TH utilisés pour produire ces essais sont présentées (Tab. 3f).</p> <p style="text-align: center;"><i>Tableau 3f. Paramètres opératoires et de formulation des deux essais supplémentaires au plan expérimental.</i></p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Variables indépendantes</th> <th colspan="2">Niveaux codés</th> </tr> <tr> <th>Essai suppl. 1</th> <th>Essai suppl. 2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Température [°C]</td> <td>110</td> <td>145</td> </tr> <tr> <td>Vitesse de vis [rpm]</td> <td>150</td> <td>200</td> </tr> <tr> <td>Teneur en huile [%]</td> <td>10</td> <td>10</td> </tr> </tbody> </table>	Variables indépendantes	Niveaux codés		Essai suppl. 1	Essai suppl. 2	Température [°C]	110	145	Vitesse de vis [rpm]	150	200	Teneur en huile [%]	10	10
Variables indépendantes	Niveaux codés														
	Essai suppl. 1	Essai suppl. 2													
Température [°C]	110	145													
Vitesse de vis [rpm]	150	200													
Teneur en huile [%]	10	10													
<p>4.7. Calcul de l'énergie spécifique mécanique</p>	<p>La SME a été déterminée comme présenté dans quelques études^{54,64} :</p> $SME [Wh/kg] = \frac{C \times VV}{Q} \times \frac{2 \times \pi}{60}$ <p>avec C le couple du moteur électrique triphasé alimentant les vis [Nm], VV la vitesse des vis d'extrusion [rpm], Q le débit massique moyen [kg/h] et $2\pi/60$ le facteur de conversion nécessaire pour passer de rad/s à rpm. Le couple du moteur triphasé à quant à lui été calculé en divisant la puissance du moteur par la VV :</p> $Couple [Nm] = \frac{\Delta V \times I \times \sqrt{3}}{VV}$ <p>avec ΔV la tension [V] alimentant l'extrudeur (220V), I la moyenne de l'intensité du courant [A] traversant l'extrudeur au cours de l'essai (corrigée par l'intensité du courant à vide), $\sqrt{3}$ une constante prenant en compte le fait que le moteur alimentant les vis soit triphasé et VV la vitesse des vis d'extrusion [rpm].</p> <p>⇒ Cette formule peut aisément être simplifiée : $SME [Wh/kg] = \frac{\Delta V \times I \times \sqrt{3}}{Q}$</p> <p>La SME ne possède pas d'écart-type étant donné que cette variable est calculée en utilisant la valeur moyenne de l'intensité du courant et ne peut être déterminée pour les snacks du commerce car non produits sur le cuiseur-extrudeur du laboratoire.</p>														

4.8. Analyse de caractérisation des snacks	4.8.1. Remarques préalables	<p>▸ <u>Broyage</u> Une fraction des échantillons de chacun des essais a été broyée à 20000 rpm au moulin universel IKA M 20 (IKA-Werke, Staufen im Breisgau, Allemagne) équipé du couteau en acier pendant 2 min 30 afin d'obtenir une poudre (taille de particules inférieure à 250 µm).</p> <p>▸ <u>Farine native, mélanges avant extrusion et essais supplémentaires</u> La farine native et les mélanges avant extrusion (à 17% d'eau et 0, 5 ou 10% d'huile) ont également été analysés via certaines des analyses décrites ci-dessous : a_w, WAI, WSI et DRX. De plus, les poudres des snacks provenant des deux essais supplémentaires au plan expérimental ont été analysées en DRX ainsi que via les indices WAI et WSI.</p> <p>▸ <u>Snacks de référence</u> Les snacks extrudés de référence ont également été analysés via ces analyses, excepté deux : le ratio d'expansion et la DRX.</p>
	4.8.2. Propriétés de texture	<p>▸ <u>Expansion</u> L'expansion moyenne des snacks a été déterminée sur 25 snacks via le ratio d'expansion, obtenu en divisant le diamètre de chacun des extrudats testés, préalablement mesuré à l'aide d'un pied à coulisse numérique électronique 150 mm (RS Pro, Bruxelles, Belgique), par le diamètre des filières^{4,8,107,108,18,26,34,74,76,79,90,106}.</p> <p>▸ <u>Densité apparente</u> La densité apparente a été calculée grâce à la masse, au diamètre et à la longueur des 25 extrudats via l'équation ci-dessous^{1,2,48,54,76,99,108-111}, en considérant les snacks comme de parfaits cylindres :</p> $\rho_{app} = \frac{4 \times m}{\pi \times d^2 \times L}$ <p>avec ρ_{app} la densité apparente [g/cm³], m la masse [g], d le diamètre [cm] et L la longueur [cm] d'un extrudat. Le diamètre et la longueur ont été mesurés à l'aide du même pied à coulisse.</p> <p>▸ <u>Dureté et croustillance</u> La dureté et la croustillance ont été évaluées par texturométrie via un test de compression uni-axial en vrac (analyse réalisée sur plusieurs snacks en même temps) à l'aide d'un texturomètre Texture Analyser SME TA-XT2i Plus-Upgrade (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, Grande-Bretagne) équipé d'une cellule de charge de 50 kg. Une sonde d'extrusion circulaire HD/P50 en plastique de 45 mm de diamètre a été utilisée pour compresser plusieurs snacks placés au sein d'une cellule en plastique (diamètre interne de 48 mm) de la façon la plus répétable possible : pour chaque test, le même nombre de snacks ± 1 a été placé dans cette cellule pour remplir les trois-quarts de la cellule (au niveau du trait indélébile bleu) (Tab. 3h). Une attention particulière a été accordée à ce que la surface des snacks soit la plus plane possible. Pour chacun des essais, ce test a été répété 50 fois.</p>

Le texturomètre a été paramétré via le logiciel Exponent version 6,1,16,0 (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, Grande-Bretagne), (**Tab. 3g**). Les données ont été recueillies à l'aide de trois seuils de mesure (*threshold*) différents (0,05 – 0,3 – 1N) et traitées à l'aide du même logiciel : les courbes de déformation ainsi obtenues ont permis de déduire toute une série de paramètres censés caractériser la dureté et la croustillance.

Tableau 3g. Paramètres appliqués par le texturomètre pour analyser les snacks.

Caption	Value
Test Mode	Compression
Pre-Test Speed	1,00 mm/s
Test Speed	0,50 mm/s
Post-Test Speed	1,00 mm/s
Target Mode	Distance
Distance	15,00 mm
Trigger Type	Auto (Force)
Trigger Force	0,050 N ^{iv}
Advanced Option	Off

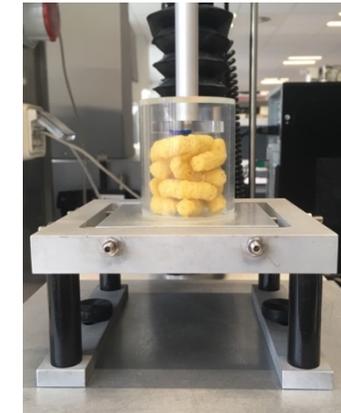


Tableau 3h. Dispositif de compression, avec remplissage de la cellule approprié.

La dureté a été mesurée comme la **force maximale** (*peak force*, [N]) appliquée par la sonde durant la compression^{8,23,93,112,113}.

Par contre, la croustillance a été évaluée selon quatre paramètres :

- Le **nombre de pics positifs** (*count peaks positive*, [-]), c'est-à-dire le nombre de fluctuations de la courbe force-distance^{8,15,40,76,77,83,100,109,112,113}.
- Le **travail** (*area*, [N.mm]) fourni par la sonde pour compresser les snacks sur une distance définie, correspondant à l'aire sous la courbe force-distance obtenu par intégration. Ce paramètre, censé être inversement proportionnel à la croustillance²⁶, est moins utilisé^{26,48,109,114–116}.
- Deux fonctions préconisées par le blog du site du fabricant (Stable Micro Systems)^v ont également été utilisées :
 - La **diminution moyenne** (*average drop off*, [N]), une fonction calculant la baisse moyenne de la force entre les pics et les creux consécutifs sur la région sélectionnée.
 - La **distance linéaire** (*linear distance*, [-]), une fonction calculant la longueur d'une ligne imaginaire reliant tous les points d'une région sélectionnée.

^{iv} La force de déclenchement du test (*trigger force*) a été fixée afin d'être supérieure à trois fois le bruit de fond du laboratoire ($\pm 0,015$ N), comme préconisé (signal/bruit > 3). Cette valeur a déjà été renseignée¹¹².

^v <https://textureanalysisprofessionals.blogspot.com> (consulté le 10 avril 2021).

	<p>4.8.3. Propriétés physico-chimiques</p>	<p>► Activité d'eau L'a_w a été mesurée sur les échantillons broyés à l'aide d'un AquaLab Series 3 TE (Decagon Devices Inc., Pullman, USA) placé dans une armoire réfrigérée à $20 \pm 4^\circ\text{C}$ et ayant été étalonné à l'aide de cinq solutions étalons d'a_w connues (a_w de 0,25 (13,41 mol/kg de LiCl dans H₂O) / 0,50 (8,57 mol/kg de LiCl dans H₂O) / 0,76 (6,00 mol/kg de NaCl dans H₂O) / 0,92 (2,33 mol/kg de NaCl dans H₂O)) fournies par METER Group AG et de l'eau distillée (a_w de 1,00). Les cupules ont été remplies à moitié avant d'être placées dans la cellule de mesure et la mesure a été répétée cinq fois.</p> <p>► Matière sèche La ms a été déterminée par séchage à l'étuve ventilée d'environ 1g de broyat pendant 2h45 à 130°C, via la différence de masse avant et après séchage. L'analyse a été réalisée en triplicat sur les broyats de snacks.</p> <p>► Indice d'absorption de l'eau et de solubilité dans l'eau Le WAI et le WSI ont été déterminés sur adaptation et compilation de méthodes existantes^{4,23,35,48,117} : $\pm 2,5\text{g}$ d'échantillon broyé ($m_{\text{éch broyé}}$) ont été pesés et mis en suspension dans 25 ml d'eau à T ambiante au sein d'un tube de centrifugation taré. Les échantillons ont été agités par intermittance (5 min d'agitation suivie de 5 min de repos) pendant 1h à l'aide d'un agitateur (Fisher Scientific, Bioblock KL 2, Massachusetts, USA) puis centrifugés à $3000 \times g$ pendant 20 minutes à l'aide d'une centrifugeuse J-E Centrifuge Avanti® (Beckman Coulter Inc., Indianapolis, USA) équipée du rotor JA-14. Le surnageant a été décanté dans un conserve tarée et séchée à 105°C dans une étuve ventilée jusqu'à poids constant (environ 4h). La masse du gel restant dans le tube de centrifugation (m_{gel}) et la masse du solide résiduel séché provenant du surnageant ($m_{\text{solide surnag}}$) ont permis de calculer le WAI et le WSI comme suit :</p> $WAI [g/g] = \frac{m_{\text{gel}}}{m_{\text{éch broyé}}} \quad \text{et} \quad WSI [\%] = \frac{m_{\text{solide surnag}}}{m_{\text{éch broyé}}} \times 100$ <p>Cinq analyses ont été effectuées par échantillon.</p> <p>► Diffraction des rayons X La cristallinité des échantillons a été évaluée en duplicat par DRX à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8-Advance (Bruker, Allemagne) ($\lambda \text{ Cu} = 1,54 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA), en utilisant un détecteur Lynx-Eye (Bruker, Allemagne) et selon un protocole établi^{33,35} : les échantillons broyés ont été placés dans un porte échantillon (profondeur de 0,8 et Z de 0,0122) et analysés à $\pm 20^\circ\text{C}$ sur une plage 2θ de 3° à 35°, avec un pas de $0,02^\circ$ à une vitesse de balayage de $1^\circ/\text{min}$. Les détails concernant la méthode sont donnés en Annexe 11. L'étalonnage a été effectué en utilisant des étalons de corindon, de bécénate d'argent et de tristéarine (forme β). Les diagrammes DRX ont été analysés (position et intégration des pics) à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA V4.2. Pour tous les diffractogrammes présentés, un facteur de lissage (<i>smooth factor</i>) de 0,230 a été appliqué.</p>
--	---	--

5. Résultats et discussion

5.1. Maitrise du procédé d'extrusion

5.1.1. Contexte

Comme de petites variations dans les conditions de traitement peuvent grandement affecter les propriétés des extrudats, un contrôle étroit des paramètres opératoires est primordial. Il a donc été essentiel de s'intéresser à la maitrise du procédé d'extrusion pour poser les bases permettant de tirer des conclusions justes et fondées dans la suite de ce travail. Des essais préliminaires ayant pour but d'identifier et de réduire l'occurrence de sources d'hétérogénéité indésirables issues du procédé ont ainsi été réalisés.

5.1.2. Description des essais

Bien qu'absolument nécessaires à la validation des objectifs principaux, ces essais n'y répondent pas directement. C'est pourquoi les détails techniques concernant ceux-ci sont présentés à l'Annexe 12.

5.1.3. Conclusion

► 5.1.3.1. Protocole de production et d'échantillonnage

Via ces essais, un protocole de production et d'échantillonnage a été mis en place (**Fig. 5**). Il est décrit à l'Annexe 12.

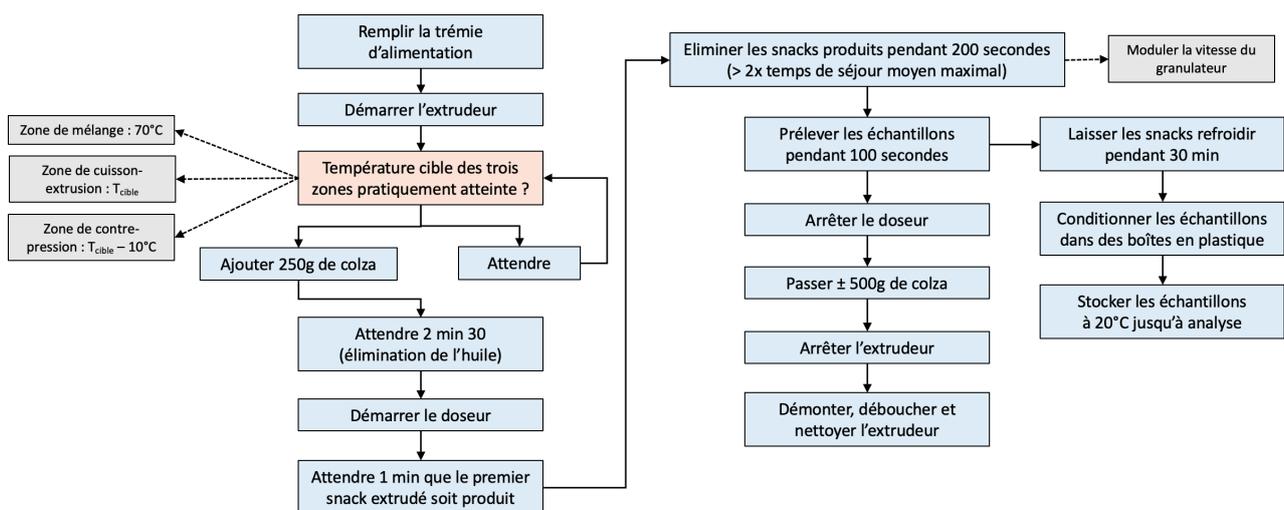


Figure 5. Organigramme de production et d'échantillonnage des snacks.

► 5.1.3.2. Paramètres de procédé et de formulation maintenus constants

Des paramètres du procédé et de formulation ont été conservés invariables (**Tab. 4**).

Tableau 4. Paramètres du procédé et de formulation conservés invariables pour produire tous les essais, en plus des éléments précisés dans le protocole de production et d'échantillonnage.

Paramètres		Modalités fixées
Humidité du mélange		17%
Quantité de mélange dans la trémie		16 kg
Vitesse du doseur ↔ Débit de la trémie		± 35 rpm (curseur réglé sur 22) ↔ ± 46,5 kg/h
Vanne d'alimentation du système de refroidissement	Zone de mélange	Ouverte de moitié
	Zone de contre-pression	Fermée

► 5.1.3.3. Conclusion finale

Les essais préliminaires ont permis d'aboutir à un protocole unique, incluant des actions préventives permettant de limiter l'occurrence des sources d'hétérogénéité du procédé et ainsi réduire leur impact sur la variabilité des snacks. Celui-ci a été appliqué pour tous les essais suivants, notamment les essais nécessaires à la modélisation.

5.2. Modélisation

Concernant les figures et tableaux, les abréviations suivantes ont été utilisées pour référer aux trois facteurs :

- x_1 : T [$^{\circ}C$]
- x_2 : VV [rpm]
- x_3 : TH [%]

5.2.1. Présentation et positionnement des données

Les moyennes et les écart-types de la SME et des propriétés de texture de tous les échantillons ainsi que celles et ceux des propriétés physicochimiques sont respectivement exposés (**Tab. 5** et **Tab. 6**). Des photos comparatives des snacks (produits et commerciaux) sont présentées à l'Annexe 13.

Tableau 5. Design expérimental et réponses observées pour la SME et les variables réponses de texture.

N°	Design expérimental Variables indépendantes			Variable secondaire d'extrusion	Propriétés de texture des snacks										
	x ₁	x ₂	x ₃		SME [Wh/kg]	Ratio d'expansion [-]	Densité apparente [g/cm ³]	Dureté [N]	Travail [N.mm]	Texturométrie					
				Nombre de pics positifs [-]						Diminution moyenne [N]					
	T [°C] ± 10°C ^{vi}	VV [rpm]	TH [%]	Seuil : 0,05 N						Seuil : 0,3 N	Seuil : 1 N	Seuil : 0,05 N	Seuil : 0,3 N	Seuil : 1 N	
1	180	250	5	106,5	2,59 ± 0,19	0,109 ± 0,019	58,4 ± 10,4	356 ± 60	302 ± 80	85 ± 39	15 ± 10	0,33 ± 0,08	0,88 ± 0,24	2,70 ± 1,30	279 ± 62
2	145	200	5	163,9	3,20 ± 0,11	0,122 ± 0,010	160,8 ± 27,0	988 ± 216	218 ± 74	104 ± 40	45 ± 13	1,51 ± 0,57	2,98 ± 1,09	5,97 ± 2,27	757 ± 134
3	180	150	5	172,1	3,14 ± 0,11	0,108 ± 0,008	105,7 ± 16,1	637 ± 132	261 ± 62	123 ± 32	50 ± 16	0,96 ± 0,27	1,87 ± 0,49	3,76 ± 0,81	597 ± 116
4	145	250	0	147,5	3,04 ± 0,09	0,115 ± 0,010	68,8 ± 12,5	397 ± 96	192 ± 45	88 ± 19	37 ± 11	0,92 ± 0,22	1,82 ± 0,42	3,55 ± 0,81	419 ± 80
5	180	200	0	155,7	3,03 ± 0,14	0,090 ± 0,009	67,9 ± 12,4	392 ± 96	177 ± 33	81 ± 17	33 ± 8	0,88 ± 0,22	1,73 ± 0,39	3,44 ± 0,68	383 ± 77
6	110	200	0	196,7	3,60 ± 0,18	0,102 ± 0,012	81,8 ± 11,4	518 ± 87	204 ± 18	124 ± 12	70 ± 9	1,89 ± 0,29	2,99 ± 0,41	4,91 ± 0,67	847 ± 116
7	180	200	10	68,2	2,56 ± 0,10	0,140 ± 0,011	131,9 ± 26,9	739 ± 185	249 ± 78	86 ± 38	25 ± 13	0,55 ± 0,21	1,35 ± 0,53	3,10 ± 1,25	402 ± 98
8	145	250	10	79,7	2,70 ± 0,12	0,159 ± 0,017	188,0 ± 27,3	1094 ± 226	233 ± 82	93 ± 36	36 ± 13	0,97 ± 0,44	2,15 ± 0,78	4,48 ± 1,46	600 ± 108
9	145	150	10	116,9	2,69 ± 0,09	0,251 ± 0,017	406,5 ± 60,1	2442 ± 488	277 ± 90	160 ± 69	70 ± 43	1,01 ± 0,36	1,68 ± 0,52	3,27 ± 1,14	957 ± 233
10	110	200	10	116,9	2,55 ± 0,13	0,271 ± 0,031	466,9 ± 67,2	2651 ± 783	303 ± 87	202 ± 63	95 ± 37	1,12 ± 0,30	1,59 ± 0,33	2,80 ± 0,57	1148 ± 214
11	145	200	5	155,7	3,12 ± 0,10	0,130 ± 0,010	173,4 ± 19,7	1096 ± 188	215 ± 75	107 ± 38	49 ± 12	1,48 ± 0,44	2,75 ± 0,74	5,15 ± 1,30	747 ± 103
12	110	150	5	229,5	3,40 ± 0,19	0,164 ± 0,020	245,7 ± 35,6	1670 ± 353	119 ± 49	69 ± 27	37 ± 8	2,35 ± 0,88	3,89 ± 1,34	6,40 ± 1,89	750 ± 129
13	145	200	5	147,5	3,17 ± 0,09	0,138 ± 0,012	196,7 ± 25,2	1226 ± 206	167 ± 69	86 ± 31	43 ± 15	1,54 ± 0,58	2,71 ± 0,84	4,70 ± 1,34	661 ± 132
14	110	250	5	145,3	3,22 ± 0,12	0,138 ± 0,012	189,0 ± 19,0	1258 ± 184	176 ± 53	94 ± 22	52 ± 15	2,22 ± 0,64	3,93 ± 0,95	6,55 ± 1,39	913 ± 114
15	145	150	0	203,4	3,73 ± 0,22	0,092 ± 0,013	90,1 ± 16,7	539 ± 127	225 ± 29	139 ± 17	79 ± 13	1,89 ± 0,39	2,96 ± 0,53	4,76 ± 0,86	931 ± 172
Chipito Cheetos (Frito Lays)				-	-	0,123 ± 0,014	60,6 ± 9,3	382 ± 67	453 ± 90	230 ± 67	74 ± 33	0,60 ± 0,14	1,03 ± 0,15	2,05 ± 0,21	606 ± 150
Curly Peanut Classic (Lorenz)				-	-	0,257 ± 0,030	112,7 ± 19,6	674 ± 140	221 ± 25	105 ± 16	50 ± 8	1,02 ± 0,20	1,98 ± 0,33	3,55 ± 0,59	568 ± 103
Croustillants Crips Carrefour (Interdis)				-	-	0,264 ± 0,081	135,8 ± 25,6	856 ± 194	483 ± 95	301 ± 68	147 ± 34	1,33 ± 0,25	2,05 ± 0,37	3,55 ± 0,63	1398 ± 236
V	164,4	250	3	133,9	3,04 ± 0,09	0,083 ± 0,004	64,8 ± 11,1	411 ± 84	237 ± 142	301 ± 68	27 ± 14	0,52 ± 0,24	1,09 ± 0,40	1,89 ± 0,48	290 ± 98
S1	110	150	10	162,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S2	145	200	10	99,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^{vi} Les modalités de T ont été atteintes à ± 10°C de la T cible, étant donné les difficultés associées à leur contrôle (Annexe 12).

Tableau 6. Design expérimental et réponses observées pour les variables réponses liées à la physicochimie.

N°	Design expérimental			Propriétés physicochimiques										
	Variables indépendantes			Statut de l'eau		Indices		Diffraction des rayons X						
	x ₁	x ₂	x ₃	Activité d'eau [-]	Matière sèche [g/g]	WAI [g/g]	WSI [%]	Surface du pic [-] à la valeur 2θ de :						
	T [°C] ± 10°C ^{vii}	VV [rpm]	TH [%]					± 6,8°	± 7,4°	± 11,9°	± 13,2°	± 18,1°	± 19,7°	± 22,4°
1	180	250	5	0,32 ± 0,01	0,928 ± 0,002	3,69 ± 0,25	30,6 ± 5,5	0,497	0,000	0,346	0,953	1,111	0,000	0,000
2	145	200	5	0,37 ± 0,00	0,920 ± 0,002	4,25 ± 0,26	27,7 ± 3,1	0,491	0,000	0,549	0,905	1,705	0,000	0,633
3	180	150	5	0,34 ± 0,00	0,925 ± 0,001	4,27 ± 0,58	29,1 ± 6,3	0,656	0,000	0,550	0,911	2,268	0,000	0,000
4	145	250	0	0,26 ± 0,00	0,925 ± 0,001	3,53 ± 0,10	43,3 ± 1,3	0,442	0,000	0,376	0,815	1,252	0,000	0,000
5	180	200	0	0,24 ± 0,00	0,927 ± 0,000	3,13 ± 0,78	47,3 ± 9,4	0,503	0,000	0,349	0,964	1,211	0,000	0,000
6	110	200	0	0,35 ± 0,00	0,915 ± 0,001	4,12 ± 0,69	37,4 ± 8,1	0,769	0,000	0,551	1,216	2,209	0,000	0,000
7	180	200	10	0,31 ± 0,00	0,922 ± 0,001	4,08 ± 0,12	33,8 ± 3,4	0,336	0,000	0,237	0,428	1,062	0,000	0,000
8	145	250	10	0,34 ± 0,00	0,921 ± 0,000	3,49 ± 5,02	33,2 ± 2,3	0,376	0,000	0,271	0,549	1,010	0,000	0,000
9	145	150	10	0,48 ± 0,01	0,904 ± 0,001	5,02 ± 0,17	22,3 ± 0,6	0,000	0,000	0,000	0,929	0,646	2,547	0,561
10	110	200	10	0,50 ± 0,00	0,913 ± 0,000	4,57 ± 0,23	22,9 ± 1,4	0,000	0,239	0,000	1,479	0,310	2,430	0,705
11	145	200	5	0,41 ± 0,01	0,900 ± 0,001	4,26 ± 0,10	28,3 ± 2,1	0,586	0,000	0,456	0,886	1,452	0,000	0,326
12	110	150	5	0,50 ± 0,00	0,913 ± 0,000	4,66 ± 0,08	22,7 ± 0,6	0,00	0,303	0,000	1,765	0,538	3,316	0,570
13	145	200	5	0,42 ± 0,00	0,915 ± 0,000	4,41 ± 0,09	28,5 ± 0,8	0,333	0,000	0,279	1,014	1,353	0,000	0,000
14	110	250	5	0,39 ± 0,00	0,916 ± 0,001	4,20 ± 0,13	27,0 ± 1,7	0,442	0,000	0,354	1,300	1,211	0,713	0,000
15	145	150	0	0,37 ± 0,00	0,945 ± 0,001	5,16 ± 0,05	24,4 ± 0,5	0,708	0,000	0,613	1,341	2,389	0,000	0,000
Chipito Cheetos (Frito Lays)				0,25 ± 0,00	0,956 ± 0,001	4,52 ± 0,03	33,9 ± 1,0	-	-	-	-	-	-	-
Curly Peanut Classic (Lorenz)				0,24 ± 0,02	0,971 ± 0,001	3,67 ± 0,05	26,7 ± 0,8	-	-	-	-	-	-	-
Croustillants Crips Carrefour (Interdis)				0,13 ± 0,00	0,919 ± 0,001	3,72 ± 0,02	33,5 ± 0,3	-	-	-	-	-	-	-
V	164,4	250	3	0,39 ± 0,0	0,919 ± 0,001	2,59 ± 0,17	52,3 ± 2,6	0,484	0,000	0,335	1,108	1,046	0,000	0,000
S1	110	150	10	-	-	4,57 ± 0,05	21,7 ± 1,2	0,000	0,353	0,000	1,575	0,000	2,855	0,581
S2	145	200	10	-	-	4,77 ± 0,05	25,7 ± 0,9	0,233	0,000	0,167	1,108	1,154	1,371	0,000

^{vii} Les modalités de T ont été atteintes à ± 10°C de la T cible, étant donné les difficultés associées à leur contrôle (Annexe 12).

► **5.2.1.1. Positionnement des références aux snacks produits**

Les valeurs extrêmes des variables réponses obtenues pour les essais du plan expérimental et les valeurs des variables obtenues pour les références sont résumées (**Tab. 7**). Cela permet de (1) situer les produits commerciaux en termes de propriétés physicochimiques et de texture et (2) de s'assurer que les propriétés des snacks produits dans le cadre du plan expérimental recouvrent celles des snacks du commerce, ce qui est essentiel pour pouvoir estimer les conditions nécessaires à la production de snacks similaires à ceux-ci.

Tableau 7. Comparaison des valeurs extrêmes (minimum et maximum) des variables réponses obtenues pour les essais du plan expérimental avec les valeurs des variables obtenues pour les références.

Variables	Valeurs minimales du plan	Valeurs maximales du plan	Chipito Cheetos (Frito Lays)	Curly Peanut Classic (Lorenz)	Croustillants Crips Carrefour (Interdis)	Gammes des références comprise dans le plan ?	
Ratio d'expansion	2,55 ± 0,13	3,73 ± 0,22	-	-	-	-	
Densité apparente [g/cm ³]	0,090 ± 0,008	0,271 ± 0,031	0,123 ± 0,014	0,257 ± 0,030	0,264 ± 0,081	✓	
Dureté [N]	58,4 ± 10,4	467,9 ± 67,2	60,6 ± 9,3	112,7 ± 19,6	135,8 ± 25,6	✓	
Travail [N.mm]	356 ± 60	2651 ± 783	382 ± 67	674 ± 140	856 ± 194	✓	
Nombre de pics	0,05 N	119 ± 49	303 ± 87	453 ± 90	221 ± 25	483 ± 95	✗ excepté pour Chipito Cheetos (☆)
	0,3 N	69 ± 27	202 ± 63	230 ± 67	105 ± 16	301 ± 68	✗ excepté pour Curly (☆)
	1 N	15 ± 10	95 ± 37	74 ± 33	50 ± 8	147 ± 34	✓ excepté pour Crousti. Crips (☆)
Diminution moyenne [N]	0,05 N	0,33 ± 0,08	2,35 ± 0,88	0,60 ± 0,14	1,02 ± 0,20	1,33 ± 0,25	✓
	0,3 N	0,88 ± 0,24	3,93 ± 0,95	1,03 ± 0,15	1,98 ± 0,33	2,05 ± 0,37	✓
	1 N	2,70 ± 1,30	6,55 ± 1,39	2,05 ± 0,21	3,55 ± 0,59	3,55 ± 0,63	✓ excepté pour Chipito Cheetos (☆)
Distance linéaire [-]	279 ± 62	1148 ± 214	606 ± 150	568 ± 103	1398 ± 236	✓ excepté pour Crousti. Crips (☆)	
Activité d'eau	0,237 ± 0,002	0,500 ± 0,003	0,25 ± 0,00	0,24 ± 0,02	0,13 ± 0,00	✓ excepté pour Crousti. Crips	
Matière sèche [g/g]	0,900 ± 0,001	0,928 ± 0,002	0,956 ± 0,001	0,971 ± 0,001	0,919 ± 0,001	✗	
WAI [g/g]	3,13 ± 0,78	5,16 ± 0,05	4,52 ± 0,03	3,67 ± 0,05	3,72 ± 0,02	✓	
WSI [%]	22,7 ± 0,6	47,3 ± 9,4	33,9 ± 1,0	26,7 ± 0,8	33,5 ± 0,3	✓	

(☆) : la gamme des valeurs des trois références est atteignable avec le plan expérimental mis en place en considérant les écart-types.

D'après la dernière colonne du tableau, il est conclu qu'en considérant les écart-types, les valeurs des références sont toutes comprises dans la gamme des valeurs des essais du plan, à l'exception des valeurs de ms pour les trois références et de l'a_w pour les Croustillants Crips.

► **5.2.1.2. Positionnement des snacks produits à la littérature**

Une présentation des données et leur positionnement à des résultats obtenus par des études similaires est détaillée à l'Annexe 14.

Sur cette base, il peut être admis que les modalités des facteurs choisis ont permis d'obtenir des snacks possédant de larges gammes de propriétés et conformes avec les intervalles présentés dans la littérature. Les données ci-dessus ont donc été utilisées dans le cadre du plan expérimental de Box-Behnken afin de générer des modèles de prédiction.

5.2.2. Élaboration des modèles^{viii}

Les modèles de surface de réponse ont été créés en générant les équations de régression via Minitab. Les termes les moins significatifs ont été ignorés pour simplifier, améliorer l'adéquation et augmenter la précision des prévisions. Afin d'accepter ou non un modèle, le $R^2_{\text{prévu}}$, la p-valeur du test d'adéquation de l'ajustement et les graphiques des valeurs résiduelles ont ensuite été considérés (cf. 4.5.1).

Pour sept variables dépendantes analysées, la SME, le ratio d'expansion, la densité apparente, la dureté, le travail de compression, l' a_w et la ms, un modèle jugé acceptable a été généré en réduisant le modèle complet. Les coefficients et les p-valeurs associées à chacun des termes, les coefficients de détermination ajustés et prévus, ainsi que la valeur du test d'ajustement pour chacune des équations de régression polynomiale, après sélection des termes sont présentés (**Tab. 8**). Aucun modèle suffisamment prédictif (ni même explicatif dans certains cas) n'a pu être créé pour les autres variables dépendantes, c'est-à-dire le nombre de pics positifs, la diminution moyenne, la distance linéaire, le WAI, le WSI et les surfaces des différents pics détectés en DRX.

^{viii} Les interprétations statistiques des modèles présentés à cette section sont issues du site web support Minitab : <https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/> (consulté du 06/07 au 09/07/2021).

Tableau 8. Coefficients β et p-valeurs (obtenues par analyse de la variance) associés à chacun des termes, coefficients de détermination ajustés et prévus, ainsi que p-valeur du test d'ajustement pour chacun des modèles acceptés.

Termes du modèle	Énergie spécifique mécanique [Wh/kg]		Ratio d'expansion		Densité apparente [g/cm ³]		Dureté [N]	
	Coefficients (non codés)	p-valeurs	Coefficients (non codés)	p-valeurs	Coefficients (non codés)	p-valeurs	Coefficients (non codés)	p-valeurs
Constante	393,5	0,000	3,128	0,000	2,51.10 ⁻²	0,000	40,2	0,000
x ₁	-0,6638	0,000	2,204.10 ⁻³	0,000	3,7.10 ⁻⁵	0,000	8,1.10 ⁻²	0,000
x ₂	-0,6070	0,000	4.10 ⁻⁴	0,000	3,46.10 ⁻⁴	0,019	0,126	0,001
x ₃	1,74	0,000	-0,2783	0,000	4,929.10 ⁻²	0,000	117,5	0,000
x ₁ ²	-	-	-7,3.10 ⁻⁵	0,026	-	-	-	-
x ₂ ²	-	-	-	-	-	-	-	-
x ₃ ²	-0,977	0,000	-5,5.10 ⁻³	0,004	9,15.10 ⁻⁴	0,005	1,053	0,078 (*)
x ₁ *x ₂	-	-	-5,1.10 ⁻⁵	0,021	-	-	-	-
x ₁ *x ₃	-	-	8,23.10 ⁻⁴	0,003	-1,7.10 ⁻⁴	0,001	- 0,4588	0,000
x ₂ *x ₃	-	-	7,06.10 ⁻⁴	0,001	-1,16.10 ⁻⁴	0,001	-0,1971	0,004
R² ajusté	95,64 %		97,54 %		95,49 %		95,65 %	
R² prévu	92,67 %		90,55 %		89,17 %		90,82 %	
P-v ajustement	0,492 (*)		0,313 (*)		0,316 (*)		0,344 (*)	

Termes du modèle	Travail de compression [N.mm]		Activité d'eau		Matière sèche	
	Coefficients (non codés)	P-valeurs	Coefficients (non codés)	P-valeurs	Coefficients (non codés)	P-valeurs
Constante	524	0,000	1,07	0,000	0,829	0,000
x ₁	-1,43	0,000	-3,96.10 ⁻³	0,000	5,35.10 ⁻⁴	0,000
x ₂	0,58	0,000	-2,87.10 ⁻³	0,001	3,12.10 ⁻⁴	0,000
x ₃	738,3	0,000	4,06.10 ⁻²	0,000	-3,63.10 ⁻³	0,002
x ₁ ²	-	-	-	-	-	-
x ₂ ²	-	-	-	-	-	-
x ₃ ²	-	-	-1,449.10 ⁻³	0,023	-	-
x ₁ *x ₂	-	-	1,3.10 ⁻⁶	0,102 (*)	-2.10 ⁻⁶	0,054 (*)
x ₁ *x ₃	-2,552	0,000	-1,06.10 ⁻⁴	0,175 (*)	9.10 ⁻⁶	0,280 (*)
x ₂ *x ₃	-1,206	0,001	-	-	8.10 ⁻⁶	0,163 (*)
R² ajusté	96,50 %		90,28 %		91,18 %	
R² prévu	93,27 %		77,20 %		86,80 %	
P-v ajustement	0,497 (*)		0,644 (*)		0,927 (*)	

Un tiret remplace les valeurs associées aux termes éliminés des modèles et les p-valeurs considérées comme non-significatives sont additionnées d'un astérisque (*).

► 5.2.2.1. Modèles acceptés

Conditions d'application de l'analyse

Afin de déterminer si les modèles acceptés vérifient les conditions de l'analyse statistique, les graphiques des valeurs résiduelles présentés à l'Annexe 15 y ont été interprétés. Il en résulte la normalité, l'égalité des variances et l'indépendance générale des résidus.

Signifiante des termes associés aux modèles générés

Tous les **termes linéaires** (x₁, x₂ et x₃), représentant l'effet indépendant de chacun des facteurs sur les variables réponses, sont significatifs : les moyennes des différentes modalités des facteurs testés ne sont pas toutes égales. Cela se traduit par le fait que les trois facteurs ont un effet sur les sept variables dépendantes en question à 95% d'intervalle de confiance. Bien que ces termes linéaires soient généralement très hautement significatifs avec des p-valeurs à 0,000, la VV n'est que significative pour la densité apparente (p-valeurs de 0,019), et que hautement significative pour la dureté et l'a_w (p-valeur de 0,001). Ces significations moins prononcées rendent compte d'une probabilité plus grande que les corrélations obtenues pour ce facteur et les variables précitées arrivent suite à de la variabilité aléatoire.

Pour chacune des sept variables en question, les **termes quadratiques** (x_1^2 , x_2^2 et x_3^2) de la VV ont tous été éliminés des modèles étant donné leur très faible signification statistique, de même que ceux de la T, à l'exception de celui du ratio d'expansion qui a été conservé. Les corrélations entre ces facteurs et ces variables ne possèdent donc pas de courbure des données : la relation est linéaire. Par contre, le terme quadratique de la TH a été maintenu dans les équations, excepté pour les variables travail et ms. Lorsque conservé, ce terme est de plus à chaque fois significatif, sauf pour la dureté (p-valeur de 0,078). Cela mène à conclure que les relations entre la TH et les variables concernées suivent une tendance courbe, et ce à des niveaux de certitude variables, allant d'une probabilité quasiment nulle à 7,8% (cas de la dureté) que cette relation courbée soit due au hasard.

En revanche, vis-à-vis des **termes d'interaction** (x_1*x_2 , x_1*x_3 et x_2*x_3), exprimant l'effet d'un facteur selon les valeurs prises par un autre, leur présence et signifiante sont fluctuantes selon la variable réponse considérée. Aucun des termes d'interaction n'ayant été conservé au sein du modèle de la SME, il peut être conclu que les interactions entre facteurs n'interviennent pas dans la corrélation établie : l'impact de chacun des facteurs sur la SME est donc indépendant des autres facteurs. Pour trois des sept variables considérées, la densité apparente, la dureté et le travail, les deux termes d'interaction de la TH (x_1*x_3 et x_2*x_3) ont été conservés dans les modèles et sont au minimum hautement significatifs : la relation entre ces réponses et la T et la VV dépend de la TH ajoutée au mélange. Pour le modèle relatif à l' a_w , les deux interactions de la T (x_1*x_2 et x_1*x_3) ont été conservées, bien qu'elles ne sont pas significatives au vu du seuil posé. L'influence de la T sur la VV et la TH pour la variable réponse a_w est donc relativement incertaine. Une conclusion proche peut être tirée suite aux p-valeurs des termes d'interaction du modèle de la ms : bien que non-significatifs, les termes d'interaction contribuant positivement à l'ajustement et à la capacité de prédiction de la ms, ont été conservés. Une interaction entre les facteurs n'est cependant pas certaine, surtout pour les interactions considérant la TH (p-valeurs de 0,280 et 0,163). Finalement, en ce qui concerne le modèle du ratio d'expansion, toutes les interactions ont été conservés et sont tous significatifs (p-valeur maximum de 0,021) : l'impact de chacun des facteurs sur l'expansion des snacks dépend des autres facteurs.

Coefficients de détermination

Pour tous les modèles créés, le $R^2_{\text{ajusté}}$ est d'au moins 90%. Or, comme le $R^2_{\text{ajusté}}$ est une mesure de la proximité des données à la droite de régression (ajusté au nombre de termes du modèle) et réfère ainsi à la proportion de la variabilité de la réponse attribuée au modèle plutôt qu'à l'erreur aléatoire, il apparaît pour les sept variables dépendantes considérées, qu'au moins 90% de la variabilité des réponses sont expliqués par les modèles. Ceux-ci sont donc pratiquement parfaitement ajustés aux données mesurées. Par contre, le $R^2_{\text{prévu}}$, qui indique dans quelle mesure un modèle de régression fourni des prédictions valides pour de nouvelles observations, tourne également autour de 90% , sauf pour le modèle de l' a_w , dont le $R^2_{\text{prévu}}$ est de 77,2%. Bien que ce dernier modèle soit légèrement moins intéressant en terme de prédiction, il peut néanmoins être conclu que les modèles générés devraient globalement être suffisamment puissants que pour prédire les propriétés des snacks en fonction des modalités de T, VV et TH. Cela sera vérifié ultérieurement (cf. 5.2.3).

► 5.2.2.2. Modèles non-acceptés

Comme mentionné précédemment, aucun modèle suffisamment prédictif n'a pu être généré pour le nombre de pics positifs, la diminution moyenne (et ce pour aucun des trois seuils testés pour ces deux variables), la distance linéaire, le WAI, le WSI et les surfaces des différents pics détectés en DRX. Différentes hypothèses sont ci-dessous proposées afin d'en expliquer la cause.

Croustillance : nombre de pics, diminution moyenne et distance linéaire

La croustillance, définie comme une combinaison de sensations tactiles, kinesthésiques, visuelles et auditives, est associée à une chute rapide de la force pendant la mastication¹¹⁴ qui, à son tour, est basée sur la propagation de la fracture dans les structures vitreuses fragiles des aliments^{40,100,114}. Suite aux résultats récoltés, il n'existe

pas de corrélation prédictive suffisante entre les facteurs et les attributs censés caractériser la croustillance excepté le travail de compression, qui n'a finalement pas été considéré comme tel (cf. 5.4.2).

La première hypothèse pouvant évidemment être formulée est l'absence d'impact des facteurs T, VV et TH sur la croustillance. Or, elle ne semble pas plausible en considérant les résultats obtenus dans le cadre d'autres travaux. Des auteurs ont en effet généré, en utilisant notamment comme facteurs la T du fourreau et la VV ainsi qu'en comptant le nombre de pics positifs obtenus via un test de compression, des modèles explicatifs voire prédictifs caractérisant la croustillance avec des $R^2_{\text{ajusté}}$ et $R^2_{\text{prévu}}$ de respectivement 0,95¹¹⁸ et 0,80⁸.

Une seconde hypothèse à considérer est l'inadéquation du test exploité pour évaluer la croustillance. Il existe en effet, une grande variabilité de tests (compression^{69,76,86}, pénétration^{26,48,119} et cisaillement^{54,78,85} principalement), de sondes (planes^{23,120}, aiguilles^{26,48,119}, guillotines^{54,78,120}, cellules de cisaillement^{85,91,100}, etc.) et de paramètres différents (force de déclenchement et vitesse du test ainsi que distance de déplacement de la sonde) qui peuvent être utilisés sur un texturomètre. De plus, les tests peuvent être réalisés sur un^{23,113,114} ou plusieurs snacks^{85,100,114} à la fois (tests dits « en vrac »). Le choix du type de test, de la sonde et du nombre de snacks analysés avait été émis via l'évaluation de la répétabilité de l'analyse et la disponibilité des sondes au laboratoire. Le test en vrac, considéré comme un outil accepté pour réduire la variabilité des données¹¹⁴, avait ainsi été privilégié. Or, la répétabilité relativement importante du test n'est en réalité pas bénéfique à l'évaluation de la croustillance. Les courbes de texture sont effectivement plus répétables, mais également plus lisses et moins irrégulières, causant une certaine perte d'information liée aux fractures multiples : la force enregistrée par le texturomètre correspond évidemment à la somme des forces exercées par les particules individuelles¹¹⁴. Finalement, la vitesse de déplacement de la sonde n'est peut-être pas non plus idéale pour représenter la croustillance : bien que 0,5 mm/s avait été fixé afin d'acquérir une courbe force-distance d'une haute résolution (maximiser les événements de « dentelure »), 2 mm/s pourrait être plus adapté à la mesure de la croustillance¹¹⁸.

Le comptage des pics positifs ainsi que la diminution moyenne sont dépendants du seuil de mesure fixé (*threshold*) au niveau du texturomètre. Afin d'obtenir un maximum d'informations et de mettre en évidence la quantité de petits, moyens et grands pics au niveau des courbes force-distance, plusieurs valeurs seuils présentées dans la littérature ont été testées afin d'identifier le plus approprié : 0,05^{109,121,122}, 0,3¹²³⁻¹²⁵ et 1 N^{100,113,119}. 0,05 N a été choisi car correspond au seuil de perception de la force par l'être humain lorsqu'il mord un produit solide croustillant¹²². Une fluctuation supérieure à 1N durant la compression peut-être elle considérée comme une fracture majeure¹¹³. Une autre hypothèse envisageable est donc que les seuils testés sont soit trop sensibles à la présence de très petits événements de dentelures, non-caractéristiques de la croustillance, soit trop peu sensibles à ceux-ci, ne permettant pas de mesurer la croustillance.

Une autre hypothèse à considérer est que, suite à l'inadéquation du test de texture utilisé et/ou l'analyse de matériaux biologiques, ce test pourrait être trop variable entre les différentes répétitions d'un même essai : les coefficients de variation obtenus pour chacun des essais sont généralement énormes, allant de 8,9 à 63,9% (**Tab. 9**). Cela est problématique car, bien que les moyennes des attributs de croustillance soient différentes entre les essais, en considérant les écart-types associés à ces moyennes, il n'est plus possible de conclure à de réelles différences entre les essais (**Fig. 6**).

Tableau 9. Coefficients de variation minimum et maximum pour chacun des attributs censés caractériser la croustillance des échantillons.

Coefficient de variation (%)	Nombre de pics positifs			Diminution moyenne			Distance linéaire
	0,05 N	0,3 N	1 N	0,05 N	0,3 N	1 N	
Minimum	8,9	9,9	12,8	15,2	13,6	13,6	12,5
Maximum	41,2	46,0	63,9	45,0	39,4	48,4	24,5

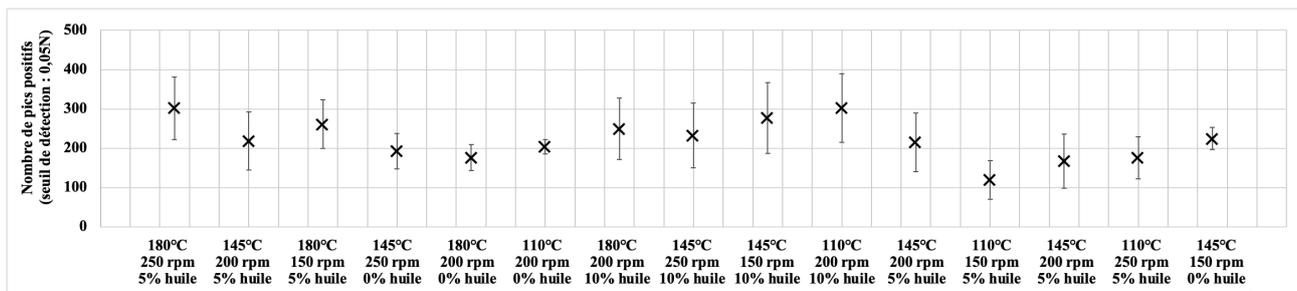


Figure 6. Moyennes du nombre de pics positifs (seuil de détection fixé à 0,05 N) et écart-types associés aux essais du plan expérimental.

Finalement, l'inexistence d'une corrélation prédictive pour la croustillance pourrait s'expliquer par sa relation avec l' a_w ^{13,40,77,113-116,119,123,126}. Les tests de texture sont très sensibles à l' a_w car elle est l'un des facteurs affectant le plus la texture¹¹⁶, suite à l'abaissement de la T_g par effet plastifiant de l'eau³⁹⁻⁴². Il existe en réalité des changements des propriétés mécaniques des snacks^{42,115}, dont une perte de croustillance, qui se produisent à des niveaux d' a_w intermédiaires⁴², variables selon les produits alimentaires. Le seuil de cette perte de croustillance serait dépendant de la teneur en eau qui module le comportement la liaison de l'eau à la matière : si la teneur en eau est inférieure ou égale à la valeur de la monocouche BET¹¹⁵, la T_g reste élevée et n'est pas atteinte par les snacks en sortie d'extrudeur lors de leur refroidissement, qui permet une vitrification de l'amidon amorphe et la formation de membranes cellulaires croustillantes typiques⁴¹. Ces membranes croustillantes sembleraient provenir de la formation de liaisons (hydrogène et de Van der Waals) entre l'eau et la matrice amyliacée¹¹⁵ permettant un renforcement de la structure¹¹⁶. Par contre, si la teneur en eau dépasse la valeur de la monocouche BET, les molécules d'eau, interagissant majoritairement ensemble, rompent les interactions macromoléculaires de l'amidon, espacent les chaînes d'amidon et accroissent leur mobilité^{115,127,128}. Il en résulte un abaissement de la T_g : une transition de l'amidon amorphe vitreux à caoutchouteux se déroule donc¹²⁷. Le polymère ainsi obtenu est moins cassant¹²⁷, mais plus dur^{114,126} : la croustillance est perdue³⁷. C'est pourquoi il est généralement affirmé qu'une augmentation de l' a_w cause une chute de l'acceptabilité sensorielle des snacks^{77,115,129}. Ce seuil d' a_w est généralement considéré aux alentours de 0,35^{115,116,123} et 0,5^{13,113-116,122}, mais a été évalué pour des snacks soufflés au maïs à 0,39^{42,115} et correspond à l' a_w à partir de laquelle la T_g est dépassée^{41,42}. Finalement, bien que la littérature parle généralement d' a_w critique, la distinction entre l' a_w et la teneur en eau n'est pas toujours clairement explicitée. Il est d'ailleurs décrit que la teneur en eau pourrait être un meilleur indicateur des propriétés de texture des snacks¹²⁶.

Pour toutes les raisons énoncées ci-dessus, les attributs de croustillance ne seront plus abordés.

Indices d'absorption de l'eau et de solubilité dans l'eau

Vis-à-vis des indices WAI et WSI, trois suppositions quant à l'origine de la non-corrélation avec les facteurs étudiés peuvent être énoncées.

Premièrement, à l'instar de la croustillance, les mesures du WAI et du WSI pourraient ne pas dépendre des facteurs étudiés, mais cette hypothèse ne semble pas fondée étant donné les résultats obtenus par d'autres auteurs pour l'étude de l'impact de la T et de la VV sur des snacks à base d'amidon^{17,23,35,48,69-71,130}.

Ensuite, la potentielle hétérogénéité de granulométrie des différents broyats, peut également être évoquée. Bien qu'une même quantité de snacks ait été broyée durant un même laps de temps, il se pourrait que le broyage ait causé de l'hétérogénéité granulométrique, par exemple suite aux fortes différences de dureté entre les échantillons. De plus, étant donné l'utilisation de farine de maïs complète, de plus grosses particules provenant du cotylédon des grains restaient visibles même après broyage prolongé. Or, la granulométrie du broyat doit très certainement jouer un rôle dans l'absorption de l'eau et la facilité d'accès des composés solubles à l'eau.

Finalement, l'inexistence de modèle provient peut-être aussi de la difficulté de mise en place de la méthode. Après la centrifugation, il n'était pas simple de récupérer l'entièreté du surnageant des tubes de centrifugation : les culots ne tenant que peu fermement aux surfaces des tubes, se décrochaient facilement si les tubes étaient

inclinés avec un angle trop important ou trop longtemps. Les surnageants étaient donc rapidement séparés des tubes, sans tenter d'en récupérer la moindre goutte. Cela a certainement mené à de petits sur- et sous-dosage du WAI et WSI.

Diffraction des rayons X

La non-possibilité de créer des modèles pour les surfaces des pics obtenus par DRX peut s'expliquer par trois raisons majeures. Les deux premières sont liées à la méthode. Une fois l'échantillon analysé, il est premièrement difficile d'identifier la présence/absence d'un pic, et encore plus de le quantifier : cela est dû au bruit de fond relativement important par rapport à l'intensité de certains pics. En effet, la limite de quantification, située à un rapport signal sur bruit de 10, n'est pas systématiquement respectée. De plus, le calcul des surfaces des pics n'est pas aisé étant donné les fluctuations importantes de la ligne de base, pouvant rendre ce même calcul peu précis. Enfin, une surface n'a pas pu être calculée sur la majorité des diffractogrammes pour trois des huit pics, étant donné leur non-présence (Tab. 6). Par conséquent, un modèle ne peut être créé pour ces pics.

5.2.3. Validation des modèles

Afin de déterminer les modalités des facteurs pour l'essai de validation, les résultats des analyses de caractérisation des trois snacks de référence ont été considérés. Les valeurs moyennes des résultats des trois références ont ainsi permis de fixer des cibles pour chacune des variables, que Minitab a utilisées afin de réaliser une optimisation : le but du logiciel était d'approcher au maximum ces valeurs cibles tout en restant dans la gamme des modalités des facteurs testés via le plan expérimental. Cinq éléments sont à préciser :

- La modalité minimale du facteur TH a été fixée à 3%, sans quoi très peu d'huile était considérée dans l'optimisation. Or, ce facteur souhaitait évidemment être étudié.
- Sur les sept variables possédant un modèle accepté, il n'a pas été jugé pertinent d'optimiser deux d'entre elles : la SME et la ms. La valeur ajustée et les limites inférieures et supérieures des intervalles ont été obtenues par prédiction des variables aux modalités des facteurs de l'essai de validation.
- La cible de la variable ratio d'expansion n'a pas été fixée selon les valeurs obtenues par analyses des références, étant donné que ce ratio n'a pas pu être déterminé : il a donc été jugé préférable de maximiser cette variable, étant donné qu'elle est l'une des propriétés physiques les plus souhaitables des snacks¹⁷.
- Les limites inférieures et supérieures de l'optimisation ont été fixées via les extrêmes obtenus par analyses des références pour les variables dureté et travail, tandis que celles-ci ont été fixés via les extrêmes du plan pour la densité apparente (sans quoi la gamme autorisée pour l'optimisation était trop étroite) et le ratio d'expansion (limite inférieure uniquement étant donné l'objectif de maximisation). Les bornes pour l' a_w ont été choisies afin de rester dans une gamme minimisant l'oxydation des lipides, le brunissement et l'hydrolyse non-enzymatique.
- La même pondération/importance a été utilisée pour chacune des variables au sein de l'optimisation.

Les valeurs cibles, les limites inférieures et supérieures de l'optimisation, les valeurs ajustées (c'est-à-dire les estimations ponctuelles des variables réponses), et les intervalles de confiance et de prédiction sont présentés (**Tab. 10**).

Tableau 10. Valeurs cibles, limites inférieures et supérieures, valeurs ajustées (estimations ponctuelles des variables réponses), et intervalles de confiance et de prédiction associés à l'optimisation.

Variables	Limites inférieures	Valeurs cibles	Limites supérieures	Limites inférieures IP	Limites inférieures IC	Valeurs ajustées	Limites supérieures IC	Limites supérieures IP
SME [Wh/kg]	-	-	-	20,1	22,5	24,6	26,7	29,0
Ratio exp.	2,55	3,73	-	2,67	2,74	2,84	2,93	3,01
Densité app. [g/cm ³]	0,090	0,215	0,271	0,073	0,088	0,103	0,118	0,133
Dureté [N]	60,6	103,0	135,8	52,4	62,6	72,9	83,3	93,5
Travail de compression [N.mm]	382	637	856	377	433	484,2	536	591
Activité d'eau	0,150	0,206	0,300	0,229	0,262	0,297	0,332	0,364
Matière sèche [g/g]	-	-	-	0,919	0,922	0,926	0,929	0,933

IC : intervalle de confiance IP : intervalle de prédiction

Ce tableau démontre qu'il existe des variations assez fortes entre les valeurs cibles des variables et leurs valeurs ajustées associées. Cela s'explique par le fait que Minitab a dû optimiser un grand nombre de variables, étant ainsi impossible de trouver une combinaison de modalités permettant d'atteindre exactement les valeurs cibles pour chacune des variables.

Les modalités des facteurs T, VV et TH identifiées par Minitab comme la combinaison des facteurs optimisant conjointement l'ensemble des cinq variables choisies à optimiser sont justement présentées (**Tab. 11**). Un essai d'extrusion à ces modalités a donc été produit et caractérisé.

Tableau 11. Modalités des facteurs température, vitesse de vis et teneur en huile permettant d'optimiser les variables ratio d'expansion, densité apparente, dureté, travail de compression et activité d'eau.

Variables indépendantes	Modalités pour l'essai de validation
Température [°C]	164,4
Vitesse de vis [rpm]	250
Teneur en huile [%]	3

Les valeurs mesurées pour chacune des sept variables pour l'essai de validation sont exposées (**Tab. 12**). La dernière colonne illustre que cinq des sept modèles établis ont été validés via l'essai de validation. Par contre, les modèles du ratio d'expansion et de l' a_w n'ont pas pu l'être.

Tableau 12. Valeurs des sept variables mesurées en pratique pour l'essai de validation, mis en parallèle avec les valeurs ajustées et les intervalles de prédiction associés.

Variables	Essai validation : valeurs moyennes et écart-types	Limites inférieures IP	Valeurs ajustées	Limites supérieures IP	Modèles validés ?
SME [Wh/kg]	25,5	20,1	24,6	29,0	✓
Ratio expansion	3,04 ± 0,09	2,67	2,84	3,01	✗
Densité apparente [g/cm ³]	0,083 ± 0,004	0,073	0,103	0,133	✓
Dureté [N]	64,8 ± 11,1	52,4	72,9	93,5	✓
Travail [N.mm]	411 ± 84	377	484,2	591	✓
Activité d'eau	0,390 ± 0,003	0,229	0,297	0,364	✗
Matière sèche [g/g]	0,919 ± 0,001	0,919	0,926	0,933	✓

IP : intervalle de prédiction

La prédiction du ratio d'expansion est inférieure à la valeur moyenne obtenue, bien que cette dernière soit très proche de la limite supérieure de l'intervalle de prédiction. Cette sous-prédiction peut s'expliquer par deux

éléments. Premièrement, il est important de rappeler que des lots de farine différents ont été utilisés pour les essais du plan expérimental (lot 2) et l'essai de validation (lot 1) : des différences au niveau de la granulométrie, de la composition, voire des indices de gélatinisation et de dextrinisation pourraient expliquer cette légère non-adéquation du modèle avec la réalité mesurée via l'essai de validation. Deuxièmement, l'expansion dépend certainement des caractéristiques de l'air environnant (T et humidité notamment). En prenant en considération qu'un souci technique au sein du hall pilote n'a pas permis l'ouverture des trappes d'aération à proximité de l'extrudeur lors de la production de l'essai de validation (contrairement à la production des essais du plan) et le très faible écart entre la valeur moyenne et la limite supérieure de l'intervalle de prédiction, une telle hypothèse semble plausible.

La mesure d' a_w pour l'essai de validation est totalement hors des limites de validation. Cet écart peut s'expliquer par le relativement faible $R^2_{\text{prévu}}$ obtenu pour ce modèle. En effet, celui-ci étant de 77,2%, la qualité de la prédiction est moindre, ce qui peut causer des biais de ce type.

5.2.4. Détermination des modalités de production de snacks similaires à ceux du commerce

L'un des nombreux avantages du plan de surface de réponse est qu'une fois produit, celui-ci peut être optimisé sur base de propriétés désirées : l'opérateur peut fixer les valeurs cibles des variables qu'il souhaite atteindre et le logiciel statistique sollicite calcule, en s'approchant au maximum des valeurs cibles, la/les combinaison(s) des modalités des facteurs qui conduirai(en)t théoriquement à des valeurs ajustées proches des cibles. Cette même méthodologie avait déjà été utilisée pour la validation des modèles. En ne considérant cette fois que les variables possédant un modèle validé ayant été analysées pour les références et dont les gammes des variables des références sont comprises dans le plan (cf. 5.2.1), c'est-à-dire la densité apparente, la dureté et le travail, il est possible d'optimiser le plan expérimental dans le sens des propriétés de snacks du commerce. Par exemple, pour produire un snack possédant des attributs de texture proches des Croustillants Crips goût emmental Carrefour, Minitab propose de réaliser une extrusion à 180°C, 189,4 rpm et 10% d'huile (**Fig. 7**).

Optimisation Crousti. Crips							
Paramètres							
Réponse	Objectif	Inférieur	Cible	Supérieur	Pondération	Importance	
Dureté (N)	Cible	58,400	135,800	466,92	1	1	
Travail (N.mm)	Cible	356,247	856,000	2650,83	1	1	
Densité app (g/cm ³)	Cible	0,090	0,264	0,27	1	1	
Plages des variables							
Variable	Valeurs						
x1	(110; 180)						
x2	(150; 250)						
x3	(0; 10)						
Solution							
Solution	x1	x2	x3	Dureté (N)	Travail (N.mm)	Densité app (g/cm ³)	Désirabilité composite
				Valeur ajustée	Valeur ajustée	Valeur ajustée	
1	180	189,394	10	160,174	880,483	0,155609	0,700521
Prévisions de réponses multiples							
Variable	Configuration						
x1	180						
x2	189,394						
x3	10						
Réponse	Valeur ajustée			IC à 50 %	IP à 50 %		
Dureté (N)	160,2			20,2 (145,9; 174,4)	(137,4; 182,9)		
Travail (N.mm)	880			102 (809; 952)	(763; 998)		
Densité app (g/cm ³)	0,15561			0,00906 (0,14921; 0,16201)	(0,14537; 0,16585)		

Figure 7. Optimisation des réponses travail de compression, densité apparente et dureté pour obtenir un snack semblable aux Croustillants Crips goût emmental Carrefour en termes de propriétés de texture.

5.2.5. Conclusion

Comme souhaité, la modélisation réalisée grâce à l'utilisation d'une SRM a répondu au premier objectif de ce travail : établir des modèles de prédiction permettant de prévoir les propriétés des snacks selon les paramètres opératoires appliqués et la formulation utilisée. Par contre, en ce qui concerne la prédiction de l'ampleur des mécanismes de transformation des matières, seule la SME, un indicateur de la sévérité des modifications structurelles que subit la masse en cours d'extrusion⁸⁴, peut être prévue en considérant les données récoltées. Les équations de prédiction obtenues permettent également de déterminer quelles modalités des facteurs doivent être utilisées pour produire des snacks relativement similaires à ceux du commerce en termes de propriétés.

A la section suivante, ces modèles de prédiction ont été exploités afin de s'intéresser à l'impact des paramètres opératoires et de la TH sur les propriétés des snacks.

5.3. Étude de l'impact des paramètres opératoires et de l'huile sur les propriétés des snacks

Pour rappel :

- x_1 : T [$^{\circ}C$]
- x_2 : VV [rpm]
- x_3 : TH [%]

La première partie de ce chapitre s'intéresse à l'impact des conditions de production sur les propriétés des snacks possédant des modèles acceptés, tandis que la deuxième à celles n'en possédant pas.

5.3.1. Propriétés avec modèle

▸ 5.3.1.1. Introduction

Étant donné que le plan expérimental mis en place est un plan factoriel incomplet, étudier de façon exhaustive l'impact des facteurs testés n'est possible que via la génération des diagrammes de surface de réponse. Cela n'est réalisable pour les propriétés des snacks dont les modèles ont été acceptés. Pour plus de facilité, ces diagrammes de surface de réponse, affichant la relation tridimensionnelle en deux dimensions entre les variables réponses et deux facteurs en conservant le troisième à sa valeur centrale (145°C, 200 rpm ou 5% d'huile), n'ont pas été décrits ni discutés. Ils sont néanmoins présentés à l'Annexe 16. Au lieu de cela, l'impact des trois facteurs a été abordé variable par variable au travers des diagrammes de Pareto et des diagrammes factoriels.

▸ 5.3.1.2. Théorie préalable

La théorie nécessaire à la compréhension des interprétations ci-dessous est résumée (**Tab. 13**).

Tableau 13. Théorie : diagrammes de Pareto et des interactions, termes d'une équation polynomiale.

○ Diagrammes de Pareto et des interactions

Les **diagrammes de Pareto** permettent de déterminer la valeur et l'importance des effets, qui sont présentés normalisés et en valeur absolue. Le terme avec le plus grand effet possède la barre la plus grande et inversement. Pour que ces diagrammes puissent rendre compte du sens des effets des termes des équations de régression, les bâtonnets associés à des termes impactant négativement la variable réponse ont été grisés (ceux des termes impactant positivement la réponse étant de couleur bleue). La ligne verticale pointillée (en rouge) indique la limite de signification : les termes dont les barres sont traversées par cette ligne sont statistiquement significatifs au sein du modèle.

Les **diagrammes factoriels** permettent de représenter les relations entre les réponses et les facteurs, via les moyennes ajustées des réponses. Ils sont de deux types : les graphiques des effets principaux, représentant la relation entre une réponse et les facteurs individuellement, et les diagrammes des interactions, indiquant dans quelle mesure la relation entre un facteur et une réponse ajustée dépend de la valeur d'un deuxième facteur. Les interactions ne figurant pas dans les modèles n'ont ici pas été considérées via les diagrammes factoriels. Lorsque les effets des interactions sont statistiquement significatifs, les diagrammes des effets principaux ne peuvent pas être interprétés sans tenir compte de ces interactions : c'est pourquoi les diagrammes des interactions ont dans ce cas été privilégiés.

○ Termes linéaires, quadratiques et d'interactions

Les équations de régression polynomiale présentées possèdent trois types de termes (cf. 5.2.2) : (1) les **termes linéaires** (*facteur*), représentant l'effet indépendant de chacun des facteurs sur les variables réponses, (2) les **termes quadratiques** (*facteur²*), leur présence reflétant l'existence d'une relation courbe entre les facteurs et les variables réponses tandis que leur absence celle d'une relation linéaire, et (3) les **termes d'interactions** (*facteur*facteur*) exprimant l'effet d'un facteur selon les valeurs prises par un autre.

▸ 5.3.1.3. Étude de l'impact de l'extrusion sur les propriétés des snacks

Pour chacune des variables abordées, le diagramme de Pareto et le diagramme factoriel (des effets principaux ou des interactions) sont présentés.

○ 5.3.1.3.1. Énergie spécifique mécanique (Fig.8)

Le diagramme de Pareto démontre que tous les termes conservés dans le modèle de la SME, c'est-à-dire les trois termes linéaires ainsi que le terme quadratique de la TH, impactent négativement cette variable : une augmentation de n'importe quel facteur cause une diminution de la SME et la relation entre la TH et la SME suit une tendance courbée.

Les relations négatives avec, d'une part, la $T^{23,71,72,82}$ et, d'autre part, la $TH^{93,97}$ sont généralement considérées : l'élévation de la T contribue à faciliter la gélatinisation de l'amidon responsable de la transformation de la masse solide en une masse viscoélastique²³ de faible viscosité^{54,71,82}, et l'ajout de lipides contribue à réduire la dégradation macromoléculaire. Cette réduction peut s'expliquer par les deux rôles des lipides explicités précédemment (cf. 2.4.2). Par contre, la plupart des auteurs affirme que la SME délivrée par l'extrudeur augmente avec la $VV^{21,23,86,52,64,67,70,74,81,84,85}$, et se justifie par la présence au numérateur de la VV dans le calcul de la SME. Or, étant donné que le couple moteur y est également considéré, la relation entre ces deux variables est plus complexe⁷², et dépend in fine, uniquement de la variation de l'intensité du courant nécessaire au moteur pour la rotation des vis (cf. 4.7). Durant les essais d'extrusion, il avait été observé que suite à la diminution de la VV, la SME augmentait, comme déjà proposé⁷², et ce suite à l'augmentation de l'intensité du courant. Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la VV, réduisant considérablement le temps de séjour au sein de l'extrudeur^{5,34}, cause une réduction de l'énergie reçue par la masse⁵. Il semble donc évident que la relation entre la VV et la SME aille dans ce sens.

Le terme influençant le plus cette variable est la TH, suivie par la VV et la T. La position de la T sur le diagramme de Pareto semble logique, premièrement car il a déjà été observé que la VV possède un plus grand effet que la T sur la SME⁷⁰ et deuxièmement car certains auteurs n'ont pas observé d'impact de la T sur la SME^{35,111}.

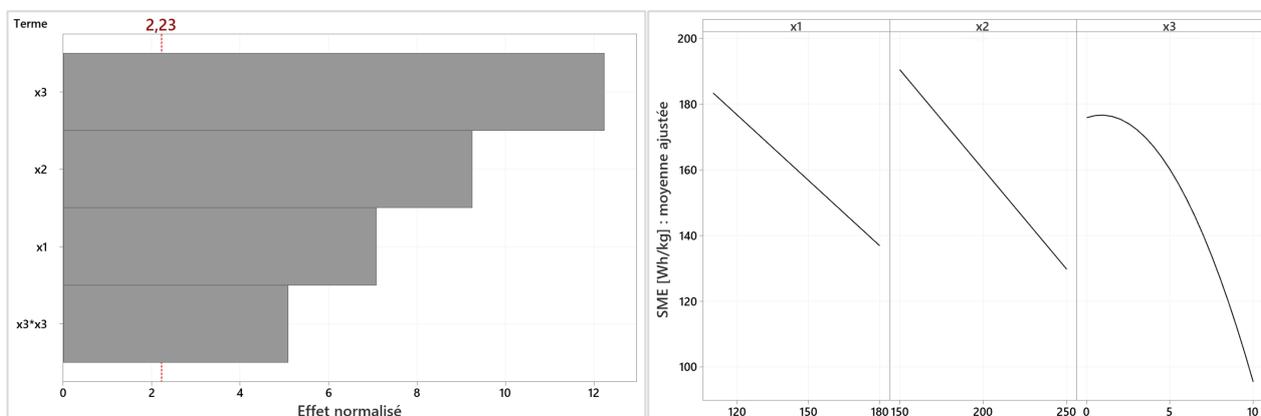


Figure 8. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des effets principaux de la variable SME.

Le diagramme des effets principaux illustre bien la présence et l'absence des termes quadratiques pour chacun des facteurs : une relation linéaire décroissante existe entre la SME et la T ainsi qu'entre la SME et la VV, tandis qu'une relation courbe décroissante apparaît entre la SME et la TH.

○ 5.3.1.3.2. Texture

Ratio d'expansion (Fig.9)

Les termes de l'équation de régression sont négativement corrélés à l'expansion, à l'exception des deux termes d'interaction de la TH qui l'impactent positivement.

Les termes linéaires sont ceux impactant le plus cette variable, avec la TH qui possède un effet normalisé amplement supérieur aux autres, suivi des autres termes associés à la TH (termes d'interaction et quadratique). Il est d'ailleurs clairement visible sur les surfaces de réponse associées à l'expansion (Annexe 16) que dès l'ajout d'huile, le ratio chute drastiquement. L'effet négatif de la TH sur l'expansion est en accord avec la littérature^{25,53}, en considérant que la teneur en matière grasse initiale de la farine de maïs (Annexe 9) est déjà égale à la valeur seuil qui, une fois dépassée, cause des effets négatifs sur les propriétés des snacks²⁵.

Par contre, pour la VV ainsi que la T, des tendances inverses à celles décrites précédemment (cf. 2.4.2), évoquant une augmentation de l'expansion avec l'augmentation de ces variables^{1,6,24,34,75,76,78,80}, ont été observées. Des tendances similaires à celles obtenues ont néanmoins été rapportées, pour respectivement l'effet de la T^{1,18,24} et de la VV^{6,18,131,132}. Il peut donc être émis que le point d'inversion des tendances^{34,79} préalablement décrit ait été atteint pour ces deux variables. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces résultats. Pour commencer, les hautes T occasionnant une plus grande dégradation de l'amidon pendant l'extrusion, causent une très faible viscosité et une pression de vapeur trop importante au sein de la masse fondue, ce qui peut empêcher la croissance des bulles, voire les faire exploser^{1,34}. Ensuite, étant donné la teneur importante en fibres (notamment insolubles) dans la farine utilisée (Annexe 9), il peut être supposé que celles-ci jouent au moins un rôle dans le développement de ces propriétés d'expansion particulière, via leurs rôles décrits préalablement (cf. 2.4.2). De plus, une VV trop rapide réduit considérablement le temps de séjour de la masse^{34,131}, qui ne reçoit pas suffisamment d'énergie pour permettre une gélatinisation correcte nécessaire à l'expansion¹³¹. Une explication supplémentaire à la relation non-conventionnelle entre l'expansion et la T ainsi que la VV pourrait être liée à la granulométrie grossière de la matière première utilisée pour produire les snacks : une hétérogénéité de taille de la farine peut en effet causer une expansion plus faible en raison de la

formation d'une pâte de viscosité non-homogène²⁴. De plus, il est connu que le maïs entier non dégermé, contenant plus de matière grasse, expulse moins²⁵.

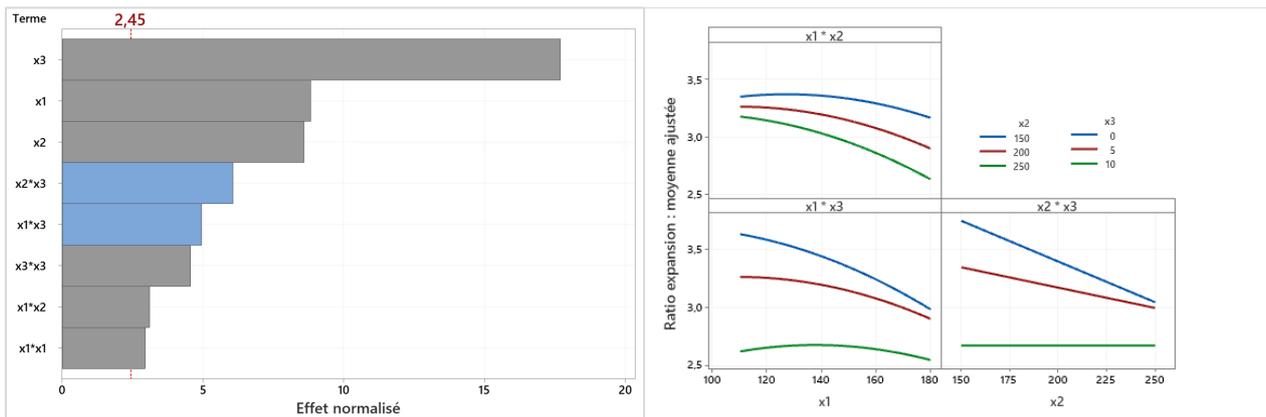


Figure 9. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable ratio d'expansion.

La relation entre l'expansion et la T ($x_1 \cdot x_3$) ainsi qu'entre l'expansion et la VV ($x_2 \cdot x_3$) dépend de la TH (et vice-versa) : la ligne verte pratiquement horizontale observée sur les deux diagrammes d'interaction de x_3 ($x_1 \cdot x_3$ et $x_2 \cdot x_3$) signifie qu'à 10% en huile, l'expansion n'est pratiquement pas impactée par les changements de la T ni de VV. Ce comportement peut être dû au fait qu'à une telle teneur, l'huile empêche quasiment toute gélatinisation de l'amidon, par son effet lubrifiant, menant à une expansion stable et non-modifiable par les paramètres du procédé. Par contre, à 0 et 5% d'huile, l'expansion varie en fonction de la T et de la VV : plus les conditions de traitement sont drastiques, plus l'expansion diminue. Aux modalités les plus extrêmes (respectivement de 180°C et 250 rpm pour la T et la VV), l'expansion est pratiquement similaire pour ces deux TH, bien qu'au départ l'expansion était largement supérieure à 0%. L'occurrence de ces phénomènes peut de nouveau s'expliquer par une réduction de la gélatinisation suite aux conditions extrêmes, et que la masse en cours d'extrusion n'a pas la capacité de réagir différemment suite à la réduction du temps de séjour, et ce, que la formulation contienne 0 ou 5% en huile. En outre, les hautes T diminuent la capacité de liaison des lipides avec l'amidon⁷³ : cela pourrait donc également contribuer au fait qu'à 180°C l'expansion est pratiquement similaire à 0% qu'à 5%. De plus, la relation entre l'expansion et la T dépend de la VV ($x_1 \cdot x_2$) (et vice-versa) : bien que l'expansion diminue toujours avec l'augmentation de la T pour les trois modalités de la VV, plus la VV est faible, plus l'expansion reste importante malgré l'augmentation de la T, ce qui est très certainement encore lié au temps de séjour. Finalement, le seul facteur possédant une relation linéaire avec l'expansion est la VV, étant donné la non-significiance de son terme quadratique qui avait donc été éliminé du modèle.

Densité apparente (Fig.10)

Les termes linéaire et quadratique de la TH, sont positivement corrélés à la densité, tandis que tous les autres le sont négativement. A l'instar des modèles de la SME et du ratio d'expansion, il s'agit encore une fois du terme linéaire de la TH qui impacte le plus la densité, et ce de façon largement majoritaire. L'effet d'augmentation de la densité avec la TH est en accord avec les propos préalablement détaillés en considérant le dépassement le seuil des 5-6% d'huile. Alors que les trois termes linéaires se trouvent généralement au niveau des premières positions du diagramme de Pareto, le terme linéaire de la VV se trouve ici en dernière position, proche du seuil de non-significiance, ce qui signifie qu'il s'agit du terme ayant le moins d'influence sur la densité. Les études antérieures, ne s'accordant pas réellement sur l'ampleur de l'impact de la VV sur la densité (impact majeur¹⁸ ou mineur^{72,132}), considèrent néanmoins généralement bien un impact négatif de la VV sur la densité des snacks extrudés^{1,2,6,72,84,132}. La T et la densité possèdent également une relation négative bien connue^{1,6,72,76,84,132}.

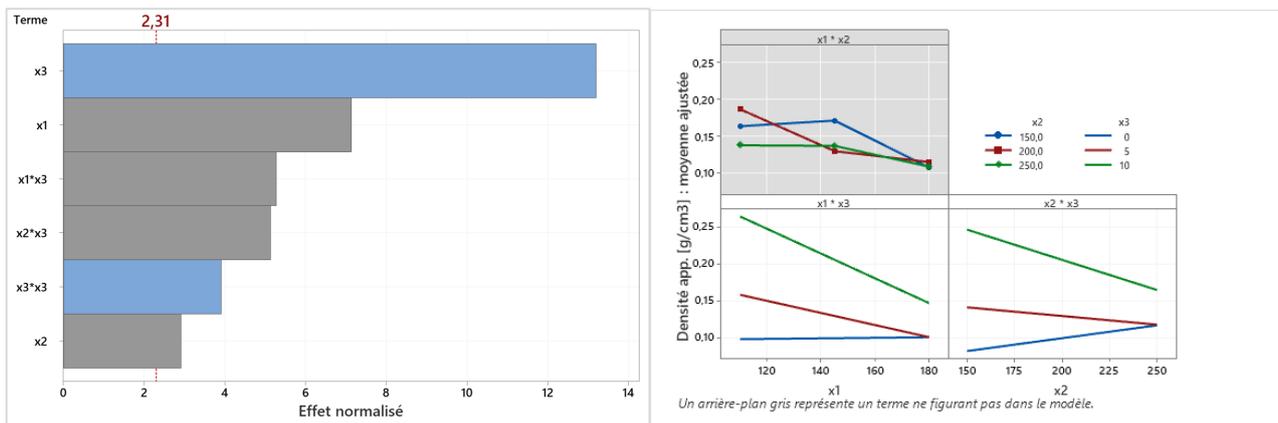


Figure 10. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable densité apparente.

La relation entre la densité et la T ($x_1 \cdot x_3$) ainsi qu'entre la densité et la VV ($x_2 \cdot x_3$) dépend de la TH (et vice-versa). En effet, lorsque la TH est de 0%, la densité ne varie pas avec le changement de T, tandis que lorsqu'elle est de 5 ou 10%, la densité chute avec l'augmentation de la T. Ces résultats mettent en avant l'impact indiscutable de la TH sur les propriétés des snacks. Par contre, vis-à-vis de la VV, l'impact de la TH est différent : à 0% d'huile, la densité augmente avec la VV, alors qu'elle diminue à 5 ou 10%. D'après les sources bibliographiques consultées, cette tendance à 0% d'huile n'a pas été décrite. Par conséquent, ce comportement aberrant pourrait provenir de la faible signification du terme linéaire de la VV (extrémité du bâtonnet x_2 proche de la droite pointillé rouge sur le diagramme de Pareto) et que la droite bleue du graphique ($x_2 \cdot x_3$) devrait être plutôt constante selon l'évolution de la VV.

De plus, plus la TH est grande, plus la densité est importante : l'ampleur de l'influence de l'huile augmente lorsque sa teneur augmente. Cependant, à 180°C ou 250 rpm, la densité est la même à 0 et 5% d'huile.

Dureté (Fig.11)

De nouveau, les termes linéaire et quadratique de la TH sont positivement corrélés à la dureté, tandis que les autres termes du modèle le sont négativement. L'ordre décroissant de l'importance des effets est le suivant : TH, T, interaction T-TH, VV, interaction VV-TH et finalement le terme quadratique de la TH.

Ces observations sont en accord avec, d'une part les observations concernant la densité apparente, et d'autre part la littérature : la dureté est significativement impactée par la T, la VV²³ et la TH^{14,25,26}.

La relation proportionnelle entre la dureté et la TH est de nouveau liée à son effet lubrifiant^{25,84,93}. La corrélation négative entre la dureté et la T et entre la dureté et la VV n'est de même plus à démontrer : de hautes T et VV d'extrusion forment des snacks peu denses et ainsi moins durs en raison des parois de faibles épaisseurs qui sont formées^{5,76}, suite à la faible viscosité se développant au sein de l'extrudeur²³.

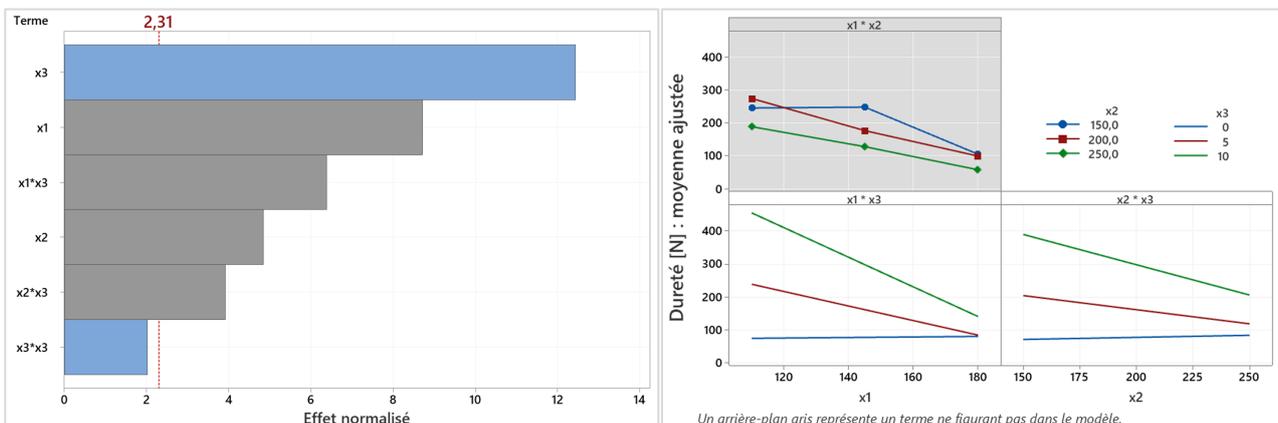


Figure 11. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable dureté.

La relation entre la dureté et d'une part la T ($x_1 \times x_3$) et d'autre part la VV ($x_2 \times x_3$) dépend de la TH (et vice-versa) : la dureté reste constante quelle que soit la T ou la VV pour une formulation à 0% d'huile, mais chute au fur et à mesure de leur augmentation pour des formulations à 5 et 10% d'huile. Bien que la dureté soit généralement plus importante à TH importante, la moyenne ajustée de la dureté est respectivement identique et quasiment identique à 0 et 5% d'huile pour une T de 180°C et une VV de 250 rpm. D'après ce diagramme, il est en effet évident que la moyenne ajustée de la dureté varie en fonction de la TH de façon bien plus importante à 110°C et 150 rpm. Ces résultats sont toujours bien en lien avec ceux décrits pour la densité apparente.

Travail de compression (Fig.12)

Les diagrammes de Pareto du travail et de la dureté, très semblables, ne présentent qu'une seule différence : le terme quadratique de la TH, présent au niveau du diagramme de la dureté, ne l'est pas sur celui du travail. Il n'y a donc qu'un seul terme positivement corrélé au travail et les relations sont toutes linéaires.

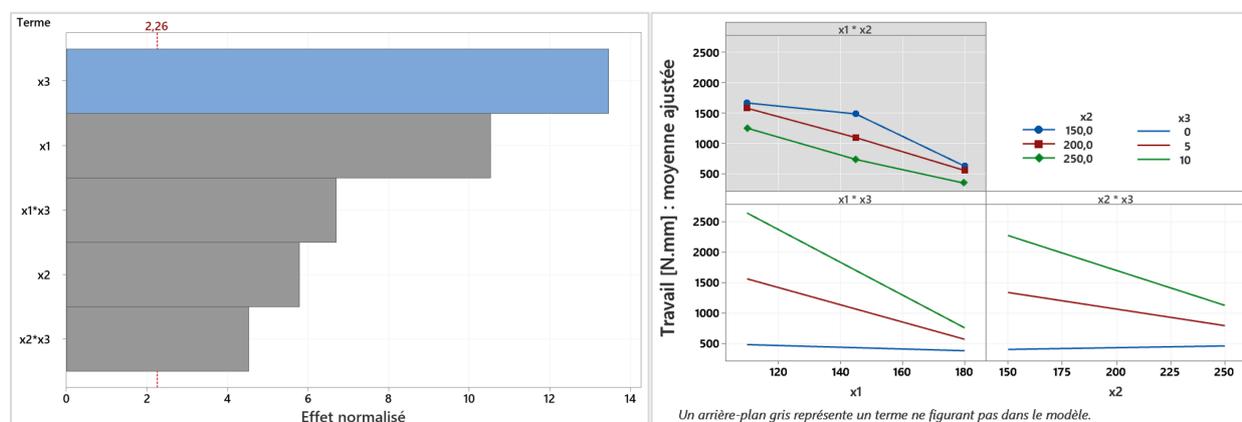


Figure 12. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable travail de compression.

Étant donné la corrélation très forte entre la dureté et le travail (présentée ultérieurement, Fig. 25), les conclusions déduites des diagrammes de la dureté peuvent être étendues au travail, à l'exception que de plus grandes différences de travail existent entre les modalités de TH aux T ($x_1 \times x_3$) et vitesses ($x_2 \times x_3$) extrêmes.

o 5.3.1.3.3. Statut de l'eau

Pour que le statut complet de l'eau soit décrit, l' a_w et la ms des snacks ont été déterminés.

Préliminaire – Comparaison avant/après extrusion

Avant d'entamer l'interprétation des diagrammes associés au statut de l'eau, les mesures d' a_w et de ms obtenues pour la farine native et les mélanges avant extrusion ont été considérées, afin de les mettre en relation avec les gammes de valeurs obtenues pour les snacks produits (Tab. 14).

Tableau 14. Moyennes et écart-types de l'activité d'eau et de la matière sèche associés à la farine native et aux mélanges avant extrusion, ainsi qu'à l'essai n°1 (exemple de snack).

Statut de l'eau	Lot de farine	Farine native	Mélange à 0% d'huile	Mélange à 5% d'huile	Mélange à 10% d'huile	Essai n°1 (5% d'huile)
Activité d'eau	Lot 1	0,63 ± 0,00	-	-	-	-
	Lot 2	0,66 ± 0,01	0,87 ± 0,00	0,90 ± 0,00	0,91 ± 0,00	0,32 ± 0,01
Matière sèche [g/g]	Lot 1	0,87 ± 0,00	-	-	-	-
	Lot 2	0,86 ± 0,00	± 0,83	± 0,83	± 0,83	0,93 ± 0,00

Suite aux hautes T et pressions se développant durant le procédé, l'extrusion possède un effet évident de séchage de la matière : l'eau s'évapore de la masse une fois celle-ci sortie des filières suite aux conditions

ambiantes⁶⁸. C'est pourquoi, autant l' a_w que la teneur en eau des mélanges avant extrusion est réduite dans les snacks. Les gammes d' a_w atteintes par les snacks leur permettent de ne présenter aucun risque de développement microbologique ($a_w < 0,6$)^{129,133}.

Activité d'eau (Fig. 13)

Comme l'interaction T-VV, le terme linéaire de la TH est corrélé positivement à l' a_w , tandis que les autres termes, les termes linéaires de la T et de la VV, le terme quadratique de la TH et l'interaction T-TH, le sont négativement. Le terme linéaire de la TH, jusqu'à présent en première position sur le diagramme de Pareto, a été remplacé par la T. L'impact de la T sur l' a_w est donc plus important que celui de la TH. Les termes quadratique et d'interaction se trouvent eux après les trois termes linéaires.

Étant donné que très peu d'études relatent l'influence de paramètres opératoires ou de formulation sur l' a_w , il a été difficile d'énoncer de solides hypothèses quant à la corrélation positive existant entre l' a_w et la TH. Il résulte néanmoins des recherches bibliographiques que l'huile, en tant que lubrifiant, réduit le cisaillement s'exerçant dans le fourreau^{6,14,25,26,35} suite à la présence de matières grasses en surface des granules²⁵, ce qui (1) cause un différentiel de pression moindre entre l'intérieur et l'extérieur de l'extrudeur et (2) empêche l'hydratation de l'amidon nécessaire à la gélatinisation¹³⁴. Or, ce différentiel de pression joue très certainement un rôle de force motrice d'évaporation en sortie d'extrusion et l'amidon non-gélatinisé, possède une faible capacité à s'étendre et réduit l'extensibilité de la masse, qui est par conséquent plus compacte. L'eau résiduelle présente au sein de la matière est ainsi piégée à l'intérieur de la structure une fois en contact avec l'atmosphère, ne sachant pas s'échapper. Ces deux phénomènes, non-favorables à l'évaporation de l'eau, concourent donc à l'obtention de snacks à teneurs en eau et a_w plus importantes. De plus, il est important de considérer l'effet dépresseur d' a_w de l'amidon : un mélange contenant de l'huile contient proportionnellement moins de farine et donc moins d'amidon, menant à une moindre réduction de l' a_w .

Les impacts négatifs de la T et de la VV sur l' a_w sont par contre plus évidents : plus la T et la VV augmentent, plus la T et le taux de cisaillement de la masse augmentent. Par conséquent, la dégradation de l'amidon est plus importante^{68,135}, ce qui favorise une bonne évaporation de l'eau en sortie d'extrudeur. L'effet de la VV est généralement moins prononcé que celui de la T sur l' a_w et la ms des snacks⁶⁸.

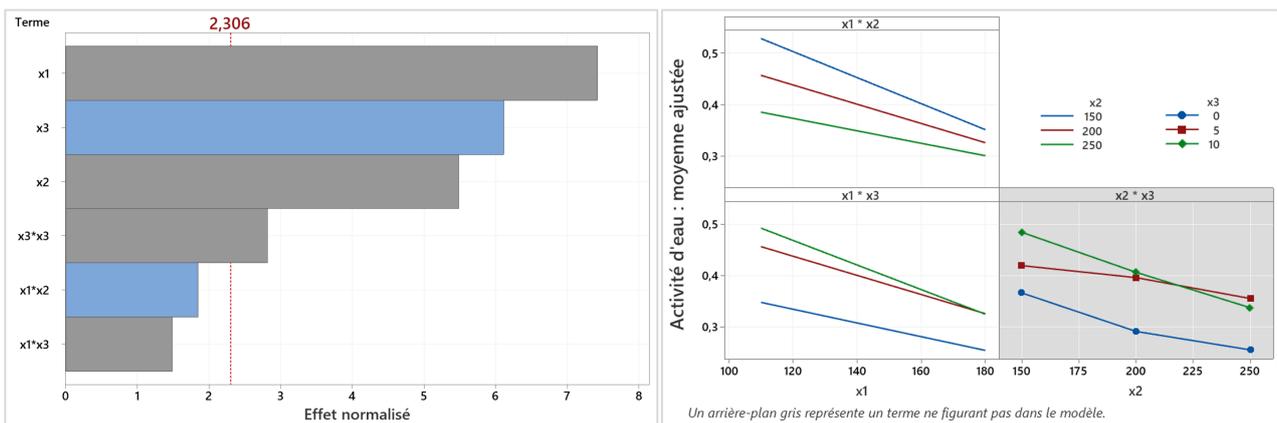


Figure 13. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable activité d'eau.

Quelles que soient la VV et la TH, la relation entre l' a_w et la T est la même ($x_1 \cdot x_2$ et $x_1 \cdot x_3$) : une augmentation de la T diminue l' a_w de façon linéaire. Des nuances sont cependant à ajouter. Il existe tout d'abord une différence d' a_w plus intense entre les snacks produits à faible T qu'à T élevée pour des VV différentes. Cela peut être justifié par l'effet plus important du facteur T par rapport au facteur VV sur l'abaissement de l' a_w . Par ailleurs, plus la TH est élevée, plus l' a_w est grande, mais cette différence n'est que faiblement perceptible pour des formulations 5 et 10% d'huile. Il existe donc potentiellement un seuil de matière grasse, pour lequel tous les granules d'amidon sont entourés de matière grasse, à partir duquel ni le différentiel de pression, ni l'hydratation et l'effet dépresseur d' a_w de l'amidon ne sont impactés par une augmentation de la TH.

L'occurrence des réactions de brunissement non-enzymatique pourrait éventuellement être une piste expliquant ce phénomène : à 5% d'huile, les réactions telles que les réactions de Maillard, se déroulent logiquement plus qu'à 10% étant donné l'effet lubrifiant moindre, et libèrent ainsi plus d'eau. Mais à cette plus faible teneur en huile, l'évaporation est davantage favorisée qu'à 10%, ce qui mène à une réduction plus importante de l' a_w . C'est donc peut-être l'équilibre entre ces deux phénomènes qui permet à l' a_w d'évoluer de façon approximativement similaire à 5 et 10% d'huile lorsque la T d'extrusion est modifiée. Il est important de relever que, bien que le diagramme factoriel présente des tendances claires, la non-signification des termes d'interactions ne permet pas une totale confiance envers les observations décrites ci-dessus.

Matière sèche (Fig.14)

Deux des six termes du modèle de la ms, la TH ainsi que l'interaction T-VV, sont négativement corrélés à cette variable, contre quatre autres, la T, la VV et les interactions VV-TH et T-TH, qui le sont positivement. Contrairement aux autres modèles, les termes linéaires de la T et de la VV ont dans le cas de la ms des impacts prépondérants.

Comme expliqué ci-dessus, une plus haute T et VV permet une meilleure évaporation de l'eau, ce qui diminue la teneur en eau des snacks et ainsi justifie la corrélation positive existant entre ces variables et la ms¹³⁶. Par contre, l'huile empêche cette évaporation. Donc, plus la TH augmente, plus la proportion de ms diminue car les snacks contiennent plus d'eau.

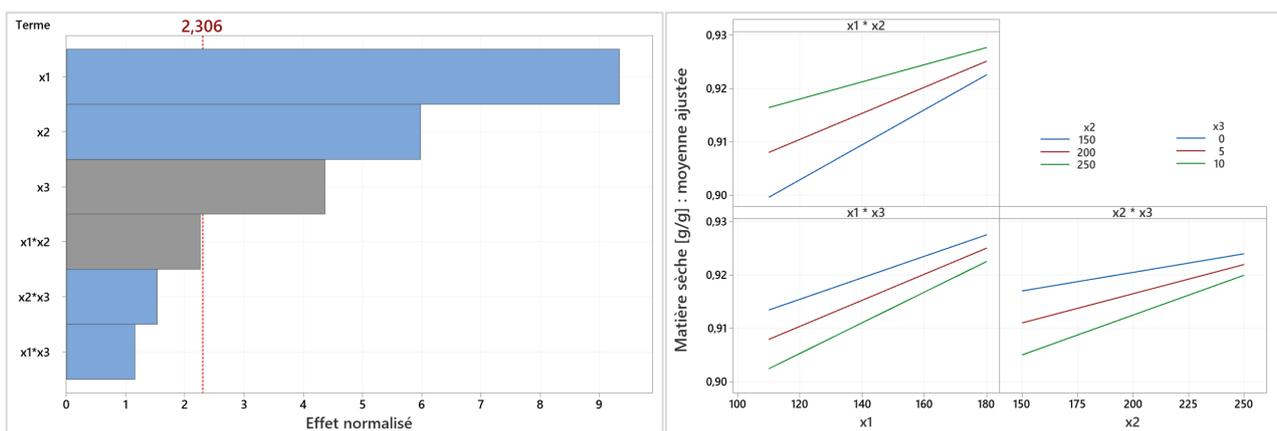


Figure 14. Diagramme de Pareto et diagramme factoriel des interactions de la variable matière sèche.

L'interprétation du diagramme factoriel permet de conclure que (1) la relation entre la ms et les facteurs est toujours linéaire (suite à l'absence de terme quadratique dans le modèle), (2) l'inclinaison des corrélations linéaires dépend des modalités des autres facteurs et (3) plus les conditions de traitement sont drastiques, moins les variations des modalités des facteurs impactent la ms. Cette dernière observation peut s'expliquer par le fait que plus la teneur en eau est faible, plus celle-ci est difficile à éliminer par séchage, étant donné qu'elle est plus liée. Une totale confiance envers le diagramme factoriel est cependant impossible étant donné que les trois termes d'interaction sont non-significatifs.

5.3.2. Propriétés sans modèle

► 5.3.2.1. Introduction

Les résultats du WAI, du WSI et des surfaces des différents pics DRX n'ayant pas permis de créer des modèles, ces variables n'ont pas pu être étudiées via les surfaces de réponse. Les résultats ont donc été interprétés en comparant les essais produits dans des conditions proches, avec variation des modalités d'un seul facteur à la fois.

► 5.3.2.2. Étude de l'impact de l'extrusion sur les propriétés des snacks

○ 5.3.2.2.1. Indice d'absorption et de solubilité dans l'eau

Le WAI et le WSI sont deux paramètres utilisés pour estimer les caractéristiques fonctionnelles des snacks^{108,136,137}. Ils donnent des informations sur les changements physicochimiques des biopolymères suite au traitement par extrusion¹³⁷.

Le WAI est un indice de gélatinisation^{4,17} : il représente la capacité de l'amidon à absorber de l'eau^{86,108} après gonflement en excès d'eau^{17,23,70}. Il constitue une mesure indirecte de la quantité de granules intacts et entièrement gélatinisés^{86,108}. Le WSI est un indice de dextrinisation^{35,70} : il mesure la quantité de polysaccharides de faibles poids moléculaire^{35,108} libres ou libérés des granules lors de l'ajout d'un excès d'eau^{4,17,23,70}. Il indique par conséquent le degré de conversion de l'amidon par dégradation des polymères d'amidon^{4,17,70,108}.

Préliminaire – Comparaison avant/après extrusion

Comme pour le statut de l'eau, les valeurs du WAI et WSI pour la farine native et les mélanges avant extrusion ont été considérées (**Tab. 15**).

Tableau 15. Moyennes et écart-types de l'indice d'absorption et de solubilité dans l'eau associés à la farine native et aux mélanges avant extrusion, ainsi qu'à l'essai n°1 (exemple de snack).

Lot de farine	Farine native	Mélange à 0% d'huile	Mélange à 5% d'huile	Mélange à 10% d'huile	Essai n°1 (5% d'huile)
Farine lot 1					
• WAI [g/g]	2,45 ± 0,21	-	-	-	-
• WSI [%]	4,70 ± 0,24	-	-	-	-
Farine lot 2					
• WAI [g/g]	2,32 ± 0,04	2,22 ± 0,02	2,04 ± 0,03	1,95 ± 0,02	3,69 ± 0,25
• WSI [%]	4,93 ± 0,35	4,53 ± 0,19	4,88 ± 0,26	6,75 ± 0,76	30,6 ± 5,5

La quantité d'eau absorbée par gramme de poudre augmente après extrusion. Cette tendance provient du fait que le WAI dépend de la disponibilité des groupements hydrophiles et de la capacité de formation d'un gel des macromolécules^{23,35,70}. Or, bien que la dégradation de l'amidon diminue les propriétés d'absorption d'eau des granules, un certain degré de transformation des granules est nécessaire pour amorcer l'absorption²³. Concernant le WSI, la quantité de polysaccharides de faibles poids moléculaire récupérés quadruple au minimum suite au procédé. Évidemment, l'extrusion permet une dégradation des polymères amyliques, libérant de petites molécules solubles. Ces tendances d'accroissement des indices suite à la dégradation de l'amidon¹⁰⁸ sont largement décrites dans la littérature^{21,35,108,138}.

Étude de l'impact

Un WAI faible signifie que les granules d'amidon ont été fortement dégradées suite au procédé : comme ils ont absorbé de l'eau pendant la gélatinisation, ont éclaté et se sont réorganisés, les groupements hydrophiles ne sont plus disponibles pour lier de l'eau^{23,70}. Inversement, un faible WAI indique la présence de large fragments d'amidon peu dégradés⁷¹, ayant conservés une certaine capacité d'absorption d'eau. Par contre, plus le WSI est élevée, plus l'amidon a été dépolymérisé par hydrolyse suite à son chauffage^{55,56} : beaucoup d'amidon a donc été dextrinisé⁷¹.

Les histogrammes suivants (Fig. 15 à 20) présentent toutes les combinaisons de comparaison possibles facteur par facteur, avec variation des modalités d'un seul à la fois (les deux autres étant fixes). Les couples ou triplets associés à une même comparaison sont rassemblés.

Bien que le WAI devrait logiquement chuter avec l'augmentation de la T car des hautes T favorisent la dégradation de l'amidon, les résultats (**Fig. 15**) ne permettent pas de tirer une telle conclusion, et ce suite à l'importance des écart-types et la présence de tendances inverses. Pourtant, la moyenne du WAI à 180°C est toujours plus faible qu'aux autres T testées : une T de 180°C dégrade donc de façon plus intense les granules. Pour le WSI (**Fig. 16**), la tendance est par contre assez précise et en accord avec les mécanismes mis en œuvre durant le procédé : l'augmentation de la T cause une augmentation du WSI suite à l'augmentation de la rupture de l'amidon qui accroît la libération de composés solubles^{23,69-71}. Des conditions drastiques d'extrusion (histogrammes du centre), augmentent d'ailleurs énormément le WSI.

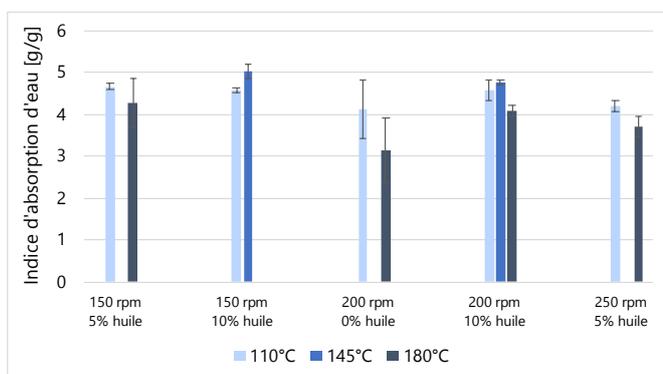


Figure 15. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice d'absorption d'eau avec variation de la température.

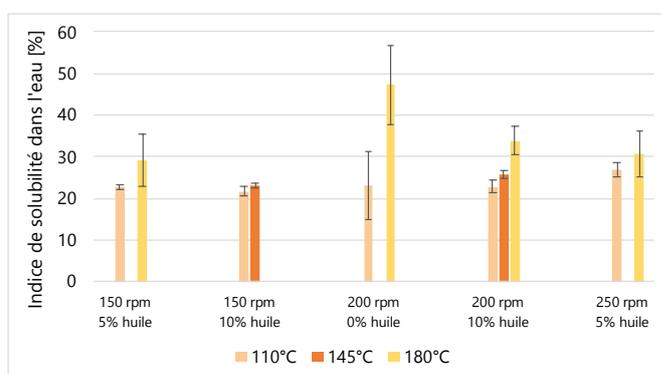


Figure 16. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice de solubilité dans l'eau avec variation de la température.

L'évolution du WAI et du WSI avec la VV (**Fig. 17** et **Fig. 18**) est parfaitement en accord avec la littérature : accroître la VV permet une augmentation de la dégradation, causant une forte gélatinisation et une forte dextrinisation de l'amidon^{6,23,86,130}. Lorsque la VV est faible, moins de chaînes polymériques sont endommagées et donc un grand nombre de groupes hydrophiles sont disponibles pour lier de l'eau²³. De nouveau, ces tendances sont plus marquées lorsque des conditions sévères d'extrusion sont appliquées (histogrammes du centre).

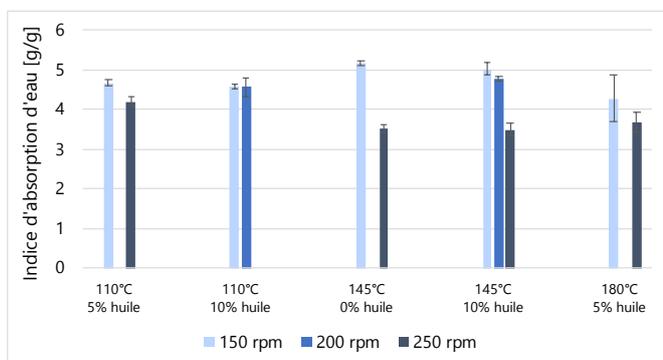


Figure 17. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice d'absorption d'eau avec variation de la vitesse des vis.

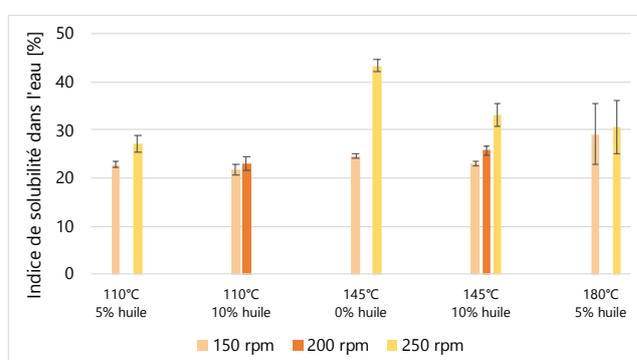


Figure 18. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice de solubilité dans l'eau avec variation de la vitesse des vis.

Il est difficile de soumettre une explication claire vis-à-vis des résultats de WAI obtenus pour l'évolution de la TH (**Fig. 19**). D'après les recherches bibliographiques réalisées, l'huile réduit la gélatinisation de l'amidon suite à son effet lubrifiant^{25,53,96} : les granules conservent donc de meilleures propriétés d'absorption d'eau. C'est pourquoi une augmentation du WAI devrait donc être observée. Cette tendance s'observe pour les comparaisons à 145°C/200 rpm et 145°C/250 rpm. Malheureusement, des tendances similaires n'ont pas été identifiées par d'autres auteurs, affirmant que le WAI n'était pas affecté par l'ajout de lipides^{53,68,95}. Cela est peut-être dû au fait que ces auteurs n'ont pas ajouté autant de matière grasse que dans ce travail. Concernant le WSI (**Fig. 20**), l'ajout d'huile semble causer une diminution drastique de la quantité de molécules solubles dosées. Différents éléments peuvent expliquer ce phénomène : l'amidon complexé est insoluble⁵³, l'effet lubrifiant de l'huile réduit la dégradation^{25,53,96} et la réduction de la proportion de la farine dans le mélange : si

moins de farine est présente, moins d'amidon est disponible pour se faire dégrader et il y a donc moins de solubilisation possible⁷¹. Par contre, il semble n'y avoir pratiquement aucune modification du WSI entre des essais à 5 et 10% d'huile.

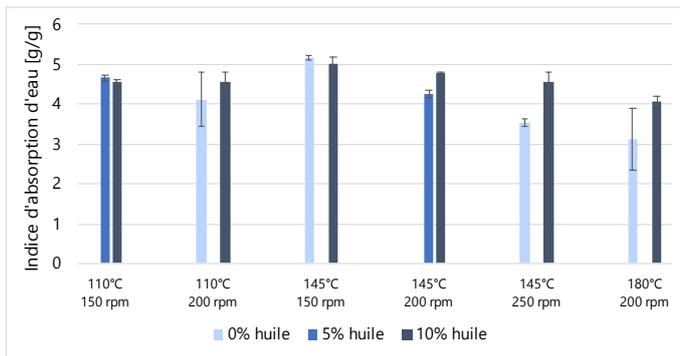


Figure 19. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice d'absorption d'eau avec variation de la teneur en huile.

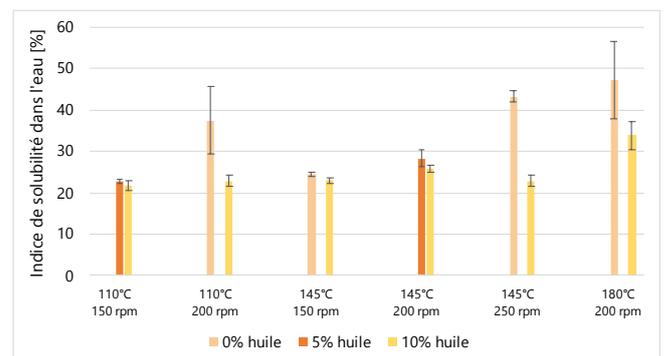


Figure 20. Comparaison des résultats obtenus pour l'indice de solubilité dans l'eau avec variation de la teneur en huile.

o 5.3.2.2.2. Diffraction des rayons X

La DRX est une technique utile pour évaluer la perte/modification de la structure cristalline organisée des granules d'amidon induite par un procédé spécifique⁸⁹. De plus, elle peut permettre d'identifier la formation de complexes amidon-lipide via la présence de pics caractéristiques.

Préliminaire – Comparaison avant/après extrusion

La farine native a été analysée par DRX (Fig. 21). Les mélanges n'ont pas été analysés via cette technique, étant donné la non-modification de la cristallinité suite au simple ajout d'eau ou d'huile à la farine.

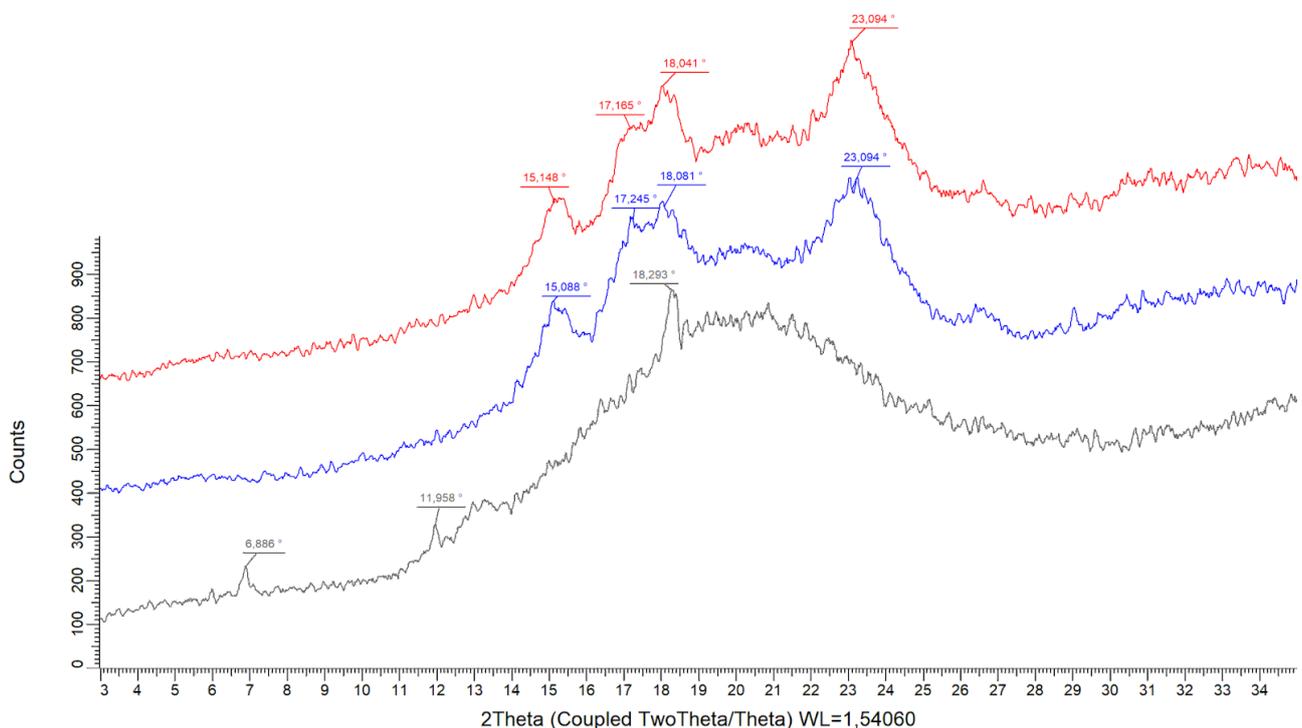


Figure 21. Diffractogrammes des deux lots de farine avant extrusion et de l'essai n°1.

Courbe rouge : farine du lot 1 Courbe bleue : farine du lot 2 Courbe grise : essai n°1

Par observation de ce diffractogramme, la perte de la cristallinité initiale de la farine, associée à la structure tridimensionnelle ordonnée de l'amylopectine¹³⁹, est évidente : les pics présents dans la farine native, caractéristiques d'un structure cristalline orthorhombique de type A, ont disparu suite au procédé d'extrusion,

comme l'ont rapporté des recherches similaires^{35,89,98}. L'extrusion induit donc des modifications de la structure cristalline⁸⁹ telles qu'un désordre dans l'arrangement spatial des deux polymères de l'amidon¹³⁹, en causant la rupture mécanique des liaisons moléculaires (de type glycosidiques principalement¹³⁰) suite au chauffage et cisaillement intenses se développant durant le procédé^{35,98}. Une fois sortis de l'extrudeur, les extrudats refroidissent, permettant aux complexes amylose-lipide, à l'amylose et à l'amylopectine rétrogradée de s'associer ensemble. Cela augmente l'agrégat poly-cristallin (bien que la structure reste majoritairement amorphe¹³⁹, étant donné une intensité de pics bien moins intense⁸⁹) et de nouveaux pics sont générés¹³⁰.

Étude de l'impact

L'Annexe 17 reprend les diffractogrammes des quinze essais du plan expérimental et des deux essais supplémentaires. D'après ces diffractogrammes et le Tab. 6, il est aisé d'identifier l'existence de deux cristallinités différentes : en s'intéressant à la nature des pics obtenus après extrusion, l'existence de deux types de complexes amidon-lipide au sein des échantillons peut être affirmée. Les pics à $\pm 7,4^\circ$, $13,2^\circ$ et $19,7^\circ$ sont caractéristiques des complexes stables de type V hydrate (V_h)^{33,53,97,139,140}, tandis que les pics à $\pm 6,8^\circ$, $11,9^\circ$ et $18,1^\circ$ sont typiques des complexes métastables E hydrate (E_h)^{97,98}.

Pour rappel, le complexe amidon-lipide de type E_h est un variant du complexe de type V_h , obtenu dans des conditions de faible humidité et de T élevée^{60,98}. Ces deux types de complexes, semi-cristallins, sont obtenus par chauffage et sont donc désignés comme des complexes de type-II^{60,141,142}.

Seuls quatre des essais, dont trois issus du plan expérimental, possèdent l'ensemble du motif de diffraction typique de la forme polymorphique V_h . Les conditions opératoires et de formulation utilisées sont :

- 145°C – 150 rpm – 10% huile
- 110°C – 200 rpm – 10% huile
- 110°C – 150 rpm – 5% huile
- 110°C – 150 rpm – 10% huile

Pourtant, la majorité des études antérieures réalisant de la DRX sur des snacks extrudés à base d'amidon ne mentionne que la présence de complexes possédant un polymorphisme de type V_h ^{35,53,130,139,140,143-145}. Seuls quelques auteurs relatent l'existence de complexes de types E_h au sein de snacks extrudés^{97,98}.

À l'instar de l'analyse des indices, les digrammes suivants (Fig. 22 à 24) présentent toutes les combinaisons de comparaison possibles facteur par facteur, avec variation des modalités d'un seul à la fois. Les couples ou triplets de courbes associés à une même comparaison sont rassemblés.

La diminution de la T peut mener à l'apparition d'une cristallinité de type V_h plutôt qu'à une cristallinité de type E_h (**Fig. 22**). Pour certaines des comparaisons (de haut en bas : 1^{ère}, 3^{ème} et 4^{ème}), il n'y a cependant pas de changements de cristallinité avec variation de la T d'extrusion.

La même conclusion globale peut être tirée pour la VV (**Fig. 23**) : une diminution de la VV peut mener à l'apparition d'une cristallinité de type V_h plutôt qu'à une cristallinité de type E_h . Pour certaines des comparaisons (de haut en bas : 1^{ère}, 3^{ème} et 4^{ème}), il n'y a cependant pas de changement de cristallinité avec variation de la VV.

Concernant la TH, dans certains cas (de haut en bas : 4^{ème}, 5^{ème} et éventuellement 3^{ème} comparaison), ajouter 10% d'huile dans le mélange peut encore une fois mener à l'apparition d'une cristallinité de type V_h plutôt qu'à une cristallinité de type E_h (**Fig. 24**).

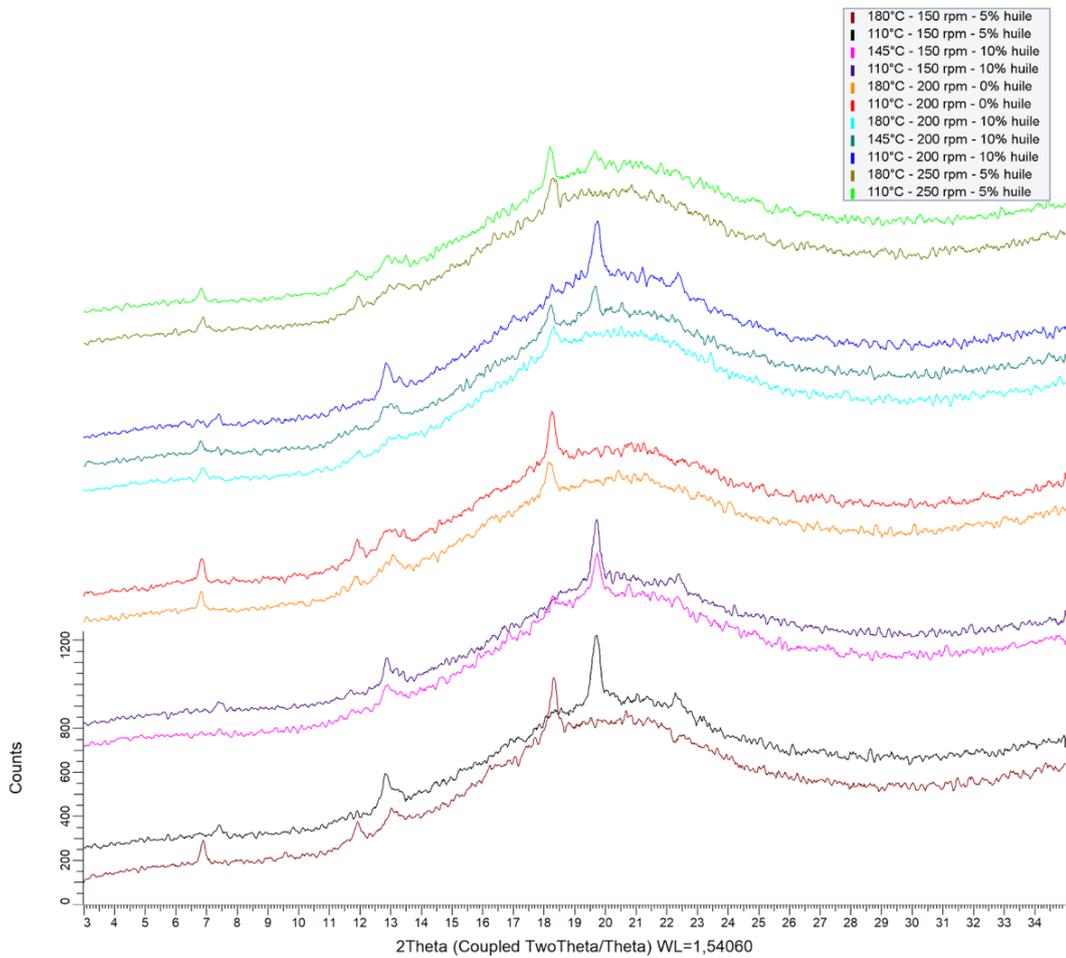


Figure 22. Comparaison des diffractogrammes avec variation de la température.

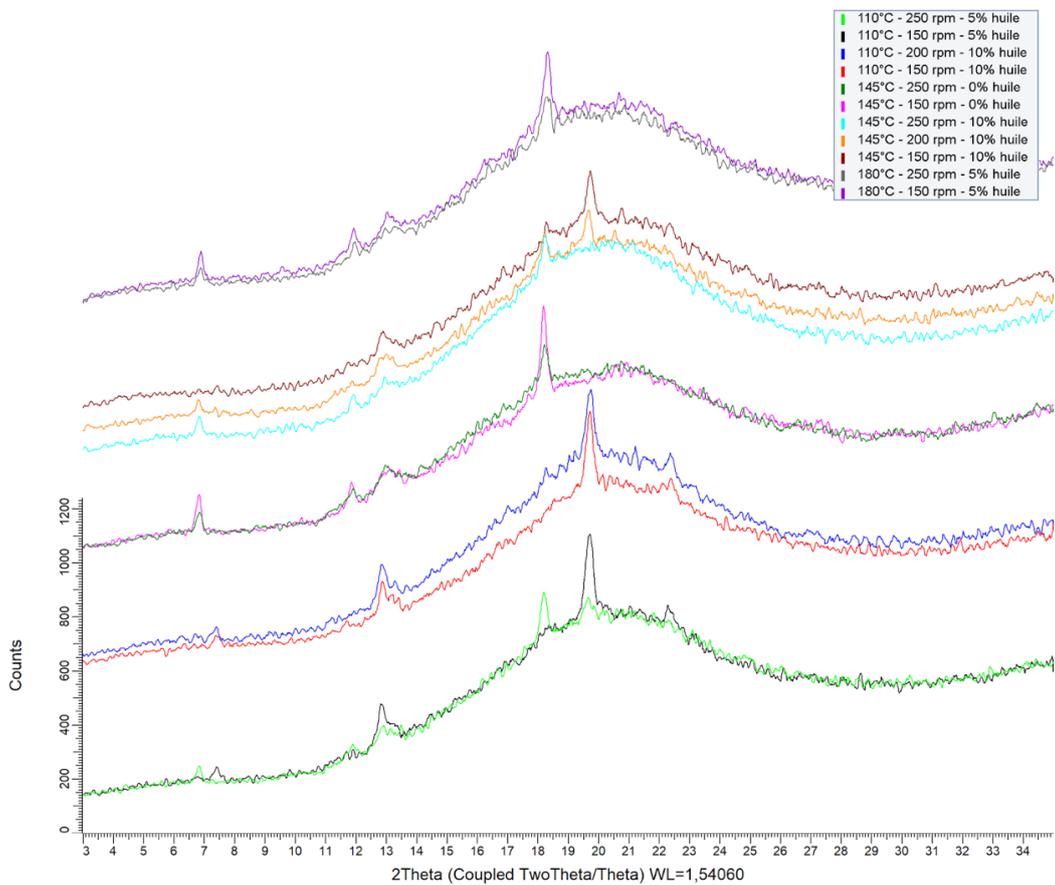


Figure 23. Comparaison des diffractogrammes avec variation de la vitesse de vis.

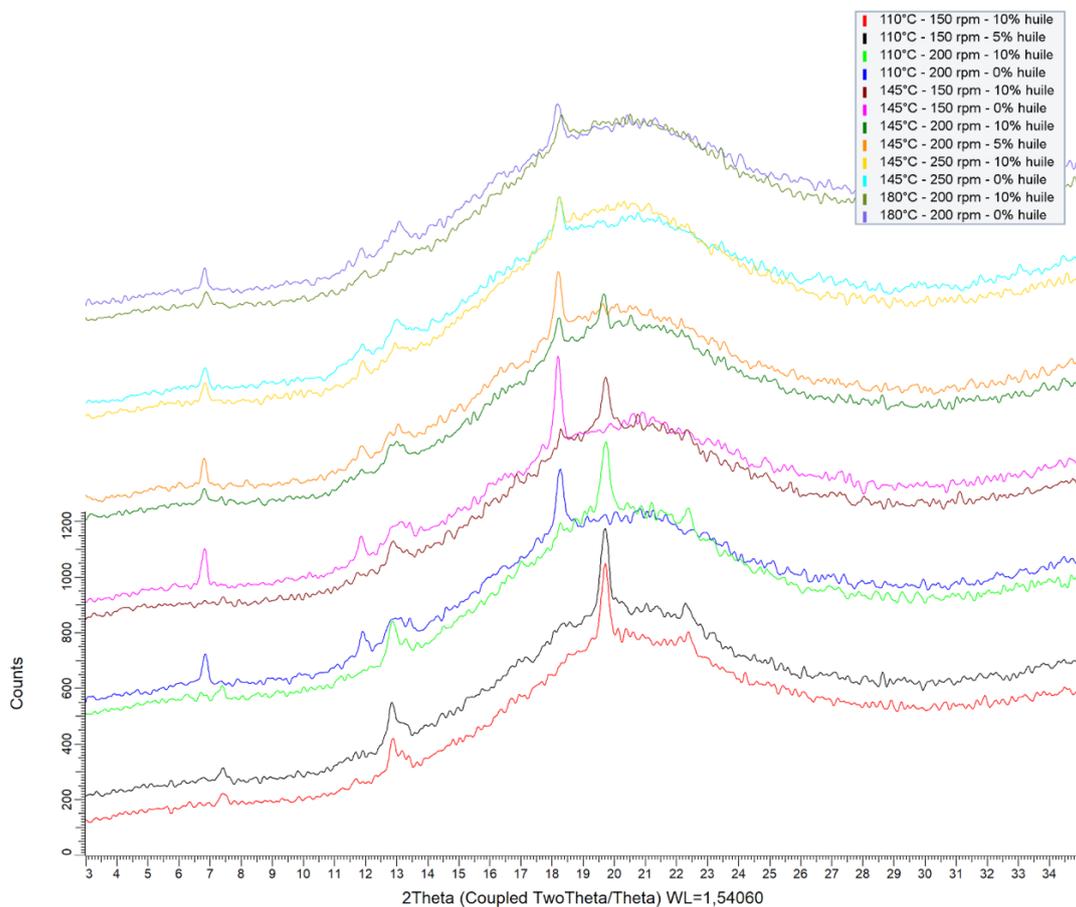


Figure 24. Comparaison des diffractogrammes avec variation de la teneur en huile.

Face à ces résultats, il peut être conclu que lorsque les conditions de traitement par extrusion sont plus sévères, que ce soit en termes de T, VV ou teneur en lubrifiant ajouté, il est fort probable que les complexes formés suite à la fonte, gélatinisation, dépolymérisation, transition vitreuse et finalement recristallisation de l'amidon forment des cristaux de forme polymorphique E_h . Au contraire, lorsque les conditions sont moins drastiques, ce qui est le plus généralement observé dans la littérature^{35,53,130,139,140,143-145} mais pas dans le cas des essais produits, les complexes s'agencent en cristallinité V_h .

5.3.3. Conclusion

L'influence des paramètres opératoires et de la TH sur les propriétés physicochimiques et de texture des snacks a été étudiée. Cela a été possible grâce aux diagrammes de Pareto et des interactions générés via les modèles de prédictions préalablement établis et à des graphiques comparant les snacks produits dans des conditions proches. Il a ainsi été possible d'inférer les mécanismes de transformation de la matière se déroulant durant l'extrusion.

Le facteur impactant le plus les propriétés des snacks est incontestablement la TH, qui affecte négativement la texture. La T, ayant une moindre contribution sur cet attribut sensoriel, l'améliore généralement, et est par contre le facteur prépondérant impactant l'évolution du statut de l'eau. La VV possède une moindre influence que les deux autres facteurs étudiés et permet aussi d'améliorer la texture, sauf l'expansion. En effet, cette variable n'évolue pas de façon concordante avec les autres attributs de texture avec la T et la VV. Ce point est développé au niveau de l'étude de corrélation inter-variables présentée ci-dessous.

Les diagrammes des interactions ont permis de mettre en évidence que des conditions de traitement par extrusion plus drastiques (haute T et VV, basse TH), aboutissant à une plus grande dégradation de la matière, mènent à de plus faibles variations des propriétés des snacks.

La majorité des conditions de traitement testées conduisent à une cristallinité de type E_h .

5.4. Étude de corrélation inter-variables

5.4.1. Introduction

Les deux objectifs principaux de ce travail ont été atteints grâce à la mise en place d'une SRM. Suite à la disponibilité des données nécessaires à la réalisation d'une étude de corrélation entre les variables dépendantes, celle-ci a été concrétisée : elle permet de démontrer graphiquement les liens inter-variables explicités dans le chapitre précédent et d'en mettre d'autres en évidence.

5.4.2. Corrélations

Cette étude de corrélation est présentée (**Fig. 25**). Seules les corrélations avec des R^2 suffisants (supérieur ou égal à 0,65) ont été considérées.

5.4.3. Conclusion

Les relations inter-variables préalablement proposées, comme celles entre le travail et la dureté et entre la m_s et l' a_w , ont été confirmées. Autres, telles que celles entre l'expansion et la SME et entre la cristallinité et autres les propriétés des snacks, ont également pu être mises en évidence. Elles permettent ainsi de souligner l'interconnexion entre les variables étudiées et donc l'interconnexion existant entre les mécanismes de transformation des matières et les propriétés développées par les snacks.

6. Contribution personnelle

- Mise en place d'un protocole de production et d'échantillonnage des snacks sur un cuiseur-extrudeur industriel.
- Production des échantillons.
- Établissement d'un plan statistique (SRM) permettant (1) de réduire le nombre d'essai d'extrusion, (2) d'établir des modèles prédisant les propriétés des snacks, (3) d'être capable de produire des snacks similaires à ceux du commerce en termes de propriétés et (4) d'étudier l'impact des conditions de production sur les propriétés des snacks de façon plus efficiente et complète.
- Calcul d'une variable secondaire du procédé (SME) pour la mettre en relation avec les propriétés des snacks.
- Choix des analyses de caractérisation des échantillons, dont la mise en place d'un test de texture permettant de rendre compte de la dureté et du travail de compression.
- Traitement, analyse et discussion des résultats. Proposition d'hypothèses.

Figure 25. Étude de corrélation entre les variables dépendantes étudiées.

Ratio d'expansion – Énergie spécifique mécanique

Comme déjà décrit^{79,93} et présenté (Fig. 25a), une bonne corrélation existe entre l'expansion et la SME (R^2 de 0,80). La SME peut être exploitée pour relier le procédé aux caractéristiques des produits obtenus^{6,13,79} : des snacks hautement expansés sont obtenus à haute SME car l'accroissement de cette variable favorise une dégradation, dextrinisation et gélatinisation importante de l'amidon^{35,67,93,97} (en provoquant la rupture des liens hydrogène intermoléculaires⁹³) responsables du développement de nombreuses bulles d'eau puis d'air au sein des snacks³⁵. Cela joue évidemment un rôle majeur dans les propriétés d'expansion. Une SME élevée entraîne également l'accroissement des frictions entre les particules solides⁶⁷, causant une T élevée de la masse en extrusion et donc une plus grande force motrice pour l'expansion⁸⁶, suite à la chute de la viscosité⁶⁷. Une SME plus faible conduira elle à une plus faible conversion de l'amidon, menant à une moindre extensibilité des parois cellulaires aux bulles, causant un plus petit degré d'expansion avant la rupture des bulles¹¹¹. Les snacks possèdent donc généralement de meilleures propriétés à haute SME³⁵.

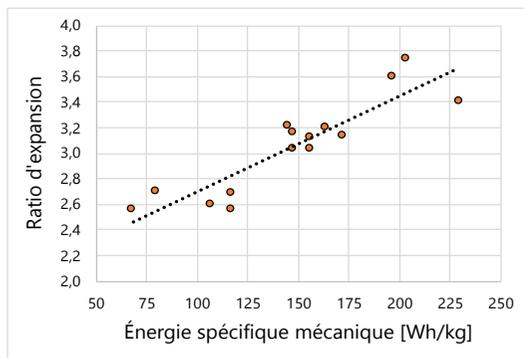


Figure 25a. Corrélation entre le ratio d'expansion et l'énergie spécifique mécanique (R^2 0,80).

Matière sèche – Activité d'eau

Bien que la relation entre la ms et l' a_w doit théoriquement s'exprimer au travers d'une isotherme de sorption⁸⁴, la corrélation entre ces deux variables a été tracée (Fig. 25b). Cette corrélation négative (R^2 0,89) permet simplement de mettre en évidence que les tendances observées pour l'une de ces variables avec d'une part les facteurs et d'autre part les autres variables, sont généralement l'inverse des tendances pour l'autre variable, étant donné qu'une haute a_w est causée par une haute absorption d'eau, ce qui mène une ms plus faible⁴⁰.

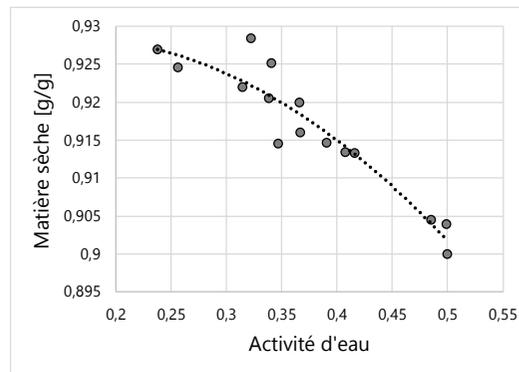


Figure 25b. Corrélation entre la matière sèche et l'activité d'eau (R^2 0,89).

Travail de compression – Dureté

Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence l'existence d'une corrélation pratiquement parfaite entre le travail et la dureté (R^2 de 0,99) (Fig. 25c). C'est pourquoi le travail n'a pas été considéré comme un attribut de croustillance. En effet, celle-ci est censée correspondre à une multitude de petits événements de dentelures caractérisés par des chutes rapides de la force¹¹⁴ et que le travail est censé être inversement proportionnel à la croustillance²⁶, il paraît évident que la croustillance ne peut être proportionnelle à la dureté : un snack présentant de très faibles événements de dentelure lors de sa compression sera caractérisé par un travail pratiquement semblable à ceux n'en présentant aucun, tandis qu'un snack cassant, n'étant pas croustillant, sera caractérisé par un travail bien plus faible.

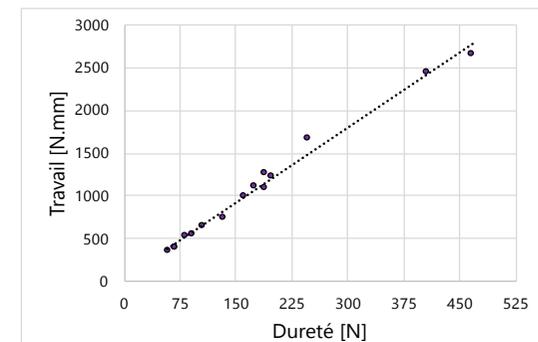


Figure 25c. Corrélation entre le travail de compression et la dureté (R^2 0,99).

Corrélations non-observées

Concernant les indices mesurés, une corrélation respectivement positive et négative est habituellement identifiée entre la SME et le WSI et le WAI^{4,35,86}. Cela est logique car plus la matière reçoit de l'énergie mécanique, plus elle est désintégrée et gélatinisée³⁵. Malheureusement, de telles corrélations n'ont pas pu être identifiées, très certainement pour les raisons préalablement évoquées.

Bien que la plupart des publications sur l'extrusion de matière amylacée décrit l'existence d'une corrélation négative entre l'expansion et la densité^{13,15,18,34,74,76,78,80,107,132} et entre l'expansion et la dureté^{15,26,32,75}, il n'a pas été possible d'en faire de même via les données récoltées. Comme les tendances généralement décrites ont été observées pour la densité mais pas pour l'expansion, cela provient très certainement de la non-concordance de l'évolution du ratio d'expansion avec la littérature. Afin de s'assurer que ce biais ne soit dû aux fortes TH utilisée dans ce travail, des corrélations entre ces variables ont même été testées en ne considérant que les essais produits sans ajout d'huile, mais celles-ci n'ont mené à aucun résultat satisfaisant.

Texturométrie – Statut de l'eau

Très peu d'auteurs travaillant sur l'extrusion de matière amylacée s'intéressent à l'évaluation de l' a_w . Ceux s'y intéressant étudient majoritairement l'impact de l'environnement de stockage sur l'évolution des propriétés des snacks^{166,167} ou la corrélation entre l' a_w et la croustillance^{13,40,77,113-116,119,123,126}. Il est d'ailleurs bien connu que la croustillance est hautement liée à l' a_w ^{42,114,116,119,122,126,129} : les aliments dont l' a_w est normalement faible sont croustillants et croquants, alors que des niveaux d' a_w plus élevés peuvent modifier la texture en la rendant mou¹²⁹. De telles corrélations entre les propriétés de croustillance et l' a_w n'ont malheureusement pu être mises en évidence, très vraisemblablement suite à l'incapacité de créer des modèles pour ces propriétés.

Par contre, des corrélations ont été identifiées entre d'une part l' a_w et d'autre part la ms avec d'autres propriétés des snacks : la dureté (R^2_{aw} 0,78 et R^2_{ms} 0,65) et le travail (R^2_{aw} 0,84 et R^2_{ms} 0,71) (Fig. 25d). Des relations similaires ont également été décrites dans la littérature^{114,126,164}. Ces comportements semblent être liés à l'effet plastifiant de l'eau : la plastification partielle des matériaux de la paroi cellulaire augmente la cohésion de la structure, ce qui accroît la dureté des extrudats¹²⁶. D'après les résultats présentés, un seuil d' a_w similaire à celui présenté précédemment pour la croustillance ne semble pas exister pour la dureté. Cela pourrait s'expliquer par la T_g des produits céréaliers se fait sur une large gamme⁴¹ et/ou que les différentes propriétés mécaniques des snacks varient de façon différente autour de la T_g ^{41,42}.

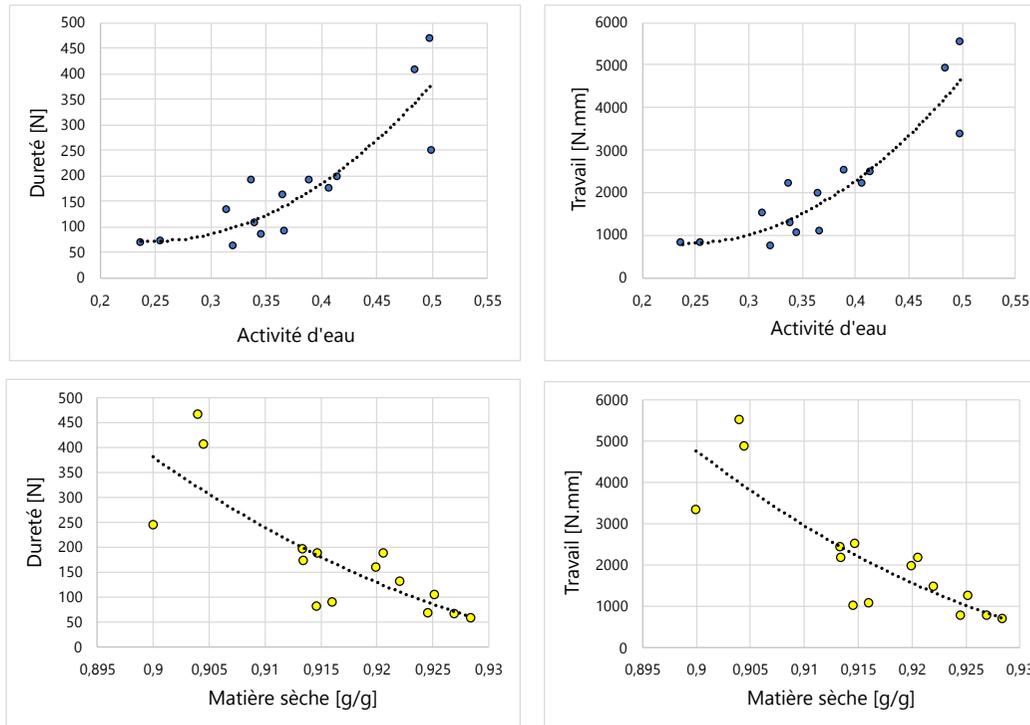


Figure 25d. Corrélations entre l'activité d'eau et (1) la dureté (R^2 0,78) et (2) le travail de compression (R^2 0,84) ainsi qu'entre la matière sèche et (1) la dureté (R^2 0,652) et (2) le travail de compression (R^2 0,71).

Texturométrie – Densité apparente

Les graphes ci-dessous illustrent les très bonnes corrélations entre d'une part la dureté et la densité et d'autres part entre le travail et la densité ($R^2_{dureté}$ de 0,95 et $R^2_{travail}$ de 0,91) (Fig. 25e). D'après les mécanismes mis en place durant l'extrusion, il est effectivement logique que de telles corrélations apparaissent. Celles-ci ont d'ailleurs déjà été évoquées¹²⁶.

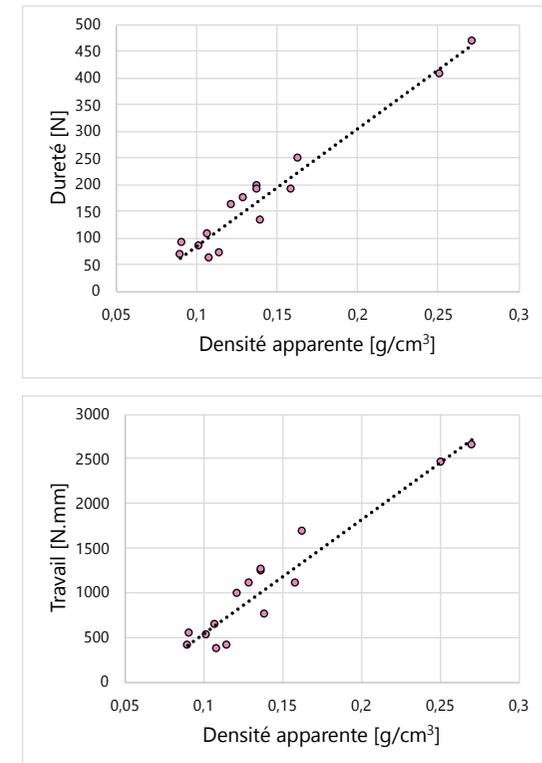


Figure 25e. Corrélation entre d'une part, la densité apparente et le travail de compression (R^2 0,95) et d'autre part, la densité apparente et le travail de compression (R^2 0,91).

DRX – Autres variables

Les corrélations existant entre le type de cristallinité et les propriétés physicochimiques et de texture des snacks est représenté, via la normalisation des moyennes et écart-types des données (**Fig. 25f**). La principale information à tirer de cette représentation est que lorsque les snacks possèdent une cristallinité de type V_h , ceux-ci sont plus denses, plus durs, plus humides, possèdent une a_w plus élevée et sont constitués d'amidon plus dégradé. Le type de complexes formés durant l'extrusion impacte donc grandement les propriétés des snacks à base d'amidon. De telles corrélations n'ont pas été mises en évidence par d'autres études. Les variables SME, ratio d'expansion et WAI n'ont pas été représentées, n'allant pas dans le sens de ces explications.

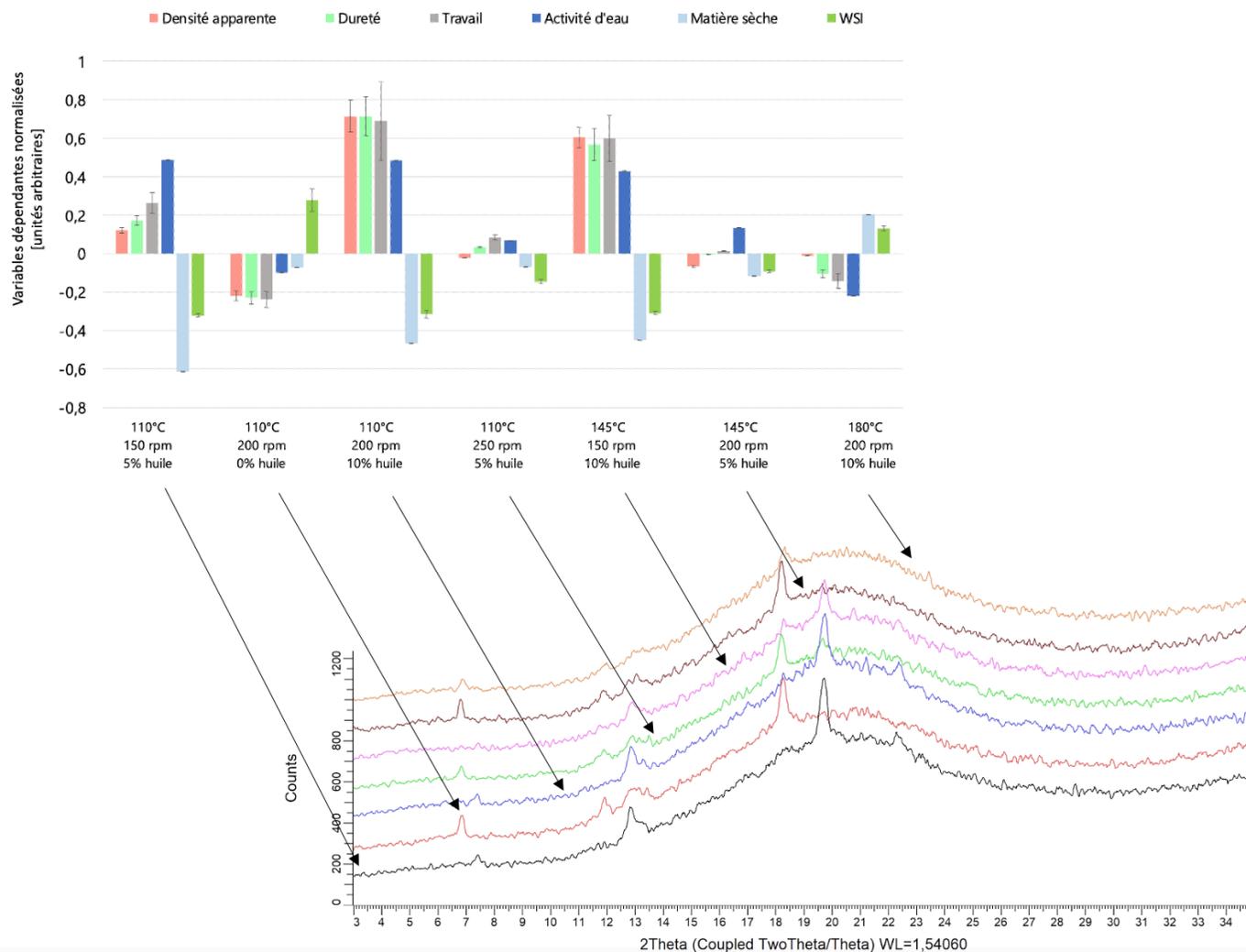


Figure 25f. Correlations entre le type de cristallinité et les propriétés physicochimiques et de texture.

7. Conclusion et perspectives

Dans le cadre de ce travail, une SRM a été établie. Celle-ci a servi dans un premier temps à générer des modèles de prédiction puissants (coefficients de détermination prévus élevés) et fiables (prédictions correctes pour la majorité des propriétés) qui prouvent que maîtriser l'extrusion est possible via une approche modélistique. Cette approche permet de premièrement prévoir les propriétés des snacks en fonction des paramètres opératoires (T et VV) et de la TH et deuxièmement de simuler les conditions de production nécessaires à l'obtention de snacks similaires à ceux commerciaux. De plus, elle a permis dans un second temps d'étudier de façon complète et efficiente l'impact des conditions de production sur les propriétés physicochimiques et de texture de snacks. Des corrélations entre les propriétés étudiées ont également pu être mises en évidence.

La T et la VV influencent généralement positivement les caractéristiques des snacks. Par contre, la TH, facteur prépondérant, les altère. Quatre considérations sont à ajouter. (1) Le ratio d'expansion n'évolue pas de façon concordante aux propos ci-dessus. (2) La VV possède souvent un moindre impact que celui de la T. (3) Il n'a pas été possible d'observer d'effet bénéfique de l'ajout d'huile sur les propriétés des snacks : le choix de l'intervalle testé n'a peut-être pas été des plus judicieux. Une gamme allant de 2 à 6% d'huile aurait par exemple pu donner de meilleurs résultats. Néanmoins, les résultats obtenus permettent de conclure que, via la modulation des paramètres opératoires, il est possible d'obtenir des propriétés acceptables. Un paramètre, fixé à une modalité non-favorable au développement de propriétés désirées, peut être « corrigé » par l'application de modalités adaptées des autres paramètres. (4) L'influence des conditions de production sur les propriétés est en lien avec la cristallinité développée : des paramètres sévères d'extrusion, menant une cristallinité de type E_h au sein des snacks, conduisent à des propriétés de texture satisfaisantes, tandis que des conditions plus douces mènent à une texture impropre à la consommation à cause du développement d'un polymorphisme de type V_h .

Suite au souhait d'étudier l'impact de l'extrusion sur la texture des snacks, la limitation majeure de ce travail est la non-existence de corrélation entre les facteurs testés et la croustillance. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'optimiser la méthode de texturométrie afin qu'elle puisse en rendre compte. De nombreux essais doivent être réalisés en modifiant le type de test, la sonde, le seuil de détection des pics, la vitesse de déplacement du bras mécanique du texturomètre, ou encore en exploitant d'autres paramètres : certains auteurs considèrent en effet la pente de la portion linéaire de la courbe force-distance comme mesure de croustillance^{13,77,113,115,124,125}. De plus, il semble primordial de mettre en relation les tests de texture avec l'analyse sensorielle. Il serait d'ailleurs pertinent de déterminer l' a_w critique causant les pertes de croustillance au sein des snacks produits, en combinant l'évaluation d'isothermes de sorption à l'analyse sensorielle¹¹⁵.

Pour tenter de déceler les mécanismes responsables de la non-concordance des résultats d'expansion avec les autres propriétés de texture, une caractérisation de la porosité (volume de vide) et de la structure interne (épaisseur des parois) des snacks est également envisageable, notamment par imagerie microtomographique⁸⁶.

Puisqu'aucun modèle n'a pu être créé pour les indices de gélatinisation et de dextrinisation, une alternative pourrait être de mesurer le degré d'amidon endommagé¹³⁰ suite au procédé. De plus, mesurer les quantités d'amidon total, disponible et gélatinisé avant et après l'extrusion¹³⁵, pourrait s'avérer intéressant. La T de gélatinisation pourrait également être identifiée via l'analyse de profils de viscosité⁸⁹.

Pour aller plus loin, il serait pertinent de mener une étude approfondie sur la formation des complexes amidon-lipide suite à l'extrusion : il est possible d'extraire séparément des snacks les lipides libres, faiblement liés à l'amylose (c'est-à-dire positionnés entre les hélices ou dispersés dans les régions amorphes) et complexés avec l'amylose²⁶. L'indice de complexation, basé sur la formation de complexes entre l'amidon et l'iode, peut également être mesuré¹⁴⁶.

8. Références bibliographiques

- (1) Bisharat, G. I.; Oikonomopoulou, V. P.; Panagiotou, N. M.; Krokida, M. K.; Maroulis, Z. B. Effect of Extrusion Conditions on the Structural Properties of Corn Extrudates Enriched with Dehydrated Vegetables. *Food Res. Int.* **2013**, *53* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.03.043>.
- (2) Christofides, V.; Ainsworth, P.; İbanoğlu, Ş.; Gomes, F. Physical Evaluation of a Maize-Based Extruded Snack with Curry Powder. *Nahrung/Food.* **2004**, *48* (1), 61–64. <https://doi.org/10.1002/food.200300388>.
- (3) Félix-Medina, J. V.; Gutiérrez-Dorado, R.; López-Valenzuela, J. A.; López-Ángulo, G.; Quintero-Soto, M. F.; Perales-Sánchez, J. X. K.; Montes-Ávila, J. Nutritional, Antioxidant and Phytochemical Characterization of Healthy Ready-to-Eat Expanded Snack Produced from Maize/Common Bean Mixture by Extrusion. *LWT - Food Sci. Technol.* **2021**, *142* (111053), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111053>.
- (4) Hegazy, H. S.; El-Fath, A.; El-Bedawey, A.; Rahma, E.-S. H.; Gaafar, A. M. Effect of Extrusion Processes on Nutritional, Functional Properties and Antioxidant Activity of Germinated Chickpea Incorporated Corn Extrudates Effect of Extrusion Processes on Nutritional, Functional Properties and Antioxidant Activity of Germinated Chick. *Am. J. Food Sci. Nutr. Res.* **2017**, *4* (1), 59–66.
- (5) Joshi, S. M. R.; Bera, M. B.; Panesar, P. S. Extrusion Cooking of Maize/Spirulina Mixture: Factors Affecting Expanded Product Characteristics and Sensory Quality. *J. Food Process. Preserv.* **2014**, *38* (2), 655–664. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12015>.
- (6) Navale, S. A.; Swami, S. B.; Thakor, N. J. Extrusion Cooking Technology for Foods : A Review. *J. Ready To Eat Food* **2015**, *2* (3), 66–80.
- (7) Pasqualone, A.; Costantini, M.; Coldea, T. E.; Summo, C. Use of Legumes in Extrusion Cooking: A Review. *Foods* **2020**, *9* (7), 1–17. <https://doi.org/10.3390/foods9070958>.
- (8) Pankyamma, V.; Basu, S.; Bhadran, S. S.; Chouksey, M. K.; Gudipati, V. Fish Oil-Fortified Extruded Snacks: Evaluation of Physical Properties and Oxidative Stability by Response Surface Methodology. *J. Food Process Eng.* **2014**, *37* (4), 349–361. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12091>.
- (9) Camire, M. E.; Huber, G. R.; Riaz, M. N.; Rokey, G. J.; Said, N. W.; Sevaton, E.; Strahm, B. S.; Williams, M. A. *Extruders in Food Applications*; Riaz, M. N., Ed.; CRC Press (Taylor & Francis Group, LLC): Boca Raton, 2000. <https://doi.org/10.1201/9781482278859>.
- (10) Brennan, M. A.; Derbyshire, E.; Tiwari, B. K.; Brennan, C. S. Ready-to-Eat Snack Products: The Role of Extrusion Technology in Developing Consumer Acceptable and Nutritious Snacks. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2013**, *48* (5), 893–902. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12055>.
- (11) Nor, N. M.; Carr, A.; Hardacre, A.; Brennan, C. S. The Development of Expanded Snack Product Made from Pumpkin Flour-Corn Grits: Effect of Extrusion Conditions and Formulations on Physical Characteristics and Microstructure. *Foods* **2013**, *2* (2), 160–169. <https://doi.org/10.3390/foods2020160>.
- (12) Steel, C.; Vernaza Leoro, M. G.; Schmiele, M.; Eduardo, R.; Kil, Y. Thermoplastic Extrusion in Food Processing. *Thermoplast. Elastomers* **2012**. <https://doi.org/10.5772/36874>.
- (13) Alam, M. S.; Kaur, J.; Khaira, H.; Gupta, K. Extrusion and Extruded Products: Changes in Quality Attributes as Affected by Extrusion Process Parameters: A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2016**, *56* (3), 445–473. <https://doi.org/10.1080/10408398.2013.779568>.
- (14) Offiah, V.; Kontogiorgos, V.; Falade, K. O. Extrusion Processing of Raw Food Materials and By-Products: A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2019**, *59* (18), 2979–2998. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1480007>.
- (15) Bresciani, A.; Giordano, D.; Vanara, F.; Blandino, M.; Marti, A. The Effect of the Amylose Content and Milling Fractions on the Physico-Chemical Features of Co-Extruded Snacks from Corn. *Food Chem.* **2021**, *343*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128503>.
- (16) Pastor-Cavada, E.; Drago, S. R.; González, R. J.; Juan, R.; Pastor, J. E.; Alaiz, M.; Vioque, J. Effects of the Addition of Wild Legumes (*Lathyrus Annuus* and *Lathyrus Clymenum*) on the Physical and Nutritional Properties of Extruded Products Based on Whole Corn and Brown Rice. *Food Chem.* **2011**, *128* (4), 961–967. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.126>.
- (17) Rodríguez-Miranda, J.; Ruiz-López, I. I.; Herman-Lara, E.; Martínez-Sánchez, C. E.; Delgado-Licon, E.; Vivar-Vera, M. A. Development of Extruded Snacks Using Taro (*Colocasia Esculenta*) and Nixtamalized Maize (*Zea Mays*) Flour Blends. *LWT - Food Sci. Technol.* **2011**, *44* (3), 673–680. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.06.036>.

- (18) O'Shea, N.; Arendt, E.; Gallagher, E. Enhancing an Extruded Puffed Snack by Optimising Die Head Temperature, Screw Speed and Apple Pomace Inclusion. *Food Bioprocess Technol.* **2014**, *7* (6), 1767–1782. <https://doi.org/10.1007/s11947-013-1181-x>.
- (19) Grasso, S. Extruded Snacks from Industrial By-Products: A Review. *Trends Food Sci. Technol.* **2020**, *99*, 284–294. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.03.012>.
- (20) Sharma, R.; Kumar, R.; Srivastava, T.; Saxena, D. C. Textural and Microstructural Properties of Extruded Snack Prepared from Rice Flour, Corn Flour and Deoiled Rice Bran by Twin Screw Extrusion. *Intern. J. Comput. Appl.* **2015**, *ICAET* (8), 33–38.
- (21) Moio, T.; Forsell, P.; Partanen, R.; Damerou, A.; Hill, S. E. Reorganisation of Starch, Proteins and Lipids in Extrusion of Oats. *J. Cereal Sci.* **2015**, *64* (1), 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2015.04.001>.
- (22) Falk, A.; Fuhrmann, A.; Jacke, K.; J. Schmitt, J. Influence of Oil on Extrusion Cooking Process of Maize Semolina in a Twin Screw Extruder. *Adv. J. Food Sci. Technol.* **2017**, *13* (2), 100–103. <https://doi.org/10.19026/ajfst.13.3771>.
- (23) Singh, B.; Rachna; Hussain, S. Z.; Sharma, S. Response Surface Analysis and Process Optimization of Twin Screw Extrusion Cooking of Potato-Based Snacks. *J. Food Process. Preserv.* **2015**, *39* (3), 270–281. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12230>.
- (24) Gujral, H. S.; Singh, N.; Singh, B. Extrusion Behaviour of Grits from Flint and Sweet Corn. *Food Chem.* **2001**, *74* (3), 303–308. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00156-X](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00156-X).
- (25) Ilo, S.; Schoenlechner, R.; Berghofe, E. Role of Lipids in the Extrusion Cooking Processes. *Grasas y Aceites* **2000**, *51* (1–2), 97–110. <https://doi.org/10.3989/gya.2000.v51.i1-2.410>.
- (26) Thachil, M. T.; Chouksey, M. K.; Gudipati, V. Amylose-Lipid Complex Formation during Extrusion Cooking: Effect of Added Lipid Type and Amylose Level on Corn-Based Puffed Snacks. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2013**, *49* (2), 309–316. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12333>.
- (27) Maniruzzaman, M.; Boateng, J. S.; Snowden, M. J.; Douroumis, D. A Review of Hot-Melt Extrusion: Process Technology to Pharmaceutical Products. *ISRN Pharm.* **2012**, *2012* (1), 1–9. <https://doi.org/10.5402/2012/436763>.
- (28) Kehinde Adedeji Adekola. Engineering Review Food Extrusion Technology and Its Applications. *J. Food Sci. Eng.* **2016**, *6* (3), 149–168. <https://doi.org/10.17265/2159-5828/2016.03.005>.
- (29) Chokshi, R.; Zia, H. Hot-Melt Extrusion Technique: A Review. *Iran. J. Pharm. Res.* **2004**, *3* (1), 3–16.
- (30) Singh, S.; Gamlath, S.; Wakeling, L. Nutritional Aspects of Food Extrusion: A Review. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2007**, *42* (8), 916–929. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2006.01309.x>.
- (31) Hyvärinen, M.; Jabeen, R.; Kärki, T. The Modelling of Extrusion Processes for Polymers—A Review. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12* (6), 1–14. <https://doi.org/10.3390/polym12061306>.
- (32) Bordoloi, R.; Ganguly, S. Extrusion Technique In Food Processing And A Review On Its Various Technological Parameters. *Indian J. Sci. Res. Technol.* **2014**, *2* (1), 1–3.
- (33) Zhang, X.; Chen, Y.; Zhang, R.; Zhong, Y.; Luo, Y.; Xu, S.; Liu, J.; Xue, J.; Guo, D. Effects of Extrusion Treatment on Physicochemical Properties and in Vitro Digestion of Pregelatinized High Amylose Maize Flour. *J. Cereal Sci.* **2016**, *68* (1), 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2016.01.005>.
- (34) Ye, J.; Hu, X.; Luo, S.; Liu, W.; Chen, J.; Zeng, Z.; Liu, C. Properties of Starch after Extrusion: A Review. *Starch/Staerke* **2018**, *70* (11–12), 1–8. <https://doi.org/10.1002/star.201700110>.
- (35) Oliveira, L. C.; Barros, J. H. T.; Rosell, C. M.; Steel, C. J. Physical and Thermal Properties and X-Ray Diffraction of Corn Flour Systems as Affected by Whole Grain Wheat Flour and Extrusion Conditions. *Starch/Staerke* **2017**, *69* (9–10). <https://doi.org/10.1002/star.201600299>.
- (36) Malumba, P.; Janas, S.; Deroanne, C.; Masimango, T.; Béra, F. Structure de l'Amidon de Maïs et Principaux Phénomènes Impliqués Dans Sa Modification Thermique. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **2011**, *15* (2), 315–326.
- (37) Bhattacharya, S. Extrusion Technology and Glass Transition. In *Non-Equilibrium States and Glass Transitions in Foods: Processing Effects and Product-Specific Implications*; Bhandari, B., Roos, Y. H., Eds.; Elsevier Ltd: Amsterdam, 2017; pp 137–152. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100309-1.00009-2>.
- (38) Ronkart, S. N.; Blecker, C. S.; Deroanne, C.; Paquot, M. Phénomène de La Transition Vitreuse Appliquée Aux Glucides Alimentaires Amorphes à l'état de Poudre. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **2009**, *13* (1), 177–186.

- (39) Manoel, A. F.; Claro, P. I. C.; Mattoso, L. H. C.; Marconcini, J. M.; Mantovani, G. L. Thermoplastic Waxy Starch Films Processed by Extrusion and Pressing: Effect of Glycerol and Water Concentration. *Mater. Res.* **2017**, *20* (1), 353–357. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0881>.
- (40) Dogan, H.; Kokini, J. L. Psychophysical Markers for Crispness and Influence of Phase Behavior and Structure. *J. Texture Stud.* **2007**, *38* (3), 324–354. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.2007.00100.x>.
- (41) Roos, Y. H. Glass Transition Temperature and Its Relevance in Food Processing. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* **2010**, *1* (1), 469–496. <https://doi.org/10.1146/annurev.food.102308.124139>.
- (42) Roos, Y. H.; Roininen, K.; Jouppila, K.; Tuorila, H. Glass Transition and Water Plasticization Effects on Crispness of a Snack Food Extrudate. *Int. J. Food Prop.* **1998**, *1* (2), 163–180. <https://doi.org/10.1080/10942919809524574>.
- (43) Bhandari, B. R.; Howes, T. Implication of Glass Transition for the Drying and Stability of Dried Foods. *J. Food Eng.* **1999**, *40* (1), 71–79. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00039-4).
- (44) Wang, S.; Copeland, L. Molecular Disassembly of Starch Granules during Gelatinization and Its Effect on Starch Digestibility: A Review. *Food Funct.* **2013**, *4* (11), 1564–1580. <https://doi.org/10.1039/c3fo60258c>.
- (45) Ratnayake, W. S.; Jackson, D. S. Starch Gelatinization. *Adv. Food Nutr. Res.* **2009**, *55* (8), 221–268. [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(08\)00405-1](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(08)00405-1).
- (46) Stepto, R. F. T. Thermoplastic Starch. *Macromol. Symp.* **2009**, *279* (1), 163–168. <https://doi.org/10.1002/masy.200950525>.
- (47) Vamadevan, V.; Bertoft, E. Structure-Function Relationships of Starch Components. *Starch/Staerke* **2015**, *67* (1–2), 55–68. <https://doi.org/10.1002/star.201400188>.
- (48) Ding, Q. B.; Ainsworth, P.; Tucker, G.; Marson, H. The Effect of Extrusion Conditions on the Physicochemical Properties and Sensory Characteristics of Rice-Based Expanded Snacks. *J. Food Eng.* **2005**, *66* (3), 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.03.019>.
- (49) Chen, P.; Yu, L.; Simon, G. P.; Liu, X.; Dean, K.; Chen, L. Internal Structures and Phase-Transitions of Starch Granules during Gelatinization. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83* (4), 1975–1983. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.001>.
- (50) Chaudhary, D. P.; Kumar, D.; Verma, R. P. S.; Langyan, S.; Sangwan, S. *Maize Malting: Retrospect and Prospect*, 1st ed.; Chaudhary, D. P., Kumar, S., Langyan, S., Eds.; Springer India: New Delhi, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-81-322-1623-0>.
- (51) Zhang, Y.; Rempel, C.; Liu, Q. Thermoplastic Starch Processing and Characteristics-A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2014**, *54* (10), 1353–1370. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.636156>.
- (52) Chaudhary, A. L.; Miler, M.; Torley, P. J.; Sopade, P. A.; Halley, P. J. Amylose Content and Chemical Modification Effects on the Extrusion of Thermoplastic Starch from Maize. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *74* (4), 907–913. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.05.017>.
- (53) Bhatnagar, S.; Hanna, M. a. Amylose-Lipid Complex Formation During Single-Screw Extrusion of Various Corn Starches. *Cereal Chem.* **1994**, *71* (6), 582–587.
- (54) Selani, M. M.; Brazaca, S. G. C.; Dos Santos Dias, C. T.; Ratnayake, W. S.; Flores, R. A.; Bianchini, A. Characterisation and Potential Application of Pineapple Pomace in an Extruded Product for Fibre Enhancement. *Food Chem.* **2014**, *163*, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.04.076>.
- (55) Lai, L. S.; Kokini, J. L. Physicochemical Changes and Rheological Properties of Starch during Extrusion (A Review). *Biotechnol. Prog.* **1991**, *7* (3), 251–266. <https://doi.org/10.1021/bp00009a009>.
- (56) Taggart, P.; Mitchell, J. R. Starch. In *Handbook of Hydrocolloids*; Phillips, G. O., Williams, P. A., Eds.; Woodhead Publishing: Cambridge, 2009; pp 108–141. <https://doi.org/10.1533/9781845695873.108>.
- (57) Jane, J. lin. Structural Features of Starch Granules II. In *Starch: Chemistry and Technology*; BeMiller, J., Whistler, R., Eds.; Elsevier Inc.: Amsterdam, 2009; pp 193–236. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00006-9>.
- (58) Singh, N.; Singh, S.; Shevkani, K. Maize: Composition, Bioactive Constituents, and Unleavened Bread. In *Flour and Breads and Their Fortification in Health and Disease Prevention*; Preedy, V., Watson, R., Patel, V., Eds.; Elsevier Inc.: Amsterdam, 2019; pp 111–121. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814639-2.00009-5>.
- (59) Wang, L.; Xu, J.; Fan, X.; Wang, Q.; Wang, P.; Zhang, Y.; Cui, L.; Yuan, J.; Yu, Y. Effect of Disaccharides of Different Composition and Linkage on Corn and Waxy Corn Starch Retrogradation. *Food Hydrocoll.* **2016**, *61*, 531–536. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.06.010>.

- (60) Putseys, J. A.; Lamberts, L.; Delcour, J. A. Amylose-Inclusion Complexes: Formation, Identity and Physico-Chemical Properties. *J. Cereal Sci.* **2010**, *51* (3), 238–247. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2010.01.011>.
- (61) Panyoo, A. E.; Emmambux, M. N. Amylose–Lipid Complex Production and Potential Health Benefits: A Mini-Review. *Starch/Staerke* **2017**, *69* (7–8), 1–7. <https://doi.org/10.1002/star.201600203>.
- (62) Chao, C.; Yu, J.; Wang, S.; Copeland, L.; Wang, S. Mechanisms Underlying the Formation of Complexes between Maize Starch and Lipids. *J. Agric. Food Chem.* **2018**, *66* (1), 272–278. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b05025>.
- (63) Obiro, W. C.; Sinha Ray, S.; Emmambux, M. N. V-Amylose Structural Characteristics, Methods of Preparation, Significance, and Potential Applications. *Food Rev. Int.* **2012**, *28* (4), 412–438. <https://doi.org/10.1080/87559129.2012.660718>.
- (64) Ramos Diaz, J. M. Use of Amaranth, Quinoa, Kañiwa and Lupine for the Development of Gluten-Free Extruded Snacks, University of Helsinki, 2015.
- (65) Arêas, J. Extrusion of Food Proteins. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1992**, *32* (4), 365–392. <https://doi.org/10.1080/10408399209527604>.
- (66) Zhang, J.; Liu, L.; Liu, H.; Yoon, A.; Rizvi, S. S. H.; Wang, Q. Changes in Conformation and Quality of Vegetable Protein during Texturization Process by Extrusion. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2019**, *59* (20), 3267–3280. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1487383>.
- (67) Jebalia, I.; Maignet, J. E.; Réguerre, A. L.; Novales, B.; Guessasma, S.; Lourdin, D.; Della Valle, G.; Kristiawan, M. Morphology and Mechanical Behaviour of Pea-Based Starch-Protein Composites Obtained by Extrusion. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *223*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115086>.
- (68) Rosentrater, K. A.; Richard, T. L.; Bern, C. J.; Flores, R. A. Small-Scale Extrusion of Corn Masa by-Products. *Cereal Chem.* **2005**, *82* (4), 436–446. <https://doi.org/10.1094/CC-82-0436>.
- (69) Fernández-Gutiérrez, J. A.; Martín-Martínez, E. S.; Martínez-Bustos, F.; Cruz-Orea, A. Physicochemical Properties of Casein-Starch Interaction Obtained by Extrusion Process. *Starch/Staerke* **2004**, *56* (5), 190–198. <https://doi.org/10.1002/star.200300211>.
- (70) Kaur, A.; Kaur, S.; Singh, M.; Singh, N.; Shevkani, K.; Singh, B. Effect of Banana Flour, Screw Speed and Temperature on Extrusion Behaviour of Corn Extrudates. *J. Food Sci. Technol.* **2015**, *52* (7), 4276–4285. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1524-2>.
- (71) Singh, J. P.; Kaur, A.; Shevkani, K.; Singh, N.; Singh, B. Physicochemical Characterisation of Corn Extrudates Prepared with Varying Levels of Beetroot (*Beta Vulgaris*) at Different Extrusion Temperatures. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2016**, *51* (4), 911–919. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13051>.
- (72) Guha, M.; Ali, S. Z.; Bhattacharya, S. Twin-Screw Extrusion of Rice Flour Without a Die: Effect of Barrel Temperature and Screw Speed on Extrusion and Extrudate Characteristics. *J. Food Eng.* **1997**, *32* (3), 251–267. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(97\)00028-9](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(97)00028-9).
- (73) Robin, F.; Schuchmann, H. P.; Palzer, S. Dietary Fiber in Extruded Cereals: Limitations and Opportunities. *Trends Food Sci. Technol.* **2012**, *28* (1), 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.06.008>.
- (74) Kaisangsri, N.; Kowalski, R. J.; Wijesekara, I.; Kerdchoechuen, O.; Laohakunjit, N.; Ganjyal, G. M. Carrot Pomace Enhances the Expansion and Nutritional Quality of Corn Starch Extrudates. *LWT - Food Sci. Technol.* **2016**, *68* (1), 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.12.016>.
- (75) Cortés, R. N. F.; Guzmán, I. V.; Martínez-Bustos, F. Effects of Some Extrusion Variables on Physicochemical Characteristics of Extruded Corn Starch-Passion Fruit Pulp (*Passiflora Edulis*) Snacks. *Plant Foods Hum. Nutr.* **2014**, *69* (4), 365–371. <https://doi.org/10.1007/s11130-014-0443-8>.
- (76) Lazou, A.; Krokida, M. Structural and Textural Characterization of Corn-Lentil Extruded Snacks. *J. Food Eng.* **2010**, *100* (3), 392–408. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.04.024>.
- (77) Anton, A. A.; Luciano, F. B. Instrumental Texture Evaluation of Extruded Snack Foods: A Review. *Cienc. y Tecnol. Aliment.* **2007**, *5* (4), 245–251. <https://doi.org/10.1080/11358120709487697>.
- (78) Bhattacharyya, P.; Ghosh, U.; Gangopadhyay, H.; Raychaudhuri, U. Physico-Chemical Characteristics of Extruded Snacks Prepared from Rice (*Oryza Sativa* L), Corn (*Zea Mays* L) and Taro [*Colocasia Esculenta* (L) Schott] by Twin-Screw Extrusion. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. **2006**, *65* (2), 165–168.
- (79) Dehghan-Shoar, Z.; Hardacre, A. K.; Brennan, C. S. The Physico-Chemical Characteristics of Extruded Snacks Enriched with Tomato Lycopene. *Food Chem.* **2010**, *123* (4), 1117–1122. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.05.071>.

- (80) Garber, B. W.; Hsieh, F.; Huff, H. E. Influence of Particle Size on the Twin-Screw Extrusion of Corn Meal. *Cereal Chem.* **1997**, *74* (5), 656–661. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1997.74.5.656>.
- (81) Unlu, E.; Faller, J. F. RTD in Twin-Screw Food Extrusion. *J. Food Eng.* **2002**, *53* (2), 115–131. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00148-0](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00148-0).
- (82) Lazou, A.; Krokida, M. Thermal Characterisation of Corn-Lentil Extruded Snacks. *Food Chem.* **2011**, *127* (4), 1625–1633. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.02.029>.
- (83) Sharifi, S.; Majzoobi, M.; Farahnaky, A. Development of Healthy Extruded Maize Snacks; Effects of Soybean Flour and Feed Moisture Content. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2020**, 1–9. <https://doi.org/10.1111/ijfs.14842>.
- (84) Raphaelides, S. N.; Arsenoudi, K.; Exarhopoulos, S.; Xu, Z. M. Effect of Processing History on the Functional and Structural Characteristics of Starch-Fatty Acid Extrudates. *Food Res. Int.* **2010**, *43* (1), 329–341. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.10.016>.
- (85) Pansawat, N.; Jangchud, K.; Jangchud, A.; Wuttijumnong, P.; Saalia, F. K.; Eitenmiller, R. R.; Phillips, R. D. Effects of Extrusion Conditions on Secondary Extrusion Variables and Physical Properties of Fish, Rice-Based Snacks. *LWT - Food Sci. Technol.* **2008**, *41* (4), 632–641. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.05.010>.
- (86) Zhu, L. J.; Shukri, R.; De Mesa-Stonestreet, N. J.; Alavi, S.; Dogan, H.; Shi, Y. C. Mechanical and Microstructural Properties of Soy Protein - High Amylose Corn Starch Extrudates in Relation to Physiochemical Changes of Starch during Extrusion. *J. Food Eng.* **2010**, *100* (2), 232–238. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.04.004>.
- (87) Carvalho, C. W. P.; Mitchell, J. R. Effect of Sugar on the Extrusion of Maize Grits and Wheat Flour. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2000**, *35* (6), 569–576. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.00454.x>.
- (88) Ronasi, S. Etude d'élaboration Des Mélanges de Matériaux Bio-Sourcés à Base d'amidon Plastifié et de Poly (Acide Lactique) et de Leur Compatibilisation, Université De Lorraine, 2012.
- (89) Cervantes-Ramírez, J. E.; Cabrera-Ramirez, A. H.; Morales-Sánchez, E.; Rodríguez-García, M. E.; Reyes-Vega, M. de la L.; Ramírez-Jiménez, A. K.; Contreras-Jiménez, B. L.; Gaytán-Martínez, M. Amylose-Lipid Complex Formation from Extruded Maize Starch Mixed with Fatty Acids. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *246*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116555>.
- (90) Li, S. Q.; Zhang, H. Q.; Jin, Z. T.; Hsieh, F. H. Textural Modification of Soya Bean/Corn Extrudates as Affected by Moisture Content, Screw Speed and Soya Bean Concentration. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2005**, *40* (7), 731–741. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.00993.x>.
- (91) Wójtowicz, A.; Kolasa, A.; Mosciński, L. Influence of Buckwheat Addition on Physical Properties, Texture and Sensory Characteristics of Extruded Corn Snacks. *Polish J. Food Nutr. Sci.* **2013**, *63* (4), 239–244. <https://doi.org/10.2478/v10222-012-0076-2>.
- (92) Chinnaswamy, R.; Hanna, M. A. Macromolecular and Functional Properties of Native and Extrusion-Cooked Corn Starch. *Cereal Chem.* **1990**, *67* (5), 490–499.
- (93) Shevkani, K.; Singh, N.; Rattan, B.; Singh, J. P.; Kaur, A.; Singh, B. Effect of Chickpea and Spinach on Extrusion Behavior of Corn Grit. *J. Food Sci. Technol.* **2019**, *56* (4), 2257–2266. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03712-x>.
- (94) Carette, L. Lubrifiants, Antistatiques. Antichocs. *Adjuvants des plastiques, Techniques de l'ingénieur*. 1993, pp 1–10.
- (95) Desrumaux, A.; Bouvier, J. M.; Burri, J. Effect of Free Fatty Acids Addition on Corn Grits Extrusion Cooking. *Cereal Chem.* **1999**, *76* (5), 699–704. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1999.76.5.699>.
- (96) Lin, S.; Hsieh, F.; Huff, H. E. Effects of Lipids and Processing Conditions on Degree of Starch Gelatinization of Extruded Dry Pet Food. *LWT - Food Sci. Technol.* **1997**, *30* (7), 754–761. <https://doi.org/10.1006/fstl.1997.0271>.
- (97) Singh, N.; Cairns, P.; Morris, V. J.; Smith, A. C. Physical Properties of Extruded Wheat Starch-Additive Mixtures. *Cereal Chem.* **1998**, *75* (3), 325–330. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1998.75.3.325>.
- (98) Cueto, M.; Farroni, A.; Rodríguez, S. D.; Schoenlechner, R.; Schleining, G.; Buera, M. del P. Assessing Changes in Enriched Maize Flour Formulations after Extrusion by Means of FTIR, XRD, and Chemometric Analysis. *Food Bioprocess Technol.* **2018**, *11* (8), 1586–1595. <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2113-6>.
- (99) Anton, A. A.; Gary Fulcher, R.; Arntfield, S. D. Physical and Nutritional Impact of Fortification of Corn Starch-Based Extruded Snacks with Common Bean (*Phaseolus Vulgaris* L.) Flour: Effects of Bean Addition and Extrusion Cooking. *Food Chem.* **2009**, *113* (4), 989–996. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.050>.

- (100) Chanvrier, H.; Jakubczyk, E.; Gondek, E.; Gumy, J. C. Insights into the Texture of Extruded Cereals: Structure and Acoustic Properties. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **2014**, *24* (1), 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.11.013>.
- (101) Peressini, D.; Foschia, M.; Tubaro, F.; Sensidoni, A. Impact of Soluble Dietary Fibre on the Characteristics of Extruded Snacks. *Food Hydrocoll.* **2015**, *43*, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.036>.
- (102) Korkerd, S.; Wanlapa, S.; Puttanlek, C.; Uttapap, D.; Rungsardthong, V. Expansion and Functional Properties of Extruded Snacks Enriched with Nutrition Sources from Food Processing By-Products. *J. Food Sci. Technol.* **2016**, *53* (1), 561–570. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-2039-1>.
- (103) Yadav, U.; Singh, R. R. B.; Chatterjee, A.; Prakash, K.; Arora, S. Development of High Protein Extruded Snack Using Composite Flour and Milk Proteins through Response Surface Methodology. *J. Food Process. Preserv.* **2021**, *45* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1111/jfpp.15025>.
- (104) Philipp, C.; Oey, I.; Silcock, P.; Beck, S. M.; Buckow, R. Impact of Protein Content on Physical and Microstructural Properties of Extruded Rice Starch-Pea Protein Snacks. *J. Food Eng.* **2017**, *212*, 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.05.024>.
- (105) Camire, M. E.; King, C. C. Protein and Fiber Supplementation Effects on Extruded Cornmeal Snack Quality. *J. Food Sci.* **1991**, *56* (3), 760–763. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1991.tb05376.x>.
- (106) Bhatnagar, S.; Hanna, M. A. Extrusion Processing Conditions for Amylose-Lipid Complexing. *Cereal Chem.* **1994**, *71* (6), 587–593.
- (107) Wójtowicz, A.; Oniszczyk, A.; Oniszczyk, T.; Kocira, S.; Wojtunik, K.; Mitrus, M.; Kocira, A.; Widelski, J.; Skalicka-Woźniak, K. Application of Moldavian Dragonhead (*Dracocephalum Moldavica* L.) Leaves Addition as a Functional Component of Nutritionally Valuable Corn Snacks. *J. Food Sci. Technol.* **2017**, *54* (10), 3218–3229. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2765-7>.
- (108) Jozinović, A.; Šubarić, D.; Ačkar, D.; Babić, J.; Miličević, B. Influence of Spelt Flour Addition on Properties of Extruded Products Based on Corn Grits. *J. Food Eng.* **2016**, *172* (1), 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.04.012>.
- (109) Saeleaw, M.; Dürschmid, K.; Schleining, G. The Effect of Extrusion Conditions on Mechanical-Sound and Sensory Evaluation of Rye Expanded Snack. *J. Food Eng.* **2012**, *110* (4), 532–540. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.01.002>.
- (110) Stojceska, V.; Ainsworth, P.; Plunkett, A. The Effect of Extrusion Cooking Using Different Water Feed Rates on the Quality of Ready-to-Eat Snacks Made from Food by-Products. *Food Chem.* **2009**, *114* (1), 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.043>.
- (111) Fan, J.; Mitchell, J. R.; Blanshard, J. M. V. The Effect of Sugars on the Extrusion of Maize Grits: I. The Role of the Glass Transition in Determining Product Density and Shape. *Int. J. Food Sci. Technol.* **1996**, *31* (1), 55–65. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1996.22-317.x>.
- (112) Nath, A.; Chattopadhyay, P. K.; Majumdar, G. C. Optimization of HTST Process Parameters for Production of Ready-to-Eat Potato-Soy Snack. *J. Food Sci. Technol.* **2012**, *49* (4), 427–438. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0295-2>.
- (113) Mazumder, P.; Roopa, B. S.; Bhattacharya, S. Textural Attributes of a Model Snack Food at Different Moisture Contents. *J. Food Eng.* **2007**, *79* (2), 511–516. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.02.011>.
- (114) Heidenreich, S.; Jaros, D.; Rohm, H.; Ziem, A. Relationship between Water Activity and Crispness of Extruded Rice Crisps. *J. Texture Stud.* **2004**, *35*, 621–633.
- (115) Katz, E. E.; Labuza, T. P. Effect of Water Activity on the Sensory Crispness and Mechanical Deformation of Snack Food Products. *J. Food Sci.* **1981**, *46* (2), 403–409. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1981.tb04871.x>.
- (116) Hecke, e. Van; Allaf, K.; Bouvier, j. M. Texture and Structure of Crispy-Puffed Food Products II: Mechanical Properties in Puncture. *J. Texture Stud.* **1995**, *26* (1), 11–25. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1995.tb00781.x>.
- (117) Anderson, R. A.; Conway, H. F.; Peplinski, A. J. Gelatinization of Corn Grits by Roll Cooking, Extrusion Cooking and Steaming. *Starch - Stärke* **1970**, *22* (4), 130–135. <https://doi.org/10.1002/star.19700220408>.
- (118) Chakraborty, S. K.; Singh, D. S.; Kumbhar, B. K.; Singh, D. Process Parameter Optimization for Textural Properties of Ready-to-Eat Extruded Snack Food from Millet and Legume Pieces Blends. *J. Texture Stud.* **2009**, *40* (6), 710–726. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.2009.00207.x>.

- (119) Jakubczyk, E.; Gondek, E.; Tryzno, E. Application of Novel Acoustic Measurement Techniques for Texture Analysis of Co-Extruded Snacks. *LWT - Food Sci. Technol.* **2017**, *75*, 582–589. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.10.013>.
- (120) Paula, A. M.; Conti-Silva, A. C. Texture Profile and Correlation between Sensory and Instrumental Analyses on Extruded Snacks. *J. Food Eng.* **2014**, *121* (1), 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.08.007>.
- (121) Dias-Faceto, L. S.; Salvador, A.; Conti-Silva, A. C. Acoustic Settings Combination as a Sensory Crispness Indicator of Dry Crispy Food. *J. Texture Stud.* **2020**, *51* (2), 232–241. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12485>.
- (122) Castro-Prada, E. M.; Meinders, M. B. J.; Primo-Martin, C.; Hamer, R. J.; Van Vliet, T. Why Coarse Toasted Rusk Rolls Are Crispier than Fine Ones. *J. Texture Stud.* **2012**, *43* (6), 421–437. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.2012.00353.x>.
- (123) La Fuente, C. I. A.; Lopes, C. C. HTST Puffing in Order to Produce Crispy Banana - The Effect of the Step-down Treatment Prior to Air-Drying. *LWT - Food Sci. Technol.* **2018**, *92*, 324–329. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.02.049>.
- (124) Raikham, C.; Prachayawarakorn, S.; Nathakaranakule, A.; Soponronnarit, S. Influences of Pretreatments and Drying Process Including Fluidized Bed Puffing on Quality Attributes and Microstructural Changes of Banana Slices. *Dry. Technol.* **2015**, *33* (8), 915–925. <https://doi.org/10.1080/07373937.2014.999370>.
- (125) Raikham, C.; Prachayawarakorn, S.; Nathakaranakule, A.; Soponronnarit, S. Optimum Conditions of Fluidized Bed Puffing for Producing Crispy Banana. *Dry. Technol.* **2013**, *31* (6), 726–739. <https://doi.org/10.1080/07373937.2013.776071>.
- (126) Duizer, L. M.; Campanella, O. H.; Barnes, G. R. G. Sensory, Instrumental and Acoustic Characteristics of Extruded Snack Food Products. *J. Texture Stud.* **1998**, *29* (4), 397–411. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1998.tb00812.x>.
- (127) De Graaf, R. A.; Karman, A. P.; Janssen, L. P. B. M. Material Properties and Glass Transition Temperatures of Different Thermoplastic Starches after Extrusion Processing. *Starch/Staerke* **2003**, *55* (2), 80–86. <https://doi.org/10.1002/star.200390020>.
- (128) Leroy, L. Structure et Comportements Thermomécaniques de Matériaux à Base d'amidon, Université Lille 1, 2014.
- (129) Fontana, A. J. Understanding the Importance of Water Activity in Food. *Cereal Foods World*. 2000, pp 7–10.
- (130) Neder-Suárez, D.; Quintero-Ramos, A.; Meléndez-Pizarro, C. O.; de Jesús Zazueta-Morales, J.; Paraguay-Delgado, F.; Ruiz-Gutiérrez, M. G. Evaluation of the Physicochemical Properties of Third-Generation Snacks Made from Blue Corn, Black Beans, and Sweet Chard Produced by Extrusion. *Lwt* **2021**, *146*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111414>.
- (131) Oke, M. O.; Awonrin, S. O.; Sanni, L. O.; Asiedu, R.; Aiyedun, P. O. Effect of Extrusion Variables on Extrudates Properties of Water Yam Flour - A Response Surface Analysis. *J. Food Process. Preserv.* **2013**, *37* (5), 456–473. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2011.00661.x>.
- (132) Yu, L.; Ramaswamy, H. S.; Boye, J. Twin-Screw Extrusion of Corn Flour and Soy Protein Isolate (SPI) Blends: A Response Surface Analysis. *Food Bioprocess Technol.* **2012**, *5* (2), 485–497. <https://doi.org/10.1007/s11947-009-0294-8>.
- (133) Roos, Y. H. Water Activity and Glass Transition. In *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications*; Barbosa-Cánovas, G. V., Fontana, A. J., Schmidt, S. J., Labuza, T. P., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2020; pp 27–43. <https://doi.org/10.1002/9781118765982.ch3>.
- (134) Igual, M.; García-Segovia, P.; Martínez-Monzó, J. Effect of Acheta Domesticus (House Cricket) Addition on Protein Content, Colour, Texture, and Extrusion Parameters of Extruded Products. *J. Food Eng.* **2020**, *282*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110032>.
- (135) Reyes-Jáquez, D.; Casillas, F.; Flores, N.; Andrade-González, I.; Solís-Soto, A.; Medrano-Roldán, H.; Carrete, F.; Delgado, E. The Effect of Glandless Cottonseed Meal Content and Process Parameters on the Functional Properties of Snacks during Extrusion Cooking. *Food Nutr. Sci.* **2012**, *03* (12), 1716–1725. <https://doi.org/10.4236/fns.2012.312225>.
- (136) Ajita, T.; Jha, S. K. Extrusion Cooking Technology: Principal Mechanism and Effect on Direct Expanded Snacks - An Overview. *Int. J. Food Stud.* **2017**, *6* (1), 113–128. <https://doi.org/10.7455/ijfs/6.1.2017.a10>.
- (137) Oikonomou, N. A.; Krokida, M. K. Literature Data Compilation of WAI and WSI of Extrudate Food Products. *Int. J. Food Prop.* **2011**, *14* (1), 199–240. <https://doi.org/10.1080/10942910903160422>.

- (138) Van Hoan, N.; Mouquet-Rivier, C.; Treche, S. Effects of Starch, Lipid and Moisture Contents on Extrusion Behavior and Extrudate Characteristics of Rice-Based Blends Prepared with a Very-Low-Cost Extruder. *J. Food Process Eng.* **2010**, *33* (3), 519–539. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2008.00288.x>.
- (139) Yang, Q.; Yang, Y.; Luo, Z.; Xiao, Z.; Ren, H.; Li, D.; Yu, J. Effects of Lecithin Addition on the Properties of Extruded Maize Starch. *J. Food Process. Preserv.* **2016**, *40* (1), 20–28. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12579>.
- (140) Rolandelli, G.; García-Navarro, Y. T.; García-Pinilla, S.; Farroni, A. E.; Gutiérrez-López, G. F.; Buera, M. del P. Microstructural Characteristics and Physical Properties of Corn-Based Extrudates Affected by the Addition of Millet, Sorghum, Quinoa and Canary Seed Flour. *Food Struct.* **2020**, *25*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2020.100140>.
- (141) Pérez, S.; Bertoft, E. The Molecular Structures of Starch Components and Their Contribution to the Architecture of Starch Granules: A Comprehensive Review. *Starch/Staerke* **2010**, *62* (8), 389–420. <https://doi.org/10.1002/star.201000013>.
- (142) Copeland, L.; Wang, S.; Guo, P.; King, X.; Xu, H.; Luan, H.; Zhu, J.; Chao, C.; Huang, S.; Ren, F. *Starch Structure, Functionality and Application in Foods*, 1st ed.; Wang, S., Ed.; Springer Nature Singapore Pte Ltd.: Singapore, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-0622-2>.
- (143) Físicas, C.; De, M. Y. S.; Con, A.; Deshidratada, C. Physical, Microstructural and Sensory Characteristics of Extruded and Microwave-Expanded Snacks Added with Deshydrated Squash. *Rev. Mex. Ing. Química* **2018**, *17* (3), 805–821. <https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2018v17n3/Delgado>.
- (144) Gómez-Aldapa, C.; Navarro-Cortez, R.; Aguilar-Palazuelos, E.; Zazueta-Morales, J.; Castro-Rosas, J.; Hernández-Ávila, J.; Aguirre-Tostado, F. Microstructure of an Extruded Third-Generation Snack Made from a Whole Blue Corn and Corn Starch Mixture. *Int. J. Food Process. Technol.* **2014**, *1* (1), 10–17. <https://doi.org/10.15379/2408-9826.2014.01.01.2>.
- (145) Ali, S.; Singh, B.; Sharma, S. Impact of Feed Moisture on Microstructure, Crystallinity, Pasting, Physico-Functional Properties and In Vitro Digestibility of Twin-Screw Extruded Corn and Potato Starches. *Plant Foods Hum. Nutr.* **2019**, *74* (4), 474–480. <https://doi.org/10.1007/s11130-019-00762-6>.
- (146) De Pilli, T.; Jouppila, K.; Ikonen, J.; Kansikas, J.; Derossi, A.; Severini, C. Study on Formation of Starch-Lipid Complexes during Extrusion-Cooking of Almond Flour. *J. Food Eng.* **2008**, *87* (4), 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.12.028>.
- (147) Jane, J.; Ao, Z.; Duvick, S. A.; Wiklund, M.; Yoo, S.-H.; Wong, K.-S.; Gardner, C. Structures of Amylopectin and Starch Granules: How Are They Synthesized? *J. Appl. Glycosci.* **2003**, *50* (2), 167–172. <https://doi.org/10.5458/jag.50.167>.
- (148) Jane, J. Current Understanding on Starch Granule Structures. *J. Appl. Glycosci.* **2006**, *53* (3), 205–213. <https://doi.org/10.5458/jag.53.205>.
- (149) Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. Starch Granules: Structure and Biosynthesis. *Int. J. Biol. Macromol.* **1998**, *23* (2), 85–112. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(98\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(98)00040-3).
- (150) Tester, R. F.; Karkalas, J.; Qi, X. Starch - Composition, Fine Structure and Architecture. *J. Cereal Sci.* **2004**, *39* (2), 151–165. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>.
- (151) Pérez, S.; Baldwin, P. M.; Gallant, D. J. Structural Features of Starch Granules I. In *Starch*; BeMiller, J., Whistler, R., Eds.; Elsevier Inc.: Amsterdam, 2009; pp 149–192. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00005-7>.
- (152) Boursier, B. Amidon Natifs et Amidons Modifiés Alimentaires. *Additifs et adjuvants alimentaires, Techniques de l'Ingénieur*. 2005, pp 33–38.
- (153) Spinozzi, F.; Ferrero, C.; Perez, S. The Architecture of Starch Blocklets Follows Phyllotaxic Rules. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72218-w>.
- (154) Oates, C. G. Towards an Understanding of Starch Granule Structure and Hydrolysis. *Trends Food Sci. Technol.* **1997**, *8* (11), 375–382. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(97\)01090-X](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(97)01090-X).
- (155) Estrada-Girón, Y.; Martínez-Preciado, A. H.; Michel, C. R.; Soltero, J. F. A. Characterization of Extruded Blends of Corn and Beans (*Phaseolus Vulgaris*) Cultivars: Peruano and Black-Querétaro under Different Extrusion Conditions. *Int. J. Food Prop.* **2015**, *18* (12), 2638–2651. <https://doi.org/10.1080/10942912.2014.999862>.
- (156) Niu, F.; Li, M.; Fan, J.; Kou, M.; Han, B.; Pan, W. Structural Characteristics and Digestibility of Bovine Skin Protein and Corn Starch Extruded Blend Complexes. *J. Food Sci. Technol.* **2020**, *57* (3), 1041–1048. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04137-2>.

- (157) Shevkani, K.; Kaur, A.; Singh, G.; Singh, B.; Singh, N. Composition, Rheological and Extrusion Behaviour of Fractions Produced by Three Successive Reduction Dry Milling of Corn. *Food Bioprocess Technol.* **2014**, *7* (5), 1414–1423. <https://doi.org/10.1007/s11947-013-1194-5>.
- (158) Genkina, N. K.; Kiseleva, V. I.; Martirosyan, V. V. Different Types of V Amylose-Lipid Inclusion Complexes in Maize Extrudates Revealed by DSC Analysis. *Starch/Staerke* **2015**, *67* (9–10), 752–755. <https://doi.org/10.1002/star.201500012>.
- (159) Ramos Diaz, J. M.; Suuronen, J. P.; Deegan, K. C.; Serimaa, R.; Tuorila, H.; Jouppila, K. Physical and Sensory Characteristics of Corn-Based Extruded Snacks Containing Amaranth, Quinoa and Kañiwa Flour. *LWT - Food Sci. Technol.* **2015**, *64* (2), 1047–1056. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.07.011>.
- (160) Pérez, A. A.; Drago, S. R.; Carrara, C. R.; De Greef, D. M.; Torres, R. L.; González, R. J. Extrusion Cooking of a Maize/Soybean Mixture: Factors Affecting Expanded Product Characteristics and Flour Dispersion Viscosity. *J. Food Eng.* **2008**, *87* (3), 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.12.008>.
- (161) Ying, D. Y.; Hlaing, M. M.; Lerisson, J.; Pitts, K.; Cheng, L.; Sanguansri, L.; Augustin, M. A. Physical Properties and FTIR Analysis of Rice-Oat Flour and Maize-Oat Flour Based Extruded Food Products Containing Olive Pomace. *Food Res. Int.* **2017**, *100* (1), 665–673. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.07.062>.
- (162) Navarro Cortez, R. O.; Gómez-Aldapa, C. A.; Aguilar-Palazuelos, E.; Delgado-Licon, E.; Castro Rosas, J.; Hernández-Ávila, J.; Solís-Soto, A.; Ochoa-Martínez, L. A.; Medrano-Roldán, H. Blue Corn (*Zea Mays* L.) with Added Orange (*Citrus Sinensis*) Fruit Bagasse: Novel Ingredients for Extruded Snacks. *CYTA - J. Food* **2016**, *14* (2), 349–358. <https://doi.org/10.1080/19476337.2015.1114026>.
- (163) Onwulata, C. I.; Smith, P. W.; Konstance, R. P.; Holsinger, V. H. Incorporation of Whey Products in Extruded Corn, Potato or Rice Snacks. *Food Res. Int.* **2001**, *34* (8), 679–687. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(01\)00088-6](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(01)00088-6).
- (164) Jakubczyk, E.; Linde, M.; Gondek, E.; Kamińska-Dwórznicza, A.; Samborska, K.; Antoniuk, A. The Effect of Phytosterols Addition on the Textural Properties of Extruded Crisp Bread. *J. Food Eng.* **2015**, *167*, 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.07.013>.
- (165) Upadhyay, A.; Sharma, H. K.; Sarkar, B. C. Optimization of Carrot Pomace Powder Incorporation on Extruded Product Quality by Response Surface Methodology. *J. Food Qual.* **2010**, *33* (3), 350–369. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4557.2010.00323.x>.
- (166) Dar, B. N.; Sharma, S.; Nayik, G. A. Effect of Storage Period on Physiochemical, Total Phenolic Content and Antioxidant Properties of Bran Enriched Snacks. *J. Food Meas. Charact.* **2016**, *10* (4), 755–761. <https://doi.org/10.1007/s11694-016-9360-x>.
- (167) Shaviklo, G. R.; Thorkelsson, G.; Rafipour, F.; Sigurgisladdottir, S. Quality and Storage Stability of Extruded Puffed Corn-Fish Snacks during 6-Month Storage at Ambient Temperature. *J. Sci. Food Agric.* **2011**, *91* (5), 886–893. <https://doi.org/10.1002/jsfa.4261>.

9. Annexes

Annexe 1. Revue des considérations sur l'amidon.

➤ Amidon : Généralités

L'**amidon** est un polysaccharide de réserve énergétique d'origine végétale, stocké au sein de granules, principalement constitué de deux carbohydrates : l'**amylose**, qui représente jusqu'à 15-35% de l'amidon de la plupart des plantes, et l'**amylopectine**^{36,39,147-154,47,51,57,58,63,88,141,142}, qui est le principal composant des granules d'amidon¹⁴⁸. Ces deux homopolymères sont composés d'un assemblage d'unités monomériques de D-glucose⁸⁸ : entre 600 et 6000 unités pour l'amylose et plusieurs dizaines de milliers pour l'amylopectine³⁶. Ces unités sont liées par des liaisons glycosidiques³⁶ de type α -(1-4) et d'une façon mineure par des liaisons de type α -(1-6). En effet, l'amylose comporte quasi-exclusivement des liaisons α -(1-4), environ 99%¹⁴², ce qui rend sa structure globalement linéaire et lui confère une certaine propension à complexer les molécules hydrophobes⁸⁸. Par contre, environ 5% des liaisons de l'amylopectine, essentiellement présentes aux points de ramification⁵¹, sont de type α -(1-6), ce qui concourt à sa structure hautement ramifiée^{88,149}. Les molécules d'amylose et d'amylopectine (**Fig. add.1**). Pourtant, certaines molécules d'amylose, particulièrement celles possédant un poids moléculaire important, comportent également des branchements (en moyenne de deux à huit¹⁴⁹, mais jusqu'à dix ou plus)¹⁴¹, mais en plus faible quantité comparé aux molécules d'amylopectine⁵⁷. Ces molécules de nature hétérogène sont appelées matériel intermédiaire⁵⁷ et sont en réalité des polymères possédant une structure et des propriétés intermédiaires à celles de l'amylose et de l'amylopectine¹⁴¹. Généralement, leur poids moléculaire est plus important que celui de l'amylose linéaire et elles possèdent plus de courtes chaînes que l'amylose mais moins que l'amylopectine¹⁴¹.

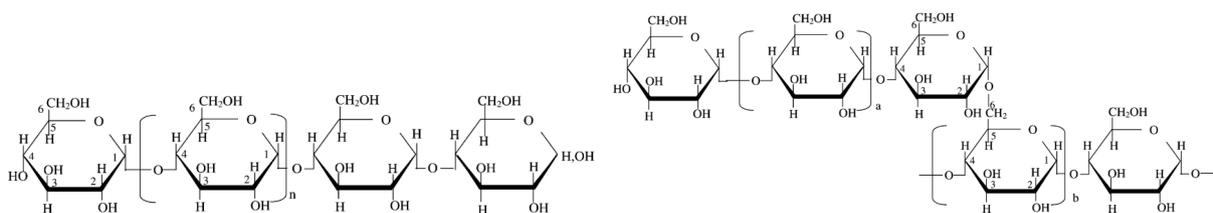


Figure additionnelle 1. Représentation chimique théorique de l'amylose linéaire (gauche) et de l'amylopectine ramifié (droite), d'après Tester et al, 2004¹⁵⁰.

A la fraction glucidique des granules s'ajoute d'autres **composés mineurs**, tels que des protéines, des lipides, des composés phosphoriques, ainsi que des minéraux^{51,57,88,141}. Leurs teneurs ainsi que leurs localisations par rapport aux granules varient selon l'origine botanique, les conditions de biosynthèse et l'histoire technologique de la source d'amidon⁸⁸. Les protéines et les lipides sont de loin les plus abondants des composants mineurs de l'amidon, et sont plus concentrés à la surface des granules : dans les amidons de céréales, les protéines et les lipides représentent chacun jusqu'à 5%¹⁵¹. Or globalement, les protéines sont présentes à moins de 1% (entre 0,1 et 0,7% en poids), préférentiellement en surface¹⁵⁰ et à l'intérieur des granules, notamment au niveau des pores de ceux-ci¹⁴¹. La teneur en lipides peut quant à elle monter jusqu'à 1,5%¹⁴¹ voire 2%, ces lipides étant principalement sous forme d'acides gras, monoglycérides et phospholipides⁵¹. Les composés lipidiques sont soit à l'état libre soit associés à des molécules d'amylose pour former des complexes amylose-lipide. Dans les céréales, la proportion de lipides complexés à des molécules d'amylose varie de 13 à 43%, voire plus de 55%¹⁵⁰. La proportion restante de lipides non-complexés peut s'auto-associer pour former des corps micellaires⁶³. Les composés phosphoriques sont principalement représentés par des phospholipides et des monoesters de phosphate, ces derniers étant essentiellement retrouvés dans les structures de l'amylopectine¹⁴¹. On retrouve également environ 0,4% de minéraux dans les granules⁵¹. Bien que présents en très faibles proportions, ces composés mineurs ont des effets importants sur les propriétés technofonctionnelles des amidons⁵⁷.

➤ Granule d'amidon : Généralités et structure

L'amidon est stocké par les végétaux sous la forme de particules blanches semi-cristallines très organisées, appelées **granules**⁵¹, qui sont insolubles dans l'eau mais qui sont susceptibles de gonfler en présence d'eau⁸⁸. Quelle que soit leur origine botanique, les amidons présentent tous une structure semi-cristalline complexe et hiérarchisée¹⁵³ à huit ordres de grandeur. Par contre, les caractéristiques morphologiques et chimiques des granules varient selon la source amylicée : forme (sphérique, ellipsoïde, allongée, lenticulaire et polygonale), taille (< 1 µm jusqu'à 100 µm de diamètre^{51,148}, voire 200 µm^{153,141,151}) et distribution de taille (uni- ou bimodale), assemblage (individuel ou en groupe de granules) ainsi que composition (en ratio amylose-amylopectine, eau et composés mineurs)⁵¹.

Spécifiquement, les grains de maïs contiennent en moyenne 73,4% d'amidon, 9,4% de protéines, 4,3% de lipides, 1,4% de minéraux, 2,5% de fibres et 13,7% d'humidité^{ix}. Le maïs contient donc bien plus de lipides que les autres céréales (1 à 2%)¹⁴. Les granules constituant les grains de maïs possèdent une forme sphérique⁵⁷ et polyédrique, ainsi qu'un diamètre allant de 1 voire 5 à 20 µm^{36,141,142}, avec un diamètre médian situé autour de 13 µm³⁶. En réalité, la taille de ces granules suit une distribution bimodale, avec des granules de taille inférieure et supérieure à 10 µm, respectivement en proportions relatives d'environ 10 % et 90%⁵⁸. Le diamètre médian des granules est approximativement de 13 µm³⁶. En outre, la proportion amylose-amylopectine varie en fonction des variétés de maïs, mais la littérature propose des rapports allant de 15:85 à 25:75^{36,57,58}. Toutefois, il existe des variétés de maïs dont la teneur en amylose peut atteindre 85 % (amidon à haute teneur en amylose, appelé « amylomaïze »)⁵⁸ et d'autres contenant très peu d'amylose, de 0 à 5% en poids d'amylose³⁹ (amidon à faible teneur en amylose, communément nommé amidon « cireux »)⁵⁷. Les amidons ayant une teneur en amylose supérieure à 40% sont appelés amidons à haute teneur en amylose⁶³.

Il existe deux formes possibles pour les granules d'amidon : la forme A en disque, formant des granules de taille importante, et la forme B sphérique, formant de petits granules (**Fig. add. 2**). Les granules A sont constitués de molécules d'amylopectine qui possèdent plus de longues chaînes, permettant un alignement parallèle et conduisant ainsi à une structure cylindrique, elle-même responsable d'une forme en disque des granules. Par contre, les molécules d'amylopectine des granules B présentent plus de courtes chaînes, concourant à une structure conique, conduisant donc à des granules de forme sphérique. Les ramifications de l'amylopectine dictent donc la forme des granules¹⁴⁸.

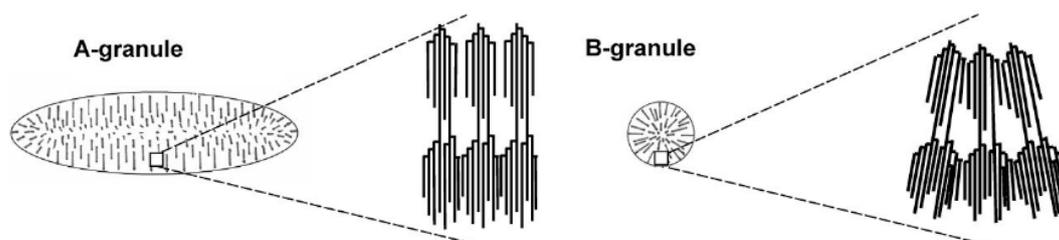


Figure additionnelle 2. Représentation schématique des deux formes possibles des granules d'amidon, d'après Jane et al, 2006¹⁴⁸.

Malgré le grand ordre organisant ces granules de forme A et B, leur surface n'est pas complètement lisse : des chaînes glycosidiques de différentes longueurs en dépassent⁵⁷. De plus, les amidons de type A possèdent de minuscules trous à leur surface¹⁴⁸, formant des pores : les amidons de maïs comportent en particulier des pores de la taille du micron. Ces pores sont en réalité des canaux vides de 5 à 400 nm de diamètre reliant la cavité interne du hile du granule à la surface externe¹⁵¹. Ces micropores sont favorables aux attaques hydrolytiques^{36,57}. En outre, les granules d'amidon de grande taille sont plus sensibles aux traitements thermiques et à l'hydrolyse que les granules de petite taille³⁶.

^{ix} <https://www.feedipedia.org/node/556> (consulté le 25/03/2021).

➤ État des molécules d'amylose et amylopectine dans le granule

Concrètement, le granule d'amidon natif est constitué de zones cristallines et amorphes présentes en alternance, formées par les molécules d'amylose et d'amylopectine. D'après le niveau de cristallinité de l'amidon, situé entre 15 à 45%, il est clair que la plupart des polymères d'amidon dans le granule sont dans un état amorphe¹⁵¹. Théoriquement, l'**amylose** est une molécule qui peut se trouver sous trois formes distinctes : sous forme de pelotes aléatoires (instables), sous forme de complexes d'inclusion (métastables) en s'associant sous forme de simples hélices à la partie hydrophobe d'agents complexants ou sous forme de doubles hélices (stables)⁵⁷. La formation de ces doubles hélices est chronophage et la cinétique d'association dépend de la taille des molécules d'amylose, de leur concentration et de la T, étant donné la nécessité d'alignement de deux molécules⁵⁷. La faible présence, voire l'absence de ramification permettant d'interagir avec d'autres chaînes ne facilite pas non plus la formation de ces doubles hélices¹⁴⁸. C'est pourquoi, dans le cas du granule d'amidon, l'amylose ne participe globalement pas à la cristallinité : il est uniquement présent dans les zones amorphes⁵⁷. Même si l'emplacement exact et l'organisation de l'amylose par rapport à l'organisation des granules ne sont pas encore connus¹⁵¹, des études ont prouvé que l'amylose est liée à l'amylopectine, mais pas à elle-même⁵⁷. Le modèle actuellement accepté de localisation de l'amylose se base sur des chaînes individuelles, c'est-à-dire des hélices simples, orientées radialement et réparties au hasard parmi les chaînes d'amylopectine¹⁵¹, à distance d'autres molécules d'amylose⁵⁷. Les chaînes des molécules d'amylose sont donc entrelacées avec l'amylopectine¹⁴⁸, mais pour que cette réticulation de l'amylose avec l'amylopectine se produise, les groupements hydroxyles des deux chaînes doivent se trouver à 7,5 Å l'un de l'autre¹⁴¹. Ces chaînes d'amylose seraient majoritairement de petites tailles et localisées en surface du granule, en partie sous forme de complexes d'inclusion à l'état amorphe. Au centre, des chaînes d'amylose plus grandes, possédant un poids moléculaire plus important¹⁴⁸ sont cependant présentes¹⁵¹. Celles-ci participeraient à la formation de doubles hélices avec l'amylopectine¹⁵¹ en co-cristallisant, mais ce phénomène ne concernerait pas l'amidon de maïs⁵⁷.

Le nombre de ramifications des molécules d'**amylopectine** dépend de la taille moléculaire et de la source botanique de l'amidon¹⁴⁸. L'amylopectine est une molécule constituée de trois types de chaînes unitaires : A, B et C (**Fig. add.3**). Les chaînes A sont celles glycosidiquement liées à d'autres chaînes au niveau de leur extrémité réductrice via une liaison α -(1-6), mais qui ne sont pas ramifiées elles-mêmes. Elles forment des arborescences terminales⁸⁸. Les chaînes B et C sont celles liées à plusieurs autres chaînes, mais les chaînes C ont la particularité de conserver leur extrémité réductrice libre. Chaque molécule d'amylopectine ne possède qu'une seule chaîne de type C^{149,57,151}. Ces chaînes forment donc l'ossature de la molécule⁸⁸. Le ratio des chaînes unitaires A et B est généralement situé entre 0,8 et 1,5¹⁴¹. La longueur moyenne des chaînes ramifiées de l'amylopectine dépend de l'origine et de la maturité de l'amidon, ainsi que de sa localisation dans le granule : l'amylopectine présente dans la partie interne du granule possède des chaînes B sensiblement plus longues que les molécules d'amylopectine isolées des régions externes du granule, qui possèdent des longueurs de chaînes plus courtes⁵⁷.

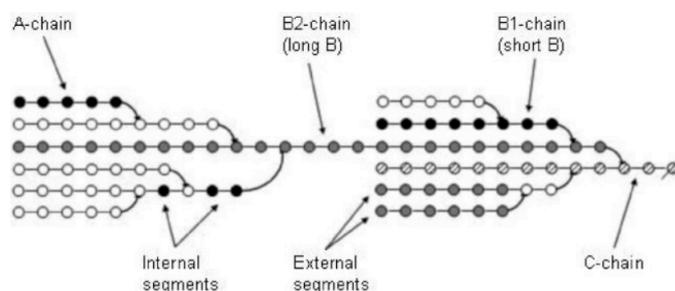


Figure additionnelle 3. Représentation schématique des différentes chaînes unitaires de l'amylopectine, d'après Pérez et al, 2009¹⁵¹.

L'amylopectine est responsable de la structure cristalline des granules d'amidon¹⁴⁸, mais participe aussi à la structure amorphe¹⁴¹ : au sein du granule, les courtes chaînes d'amylopectine, qui sont fortement ramifiées et ont ainsi une forte propension à interagir entre elles¹⁴⁸, cristallisent sous forme de doubles hélices⁵⁷ qui sont stabilisées par des interactions de Van der Waals ainsi que des ponts hydrogène³⁶. Ces doubles hélices sont

groupées densément et parallèlement les unes aux autres, ce qui forme les lamelles cristallines du granule. Par contre, les points de ramification α -(1-6) de ces molécules se retrouvent, accompagnés des molécules d'amylose, au sein des lamelles amorphes³⁶. Pourtant, étant donné que l'ordre hélicoïdal est supérieur à l'ordre cristallin, la dominance des molécules d'amylopectine au sein du granule et le fait que l'amylose ne se trouve pas sous forme de double hélice¹⁵¹, la majeure partie des branches de l'amylopectine se trouve à l'état amorphe sous forme de double hélice, sans participer à la cristallinité du granule^{141,151}. Donc, une grande partie de l'amylopectine dans les couches amorphes du granule est sous forme de double hélice¹⁴¹.

➤ Cristallinité de l'amidon

Les granules possèdent un degré de cristallinité fluctuant de 15% à 45% selon l'origine botanique de l'amidon^{88,151}. La plupart des granules d'amidon natif présente une croix de Malte¹⁵¹, une croix sombre caractéristique observée en lumière polarisée¹⁵⁴ correspondant à un phénomène de biréfringence positive¹⁵² qui indique l'arrangement radial des molécules d'amylose et d'amylopectine¹⁴⁷ sous forme de régions dites semi-cristallines et amorphes⁸⁸. Cette cristallinité est donc mise en place par l'organisation des courtes chaînes externes d'amylopectine sous forme de doubles hélices gauches à 6 unités glucose par spire, chacune des hélices étant parallèle à sa voisine avec un décalage d'un demi pas selon leur axe⁸⁸. Dans les granules d'amidon, il existe quatre types de cristallinité : les polymorphes A, B, C^{88,148,151} et V³³, qui possèdent des motifs de diffraction des rayons X différents¹⁴⁸. L'amidon de type A, caractéristique des amidons de céréales, possède une cellule unitaire monoclinique constituée de 12 unités glucose¹⁵¹, avec quatre molécules d'eau entre les doubles hélices^{88,36}. Il n'y a pas de liaison hydrogène intra-chaîne, mais il existe une liaison hydrogène O-2 ... O-6 entre les deux brins d'une hélice¹⁵¹. De plus, la double hélice étant très compacte, il n'y a pas de place pour de l'eau ou toute autre molécule au centre¹⁵¹. Par contre, l'amidon de type B, typique des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose, est caractérisé par une cellule unitaire hexagonale⁸⁸. Les doubles hélices sont reliées par un réseau de liaisons hydrogène qui forme un canal à l'intérieur de l'arrangement hexagonal de six doubles hélices, ce qui permet d'accueillir trente-six molécules d'eau⁸⁸ : la moitié des molécules d'eau sont liées à l'amylose par des liaisons hydrogène et l'autre moitié à d'autres molécules d'eau¹⁵¹. La différence entre les amidons de type A et B est donc l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline et le nombre de molécules d'eau impliqué dans la structure en double hélice⁸⁸ (**Fig. add.4**). Finalement, l'amidon de type C, généralement retrouvé dans les amidons de légumes, est une combinaison de cellules unitaires de type A et B^{148,151}. Le polymorphe de type V est discuté à la section « Complexes amylose-lipide ».

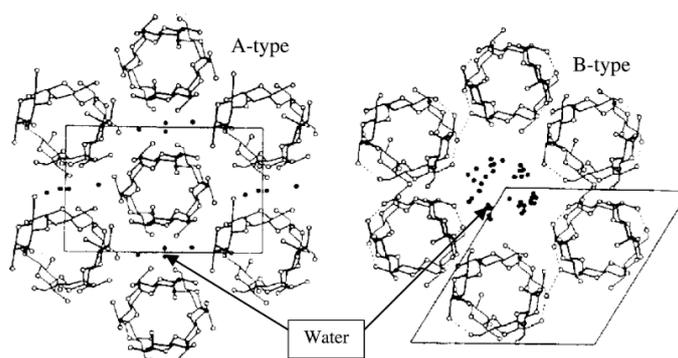


Figure additionnelle 4. Représentation schématique des polymorphes A et B d'amidon, d'après Tester et al, 2004¹⁵⁰.

Trois paramètres influencent le type de cristaux formés : le degré de polymérisation/ramification (DP), les conditions de T et d'humidité¹⁵¹, ainsi que des interactions diverses entre des polymères de nature différente³⁶. En effet, des cristaux de type B se forment dans des conditions fraîches et humides, tandis l'allomorphe A est préféré dans des conditions plus chaudes et sèches⁸⁸. De plus, les chaînes possédant un DP inférieur à 10 ne cristallisent généralement pas, celles avec un DP entre 10 et 12 ont tendance à former des cristaux de type A, et lorsque le DP est supérieur à 12, elles ont tendance à donner la forme B¹⁵¹. Les courtes chaînes, qui ne forment donc pas de double hélice, introduisent des défauts structurels au niveau des cristaux des granules et

interfèrent ainsi avec l'organisation de ceux-ci¹⁴¹. Une transition irréversible de l'amidon de type B à l'amidon de type A peut néanmoins se dérouler dans des conditions de faible humidité et de T élevée, étant donné que ces conditions impliquent un réarrangement des paires de doubles hélices¹⁵¹.

La forme cristalline est un facteur déterminant grandement les propriétés globales des granules. Par exemple, les amidons de type A possèdent une T de gélatinisation qui présente une tendance à augmenter avec la cristallinité globale du granule, tandis que l'inverse est généralement vrai pour les amidons de type B¹⁵¹. De plus, la longueur de chaîne moyenne de l'amylopectine diffère : les amidons de cristallinité A possèdent une longueur de chaîne moyenne généralement plus courte que ceux de type B¹⁴¹. Les amidons de type A ont également des points de ramification dispersés dans les régions amorphes et cristallines, tandis que les amidons de type B ont la plupart des points de ramification regroupée dans les zones amorphes¹⁵¹. Le schéma de ramification de l'amylopectine joue donc un rôle clé dans la détermination du type de cristallinité¹⁴¹.

A l'état natif, le diagramme de diffraction des rayons X des amidons de maïs est de type A, avec des pics majeurs de diffraction observés aux angles d'émission (2θ) de 15, 17, 18 et 23^{33,35,36,98,155-157}.

➤ Niveaux d'organisation de l'amidon

Huit niveaux d'organisation peuvent être décrits au sein des amidons : la double/simple hélice, le bloc de construction, la grappe ou cluster, la lamelle (amorphe ou cristalline), la super-hélice, le blocklet, l'anneau de croissance et le granule.

Comme mentionné précédemment, les **doubles hélices** sont formées par la cristallisation des courtes chaînes externes de l'amylopectine en réseau cristallin, tandis que l'amylose se trouve sous forme de simples hélices libres ou associées à des agents complexants, en combinaison avec les points de ramification de l'amylopectine dans les parties amorphes du granule. Un ensemble de chaînes courtes d'amylopectine en doubles hélices groupé densément, parallèlement les unes aux autres³⁶ et reliées à une même chaîne longue constitue un « **cluster** » ou « **grappe** »^{88,152}. Les clusters sont donc des produits hautement cristallins. Ils sont constitués de 4,22 jusqu'à 24 chaînes d'amylopectine et possèdent un diamètre de 10 nm environ, même si les amidons de type A ont généralement des clusters plus grands que ceux de type B. Les chaînes B de l'amylopectine peuvent participer à plus d'un cluster : elles peuvent donc être classées en fonction du nombre de groupes de chaînes latérales auquel elles participent¹⁵¹. Entre 80 à 90 % des chaînes d'amylopectine sont impliqués dans des clusters, alors que les autres chaînes assurent les connexions inter-clusters^{151,152}. Les points de branchement α -(1-6) sont par contre situés dans les régions amorphes entre les clusters¹⁴¹. Certains auteurs proposent que ces clusters sont construits à partir d'unités structurelles encore plus petites, appelées **blocs de construction**^{47,141}. Ceux-ci semblent s'étendre le long d'un squelette constitué principalement des longues chaînes unitaires d'amylopectine⁴⁷. Le nombre de blocs de construction qui constituent un cluster varie en fonction de la taille des blocs et des clusters¹⁴¹, mais les chaînes internes d'amylopectine de type B très courtes, appelées chaînes « empreinte digitale », seraient probablement entièrement incluses dans ces blocs de construction. Par contre, les chaînes B plus longues seraient potentiellement impliquées dans l'interconnexion de deux, voire trois blocs de construction et d'avantage comme des branches du squelette⁴⁷. Densité de branchement importante au sein des building blocs mais longueur des chaînes internes courtes¹⁴¹.

Le niveau d'ordre suivant est représenté par les **lamelles** cristallines formées par l'organisation en cluster des chaînes d'amylopectine³⁶, ainsi que les lamelles amorphes, constituées des points de ramification de l'amylopectine et situées juste derrière les lamelles cristallines (**Fig. add.5**). Cette organisation lamellaire concentrique se répète tous les 7 nm⁵⁷, voir tous les 9 à 10 nm^{141,153} selon les auteurs. Ces lamelles sont impliquées dans deux structures : la super-hélice et le blocklet. Premièrement, la **super-hélice** est une architecture super-hélicoïdale complexe, formée de l'interpénétration des hélices voisines. Cette structure semi-cristalline, semblerait posséder un diamètre d'environ 18 nm¹⁴¹ et n'a actuellement été observée que dans les amidons de pomme de terre¹⁴². Deuxièmement, les lamelles d'amylopectine sont organisées en **blocklets** sphériques, de petites ultrastructures semi-cristallines similaires d'environ 30 nm de diamètre en moyenne dans

les amidons de maïs¹⁵¹, généralement constitués de plusieurs molécules d'amylopectine, même s'il se peut qu'un blocklet héberge une seule molécule d'amylopectine. Ces structures contiennent souvent entre 2 et 5 clusters¹⁵¹, sont présentes de façon continue au sein du granule et ne sont pas liées de manière covalente les unes des autres¹⁴¹. Il est à noter que la taille des blocklets des amidons de type B et C est bien plus importante que celle des amidons de type A (400 à 500 nm de diamètre), et que cette grande taille contribue à la résistance de l'amidon en raison de l'augmentation locale des niveaux de structure cristalline¹⁵¹. Étant donné que le blocklet est plus grand que la super-hélice, cette dernière serait hébergée au sein du blocklet¹⁴¹.

Finalement, l'empilement des lamelles permet de construire des **anneaux de croissance** semi-cristallins. Des anneaux de croissance amorphes sont eux formés par les chaînes d'amylopectine sous forme de doubles hélices amorphes qui relient les régions cristallines, des points de ramification de l'amylopectine et de molécules d'amylose intercalées entre l'amylopectine¹⁴². Ces anneaux possèdent une épaisseur variant de 100 à 400 nm¹⁵¹.

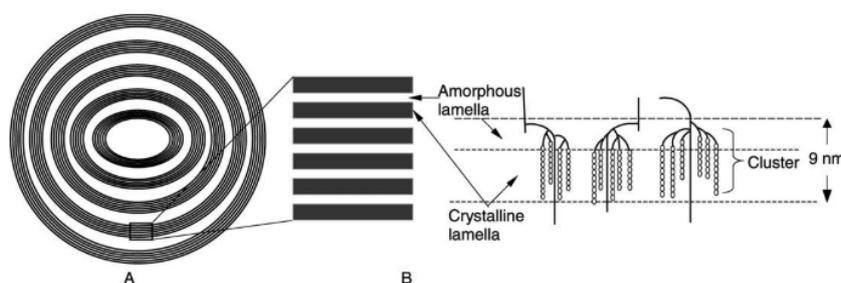


Figure additionnelle 5. Représentation schématique de la structure lamellaire d'un granule d'amidon d'après Tester et al, 2004¹⁵⁰.

(A) Empilement de lamelles formant les anneaux de croissance. (B) Vue agrandie des lamelles amorphes et cristallines : les structures en double hélice formées par des chaînes latérales d'amylopectine constituent des lamelles cristallines. Les points de ramification formant les lamelles amorphes.

➤ Complexes amylose-lipide

Les molécules d'amylose, possédant généralement une structure principalement non-cristalline⁸⁹, peuvent former une variété de complexes d'inclusion en présence de ligands amphiphiles ou hydrophobes de petites tailles, de par le changement de conformation de ces molécules d'amylose^{57,141,60}. Ces complexes sont couramment appelés complexes amylose de type-V⁶³ étant donné leurs motifs de diffraction de type-V^{57,141}. Ce sont des hélices simples, gauches^{60,63,141}, disposées en lamelles cristallines et amorphes⁶³ (épaisseur d'environ 10 nm^{63,141}), avec une cavité interne tapissée de groupements méthylènes et de liaisons glycosidiques⁶³, où peut résider un ligand complexé⁶⁰. Ce ligand est donc attaché au sein de l'espace hélicoïdal hydrophobe¹⁵⁸ (**Fig. add.6**). Ces ligands peuvent théoriquement être de nature très diverse (alcools, acides gras, hydroxyde de potassium, iode, composés aromatiques, polymères organiques hydrophobes...)⁶³, mais dans le cas de l'amidon natif, il s'agit de composés lipidiques : des acides gras, des mono- et diglycérides ainsi que leurs dérivés (tels que des phospholipides¹⁴¹ ou des esters lipidiques⁶¹). Les triglycérides ne complexent pas avec l'amylose^{60,62}. La partie hydrocarbonée aliphatique de ces molécules se trouve au sein de la cavité hélicoïdale²⁶, les groupements méthyle terminaux de la cavité et des composés se faisant face⁶⁰, et leur groupement polaire se situe à l'extérieur, étant trop important pour être incorporé¹⁴¹ en raison des répulsions stériques et électrostatiques^{60,63}.

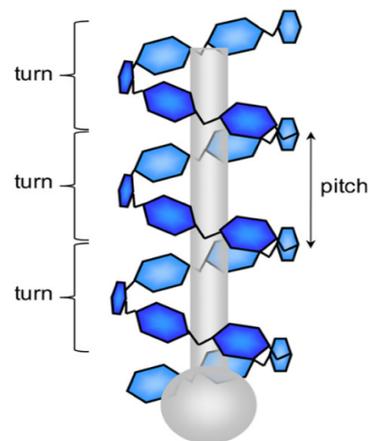


Figure additionnelle 6. Simple hélice d'amylose gauche, complexée avec un ligand, d'après Putseys et al, 2010⁶⁰.

La tête polaire est située à l'extérieur de l'hélice, tandis que sa chaîne apolaire est située au sein de la cavité de l'hélice. Le pas (« pitch ») est la distance.

Théoriquement, 18 à 24 unités glucose, structurées en trois tours, sont nécessaires pour complexer un ligand⁶⁰. En fonction de la taille de celui-ci, la chaîne d'amylose peut prendre une structure hélicoïdale comportant six, sept ou huit unités glucose par tour^{63,89,141}. On les appelle respectivement amylose de type-V6, V7 et V8⁶³. Chaque ligand, impose par conséquent ses propres dimensions d'hélice spécifiques⁶⁰. Les lipides forment

majoritairement des complexes amylose de type-V6, hélice possédant un pas de $\pm 0,8$ nm et une élévation de 1,32-1,36 nm par monomère⁶³. Suite à la longueur de certaines chaînes d'amylopectine situées entre 15 et 25 unités glucose, l'amylopectine pourrait également participer partiellement à la formation de ces complexes^{60,62}. De plus, il serait aussi possible que deux petits ligands, comme des acides gras, soient complexés ensemble au sein d'une même hélice simple d'amylose⁶³.

Les complexes amidon-lipide peuvent être classés selon deux critères différents : soit selon leur cristallinité¹⁴² soit selon les dimensions de leur cellule unitaire⁶⁰ résultant de la taille et de la forme du ligand⁸⁹. En ce qui concerne le classement selon leur cristallinité, les complexes amylose-lipide peuvent être classés en deux formes : le type-I, moins ordonné et plus amorphe (orientation aléatoire⁶⁰), et le type-II, semi-cristallin^{60,142}. Les complexes de type-I sont présents dans les granules d'amidon natif, tandis que ceux de type-II sont obtenus par cuisson des complexes de type-I^{141,142} qui se réorganisent¹⁴¹. Le chauffage induit en effet des transformations : lorsque les complexes de type I sont chauffés, ils se transforment en une phase cristalline liquide, puis en complexes de type II, qui pourront se décomposer à nouveau pour former un mélange d'amylose et une phase cristalline liquide lors d'un nouveau chauffage⁶³. La formation-dissociation des complexes amylose-lipide est donc bien un processus réversible et rapide^{63,158}. Le traitement thermique permet aussi l'élargissement du diamètre de la double hélice, ce qui permet aux lipides de s'insérer plus facilement dans la simple hélice de l'amylose⁸⁹. De manière générale, les complexes de type-I peuvent être obtenus en mélangeant des molécules d'amylose et des lipides à des T basses, environ 25-60 °C, tandis que les complexes de type II sont habituellement produits à des T plus élevées, environ 90-100°C¹⁴². Par conséquent les T de fusion des complexes de type-I et type-II sont différentes : les complexes de type-I se dissocient entre 94 et 104°C, tandis que ceux de type-II fondent entre 115 et 121°C⁶¹, voir jusqu'à 125°C selon les auteurs⁵⁷. Il est à noter que la T de dissociation des complexes augmente avec la longueur de la chaîne aliphatique du lipide complexé⁶⁰. Les enthalpies endothermiques des complexes d'amylose de type I et de type II sont décrites comme étant très similaires et plutôt indépendantes de la longueur de la chaîne lipidique⁶⁰. Le type II peut être subdivisé en types IIa et IIb : les deux sous-types diffèrent légèrement par le degré de cristallinité, c'est-à-dire la perfection des domaines ordonnés. Les complexes de type-IIa fondent à $\pm 115^\circ\text{C}$, alors que ceux de type-IIb fondent à $\pm 121^\circ\text{C}$ ^{61,63}, ces derniers étant vraisemblablement la forme de complexes la plus stable. Ces T de fusion sont observables via des pics caractéristiques par analyse calorimétrique différentielle. Certains auteurs suggèrent que les complexes de type-II sont des superstructures de plusieurs complexes de type-I cristallisés ensemble⁶¹. Par contre, dans des conditions de faible humidité et de T élevée, une variante des complexes de type-V est obtenue : les complexes amylose de type E^{60,98}.

Une subdivision supplémentaire des complexes amylose de type-V6, basée sur les dimensions de leur cellule unitaire résultant de la taille et de la forme du ligand, peut également être effectuée. Globalement, deux structures existent : la forme hydratée (V6h) et la forme anhydre (V6a)^{60,89}, obtenue par séchage de la forme hydratée⁶⁰. V6h présente une disposition hexagonale et un maximum de 16 molécules d'eau, tandis que V6a possède une structure orthorhombique et un maximum de 4 molécules d'eau^{63,89}. Ces molécules d'eau sont principalement situées dans les espaces inter-hélicoïdaux où elles forment un réseau de liaisons hydrogène qui stabilisent les complexes amylose de type-V⁶³. La forme V6h peut également être subdivisée selon la distance d'espace inter-hélicoïdale de la cellule unitaire du cristal^{60,62} : V6I, V6II et V6 III. Pour les hélices de type-V6I, les molécules de ligand sont entièrement situées à l'intérieur de l'hélice⁶³, tandis que celles-ci sont aussi situées dans les espaces interstitiels entre les hélices pour les hélices V6II. La forme V6III possède quant à elle encore plus d'espaces interstitiels que les hélices V6II, permettant aux ligands de résider à la fois dans et entre les hélices⁶⁰. Par diffraction des rayons X, il est possible de distinguer chacun des types de complexes, étant donné leurs diagrammes caractéristiques⁶⁰.

Ces complexes amylose-lipide sont généralement naturellement présents en relativement petites quantités dans l'amidon^{35,60,61}, dont l'amidon de maïs¹⁵¹, mais des complexes supplémentaires peuvent être formés lors de la gélatinisation de l'amidon en présence de lipides exogènes^{61,60}. Jusqu'à 22% de l'amylose présent dans l'amidon de maïs normal est complexé avec des lipides dans une conformation en hélice simple, le reste de

l'amylose étant sous forme libre et en conformation de pelotes aléatoires⁵⁷. De plus, il faut savoir qu'il existe une bonne corrélation entre la teneur en amylose et en lipides au sein du granule d'amidon : les lipides semblent être distribués de la même manière que l'amylose¹⁵¹ : cela est notamment dû à l'existence de ces complexes.

Généralement, une quantité plus importante de complexes est formée lorsque la teneur en amylose est grande^{26,53,61}. De plus, les acides gras saturés et les trans-insaturés forment plus facilement des complexes avec l'amylose que les acides gras cis-insaturés^{26,57} : cela est dû à la linéarité de ces molécules, contrairement aux acides gras cis-insaturés qui ne sont pas linéaires^{57,63} et qui possèdent ainsi une plus grande rigidité²⁶. En outre, les chaînes lipidiques longues réduisent la capacité à former des complexes amylose-lipide^{57,63}. Finalement, les monoglycérides forment plus de complexes amidon-lipide dans le maïs par rapport aux acides gras mais ces complexes monoglycéridiques possèdent une structure moins stable que celle formée avec des acides gras⁶².

Annexe 2. Revue des principaux paramètres opératoires d'extrusion et caractéristiques des mélanges testés par la littérature pour produire des snacks extrudés à base principalement de farine de maïs pour l'alimentation humaine.

Composition du mélange extrudé	Conception interne extrudeur	Humidité mélange (%)	Température(s) zone compression/cuisson (°C)	Vitesse rotation vis extrusion (rpm)	Référence(s)
Farine de maïs à 25 – 45% d'amylose Huile (coco, poisson et chair de poisson) : 1,5 – 3%	Bi-vis co-rotatives Diamètre filières : 4 mm Diamètre fourreau : 50 mm Longueur fourreau : 400 mm	18	105	350	26
Farines de maïs à 0 – 25 – 50 – 70% d'amylose Lipides (acide myristique, acide stéarique, acide béhénique, monoglycéride, tristéarine) : 4%	Mono-vis Diamètre fourreau : 19 mm Rapport L/D fourreau : 20:1 Rapport de compression : 3:1	19	110	110	53
Farine de maïs à 20 – 35 – 53% d'amylose	Mono-vis Diamètre filières : 5 mm Longueur vis : 400 mm	16	160	160	158
Farine de maïs normal à forte teneur en amylose	Bi-vis co-rotatives	12,47 – 19	150	225	33
Amidon natif de maïs à 30% d'amylose Acides gras (acide oléique et stéarique) et huile de maïs commerciale : 5 – 10%	Mono-vis Diamètre filière : 5 mm Diamètre vis : 25,4 mm Rapport L/D vis : 19:1	35	100		89
Farines de maïs à 25% d'amylose Acide stérique : 4%	Mono-vis Diamètre fourreau : 19 mm Rapport L/D fourreau : 20:1 Rapport de compression : 3:1	19 – 22 – 25	110 – 120 – 130 – 140 – 150 – 160 – 170	110 – 125 – 140 – 155 – 170	106
Farine de maïs Poudre de brocoli : 4 – 7 – 10% <u>ou</u> d'olive 4 – 6 – 8%	Bi-vis co-rotatives Diamètre filières : 3 mm Diamètre vis : 16 mm Longueur vis : 400 mm	14 – 16,5 – 19	140 – 160 – 180	150 – 200 – 250	1
Farine de maïs à 2 – 18 – 42% d'amylose	Bi-vis co-rotatives		117	100	15
Amidon à 0 – 28 – 50 – 80% d'amylose	Bi-vis co-rotatives Diamètre filières : 3 mm Diamètre vis : 27 mm L/D vis : 40:1	± 15	150	250 – 300 – 350	52
Amidon de maïs à 0 – 25 – 50 – 70% d'amylose	Mono-vis Diamètre fourreau : 19 mm Rapport L/D fourreau : 20:1 Rapport de compression : 3:1	10 – 30	110 – 150 – 200	150	92
Farine de maïs	Bi-vis Diamètre filières : 3 mm Diamètre vis : 24,7 mm Longueur du fourreau : 700 mm	± 16	140 – 160 – 180	350	79

Amidon de maïs natif à 23% d'amylose Marc de carotte : 0 – 5 – 10 – 15%	Bis-vis co-rotatives Diamètre des filières : 4 mm Longueur du fourreau : 400 mm Rapport D/L fourreau : 20:1	15 – 22,5 – 30	2 zones distinctes : 100 et 140	100 – 175 – 250	74
Farine de maïs Farine de lentille : 10 – 30 – 50%	Bis-vis co-rotatives Diamètre des filières : 3 mm Diamètre vis : 16 mm Longueur vis : 40 mm	13 – 19	170 – 230	200	76,82
Farine de maïs Marc de pomme : 0 – 5 – 7,5 – 10%	Mono-vis Diamètre filière : 3 mm Diamètre fourreau : 19 mm Rapport L/D fourreau : 25:1 Rapport de compression : 3:1	10,5	2 zones distinctes : 105 et 135	60 – 80 – 100	18
Farine de maïs à 65% d'amidon	Bis-vis co-rotatives Diamètre filières : 3 mm Diamètre fourreau : 30 mm Longueur fourreau : 872 mm Rapport L/D fourreau : 29:1	16 – 19 – 22	100	325	35
Farine de maïs Graines d'amarante ou de quinoa ou de kaniwa : 20 – 35 – 50% Sel : 1%	Bi-vis	14	6 zones distinctes : 90/95/95/100/110/140	500	159
Amidon de maïs normal à 26% d'amylose Sels de potassium d'acides gras (acide myristique – acide palmitique) : 1,76%	Bi-vis co-rotatives Diamètre filières : 1,5 mm Diamètre du fourreau : 110 mm Longueur du fourreau : 550 mm		100 – 120 – 140 – 160	20 – 91 – 161 – 227	84
Farine de maïs à 20% d'amylose Drêche de brasserie ou copeaux de chou rouge : 0 – 10%	Bi-vis co-rotatives Diamètre filières : 4 mm Diamètre fourreau : 37 mm Rapport L/D fourreau : 27:1	12 – 17	80 – 120	200	110
Amidon de maïs à 25% d'amylose Farine de haricot rouge : 15 – 30 – 45%	Bi-vis Diamètre filière : 4,5 mm Diamètre vis : 19 mm Diamètre fourreau : 19 mm Rapport L/D vis : 25:1	22	4 zones distinctes : 80/120/160/160	150	99
Semoule de maïs Farine de graines de sarrasin décortiquées : 10 – 20 – 30 – 40 – 50%	Mono-vis Diamètre filière : 3 mm Rapport L/D : 12:1 Rapport de compression : 3:1	16	125 – 145	120	91
Farine de maïs	Mono-vis Diamètre filière : 3,75 mm Diamètre fourreau : 19 mm Rapport L/D fourreau : 20:1	16 – 20 – 24	125 – 150 – 175	100 – 125 – 150	24

Farine de maïs à 28,75% amylose Farine de taro : 0 – 50 – 14,64 – 85,36 – 100%	Mono-vis Diamètre filière Diamètre fourreau : 19 mm Rapport L/D : 20:1	18	2 zones distinctes : 100/entre 140 et 180	60	17
Semoule de maïs Farine d'épeautre : 5 – 10 – 20%	Mono-vis Diamètre filière : 4 mm Rapport L/D vis : 4:1	15	3 zones distinctes : 135/170/170	100	108
Farine de maïs entier Farine de haricot « Lathyrus » : 15%	Mono-vis Diamètre filière : 3 – 20 mm Rapport de compression : 4:1	15	175	150	16
Farine de maïs Poudre de spiruline : 5 – 7,5 – 12,5 – 15%	Bi-vis co-rotatives Diamètre filières : 4 mm Rapport L/D fourreau : 8:1	13 – 14 – 15 – 16 – 17	80 – 90 – 100 – 110 – 120	250 – 275 – 300 – 325 – 350	5
Semoule de maïs Farine de pois chiches : diverses proportions Farine d'épinard : diverses proportions	Bi-vis co-rotatives Diamètre filières : 6 mm Diamètre fourreau : 25 mm Rapport L/D fourreau : 16:1	16	150	500	93
Semoule de maïs Farine de banane : 0 – 10 – 20 – 30%	Bi-vis co-rotatives Diamètre filières : 6 mm Diamètre vis : 25 mm Rapport L/D vis : 16:1	18	130 – 150 – 180	300 – 500	70
Farine de maïs à 76,7% amidon	Bi-vis co-rotatives Diamètre filière : 5 mm Diamètre vis : 30 mm Rapport L/D fourreau : 20:1	18 – 21 – 28 – 35	140 – 148 – 160 – 172	60 – 73 – 100 – 127 – 140	132
Semoule de maïs Farine de potiron : 0 – 5 – 10 – 15 – 20%	Bi-vis Diamètre filière : 3,4 mm Longueur fourreau : 700 mm Diamètre vis : 24,7 mm		5 zones distinctes : 80/100/140/160/180	250 – 350	11
Semoule de maïs Saccharose : 0 – 5 – 15 – 20%	Bi-vis co-rotatives Longueur fourreau : 400 mm Rapport L/D fourreau : 16:1	14 – 18 – 22 – 26	3 zones distinctes : 90/150/170	300	87
Semoule de maïs Farine de soja : 12%	Mono-vis Diamètre filière : 3 mm Rapport de compression : 4:1	14 – 18	155 – 185	150	160
Farine/semoule de maïs	Bi-vis co-rotatives Diamètre filières : 5 mm Diamètre vis : 25 mm Rapport L/D vis : 16:1	18	150	400	157
Farine de maïs Marc d'olives : 0 – 5 – 10% Sels : NaCl : 1% et CaCO ₃ : 0,5%	Bi-vis co-rotatives	± 20		500	161

Farine de maïs Broyat de feuilles de dragonnier de Moldavie : 5 – 20%	Mono-vis Diamètre filière : 3 mm Rapport L/D fourreau : 12:1 Rapport de compression : 3:1	15	3 zones distinctes : 125 – 145 – 135	120	107
Semoule de maïs blanc Farine de haricot : 30%	Mono-vis Diamètre filière : 3 mm Diamètre vis : 19 mm Rapport L/D vis : 20:1 Rapport de compression : 1:3	18	164	187	3
Amidon de maïs Pulpe de fruit de la passion : 0 – 1,4 – 3,5 – 5,5 – 7	Mono-vis Diamètre filière : 1,9 mm Diamètre fourreau : 19 mm Longueur fourreau : 428 mm Rapport de compression : 2:1	16 – 18 – 23 – 27 – 30	2 zones distinctes : 80/80 – 92 – 110 – 127 – 140		162
Semoule de maïs Farine de soja : 5 – 10 – 15 – 20%	Mono-vis Diamètre filière : 2 mm Diamètre fourreau : 16 mm Rapport L/D fourreau : 40:1	Entre 17 et 24	2 zones distinctes : 100 /150	170	83
Farine/semoule de maïs jaune	Bi-vis co-rotatives Diamètre vis : 50 mm Rapport L/D vis : 15:1	19 – 20,5 – 22	3 zones distinctes : 93,3/121,1/121,1	200 – 300 – 400	80
Farine de maïs jaune Farine de soja : 0 – 15 – 30 – 40%	Bi-vis co-rotatives Diamètre filières : 3,175 mm Longueur vis : 1092 mm Rapport L/D vis : 19:1	21 – 22 – 23	3 zones distinctes : 110/127/150	200 – 274 – 350	90
Amidon de maïs à 70% d'amylose Concentré de protéines de soja : 10 – 20 – 30 – 50%	Bi-vis Diamètre filière : 4 mm Diamètre vis : 52 mm Rapport L/D vis : 16:1	22,9	3 zones distinctes : 80/100/120	230 – 330	86
Farine de maïs Pulpe d'orange : 0 – 10 – 25%	Mono-vis	16	3 zones distinctes : 80 /120/170	180	75
Farine de maïs Farine de pois chiches : 10 – 20 – 30% Poudre de tomate : 5% Sel : 1%	Mono-vis Diamètre filière : 3 mm Rapport de compression : 4:1	16	100 – 160 – 180	250	4
Semoule de maïs Huile de colza : 0 – 2 – 4 – 5 – 6%	Bis-vis co-rotatives Diamètre filières : 2 mm Diamètre vis : 18 mm Rapport L/D vis : 40:1		3 zones distinctes : 80/100/100	600	22
Farine de maïs Huile végétale : 10% Poudre de curry : 6 – 9% Sel : 0,5%	Bis-vis co-rotatives Diamètre filières : 4 mm Diamètre fourreau : 37 mm Rapport L/D fourreau : 27:1	13 – 17	120	200 – 280	2

N.B. : Les tirets séparent des facteurs testés séparément.

Annexe 3. Matériel et méthodes complet associé à la caractérisation des deux lots de farine de maïs utilisés pour produire les snacks.

➤ Détermination de la matière sèche

La teneur en ms de la farine a été déterminée par séchage à l'étuve ventilée d'environ 5g de matière pendant 2h45 à 130°C, via différence de masse avant et après séchage. L'analyse a été réalisée en triplicat.

➤ Dosage de l'amidon

Le dosage de l'amidon a été réalisé via la méthode polarimétrique d'Ewers (ISO 10520 : 1997), qui est la méthode officielle de dosage de l'amidon pour les farines. Cette méthode est basée sur une double détermination : les sucres totaux sont tout d'abord dosés dans une fraction d'échantillon via une hydrolyse à l'acide chloridrique dilué et le pouvoir rotatoire polarimétrique de la solution est mesuré. Ensuite, une seconde fraction d'échantillon est traitée avec de l'éthanol 40% afin d'extraire d'abord les sucres solubles et les polysaccharides de faible poids moléculaire avant de réaliser le même traitement que celui subi par la première fraction d'échantillon. La différence entre les deux mesures au polarimètre multiplié par un facteur connu associé à l'origine botanique de la source d'amidon donne la teneur en amidon de l'échantillon. Le protocole utilisé est détaillé à l'Annexe 4 et l'analyse a été réalisée en duplicat, mais trois mesures polarimétriques ont été réalisées par échantillon.

Les échantillons ont été centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse Avanti® J-E Centrifuge (Beckman Coulter Inc., USA) équipée du rotor JA-14 (r_{\max} 137 mm et r_{\min} 35 mm). Le pouvoir rotatoire a été mesuré à l'aide d'un polarimètre saccharimètre ADP 220 (Bellingham + Stanley Ltd., Allemagne).

➤ Dosage de l'amylose apparent et total

Le dosage de l'amylose apparent a été effectué via la méthode de Morrison & Laignelet (1983), qui est une méthode de dosage colorimétrique basée sur la formation de complexes bleus amylose-iode mesurés par absorbance. Une délipidation supplémentaire a été ajoutée à cette méthode afin de doser l'amylose total et ainsi pouvoir estimer la proportion d'amylose lié sous forme de complexes avec des fractions lipidiques. Le protocole utilisé est détaillé à l'Annexe 5 et l'analyse a été réalisée en duplicat, deux mesures spectrométriques ont cependant été réalisées par échantillon.

Les échantillons ont été centrifugés à l'aide de la même centrifugeuse Avanti® J-E Centrifuge (Beckman Coulter Inc., USA) équipée cette fois du rotor JA-18 (r_{\max} 132 mm et r_{\min} 64 mm). L'absorbance a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre U-29000 UV/VIS (Hitachi, Japon).

➤ Dosage des protéines

La teneur en protéines a été estimée à partir de la méthode Dumas, basée sur la combustion de l'échantillon en présence d'oxygène et à haute T permettant la conversion de l'azote en azote gazeux, qui est finalement mesuré par conductivité thermique. Ce dosage a été réalisé à l'aide de l'analyseur Dumas rapid N cube (Elementar, Allemagne) et en utilisant 6,25 comme facteur de conversion (*Nfactor*) pour convertir la teneur en azote en protéines. Avant considération des échantillons, des blancs et références ont été analysés :

- Trois blancs (un avec et les deux autres sans oxygène) pour éliminer les potentiels résidus des précédentes analyses se trouvant dans la chambre et dans le circuit ;
- Un conditionnement, constitué d'une farine quelconque, pour « conditionner » l'appareil aux mêmes paramètres de mesure que les échantillons ;
- Trois acides aspartiques servant de référence (témoin), permettant ainsi de déterminer le *Nfactor*.

De plus, un acide aspartique est passé après analyse des échantillons. L'analyse a été réalisée en duplicat étant donnée sa grande répétabilité.

➤ **Dosage de la matière grasse**

Le dosage de la matière grasse a été réalisé selon la méthode AACC 30-10 « Crude fat in flour, bread, and baked cereal products not containing fruit », une méthode permettant de déterminer la teneur en matière grasse par hydrolyse acide de l'échantillon suivie d'une extraction des matières lipidiques hydrolysées avec des éthers mixtes. Cette méthode, spécifique notamment à l'analyse de farine, est détaillée à l'Annexe 6 et a été réalisée en duplicat.

Une centrifugeuse Universal Gerber (Gerber Instruments, Illnau-Effretikon, Suisse) équipée d'un rotor Universal rotor for centrifuge Gerber Universal (rayon de 240 mm) muni de 12 inserts pour tubes mojonniers a été utilisée pour centrifuger les mojonniers. De plus, les ballons contenant les éthers et la matière grasse extraite ont été évaporés à l'aide d'un Rotavapor R-210 (Buchi Labortechnik AG, Suisse).

➤ **Dosage des fibres**

La détermination de la teneur en fibres a été effectuée selon la méthode AOAC 991.43 « Dosage des polysaccharides non amylacés (« dietary fibres ») » fournie par le laboratoire. Cette méthode est basée sur trois attaques enzymatiques successives (α -amylase, protéase et amyloglucosidase) qui permettent d'extraire un résidu enrichi en fibres quantifiables par gravimétrie dans lequel l'amidon et les protéines ont majoritairement été éliminés. Les fibres solubles sont quant à elles précipitées par addition d'éthanol. Le protocole complet de la méthode se trouve à l'Annexe 7 et l'analyse n'a pas été répétée.

Les enzymes ont toutes été fournies par la société Sigma-Aldrich (Saint-Louis, USA). La protéase utilisée a été synthétisée par *Bacillus licheniformis* et l'amyloglucosidase par *Aspergillus niger*. Un bain agitant thermostaté (Tecator) et un module de filtration Fibertec System E 1023 (Tecator), relié à une pompe à vide MZ 2C NT (Vacuubrand GmbH & Co. KG, Wertheim, Allemagne) ont été utilisés pour extraire les résidus riches en fibres. De plus, de façon analogue au dosage des protéines préalablement décrit et à la détermination de la teneur en cendres décrite ci-dessous, un analyseur Dumas rapid N cube (Elementar, Allemagne) et un four à moufle modèle 15/12/06 pouvant atteindre 1200°C (Nabertherm, Lilienthal, Allemagne) ont été utilisés.

➤ **Détermination de la teneur en cendres**

Les cendres ont été dosées à l'aide de la méthode gravimétrique décrite en Annexe 8 « Détermination de la teneur en cendres » fournie par Atisa, spécialement dédiée aux céréales. Elle est basée sur calcination complète à haute T (900°C) de la farine, réalisée au sein d'un four à moufle modèle 15/12/06 pouvant atteindre 1200°C (Nabertherm, Lilienthal, Allemagne). L'analyse a été réalisée en triplicat.

➤ **Détermination de la répartition granulométrie**

La distribution granulométrique de la farine de maïs a été déterminée par diffusion LASER à l'aide d'un Malvern Mastersizer2000 (Malvern Instruments, Malvern, Royaume-Unis), relié à un module d'alimentation Scirocco (Malvern Instruments) pour voie sèche et à un aspirateur Nilfish. La valeur d'obscurcissement était d'environ 10 et 1,52 a été utilisé comme indice de réfraction. L'analyse a été réalisée en duplicat.

Annexe 4. Protocole du laboratoire « Dosage de l'amidon par la méthode polarimétrique d'Ewers » (ISO 10520 : 1997).

Dosage de l'amidon par la méthode polarimétrique d'Ewers

ISO 10520 : 1997

Principe : La méthode comprend une double détermination. La première traite l'échantillon total par de l'HCl chaud et après défécation (précipitation des matières azotées à l'aide d'acétate ferrique) et filtration, on mesure le pouvoir rotatoire de la solution. La deuxième extrait d'abord les sucres solubles par de l'éthanol et après acidification du filtrat par HCl à chaud, défécation et filtration, on mesure le pouvoir rotatoire dans les mêmes conditions que la 1^{ère} détermination. La différence des deux multiplié par un facteur connu donne la teneur en amidon de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon d'amidon (et pas de farine), la deuxième détermination n'est pas nécessaire (donne toujours 0)

Matériel pour la 1^{ère} détermination S

- Bain-marie bouillant (casserole sur becs bunsen)
- Lestes pour ballons jaugés
- Ballons jaugés de 100ml et 1000ml
- Polarimètre automatique équipé de tubes de 200mm
- Balance analytique
- Erlen de 100ml
- Filtres Whatman 2V ou S&S 597 ½ (Ø 125mm)
- Entonnoirs (plastique ou verre)
- Pipettes jaugées de 25 et 50ml
- Pied gradué de 10 et 25ml
- Sabot de pesée

Produits

- Acide chlorhydrique 0.31N
- Acétate de Zinc dihydrate (Zn (CH₃COO)₂.2H₂O)
- Acide acétique glacial
- Ferrocyanure de potassium trihydrate (K₄ (Fe(CN)₆).3H₂O)

Préparation des solutions

- HCL 0.31N : 45ml d'HCL 25%/1000ml ou 27.8ml d'HCL 36%/1000ml
- **Solution de Carrez I** : dissoudre 219g d'acétate de Zn dans ± 800ml d'H₂O, ajouter 31.5ml d'acide acétique glaciale, transférer dans un ballon jaugé de 1000ml et porter au trait avec H₂O. Transvaser dans une bouteille brune pour conservation
- **Solution de Carrez II** : dissoudre 106g de ferrocyanure de K dans ± 900ml d'H₂O, transvaser dans un ballon jaugé de 1000ml, porter au trait avec H₂O. Transvaser dans une bouteille brune pour conservation.

Mode opératoire

- Peser précisément ± 2.5g d'échantillon dans un sabot de pesée et les introduire dans un ballon jaugé de 100ml. Noter le poids exact.
- Ajouter 25ml d'HCl 0.31N à la pipette jaugée, agiter pour obtenir une bonne répartition de l'échantillon puis ajouter de nouveau 25ml d'HCl et bien agiter.
- Plonger les ballons dans un bain-marie d'eau bouillante en les lestant et durant les 3 premières minutes agiter énergiquement pour éviter la formation de grumeaux. Le bain-marie doit contenir assez d'eau pour rester en ébullition lorsqu'on plonge les ballons dedans. Ne pas sortir les ballons pour agiter.
- Laisser exactement 15min, retirer du bain et ajouter 10ml d'eau froide (pied gradué) et plonger dans un bain d'eau froide.
- Quand refroidi, ajouter 10ml (pied gradué) de solution de Carrez I et agiter pendant 1min. Ajouter ensuite 10ml de solution de Carrez II et agiter à nouveau pendant 1min.

- Porter au trait avec de l'H₂O, homogénéiser et filtrer (placer 2 filtres 597 ½ dans un entonnoir au-dessus d'un erlen de 100ml). Si le filtrat n'est pas complètement limpide recommencer en utilisant plus de solution de Carrez I et II (15ml p.ex.)
- Mesurer ensuite le pouvoir rotatoire de la solution au polarimètre dans des tubes de 200mm. (voir mode d'emploi du polarimètre).

Résultats pour détermination en utilisant uniquement S

- S = pouvoir rotatoire total (PRT) en degrés saccharimétrique
- Calculer le poids réel de l'échantillon par rapport à la matière sèche : (poids pesé x %MS)/100
- Facteur correctif (voir feuille Carine) Blé = 9.4636, pomme de terre = 9.3107, **Maïs = 9.3662**
- % amidon = Fc x (**Pouvoir rotatoire**)
Poids réel

Matériel pour la deuxième détermination S'

- Ballons jaugés 100ml
- Nacelle de pesée
- Centrifugeuse Beckman et pots à centrifuger
- Filtres Whatman n°1
- Filtres Whatman 2V ou S&S 597 ½ (Ø 125mm)
- Erlen de 100ml et 250ml à col rodé 29/32
- Réfrigérant à reflux
- Bain-marie bouillant
- Entonnoirs (plastique ou verre)
- Polarimètre automatique équipé de tubes de 200mm
- Pipettes jaugées de 25 et 50ml
- Pieds gradués 100ml et 10ml

Réactifs pour la deuxième détermination S'

- Éthanol 40%
- HCl 25% (P/P) d=1.126
- Solutions de Carrez I et II

Mode opératoire

- Peser à 1 mg près (noter la prise d'essai) 5 g d'échantillon et les introduire dans un ballon jaugé de 100 ml à l'aide d'une nacelle à peser et y ajouter ± 80 ml d'éthanol à 40%. Laisser le ballon en attente durant 1 heure à la température ambiante. Pendant ce laps de temps, procéder toutes les 10 minutes à une agitation énergique de façon à bien homogénéiser la prise d'essai avec l'alcool. Après 1 heure mettre au trait avec l'alcool.
- Centrifuger (à 5000 tour/minute pendant 5 minutes à 20°C) les mélanges dans 6 fioles Beckman et filtrer ensuite avec un filtre n°1 au-dessus d'un erlen de 100 ml.
- Prélever à la pipette jaugée 50 ml de filtrat (=2.5 g de l'échantillon) et les introduire dans un erlen de 250 ml à col rodé 29/32 et ajouter 2.1 ml d'HCl à 25 % et agiter. Ajuster un réfrigérant à reflux sur l'erlen et plonger celui-ci dans un bain bouillant. Après 15 minutes exactement, retirer les erlen du bain, transvaser les contenus dans de ballons jaugés de 100 ml en rinçant un peu avec de l'eau distillée et refroidir à 20°C.
- Défèquer ensuite à l'aide des solutions de Carrez I et II, compléter au trait avec de l'eau. Agiter, filtrer (2V ou 597 ½) au-dessus d'un erlen de 100 ml et mesurer le pouvoir rotatoire comme indiqué précédemment.

Résultats avec S'

- S' = pouvoir rotatoire en degrés saccharimétrique, donné par les substances solubles dans l'éthanol 40% (EtOH)
- %amidon= $fc * \left(\frac{S}{\text{Poids réel}} - \frac{S'}{\text{poids réel EtOH } \pm 2} \right)$

Annexe 5. Protocole du laboratoire « Dosage de l'amylose apparent » basé sur la méthode colorimétrique de Morrison & Laignelet (1983), complété d'une délipidation (cf. encadré).

Dosage de l'amylose apparent et total Basé sur la méthode de Morrison & Laignelet, 1983

Principe : la teneur en amylose des échantillons d'amidon est déterminée par réaction colorimétrique en mesurant l'absorbance du complexe bleu « amylose-iodé » formé.

Matériel

- Tubes en verre à fond rond ou plat avec bouchons hermétiques
- Tubes Falcon de 15ml
- Ballons jaugés de 500, 50 et 25ml
- Berlins de 50 et 25ml
- Bouteille Duran 500ml
- Puce magnétique
- Vortex à tube
- Portoirs à tubes
- Cuvettes de spectrophotométrie en plastique
- 2 bains-marie
- Hotte
- Micropipettes automatiques 100-200µl et 1-10ml et tips correspondant
- Balance de précision et sabot de pesée
- Spectrophotomètre

Produits

- KI
- I2
- Urée
- DMSO (diméthyl-sulfoxyde)
- Standards d'amylopectine (corn amylopectin) et d'amylose (Megazyme 66% "High Amylose Maize Starch") purs
- Éthanol 96%
- Eau déminéralisée

Préparation des solutions

1° : solution Urée 6M/DMSO 1/9

- Pour 25ml de solution peser 9.01g d'urée dans un berlin de 25ml, ajouter environ 15ml d'eau et une puce magnétique et mélanger sur une plaque légèrement chaude jusqu'à dissolution, transvaser dans un ballon jaugé de 25ml et mettre au trait.
- Sous hotte, mettre un peu de DMSO dans un ballon jaugé de 500ml et y verser les 50ml de la solution d'urée (rincer le ballon d'urée avec du DMSO) et porter au trait. ☞ la solution dégage de la chaleur, laisser refroidir avant de porter au trait.
- Transvaser dans une bouteille Duran. Se conserve ± 1 mois au frigo.

2° : Solution KI/I2

- Peser 0.5g de KI et 0.05g d'I2 dans un berlin de 25ml et y verser quelques gouttes d'éthanol pour dissoudre l'iode
- Quand l'iode est dissout ajouter ± 10ml d'eau pour solubiliser le tout, verser dans un ballon jaugé de 25ml et porter au trait. La solution ne se conserve pas longtemps donc préparer extemporanément et garder dans le noir jusqu'à l'emploi.

Méthode

- Chauffer les bains-marie à 85 et 95°C
- Préparer 4 tubes en verre pour la courbe d'étalonnage et 2 tubes par analyse
- Les pesées doivent être le plus précises possible.
- Les standards pour la courbe sont à préparer avec le standard megazyme à 66% d'amylose et l'amylopectine BM (pesées corrigées en fonction de la matière sèche des produits déterminée au TGA)

	Megazyme 66% (mg)	AMP (mg)
0%	0	57.1
16.50%	14.4	42.9
33	28.7	28.6
66	57.5	0

- Peser précisément 50mg d'amidon dans un tube en verre (2 tubes par analyse). Tenir compte de la matière sèche pour avoir exactement 50mg d'amidon dans le tube = (50/MS)*100.
- Ajouter 5ml de solution urée/DMSO avec une micropipette et vortexer immédiatement pour éviter la formation de grumeaux.
- Continuer à vortexer jusqu'à dissolution complète de l'amidon. Tremper d'abord le tube dans le bain-marie à 85°C puis vortexer plusieurs fois, puis dans le bain-marie à 95°C et vortexer, jusqu'à obtention d'une solution limpide.
- Laisser ensuite les tubes 60min au bain-marie à 95°C en surveillant l'absence de formation de gel en agitant régulièrement, sortir du bain et laisser refroidir.

Délipidation (extraction des lipides)

- Mélanger 1 ml de la solution amidon - urée/DMSO obtenue à 9 ml d'éthanol 96%. Agiter pendant 15min.
- Centrifuger les solutions pendant 5 min à 2000 rpm.
- Éliminer le surnageant des échantillons et laisser les tubes à drainer pendant 5 min.
- Solubiliser le culot d'amidon dans 1 ml de solution urée/DMSO. Vortexer jusqu'à dissolution complète de celui-ci.
- Placer les échantillons délipidés pendant 30 min dans le bain-marie à 95°C.

- Pipeter 9.7ml d'H2O dans des tubes Falcon (2 Falcon / tube en verre, il y a donc 2x2 mesures par échantillon) et y ajouter 100µl d'échantillon amidon-U/DMSO, mélanger
- Préparer aussi un blanc avec 9.7ml d'H2O et 100µl de solution U/DMSO vierge
- Ajouter ensuite 200µl de solution I2/KI dans tous les tubes, mélanger et laisser reposer 20min dans le noir.
- Lire à 635nm dans des cuvettes spectro de 3ml avec en référence H2O et en blanc le mélange sans amidon (voir mode d'emploi du Shimadzu). La courbe se fait avec les 4 standards.

Résultats : La mesure est directement proportionnelle à la concentration (pas de facteur de correction) et est calculée sur la courbe standard par le logiciel du Shimadzu.

Annexe 6. Méthode AACC 30-10 « Crude fat in flour, bread, and baked cereal products not containing fruit ».

Crude Fat

AACC Method **30-10**
Page 1 of 2

**CRUDE FAT IN FLOUR, BREAD, AND BAKED CEREAL
PRODUCTS NOT CONTAINING FRUIT**

Final approval 4-13-81; revised 10-30-75 and 10-28-81

Apparatus

1. Water bath at 70–80°.
2. Beaker, 50-ml.
3. Röhrig or Mojonnier fat extn app.
4. Steam bath.
5. Drying oven.
6. Centrifuge.

Reagents

1. Ethyl alc, 95%.
2. HCl soln, 25 + 11.
3. Ethyl ether, free from residue on evapn.
4. Pet ether, bp below 60°.

Procedure

1. Place 2 g flour in 50-ml beaker, add 2 ml alc, and stir to moisten all particles. (Moistening of sample with alc prevents lumping on addn of acid.) Add 10 ml HCl (25 + 11), mix well, set beaker in water bath held at 70–80°, and stir at frequent intervals until sample is completely hydrolyzed (usually 30–40 min). (See Note.) Add 10 ml alc and cool.
2. Transfer mixt to Röhrig or Mojonnier fat extn app. Rinse beaker into extn tube with 25 ml ether in three portions. Stopper flask with cork, Neoprene, or other synthetic rubber stopper not affected by solvents, and shake vigorously 1 min. Add 25 ml redistd pet ether (bp below 60°) and again shake vigorously 1 min.
3. Let stand until upper liquid is practically clear, or centrifuge Mojonnier flask 20 min at ca 600 rpm.
4. Draw off as much ether fat soln as possible thru filter consisting of pledget of cotton packed firmly enough in stem of funnel to allow free passage of ether into weighed 125-ml flask. (Before weighing flask, dry it, and similar flask as counterpoise, in drying oven at 100° and then let stand in air to const wt).
5. Re-ext liquid remaining in tube twice, each time with only 15 ml of each ether; shake well on addn of each ether.
6. Draw off clear ether soln thru filter into same flask as before, and wash tip of spigot, funnel, and end of funnel stem free from suspended water with few ml of mixt of equal vols of the two ethers. Evap ethers slowly on steam bath.

Crude Fat

AACC Method **30-10**
Page 2 of 2

**Crude Fat in Flour, Bread, and Baked Cereal
Products Not Containing Fruit (continued)**

7. Dry fat in drying oven at 100° to const wt (ca 90 min). Remove flask and counterpoise from oven, let stand in air to const wt (ca 30 min), and weigh. (Owing to size of flask and nature of material, there is less error by cooling in air than in desiccator.)

8. Corr this wt by blank detn on reagents used.

Calculations

$$\% \text{ Fat} = \frac{\text{wt of fat (corr'd for blank)}}{\text{wt of sample}} \times 100$$

Note

Some products, such as wheat flour, granolas, and bread products, take up to 90 min to completely hydrolyze.

Reference

Association of Official Analytical Chemists. 1980. Official Methods of Analysis, 13th ed. Sec. 14.019, p. 213.

Annexe 7. Protocole du laboratoire « Dosage des polysaccharides non amylacés (« dietary fibres ») » (méthode AOAC 991.43).

ULg – GxABT	CARE : FoodIsLife – Axe : Smartech Laboratoire : Science des aliments et formulation	Page 1 sur 10
Mode opératoire	DOSAGE DES POLYSACCHARIDES NON AMYLACÉS (« DIETARY FIBRES ») MÉTHODE AOAC 991.43	

1. Objet

La méthode AOAC 991.43 (AACC 32-07) est une adaptation de la méthode AOAC 985.29 (AACC 32-05) pour réduire le temps d'analyse et améliorer la précision :

- le tampon MES-TRIS remplace le tampon phosphate
- une étape d'ajustement du pH est supprimée
- le volume total de réaction est réduit
- les enzymes sont adaptées en fonction

Elle consiste en trois attaques enzymatiques successives (amylase, protéase et amyloglucosidase) permettant d'extraire un résidu enrichi en fibres quantifiables par gravimétrie. Elle convient mieux pour distinguer les fibres solubles des fibres insolubles.

La méthode AOAC surestime la teneur réelle en fibres, à l'inverse de la méthode de Englyst qui la sous-estime.

2. Domaine d'application

Méthode valable pour tout type d'échantillon. Toutefois, l'échantillon doit être préalablement préparé (voir 5.4.a).

3. Document de référence

- Lee, S.C. ; Prosky, L. ; De Vries, J.W. (1992). Determination of total, soluble and insoluble dietary fiber in foods – Enzymatic-gravimetric method, MES-TRIS Buffer: Collaborative study. *Journal of AOAC International*, 15: 395-416.

4. Définition

- « Dietary fibres » : constituants des cellules végétales résistant à l'hydrolyse par les enzymes digestives humaines et incluant tous les polysaccharides indigestibles (cellulose, hémicelluloses, oligosaccharides, pectines, gommes, cires) et la lignine (Trowell et al., 1976)

5. Description

5.1. Principe

- Trois attaques enzymatiques successives (α -amylase, protéase et amyloglucosidase) permettent d'extraire un résidu enrichi en fibres quantifiables par gravimétrie dans lequel l'amidon et les protéines ont été majoritairement éliminés
- Les fibres solubles sont précipitées par addition d'éthanol
- La valeur obtenue doit être corrigée par la teneur en cendres et en protéines du résidu et par le blanco

ULg – GxABT	CARE : FoodIsLife – Axe : Smartech Laboratoire : Science des aliments et formulation	Page 2 sur 10
Mode opératoire	DOSAGE DES POLYSACCHARIDES NON AMYLACÉS (« DIETARY FIBRES ») MÉTHODE AOAC 991.43	

5.2. Appareillage / matériel

- Creusets de porosité P2 :
 - 2 creusets par échantillon pour les fibres totales
 - 4 creusets par échantillon : 2 pour les fibres insolubles et 2 pour les fibres solubles
- Balance analytique permettant d'effectuer des pesées jusqu'à 4 décimales
- Cuillère
- Etuve électrique ventilée et réglée pour travailler à 103°C±2°C
- Dessiccateur garni d'un déshydratant efficace
- Bain-marie thermostaté à 100°C
- Bain agitant et thermostaté à 60°C – « Tecator 1024 Shaking Water Bath »
- Bêchers de 600 ml
- Verres de montre
- Erlenmeyers de 500 et 1000 ml
- Fioles de filtration
- Erlenmeyers à col rodé de 250 ml avec bouchons
- Cylindres gradués de 10, 25 et 50 ml
- Micropipette de 10 – 100 µl + tips adaptés
- Poids à lester
- Gants anti-chaaleur
- Chronomètre
- Spatules en plastique
- Micropipette de 1 – 10 ml + tips adaptés
- pH-mètre avec ses solutions « étalons » pH7 et pH4
- Pipettes « Pasteur » en plastique
- Papier doux
- Micropipette de 100 – 1000 µl + tips adaptés
- Pompe à vide « Vacuubrand® MZ 2C NT »
- « Fibertec System E 1023 Filtration Module » de la marque « Tecator »
- Four à moufle « Nabertherm »
- Dumas Elementar Rapid N Cube
- Erlenmeyer à tubulure latérale de 1000 ml avec joints en caoutchouc
- Vanne de vide
- Etuve électrique ventilée et réglée pour travailler à 70°C±2°C

5.3. Réactifs

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique.

a) Eau

- Elle doit être, au minimum, de qualité distillée

b) Céélite® Hyflo® Super Cel, filtre, Supelco®

- Réactif commercial (fournisseur : Merck – référence : 1.02688)

ULg – GxABT	CARE : FoodIsLife – Axe : Smartech Laboratoire : Science des aliments et formulation	Page 3 sur 10
Mode opératoire	DOSAGE DES POLYSACCHARIDES NON AMYLACÉS (« DIETARY FIBRES ») MÉTHODE AOAC 991.43	

c) Solution d'hydroxyde de sodium 6 N

- Pour 1000 ml de solution :
 - Dans un berlin de 800 ml, peser 240 g de pastilles d'hydroxyde de sodium et les dissoudre dans un peu d'eau distillée
 - Lorsque c'est froid, transvaser quantitativement dans un ballon jaugé de 1000 ml
 - Amener au trait de jauge avec de l'eau distillée et homogénéiser
 - Stocker la solution dans une bouteille Schott

d) Tampon MES-TRIS

- MES hydraté ≥99,5% (fournisseur : Sigma-Aldrich – référence : M8250)
- TRIS(hydroxyméthyl)aminométhane (fournisseur : Merck – référence : 1.08382)
- Pour 2000 ml de tampon :
 - Peser, dans un berlin, 19,52 g de MES
 - Peser, dans un second berlin, 12,2 g de TRIS
 - Transvaser ces poudres, de manière quantitative, avec de l'eau distillée dans un ballon jaugé de 2000 ml
 - Amener le niveau de la solution, avec de l'eau distillée, à ± 1700 ml
 - Ajuster le pH à 8,2 (24°C) avec du NaOH 6 N
 - **Remarque** : à 20°C, ajuster le pH à 8,3 tandis qu'à 28°C, ajuster le pH à 8,1.
 - Amener au trait de jauge avec de l'eau distillée et homogénéiser
 - Stocker le tampon dans une bouteille Schott

e) Enzymes

- α-amylase, solution thermostable prête à l'emploi (fournisseur : Sigma-Aldrich – référence : A3306)
- Protéase de *Bacillus licheniformis*, poudre lyophilisée (fournisseur : Sigma-Aldrich – référence : P3910)
 - A préparer le jour de l'analyse
 - Pour 1 ml de solution :
 - Dans un vial brun, peser 50 mg de protéase
 - Ajouter, à l'aide d'une micropipette, 1 ml de tampon MES-TRIS
 - Homogénéiser
- Amyloglucosidase d'*Aspergillus niger*, solution prête à l'emploi (fournisseur : Sigma-Aldrich – référence : A9913)

Remarque : les enzymes doivent être conservées au réfrigérateur.

f) Solution d'acide chlorhydrique 0,561 N

- Pour 1000 ml de solution :
 - Dans un ballon jaugé de 1000 ml contenant environ 750 ml d'eau distillée, ajouter lentement tout en agitant 47 ml d'acide chlorhydrique minimum 37%
 - Laisser refroidir puis amener au trait de jauge avec de l'eau distillée et homogénéiser
 - Stocker la solution dans une bouteille Schott

ULg – GxABT	CARE : FoodIsLife – Axe : Smartech Laboratoire : Science des aliments et formulation	Page 4 sur 10
Mode opératoire	DOSAGE DES POLYSACCHARIDES NON AMYLACÉS (« DIETARY FIBRES ») MÉTHODE AOAC 991.43	

g) Solution d'acide chlorhydrique 1 N

- Pour 1000 ml de solution :
 - Dans un ballon jaugé de 1000 ml contenant environ 750 ml d'eau distillée, ajouter lentement tout en agitant 84 ml d'acide chlorhydrique minimum 37%
 - Laisser refroidir puis amener au trait de jauge avec de l'eau distillée et homogénéiser
 - Stocker la solution dans une bouteille Schott

h) Solution d'hydroxyde de sodium 1 N

- Pour 1000 ml de solution :
 - Dans un berlin de 800 ml, peser 40 g de pastilles d'hydroxyde de sodium et les dissoudre dans un peu d'eau distillée
 - Lorsque c'est froid, transvaser quantitativement dans un ballon jaugé de 1000 ml
 - Amener au trait de jauge avec de l'eau distillée et homogénéiser
 - Stocker la solution dans une bouteille Schott

i) Ethanol Eurodénaturé ≥96% TechniSolv®

- Réactif commercial (fournisseur : VWR – référence : 85824)

j) Solution de RBS T 105 à 2% = solution de nettoyage

- Réactif commercial (fournisseur : RBS Chemical-Products sa – référence : RBS T 105)
- Pour 1000 ml de solution :
 - Prélever, à l'aide d'un cylindre gradué, 20 ml de RBS T 105
 - Les verser dans une bouteille Schott de 1000 ml contenant environ 980 ml d'eau chaude
 - Homogénéiser

5.4. Mode opératoire

a) Préparation des échantillons

- Les échantillons dont la teneur en matières grasses est supérieure à 10% doivent être dégraissés et la perte de matières grasses doit être prise en compte lors du calcul
- Les échantillons céréaliers doivent être moulus à travers une grille de 500 µm
- Les fruits doivent être désucrés puis moulus à travers une grille de 500 µm et la perte de sucres doit être prise en compte lors du calcul
- Les légumes doivent être lyophilisés puis moulus à travers une grille de 250 µm et la teneur en matière sèche doit être prise en compte lors du calcul
- Tous les échantillons doivent être séchés à 70°C et la teneur en matière sèche doit être prise en compte lors du calcul

ULg – GxABT	CARE : FoodIsLife – Axe : Smartech Laboratoire : Science des aliments et formulation	Page 5 sur 10
	DOSAGE DES POLYSACCHARIDES NON AMYLACÉS (« DIETARY FIBRES ») MÉTHODE AOAC 991.43	
Mode opératoire		

b) Préparation des creusets

- La veille de la manipulation :
 - Peser, à 1 mg près, le creuset (m_{creuset})
 - Introduire environ 0,5 g de céélite dans le creuset
 - Peser, à 1 mg près, le creuset contenant la céélite ($m_{\text{creuset}+\text{céélite}}$)
 - Placer les creusets ainsi préparés dans une étuve ventilée et réglée à $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit
- Le jour de la manipulation :
 - Sortir les creusets de l'étuve et les placer dans un dessiccateur jusqu'à ce qu'ils reviennent à température ambiante
 - Peser, à 0,1 mg près, les creusets contenant la céélite après une nuit à l'étuve ($m_{\text{creuset}+\text{céélite}}$ après une nuit à l'étuve)

c) Préparation de l'analyse

- Allumer le bain-marie et régler sa consigne à 100°C
- Allumer le bain agitant, sélectionner la gamme de températures 50 – 80°C et régler sa consigne à 60°C
- **Remarque** : pour l'agitation, régler la vitesse sur 4 et appuyer sur « Shake ».
- Remplir 6 béchers de 600 ml avec d'éthanol eurodénaturé $\geq 96\%$ technisolv®, les couvrir d'un verre de montre et les placer dans le bain agitant et thermostatisé à 60°C
- Dans le cas du dosage des fibres insolubles et solubles, remplir un erlenmeyer de 500 ml avec de l'eau distillée, le couvrir d'un verre de montre et le placer dans le bain-marie dont la température sera abaissée à 70°C après le traitement de l' α -amylase
- Préparer les fioles de filtration

d) Digestion de l'échantillon

- Dans un erlenmeyer à col rodé de 250 ml, peser à 0,1 mg près, 1 g d'échantillon ($m_{\text{échantillon}}$)
- Ajouter, au cylindre gradué, 40 ml de tampon MES-TRIS et homogénéiser
- Ajouter, à l'aide d'une micropipette, 50 μl de α -amylase et homogénéiser
- Placer les erlenmeyers dans le bain-marie réglé à 100°C pendant 35 minutes et agiter de temps en temps
- Laisser refroidir à 60°C et disperser les gels éventuellement formés dans l'erlenmeyer avec une spatule ; rincer les parois et la spatule avec 10 ml d'eau distillée
- Ajouter, à l'aide d'une micropipette, 100 μl de la solution de protéase et incubé, pendant 30 minutes, dans le bain agitant et thermostatisé à 60°C
- Ajouter, à l'aide d'une micropipette, 5 ml d'HCl 0,561 N
- Calibrer le pH-mètre avec ses solutions « tampon » pH7 et pH4
- Ajuster le pH à 4,0 – 4,7 à 60°C avec du NaOH 1 N ou du HCl 1 N
- Ajouter, à l'aide d'une micropipette, 300 μl d'amyloglucosidase et incubé, pendant 30 minutes, dans le bain agitant et thermostatisé à 60°C

ULg – GxABT	CARE : FoodIsLife – Axe : Smartech Laboratoire : Science des aliments et formulation	Page 6 sur 10
	DOSAGE DES POLYSACCHARIDES NON AMYLACÉS (« DIETARY FIBRES ») MÉTHODE AOAC 991.43	
Mode opératoire		

e) Fibres totales

- Tarer les béchers qui vont récupérer le contenu des erlenmeyers
- Vider le contenu des erlenmeyers dans les béchers de 600 ml
- Ajouter 4 volumes d'éthanol eurodénaturé $\geq 96\%$ technisolv® préalablement chauffé à 60°C tout en utilisant une partie de cet éthanol pour décoller les particules ayant adhérees aux parois de l'erlenmeyer
- Laisser précipiter à température ambiante pendant 60 minutes
- Placer les creusets et les fioles de filtration
- **Remarque** : afin que le vide se fasse correctement, il est conseillé de toujours placer l'ensemble des fioles de filtration et ce, même si tous les emplacements ne sont pas utilisés.
- Redistribuer le lit de céélite avec 15 ml d'éthanol eurodénaturé $\geq 96\%$ technisolv® préalablement chauffé à 60°C
- Allumer la pompe ainsi que l'appareil puis placer les sélecteurs sur « V (vacuum) »
- Filtrer le résidu de digestion
- **Remarque** : en cas de colmatage, déplacer les sélecteurs sur « P » afin de mettre un coup de pression puis les replacer sur « V ».
- Rincer le bécher et le résidu avec de l'éthanol eurodénaturé $\geq 96\%$ technisolv® préalablement chauffé à 60°C
- En fin de filtration, remettre les sélecteurs en position centrale, éteindre l'appareil ainsi que la pompe puis retirer les fioles de filtration et récupérer les creusets
- Sécher les creusets contenant la céélite et le résidu dans l'étuve ventilée et réglée à $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit
- Le lendemain matin, sortir les creusets de l'étuve et les placer dans un dessiccateur jusqu'à ce qu'ils reviennent à température ambiante
- Peser, à 0,1 mg près, les creusets contenant la céélite et le résidu ($m_{\text{creuset}+\text{céélite}+\text{résidu}}$)
- Doser les cendres :
 - En fin de journée, placer les creusets dans le four à moufle
 - Régler le temps sur 600 minutes et la température sur 525°C puis appuyer sur « Start »
 - Le lendemain matin, appuyer sur « Stop » puis sortir les creusets du four à moufle et les placer dans un dessiccateur jusqu'à ce qu'ils reviennent à température ambiante
 - Peser, à 0,1 mg près, les creusets contenant les cendres ($m_{\text{creuset}+\text{cendres}}$)
- Doser les protéines :
 - A l'aide d'une spatule, gratter le contenu du creuset et le transférer quantitativement dans une feuille de papier préalablement tarée
 - **Remarque** : étant limité par la quantité de prise d'essai par feuille, il faut obligatoirement répartir le contenu du creuset dans plusieurs feuilles et en tenir compte lors du calcul.

ULg – GxABT	CARE : FoodIsLife – Axe : Smartech Laboratoire : Science des aliments et formulation	Page 7 sur 10
Mode opératoire	DOSAGE DES POLYSACCHARIDES NON AMYLACÉS (« DIETARY FIBRES ») MÉTHODE AOAC 991.43	

- Noter, à 0,1 mg près, la prise d'essai
- Analyser les pastilles au Dumas

Remarques :

- Faire la somme des prises d'essai et des « N Area » pour toutes les pastilles préparées pour un creuset et encoder ces valeurs dans le logiciel du Dumas afin d'obtenir la teneur en azote ainsi que la teneur en protéines
- Utiliser 6,25 comme facteur de conversion entre la teneur en azote et la teneur en protéines

f) Fibres insolubles

- Placer les creusets et les fioles de filtration
Remarque : afin que le vide se fasse correctement, il est conseillé de toujours placer l'ensemble des fioles de filtration et ce, même si tous les emplacements ne sont pas utilisés.
- Redistribuer le lit de célite avec 3 ml d'eau distillée préalablement chauffée à 70°C
- Allumer la pompe ainsi que l'appareil puis placer les sélecteurs sur « V (vacuum) »
- Filtrer le résidu de digestion
Remarque : en cas de colmatage, déplacer les sélecteurs sur « P » afin de mettre un coup de pression puis les replacer sur « V ».
- Rincer l'erlenmeyer et le résidu avec de l'eau distillée préalablement chauffée à 70°C
- En fin de filtration, remettre les sélecteurs en position centrale, éteindre l'appareil ainsi que la pompe puis retirer les fioles de filtration et récupérer les creusets
- Sécher les creusets contenant la célite et le résidu dans l'étuve ventilée et réglée à 103±2°C pendant une nuit
- Le lendemain matin, sortir les creusets de l'étuve et les placer dans un dessiccateur jusqu'à ce qu'ils reviennent à température ambiante
- Peser, à 0,1 mg près, les creusets contenant la célite et le résidu ($m_{\text{creuset+célite+résidu}}$)
- Doser les cendres :
 - En fin de journée, placer les creusets dans le four à moufle
 - Régler le temps sur 600 minutes et la température sur 525°C puis appuyer sur « Start »
 - Le lendemain matin, appuyer sur « Stop » puis sortir les creusets du four à moufle et les placer dans un dessiccateur jusqu'à ce qu'ils reviennent à température ambiante
 - Peser, à 0,1 mg près, les creusets contenant les cendres ($m_{\text{creuset+cendres}}$)
- Doser les protéines :
 - A l'aide d'une spatule, gratter le contenu du creuset et le transférer quantitativement dans une feuille de papier préalablement tarée
Remarque : étant limité par la quantité de prise d'essai par feuille, il faut obligatoirement répartir le contenu du creuset dans plusieurs feuilles et en tenir compte lors du calcul.

ULg – GxABT	CARE : FoodIsLife – Axe : Smartech Laboratoire : Science des aliments et formulation	Page 8 sur 10
Mode opératoire	DOSAGE DES POLYSACCHARIDES NON AMYLACÉS (« DIETARY FIBRES ») MÉTHODE AOAC 991.43	

- Noter, à 0,1 mg près, la prise d'essai
- Analyser les pastilles au Dumas

Remarques :

- Faire la somme des prises d'essai et des « N Area » pour toutes les pastilles préparées pour un creuset et encoder ces valeurs dans le logiciel du Dumas afin d'obtenir la teneur en azote ainsi que la teneur en protéines
- Utiliser 6,25 comme facteur de conversion entre la teneur en azote et la teneur en protéines

g) Fibres solubles

- Tarer les béchers qui vont récupérer le contenu des fioles de filtration
- Vider le contenu des fioles de filtration dans les béchers de 600 ml
- Ajouter 4 volumes d'éthanol eurodénaturé ≥96% technisolv® préalablement chauffé à 60°C tout en utilisant une partie de cet éthanol pour décoller les particules ayant adhérentes aux parois de l'erlenmeyer
- Laisser précipiter à température ambiante pendant 60 minutes
- Placer les creusets et les fioles de filtration
Remarque : afin que le vide se fasse correctement, il est conseillé de toujours placer l'ensemble des fioles de filtration et ce, même si tous les emplacements ne sont pas utilisés.
- Redistribuer le lit de célite avec 15 ml d'éthanol eurodénaturé ≥96% technisolv® préalablement chauffé à 60°C
- Allumer la pompe ainsi que l'appareil puis placer les sélecteurs sur « V (vacuum) »
- Filtrer le résidu de digestion
Remarque : en cas de colmatage, déplacer les sélecteurs sur « P » afin de mettre un coup de pression puis les replacer sur « V ».
- Rincer le bécher et le résidu avec de l'éthanol eurodénaturé ≥96% technisolv® préalablement chauffé à 60°C
- En fin de filtration, remettre les sélecteurs en position centrale, éteindre l'appareil ainsi que la pompe puis retirer les fioles de filtration et récupérer les creusets
- Sécher les creusets contenant la célite et le résidu dans l'étuve ventilée et réglée à 103±2°C pendant une nuit
- Le lendemain matin, sortir les creusets de l'étuve et les placer dans un dessiccateur jusqu'à ce qu'ils reviennent à température ambiante
- Peser, à 0,1 mg près, les creusets contenant la célite et le résidu ($m_{\text{creuset+célite+résidu}}$)
- Doser les cendres :
 - En fin de journée, placer les creusets dans le four à moufle
 - Régler le temps sur 600 minutes et la température sur 525°C puis appuyer sur « Start »
 - Le lendemain matin, appuyer sur « Stop » puis sortir les creusets du four à moufle et les placer dans un dessiccateur jusqu'à ce qu'ils reviennent à température ambiante
 - Peser, à 0,1 mg près, les creusets contenant les cendres ($m_{\text{creuset+cendres}}$)

ULg – GxABT	CARE : FoodIsLife – Axe : Smartech	Page 9 sur 10
	Laboratoire : Science des aliments et formulation	
Mode opératoire	DOSAGE DES POLYSACCHARIDES NON AMYLACÉS (« DIETARY FIBRES ») MÉTHODE AOAC 991.43	

ULg – GxABT	CARE : FoodIsLife – Axe : Smartech	Page 10 sur 10
	Laboratoire : Science des aliments et formulation	
Mode opératoire	DOSAGE DES POLYSACCHARIDES NON AMYLACÉS (« DIETARY FIBRES ») MÉTHODE AOAC 991.43	

- Doser les protéines :
 - A l'aide d'une spatule, gratter le contenu du creuset et le transférer quantitativement dans une feuille de papier préalablement tarée
Remarque : étant limité par la quantité de prise d'essai par feuille, il faut obligatoirement répartir le contenu du creuset dans plusieurs feuilles et en tenir compte lors du calcul.
 - Noter, à 0,1 mg près, la prise d'essai
 - Analyser les pastilles au Dumas
Remarques :
 - Faire la somme des prises d'essai et des « N Area » pour toutes les pastilles préparées pour un creuset et encoder ces valeurs dans le logiciel du Dumas afin d'obtenir la teneur en azote ainsi que la teneur en protéines
 - Utiliser 6,25 comme facteur de conversion entre la teneur en azote et la teneur en protéines

h) Nettoyage des creusets

- Placer les creusets dans le four à moufle
- Régler le temps sur 0 minute et la température sur 525°C puis appuyer sur « Start »
- Le lendemain matin, appuyer sur « Stop » puis sortir les creusets du four à moufle et les laisser revenir à température ambiante
- Remplir les creusets avec la solution de RBS à 2% et laisser agir durant, au minimum, 01h00
- Filtrer, à l'aide d'un erlenmeyer à tubulure latérale relié à une vanne de vide, les creusets contenant la solution de RBS à 2%
- Rincer, à l'aide d'un erlenmeyer à tubulure latérale relié à une vanne de vide, les creusets à l'eau de ville chaude
- Rincer, à l'aide d'un erlenmeyer à tubulure latérale relié à une vanne de vide, les creusets à l'eau distillée
- Sécher les creusets dans une étuve ventilée et réglée à 70°C
- Une fois les creusets secs, les placer dans le four à moufle
- Régler le temps sur 0 minute et la température sur 525°C puis appuyer sur « Start »
- Le lendemain matin, appuyer sur « Stop » puis sortir les creusets du four à moufle et les laisser revenir à température ambiante

6. Remarques

- Réaliser les mesures en double
- Réaliser un blanco (fibres + cendres + protéines)
- Déterminer la teneur en matière sèche des échantillons en tenant compte des éventuelles pertes de matières grasses, de sucres et d'eau lors de la préparation de l'échantillon

7. Expression des résultats

Les résultats en pourcentage en masse du produit humide sont obtenus comme suit :

$$\% \text{ de fibres du produit humide} = ((R_1 + R_2) / 2 - (\%P + \%A) * (R_1 + R_2) / 2 - B) * 100 / ((m_1 + m_2) / 2)$$

$$\text{Blanco} = B = ((R_1 + R_2) / 2) - ((\%P + \%A) * ((R_1 + R_2) / 2))$$

%P = valeur obtenue en faisant la somme des prises d'essai et des « N Area » pour toutes les pastilles préparées pour un creuset puis en encodant ces valeurs dans le logiciel du Dumas

$$\%A = (m_{\text{creuset+cendres}} - m_{\text{creuset+céilte après une nuit à l'étuve}}) / (m_{\text{creuset+céilte+résidu}} - m_{\text{creuset+céilte après une nuit à l'étuve}})$$

Les résultats en pourcentage en masse du produit sec sont obtenus comme suit :

$$\% \text{ de fibres du produit sec} = \% \text{ de fibres du produit humide} * (100/MS)$$

Où :

R₁ et R₂ sont les masses des résidus après séchage (en grammes)
%P est le pourcentage des protéines du résidu
%A est le pourcentage des cendres du résidu
m₁ et m₂ sont les masses des prises d'essai (en grammes)
MS est la teneur en matière sèche de l'échantillon

Dans le cas où l'échantillon a été dégraissé et/ou désucré, la prise d'essai doit être recalculée :

$$m_r = (m / (100 - \%MG - \%S)) * 100$$

Où :

m est la masse de la prise d'essai (en grammes)
%MG est le pourcentage de matières grasses de l'échantillon
%S est le pourcentage de sucres de l'échantillon

Annexe 8. Méthode gravimétrique de détermination de la teneur en cendres spécialement dédiée aux céréales (Atisa).

Détermination de la teneur en cendres

But et principe

Dosage des cendres d'un échantillon de farine. Les cendres sont les résidus de sels minéraux contenus dans un composé organique récupérés après calcination complète de ce composé à haute température. Ces matières minérales proviennent en majeure partie du son (enveloppes des grains), ce qui permet de déterminer les types de farine.

Dosage gravimétrique des cendres après calcination à 900 °C de la prise d'essai.

Appareillage



Le four à moufle Nabertherm a un système de chauffage par deux côtés grâce à des plaques chauffantes en céramique (chauffage par trois côtés sur les fours plus modernes). Ce type de four peut atteindre une température maximum de 1100 °C et possède un cadran permettant de régler une rampe de température (sur les nouveaux fours à mouffles, des paliers de températures peuvent également être encodés).



Réactif

- Ethanol min. 95 %

Mode opératoire

a) Préparation

- Placer les creusets en quartz dans le four à moufle (max 12)
- Préchauffer le four à 900 °C
 - Brancher la prise
 - Appuyer sur ON
 - Régler « Time » sur 0 minutes = temps nécessaire pour atteindre la t°
→ Régler le temps sur 0 nous permet d'atteindre la t° le plus vite possible
 - Régler « T » sur 900 °C
 - Appuyer sur Start
- Lorsque le four a atteint 900 °C, sortir les creusets
 - Ouvrir la porte du four ! Attention : lunettes + gants !
 - Placer les creusets sur la porte à l'aide d'une pince
 - Laisser refroidir ± 5' (min t° du four de 750 °C voir 650 °C)
 - Placer les creusets sur la plaque noire
 - Refermer la porte du four
 - Laisser refroidir ± 5'
 - Placer les creusets au dessiccateur et laisser refroidir

b) Analyse

- Peser les creusets
- Ajouter précisément ± 2,5 g d'échantillon
- Ajouter quelques gouttes d'éthanol jusqu'à humidifié le max de la farine (± 1,5 ml)
- Mettre les creusets dans le four à 900 °C
→ Attention, l'éthanol va flamber et les flammes vont sortir du four
- Attendre qu'il n'y ait plus de flamme
- Refermer le four
- Laisser les creusets 2h30 dans le four
- Sortir les creusets (idem préparation)
- Eteindre le four
 - Appuyer sur « Stop » pour arrêter le four de chauffer
 - Appuyer sur OFF pour éteindre le four
 - Débrancher la prise
- Laisser les creusets refroidir au dessiccateur
- Peser les creusets

c) Nettoyage des creusets

- Préparer un grand bécher de 2-3 L avec un fond de HCl 1N
→ $V_{HCl\ cc} = \frac{N_{HCl\ 1N} \times V_{HCl\ 1N}}{N_{HCl\ cc}} = \frac{1 \times 5}{12} = 0,4167\ L = 416,7\ ml / 5\ L\ de\ solution$
- Plonger les creusets un par un dans le bain d'acide (3-4 creusets / étage)
- Recouvrir d'un grand verre de montre
- Chauffer (t° à fond sur 10)
- Après 5 minutes d'ébullition, arrête la chauffe
- Attendre éventuellement que le bain d'acide refroidisse
- Transvaser les creusets dans un grand bécher contenant de l'eau de ville
- Rincer les creusets à l'eau de ville
- Rincer les creusets à l'eau distillée
- Sécher les creusets à l'étuve

d) Résultats

Echantillon	Tare	m éch	m aps	C	
	g	g	g	%	Moyenne

$$C = \frac{\text{Masse aps} - \text{Tare}}{\text{Masse éch}} \times 100$$

- Tare : Masse du creuset avant incinération (g)
- m éch : Masse de l'échantillon avant incinération (g)
- m aps : Masse du creuset et de l'échantillon après incinération (g)
- C : Teneur en cendres contenue dans l'échantillon (% = masse en g de sels minéraux obtenus après incinération d'un échantillon de farine pour 100 g de produit)

La répétabilité ne doit pas dépasser 0,20 %

Classification des farines

Taux de cendres (%)	Type	Farine	Utilisation
< 0,5	45	Blanche	Pâtisserie
0,5 – 0,6	55	Blanche	Pains ordinaires (blancs)
0,62 – 0,75	65	Blanche	Pains de campagne, pâtes à tarte et pizzas
0,75 – 0,90	80	Bise / semi-complète	Pains spéciaux (bis, semi-complets), pizzas
1,00 – 1,20	110	Complète	Pains bis et pains complets

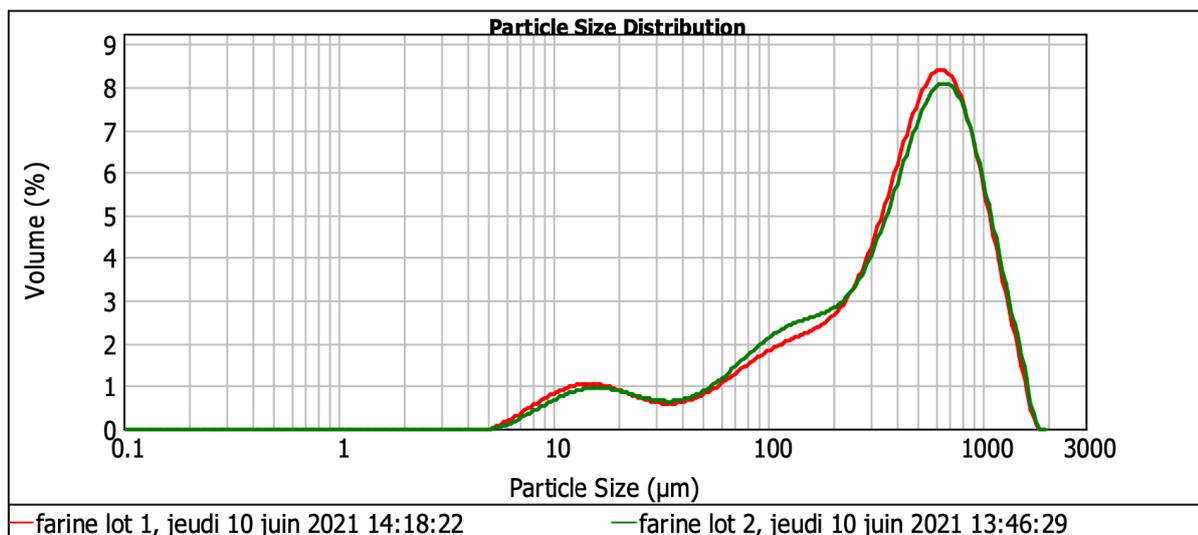
Annexe 9. Résultats de caractérisation des deux lots de farine de maïs utilisés.

➤ **Composition**

Constituants	Farine lot 1		Farine lot 2	
	Moyennes [%]	Écart-types [%]	Moyennes [%]	Écart-types [%]
Amidon	65,53	1,02	64,87	0,08
• Amylose apparent	11,91	0,25	11,48	0,15
• Amylose total	15,48	1,04	15,13	0,79
Fibres totales	16,45	-	16,57	-
• Fibres insolubles	13,67	-	14,16	-
• Fibres solubles	2,78	-	2,41	-
Protéines	7,00	0,06	7,07	0,18
Matières grasses	3,96	0,07	4,81	0,01
Cendres	1,05	0,01	1,13	0,01
Eau	13,17	0,00	13,97	0,00
Total	107,16		108,42	

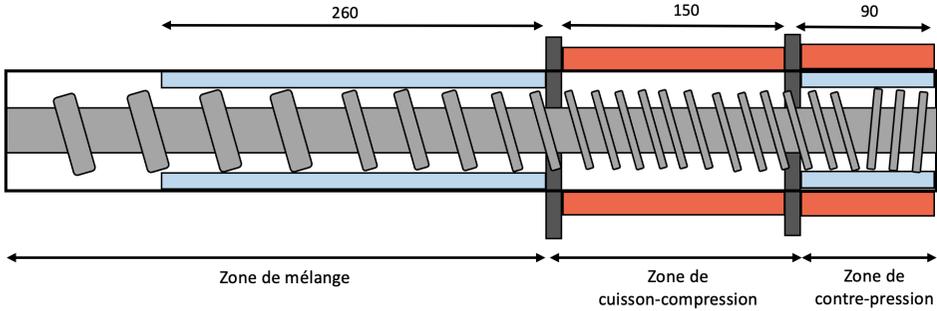
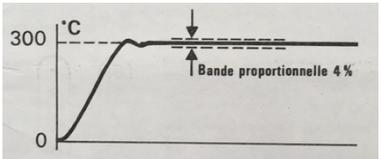
➤ **Répartition granulométrique et diamètre médian des particules**

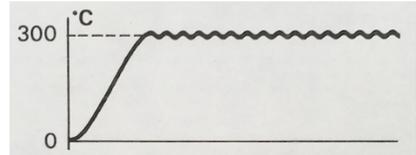
Lot de farine	d (0.1) [μm]	d (0.5) [μm]	d (0.9) [μm]
Farine lot 1	46,51 ± 1,92	452,27 ± 6,84	1009,51 ± 12,58
Farine lot 2	54,26 ± 1,94	452,44 ± 3,81	1038,25 ± 9,92



Annexe 10. Fiche technique des principales composantes du cuiseur-extrudeur.

Trémie d'alimentation	Géométrie et volume	Forme : pyramide tronquée renversée
		Volume : 38 l (minimum 4 kg par essai)
		→ Trois palmes permettent d'homogénéiser la matière et une vis sans fin permet de la faire progresser jusqu'au fourreau d'extrusion
	Moteur d'alimentation de la vis	Marque : Leroy-Sommer (Angoulême, France)
		Type : MVS 50
		Excitation : séparée
		Courant : continu
		Puissance : 0,375 kW
		Vitesse de rotation maximale : 2000 tours/min
		Tension : inducteur (100V – 0,6A) et induit (170V – 2,8 A)
Réducteur de vitesse (boîte de vitesse)	Modèle et marque : Compact bloc Leroy-Sommer (Angoulême, France)	
	Type : CB.B2.U.B3	
	Réduction : 1/12,9	
Vis d'extrusion (Fig. add.7)	Moteur d'alimentation	Marque : Leroy-Sommer (Angoulême, France)
		Type : CB160151 (triphasé)
		Excitation : séparée
		Courant : continu
		Puissance : 11 kW
		Vitesse de rotation maximale : 3000 tours/min
		Tension : inducteur (190V – 1,36A) et induit (440V – 26A)
	Débit maximum : 70 kg/h	
	Réducteur de vitesse (boîte de vitesse)	Modèle et marque : Compact bloc Leroy-Sommer (Angoulême, France)
		Type : C3.52.UB3.S.B3
	Réduction : 1/10,5	
Géométrie et dimensions	→ Le cuiseur-extrudeur comporte deux vis (montées sur arbre long) imbriquées tournant dans le même sens (vis co-rotatives) dont l'entraxe est de 45 mm	
	→ La longueur totale des vis est de 630 mm	
<p align="center"><i>Figure additionnelle 7. Schéma de la vis d'extrusion (dimensions à l'échelle et données en millimètre).</i></p>		

Fourreau d'extrusion (Fig. add.8)	Dimensions	Diamètre interne : 55,5 mm Longueur : 60 cm
	Zones	<p><u>1) Zone de mélange</u> → Présence d'un système de refroidissement (longueur : ± 260 mm) : circulation d'eau froide dans une jaquette entourant le fourreau possible, via l'ouverture d'une vanne</p> <p><u>2) Zone de cuisson-compression</u> → Présence d'un système de chauffe par induction d'une puissance de 7 kW (longueur : ± 150 mm)</p> <p><u>3) Zone de contre-pression</u> → Présence d'un système de refroidissement (longueur : ± 90 mm) : circulation d'eau froide dans une jaquette entourant le fourreau possible, via l'ouverture d'une vanne → Présence d'un système de chauffe par induction d'une puissance de 3 kW (longueur : ± 90 mm)</p>  <p style="text-align: center;"><i>Figure additionnelle 8. Schéma du fourreau d'extrusion (dimensions à l'échelle et données en millimètre).</i></p>
Panneau de commande	Régulateurs de T	Modèle et marque : 2MG (2 pages – modulé – avec indicateur) Statop
		<p><u>Caractéristiques</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Un seul point de consigne - Présence d'un indicateur : permet de connaître l'écart du statisme et de le corriger éventuellement → T inférieure à la consigne alors le système de chauffage par induction passe de l'état non excité à excité, le voyant lumineux passe donc de rouge à vert - Deux modes d'action possibles <ul style="list-style-type: none"> ○ Régulation modulée à action proportionnelle et dérivée avec réglage de la cadence et de l'action dérivée (Fig. add.9) : Ce mode d'action établit le chauffage par pulsations successives, fournissant une puissance moyenne variable de 100 à 0%, constamment corrigée en fonction de l'écart mesure-consigne (action proportionnelle) et en fonction de la vitesse de variation de la T (action dérivée) → Mode d'action recommandé lorsqu'une stabilité rigoureuse de la T est recherchée : il élimine les oscillations de la T et assure un rétablissement rapide du régime d'équilibre après une perturbation  <p style="text-align: center;"><i>Figure additionnelle 9. Représentation graphique du mode de régulation à action proportionnelle et dérivée des régulateurs de température.</i></p>

		<p>→ Modulation de la durée : permet de stabiliser la T sans oscillation, à l'intérieure d'une bande proportionnelle de 2%, de part et d'autre de la T de consigne. Trois positions du bouton de commande existent : 4, 2 et 1 où la période moyenne du cycle et la constante du temps d'action dérivée sont respectivement 5s et 12,5s, 10s et 25s ainsi que 20s et 50s</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Action tout ou rien (Fig. add.10) : Ce mode d'action établit ou interrompt le chauffage selon que la T est inférieure ou supérieure à la valeur de consigne affichée. La T évolue par petites oscillations dont l'amplitude peut être réduite par un réglage convenable de la puissance de chauffe
		 <p>Figure additionnelle 10. Représentation graphique du mode d'action tout ou rien des régulateurs de température.</p>
Filières	Géométrie et dimension	<p>Forme : ronde</p> <p>Diamètre : 4 mm</p>
Granulateur	Géométrie et dimensions	→ Le granulateur est le système de découpe du produit sortant de l'extrudeur : il est constitué de deux petits couteaux en acier montés sur un axe qui peut être mis en rotation
		Longueur des couteaux : 30 mm
	Moteur d'alimentation	Marque : GBrot (Montigny-les-Cormeilles, France)
		Type : 5.06.90/40 2p
		Puissance : 500 W
		Intensité : 4,8 A
Tension : inducteur et induit (150V)		
Vitesse de rotation maximale : 2000 tours/min		

méthode 3-35 temp ambiante z00122.dql

Info

Wizard document type: XRD
User: Administrator
Site: Gembloux
Sample:
Comments:
User task file: none
Total estimated time: 0:00:34:51 [d:hh:mm:ss]

Ranges

#1: Locked Coupled

Meas. delay time 0.00 [s] = 0:00:00:00 [d:hh:mm:ss]
Estimated scan time 2091.00 [s] = 0:00:34:51 [d:hh:mm:ss]
Scan mode continuous scan
Start position 3
Increment 0.0197601
#steps 1619
Time per step 1.27 [s]
Motorized slit changer: OUT
Synchronous rotation OFF
Generator voltage 40 [kV]
Generator current 30 [mA]

Drives

Theta

Drive number 1
Encoder used No
Position 1.5000 [°]
Oscillation No

2Theta

Drive number 2
Encoder used No
Position 3.0000 [°]
Oscillation No

Z-Drive

Drive number 7
Encoder used No
Position 0.0122000000 [mm]
Oscillation No

Divergence Slit

Drive number 8
Encoder used No
Position v4.000 [mm]
Oscillation No

Lynx-Iris

Drive number 21
Encoder used No
Position 1.00000 [mm]
Oscillation No

LynxEye

Electronic window is current default

Annexe 12. Description des essais préliminaires de maîtrise de l'extrudeur.

Les conditions de production des essais détaillés ci-dessous sont les suivantes :

- T : 130°C
- VV : 200 rpm
- TH : 0%
- Humidité du mélange : 17%
- Vitesse de la trémie d'alimentation : ± 35 rpm

Le t_0 est à chaque fois considéré comme le moment de sortie des premiers snacks expansés.

➤ Évolution du profil de température

La première source d'hétérogénéité évidente provenant du système d'extrusion est l'évolution des T des trois zones du fourreau (mélange, cuisson-extrusion et contre-pression). Les T varient fortement au cours d'un essai (**Fig. add.11**) : la zone de mélange, qui ne possède pas de système de chauffe, suit la tendance « sinusoïdale » de la zone de cuisson-extrusion adjacente qui lui transmet une partie de sa chaleur par conduction. Cette tendance en sinus est due au fait que le système de chauffe de la zone de cuisson-extrusion fonctionne comme tout système de régulation de la T : selon que la T est inférieure ou supérieure à la valeur de consigne affichée, le système de chauffe établit ou interrompt le chauffage, causant une évolution de la T par de petites oscillations. En reprenant la courbe orange du graphe ci-dessous à partir du temps t_0 , il est aisé d'observer que la courbe orange diminue doucement, et ce jusqu'à passer sous les 130°C ($\pm 128^\circ\text{C}$). Ensuite, la courbe augmente jusqu'à atteindre une T maximale ($\pm 142^\circ\text{C}$), pour diminuer de nouveau progressivement, les diminutions de T successives étant majoritairement dues au transfert de chaleur entre le système de chauffe et la masse en cours d'extrusion. Par contre, au sein de la zone de contre-pression, la T ne fait qu'augmenter durant l'essai. Cela est très probablement dû à l'augmentation continue de la pression au sein de cette partie du fourreau.

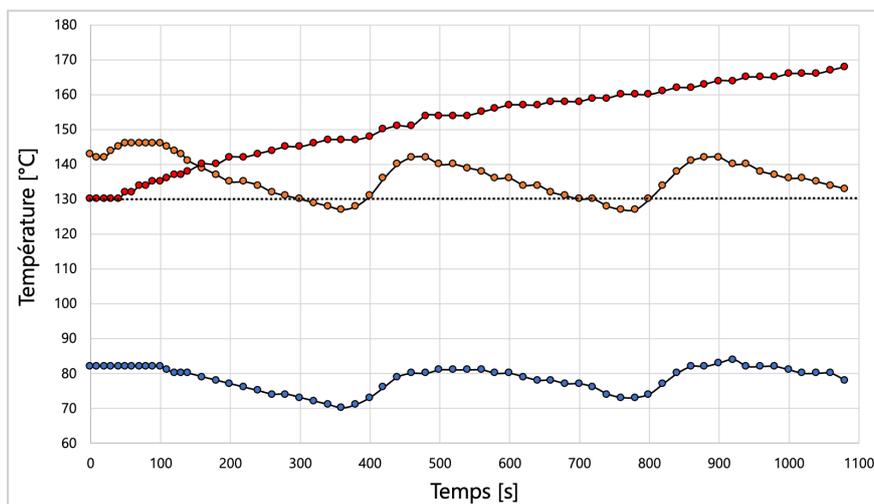


Figure additionnelle 11. Évolution de la température des trois zones du fourreau au cours du temps (température cible fixée : 130°C).

Courbe bleue : température de la zone de mélange / *Courbe orange* : température de la zone de cuisson-extrusion
Courbe rouge : température de la zone de contre-pression

➤ Ouverture/fermeture des vannes d'alimentation des systèmes de refroidissement

En outre, l'ouverture/fermeture des vannes permettant d'alimenter les systèmes de refroidissement au niveau des zones de mélange et de contre-pression impacte incontestablement l'évolution des T des trois zones. En ce qui concerne la maîtrise de la T de la zone de contre-pression, une « régulation manuelle » est possible via l'ouverture de la vanne du système de refroidissement associé durant deux-trois secondes, quelques fois durant

les essais (**Fig. add.12**). Pour tous les essais, la vanne alimentant en eau le système de refroidissement au niveau de la zone de mélange a été conservée ouverte de moitié, sans quoi la T de la zone de mélange était bien trop importante (largement supérieur à 90°C comme préconisé⁶).

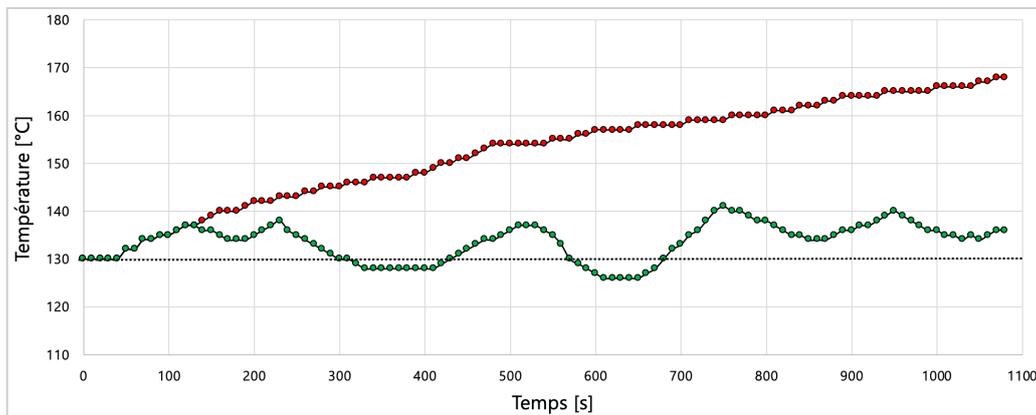


Figure additionnelle 12. Évolution de la température de la zone de contre-pression sans et avec « régulation manuelle » (c'est-à-dire ouverture de la vanne alimentant le système de refroidissement en eau froide) au cours du temps.

Courbe rouge : température sans « régulation manuelle » / *Courbe verte* : température avec « régulation manuelle »

➤ Évolution de l'intensité du courant

Une autre source d'hétérogénéité du procédé identifiée provient de l'ampérage indiqué par le panneau de commande : l'intensité du courant fourni par le moteur électrique des vis varie pendant le déroulement d'un même essai. Après avoir déterminé le débit du doseur de la trémie d'alimentation (lorsque le curseur est réglé sur 22, ce qui correspond à une vitesse d'environ 35 rpm), deux phénomènes ont été mis en évidence : (1) le débit du doseur alimentant les vis d'extrusion varie durant l'essai, certainement suite à un effet de tassement de la matière au sein de la trémie, lui-même dû à la quantité de mélange présente dans cette dernière et (2) il existe une relation entre le débit du doseur et l'intensité du courant fourni par le moteur des vis : un débit plus important cause une augmentation de l'intensité du courant, et inversement. De plus, il existe une période de fluctuation de l'intensité du courant avant sa stabilisation pendant les deux premières minutes après la sortie des premiers snacks expansés (**Fig. add.13**).

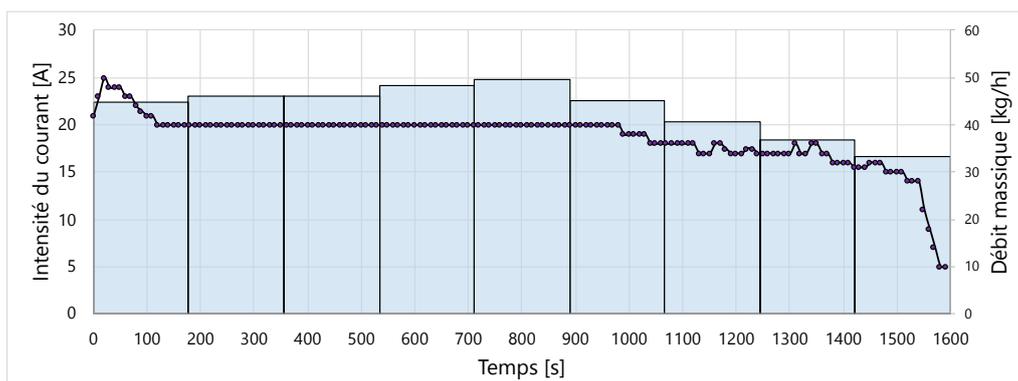


Figure additionnelle 13. Évolution de l'intensité du courant fournie par le moteur électrique des vis et du débit de mélange alimentant le fourreau d'extrusion au cours du temps (± 21 kg de mélange placés dans la trémie).

Les mesures de l'intensité du courant et du débit du doseur ont été obtenues via des essais différents.

Courbe mauve : intensité du courant / *Bâtonnets bleus* : débit massique.

➤ Détermination du temps de passage

Afin d'estimer le temps passé par la masse au sein du fourreau, un essai a été dédié à la détermination de la distribution du temps de séjour et du temps de séjour moyen, le temps de séjour étant bien une distribution

suite à la propagation non-homogène de la matière transportée le long du fourreau. De plus, le temps de séjour moyen est défini comme le temps moyen nécessaire à la matière pour passer au travers du fourreau d'extrusion, et représente donc le temps moyen durant lequel la matière est exposée aux conditions drastiques d'extrusion⁸⁵. Pour les estimer, du colorant rouge Allura en poudre (additif E129, Doucy sprl, Fernelmont, Belgique) a été utilisé comme tracer colorimétrique au sein de la masse à extruder⁸⁵.

Concrètement, pendant l'extrusion de l'essai, une petite quantité d'un mélange de farine-rouge Allura (23g, avec 3,8% de rouge Allura) a été ajoutée via la trappe d'ajout manuel. A partir de ce moment, posé comme le t_0 , tous les snacks produits ont été prélevés via des intervalles de collecte de 10s⁸⁵. Des prélèvements ont été menés jusqu'à disparition visuelle de la couleur rouge des snacks (**Fig. add.15**). Le paramètre colorimétrique a^* (vert/rouge) de l'espace CIELAB des snacks ainsi produits a été mesuré via un spectrophotomètre ColorFlex[®] EZ (Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, USA), préalablement calibré grâce à une plaque de calibration noire puis blanche, après broyage des échantillons ($< 0,250 \mu\text{m}$). La distribution du temps de séjour (**Fig. add.14**), exprimant la variation de la concentration en tracer à l'extrémité de la filière au cours du temps, a été déterminé via la fonction suivante :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \frac{C_i}{\sum_0^{\infty} C_i \cdot \Delta t_i}$$

avec C_i valeur du paramètre a^* à l'instant i et Δt_i l'intervalle de temps entre les prélèvements [s] (10s).

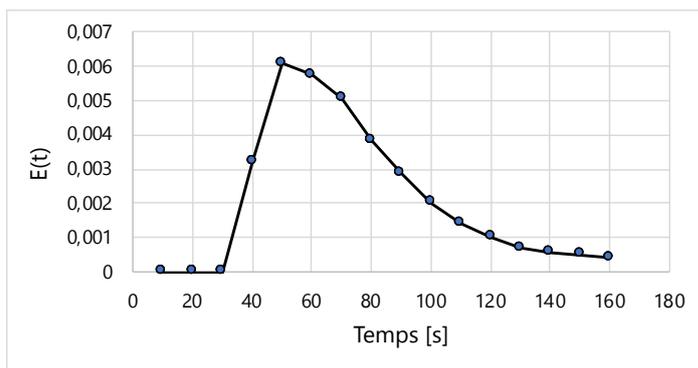


Figure additionnelle 14. Distribution du temps de séjour à 200 rpm.

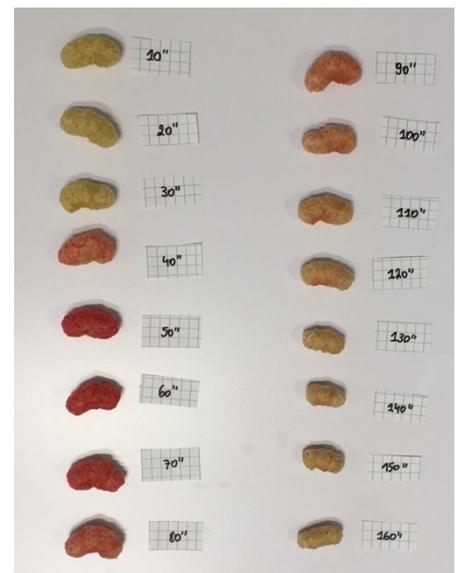


Figure additionnelle 15. Évolution de la couleur des snacks au cours de l'avancement du colorant Rouge Allura au sein du fourreau pour une vitesse de vis de 200 rpm.

Le temps de séjour moyen a finalement été calculé via l'équation suivante, obtenue par intégration de la distribution du temps de séjour $E(t)$ multipliée par le temps :

$$t_{\text{séjour moyen}} [s] = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt = \frac{\sum t_i \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum C_i \cdot \Delta t_i}$$

avec t_i le temps à la fin du prélèvement [s], C_i la valeur du paramètre a^* et Δt_i l'intervalle de temps entre les prélèvements [s] (10s). Cette équation a ainsi permis de conclure que le temps de séjour moyen à 200 rpm est d'environ 75 secondes. Étant donné que le temps de séjour est logiquement majoritairement dépendant de la VV, il a été possible d'estimer par règle de trois que les temps de séjour moyens de la masse au sein du fourreau d'extrusion à 150 et 250 rpm sont de respectivement de ± 95 et ± 55 secondes.

➤ Détermination du temps nécessaire à l'élimination du lubrifiant des vis

Étant donné le possible développement d'une viscosité importante durant le procédé d'extrusion, il est préférable de passer un produit gras avant d'allumer le doseur, sans quoi il est fort probable que le mélange farine-eau bouche les filières, les vis et le fourreau d'extrusion, ce qui cause un accroissement très important de l'ampérage qui pourrait détériorer l'extrudeur. L'occurrence de l'apparition d'une telle viscosité dépend évidemment des paramètres opératoires appliqués ainsi que de la composition du mélange. C'est pourquoi, avant chaque essai, 250g de graines de colza ont directement été ajoutés dans fourreau d'extrusion, via la trappe d'ajout manuel. Afin de déterminer le temps nécessaire à l'élimination totale de l'huile provenant du colza, un dosage de la matière grasse présente dans les snacks produits durant les premières 2min30 (prélèvement toutes les 30 secondes, à partir de t_0), a été réalisé via la méthode AACC 30-10 « Crude fat in flour, bread, and baked cereal products not containing fruit » (Annexe 6). D'après cette analyse et la teneur en matière grasse dosée dans la farine (Annexe 9), le colza passé avant production des échantillons contamine les snacks en matière grasse additionnelle. En se référant cependant à l'évolution de la teneur en matière grasse des snacks au cours du temps de prélèvement (**Fig. add.16**), il apparaît qu'après 150 secondes d'extrusion, ce qui correspond à deux fois le temps de séjour moyen, les snacks sortants ne contiennent plus de surplus de matière grasse.

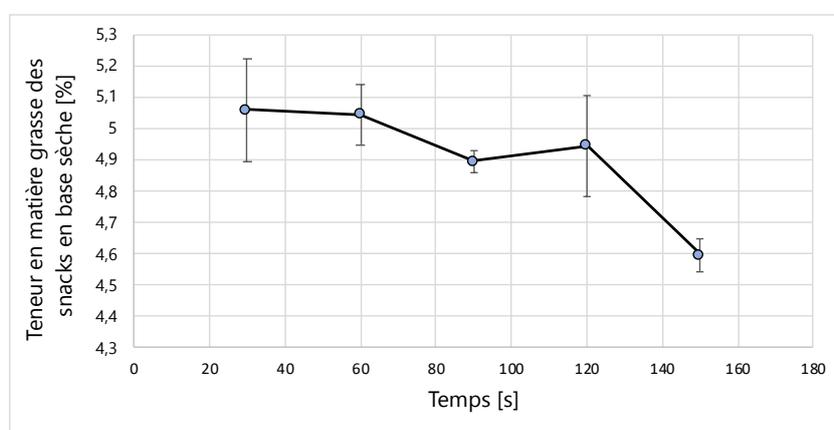


Figure additionnelle 16. Évolution de la teneur en matière grasse des snacks en base sèche au cours du temps de prélèvement.

Après chaque essai, des graines de colza ont également été passées, comme préconisé dans le manuel d'utilisation de l'extrudeur ($\pm 500g$).

➤ Conditionnement

La dernière source d'hétérogénéité identifiée est le laps de temps entre la production et le conditionnement : il a été remarqué que plus les snacks étaient laissés à sécher longtemps avant d'être conditionnés, plus certaines des caractéristiques de texture, telles que la dureté et le travail de compression, possédaient des valeurs faibles. Cela est très certainement dû au fait qu'exposer les snacks pendant un laps de temps différent aux conditions ambiantes provoque un changement significatif de l' a_w ¹¹⁴. En effet, les variabilités de la dureté et du travail entre des échantillons conditionnés 30 min et 120 min après production sont toutes significativement différentes de 0 (p-valeurs respectives de 0,000).

➤ Protocole de production et d'échantillonnage

Sur base de la découverte de ces sources d'hétérogénéité, un protocole de production et d'échantillonnage des snacks extrudés a été mis en place (**Fig. add.17**) afin de les contrôler et qu'elles impactent le moins possible les propriétés physicochimiques et de texture de snacks. Celui-ci a dès lors été utilisé pour produire tous les essais suivants.

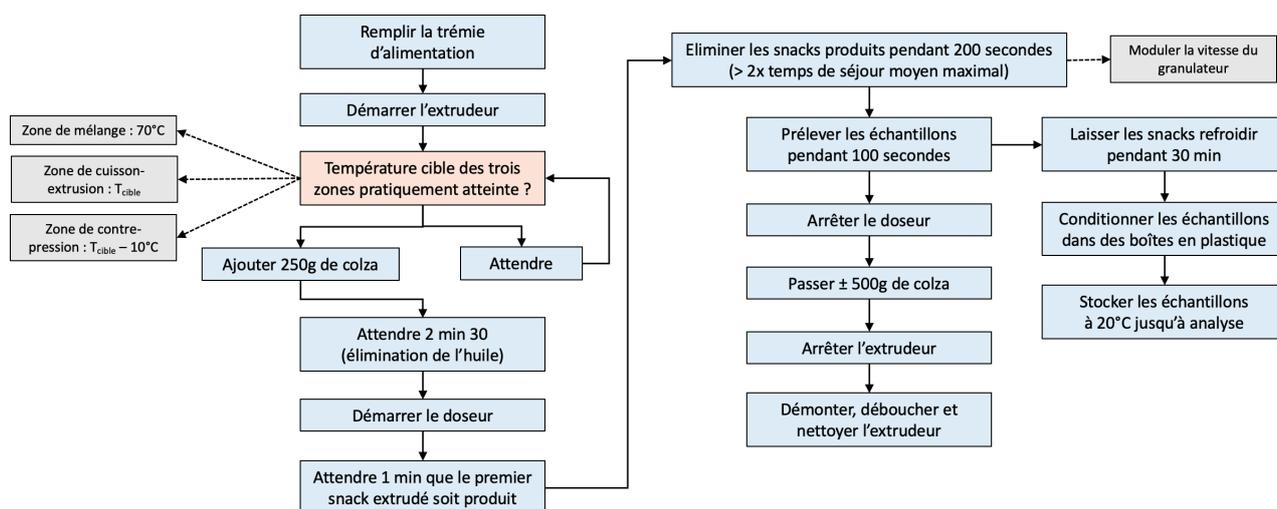
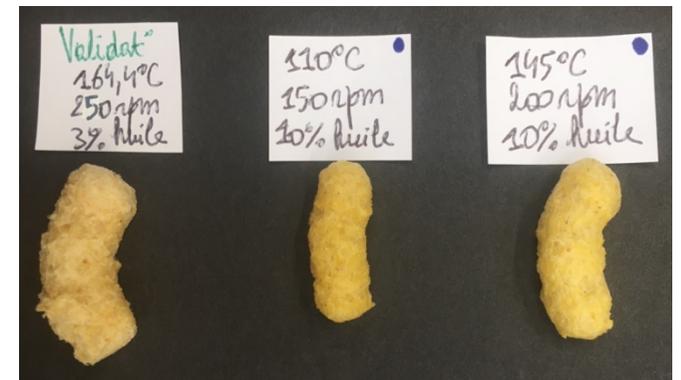


Figure additionnelle 17. Organigramme de production et d'échantillonnage des snacks.

Tout d'abord, la trémie d'alimentation a été remplie à l'aide de 16 kg du mélange à extruder préalablement obtenu grâce au mélangeur-batteur. L'extrudeur a ensuite été démarré : les vis ont été mises en rotation à la vitesse désirée, les trois zones du fourreau ont été réglées à la T souhaitée (zone de mélange : 70°C / zone de cuisson-extrusion : T cible / zone de contre-pression : T cible – 10°C), les interrupteurs ont été allumés et la vanne d'alimentation en eau de la zone de mélange a été ouverte de moitié (la vanne alimentant la zone contre-pression a été maintenue fermée durant l'ensemble des essais). Concernant les T, deux éléments sont à préciser. Premièrement, bien que la T de la zone de mélange ait été fixée à 70°C, celle-ci a généralement été dépassée étant donné sa dépendance vis-à-vis de la T de la zone de cuisson-extrusion qui lui est adjacente : la T de cette zone ne peut donc être maîtrisée et le réglage de celle-ci à 70°C ne permet que de suivre son évolution. Deuxièmement, la T de la zone de contre-pression a été fixée à 10°C de moins que la zone de cuisson-extrusion : cela a été mis en place pour ne pas subir l'augmentation croissante de la T de cette zone. En effet, étant donné que l'échantillonnage a été réalisé un certain temps après le démarrage de l'appareil (les explications suivent), la T de cette zone se situait bien dans la gamme de la T cible au moment de l'échantillonnage. Ensuite, une fois les T souhaitées pratiquement atteintes, c'est-à-dire que les écrans de visualisation de la T des différentes zones indiquaient la T désirée additionnée de quelques degrés (2-3°C) et que le chauffage était toujours bien interrompu, 250g de graines de colza ont été ajoutés directement dans le fourreau d'extrusion via la trappe d'ajout manuel. Après avoir attendu 2 min 30 que la majorité de l'huile répandue soit sortie du fourreau, le doseur de la trémie d'alimentation (réglé sur 22, ce qui correspond à une vitesse d'environ 35 rpm) a été démarré pour que le mélange à extruder puisse atteindre le fourreau. Environ une minute après le démarrage de ce doseur, les premiers snacks extrudés expansés ont été formés. Afin d'atteindre la stabilité du débit délivré par le doseur et de s'assurer d'éliminer tout reste d'huile provenant du colza préalablement ajouté, les snacks produits pendant les 200 secondes suivantes, ce qui correspond à deux fois le temps de séjour moyen maximal (c'est-à-dire à 150 rpm), ont été éliminés. Pendant ce laps de temps, la vitesse du granulateur a été modulée (entre 13 et 18 généralement, ce qui correspond à une vitesse d'environ 260-360 rpm) pour ajuster la taille des extrudats à 3-4 cm. Durant les 100 secondes suivantes, tous les snacks ont été prélevés afin de constituer l'échantillon de l'essai. Ceux-ci ont été laissés à refroidir pendant 30 min (afin que toute l'eau présente dans leur structure ait le temps de s'évaporer et que les structures puissent se solidifier) sur des plaques métalliques perforées avant d'être conditionnés dans des boîtes en plastique hermétiques conservées à 20°C jusqu'à analyse. Parallèlement, une fois les 100 secondes d'échantillonnage terminées, le doseur a été arrêté et environ 500g de graines de colza ont directement été ajoutés au fourreau. Une fois que la majorité de la matière présente au sein des vis était sortie du fourreau, l'extrudeur a été arrêté, démonté, débouché et nettoyé afin de pouvoir être réutilisé ultérieurement.

Annexe 13. Photos comparatives de tous les snacks (produits sur le cuiseur-extrudeur du laboratoire et achetés dans le commerce).



Annexe 14. Confrontation des résultats brutes à la littérature.

➤ Énergie spécifique mécanique

La SME enregistrée durant la production des essais du plan expérimental s'échelonne de 68,2 à 229,5 Wh/kg. Les valeurs obtenues correspondent bien aux gammes couramment obtenues pour des essais d'extrusion de matière amylacée^{11,21,93,97,126,163,35,52,54,70-72,82,85}.

➤ Propriétés de texture

▸ Ratio d'expansion

Le ratio d'expansion des essais produits varie de $2,55 \pm 0,13$ à $3,73 \pm 0,22$. Le volume de la matière est donc multiplié jusqu'à trois fois et demi en sortie des filières. Ces résultats sont concordants vis-à-vis des ratios décrits par la littérature pour l'extrusion de farine de maïs^{1,18,70,74,84,108,132}, bien que celui-ci peut parfois grimper jusqu'à pratiquement de 5 dans certaines conditions de production^{18,80,84,107}.

▸ Densité apparente

La densité apparente des snacks produits fluctue de $0,090 \pm 0,008$ à $0,271 \pm 0,031$ g/cm³. De nouveau, des résultats similaires ont également été reportés par d'autres auteurs^{1,2,5,18,72,84,108}, bien que des densités plus faibles⁸⁴ et plus élevées^{1,18} aient notamment été trouvées.

▸ Texturométrie : dureté, travail de compression et croustillance

Évidemment, il existe une forte dépendance entre les résultats obtenus par texturométrie et les conditions du test appliqué (type de test, sonde, paramétrage du texturomètre, etc.).

Les valeurs moyennes pour la dureté et le travail de compression varient respectivement de $58,4 \pm 10,4$ à $467,9 \pm 67,2$ N et 356 ± 60 à 2651 ± 783 N.mm pour les différents essais. Concernant la dureté, des valeurs dans la gamme de celles obtenues sont parfois décrites^{85,91,93}, bien que les sondes et paramètres des tests soient différents de ceux utilisés. Par contre, aucune source bibliographique consultée utilisant le travail pour caractériser la texture n'a réalisé de test de texture similaire ou n'a pas renseigné les valeurs du travail pour leurs essais. Il n'a donc pas été possible de comparer les résultats obtenus.

Les plages de données du nombre de pics positifs obtenus à l'aide des seuils respectifs de 0,05, 0,3 et 1N s'étendent de 119 ± 49 à 303 ± 87 , de 101 ± 43 à 270 ± 80 et de 15 ± 10 à 95 ± 37 . Concernant la diminution moyenne, elles vont de $0,33 \pm 0,08$ à $2,35 \pm 0,88$ N, de $0,45 \pm 0,09$ à $2,76 \pm 1,03$ N et de $2,70 \pm 1,3$ à $6,55 \pm 1,39$ N. La distance moyenne varie elle de 279 ± 62 à 1148 ± 214 . Ces données n'ont pas été comparées à la littérature, majoritairement suite à la dépendance de ces mesures aux paramétrages du texturomètre.

➤ Propriétés physicochimiques

▸ Statut de l'eau

Les snacks produits possèdent une a_w qui s'échelonne de $0,237 \pm 0,002$ à $0,500 \pm 0,003$. Par conséquent, en plus de ne présenter aucun risque de développement microbologique ($a_w < 0,6$)^{129,133}, ils sont caractérisés par une gamme de disponibilité en eau libre couramment décrite pour des snacks extrudés^{17,32,134,135,164}.

Par contre, la m_s varie de $0,900 \pm 0,001$ à $0,928 \pm 0,002$ g/g, ce qui correspond à entre 10 et 7,2% d'eau. Les pertes en eau observées suite au procédé sont en accord avec la littérature^{83,134}. Les snacks obtenus dans le cadre de ce travail peuvent donc tous être considérés comme des aliments à faible teneur en eau¹³⁴. Il est à noter que de nombreux auteurs réalisent un post-séchage après extrusion, réduisant la teneur en eau finale des snacks produits^{72,74,75,85,89,116,126,130}.

▸ Indice d'absorption et de solubilité dans l'eau

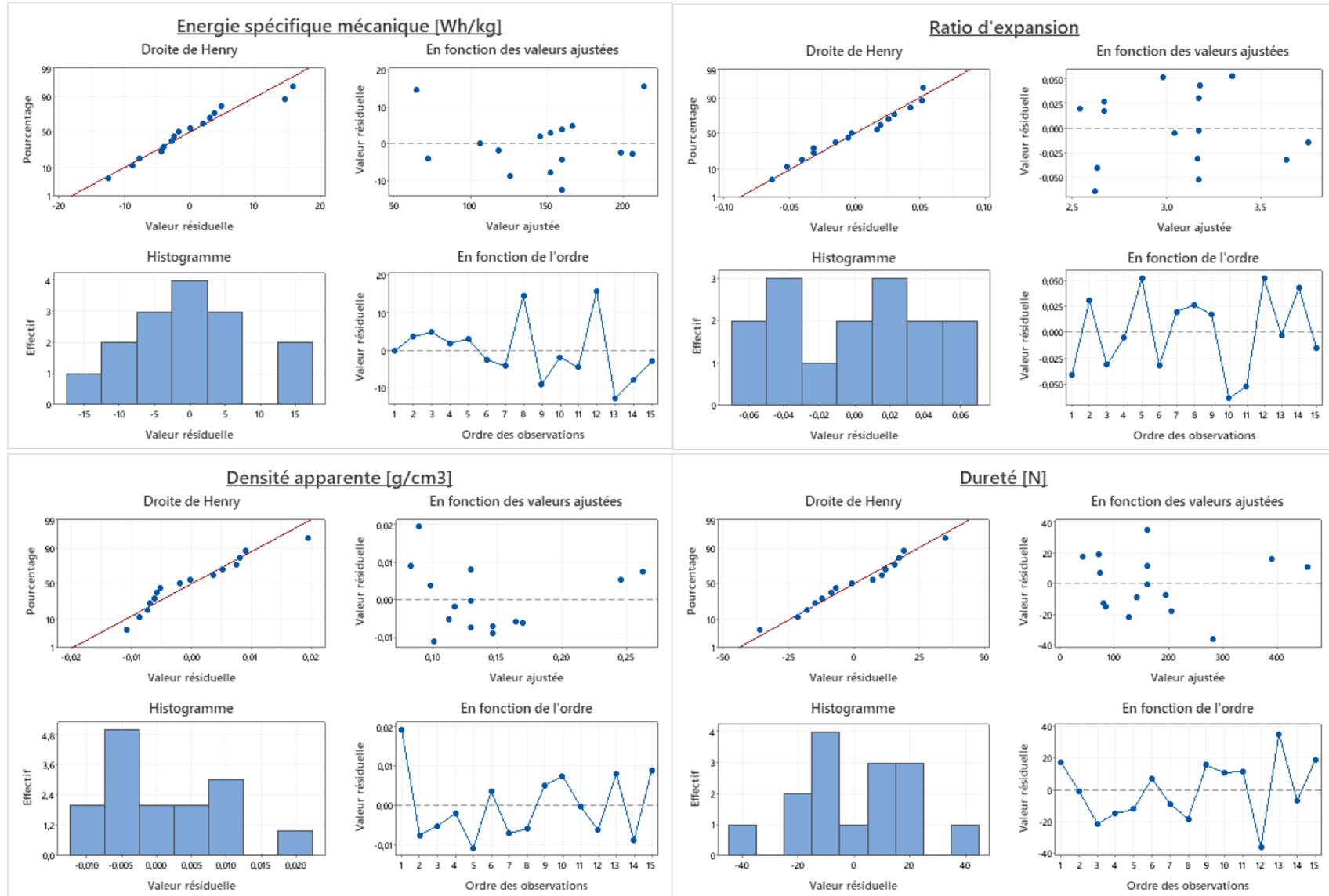
Le WAI des poudres de snacks varie de $3,13 \pm 0,78$ à $5,16 \pm 0,05$ g/g, tandis que le WSI varie de $22,7 \pm 0,6$ à $47,3 \pm 9,4$ %. Ces résultats coïncident parfaitement avec les valeurs WAI et WSI obtenus pour des snacks principalement produits avec de la farine de maïs¹³⁷.

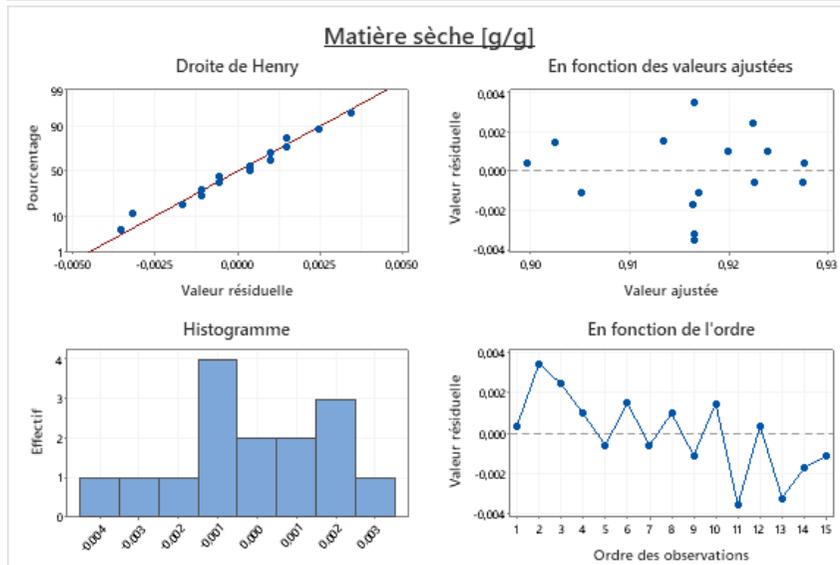
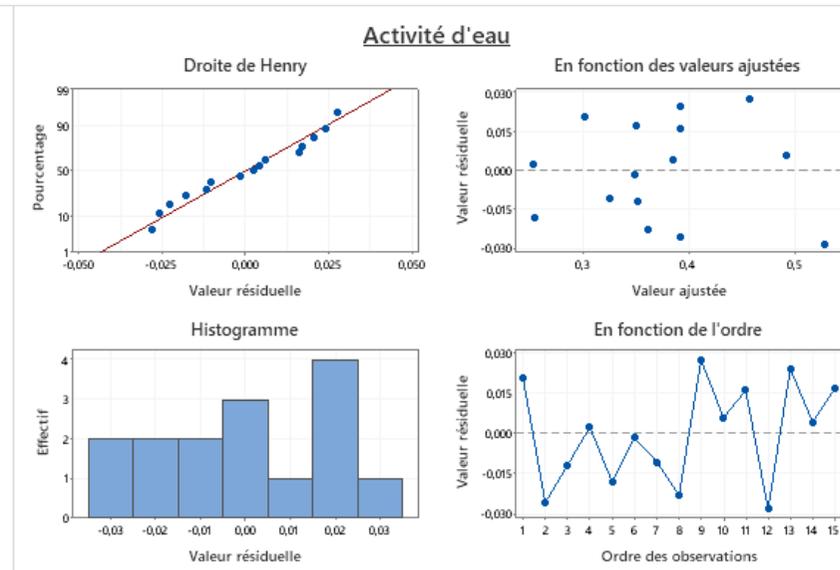
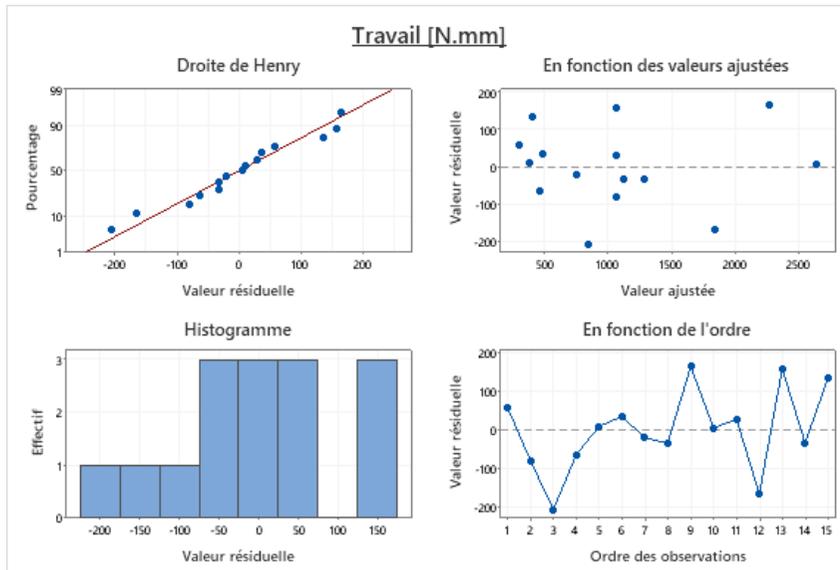
▸ Diffraction des rayons X

En s'intéressant aux résultats obtenus par DRX, l'existence de deux types de cristallinité au sein des échantillons peut être affirmée. En effet, certains essais présentent des pics à $\pm 7,4^\circ$, $13,2^\circ$ et $19,7^\circ$, tandis que les autres possèdent des pics à $\pm 6,8^\circ$, $11,9^\circ$ et $18,1^\circ$. Généralement, la cristallinité décrite après extrusion correspond aux pics à $\pm 7,4^\circ$, $13,2^\circ$ et $19,7^\circ$ ^{33,35,53,130,139,143,145}.

Annexe 15. Diagrammes des valeurs résiduelles des modèles associés aux variables réponses.

Énergie spécifique mécanique [Wh/kg], ratio d'expansion, densité apparente [g/cm³], dureté [N], travail [N.mm], activité d'eau et matière sèche [g/g].





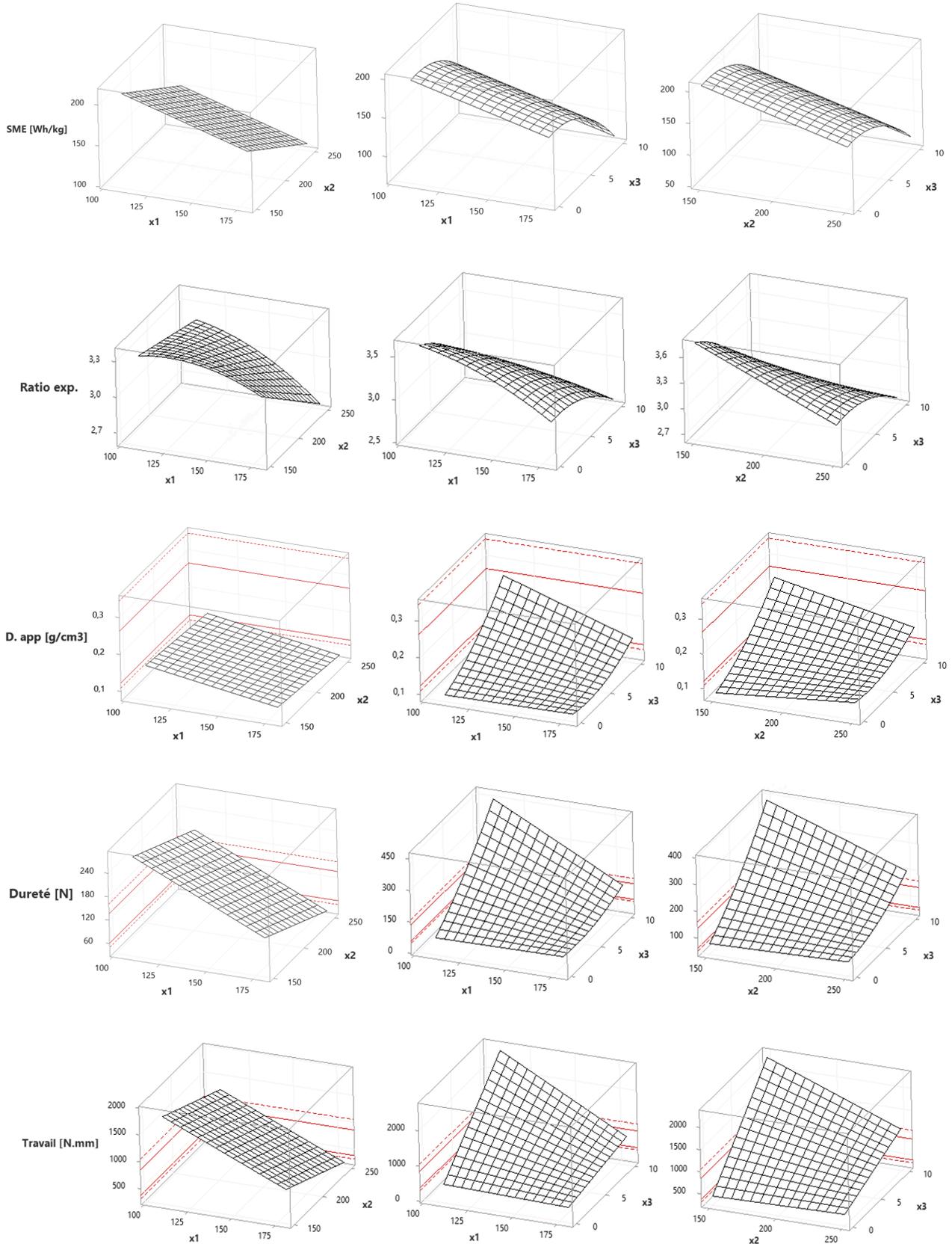
➤ Interprétations des diagrammes des valeurs résiduelles

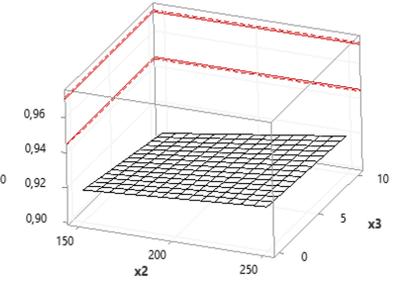
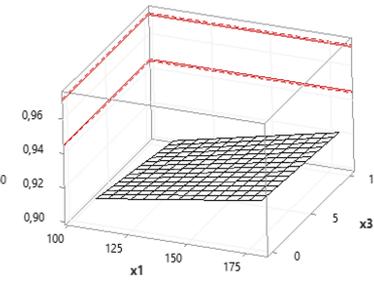
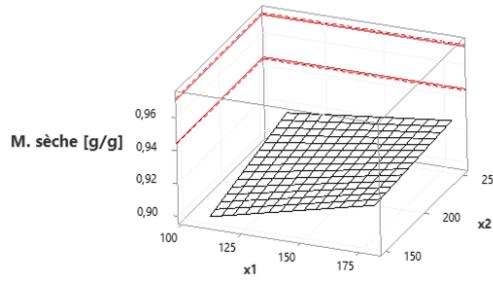
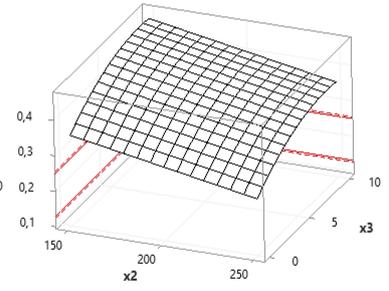
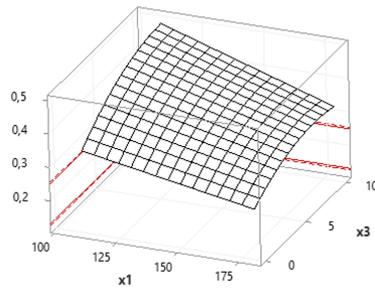
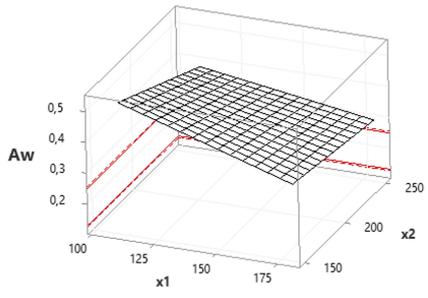
Afin de déterminer si les modèles acceptés vérifient les conditions de l'analyse statistique réalisée, les graphiques des valeurs résiduelles présentés ci-dessus ont été interprétés. Il en résulte premièrement la normalité générale des résidus. En effet, les points des droites de Henry des valeurs résiduelles pour chacun des modèles suivent approximativement une droite. Ensuite, il apparaît que les valeurs résiduelles, en plus de suivre une loi normale, possèdent généralement une variance constante : les points des graphiques des valeurs résiduelles en fonctions des valeurs ajustées sont globalement répartis aléatoirement des deux côtés de 0 et ce sans schéma de reconnaissance. Concernant la densité apparente, la dureté et éventuellement le travail de compression, deux points influents semblent néanmoins exister, suite à la présence de deux points éloignés des autres dans le sens de l'abscisse sur les graphiques. En ce qui concerne les histogrammes des valeurs résiduelles, permettant initialement de déterminer si les données présentes une asymétrie ou des valeurs aberrantes, ils n'ont pas été considérés étant donné le peu de fiabilité résultant du fait que moins de vingt points de données ne sont disponibles à la confection des barres des histogrammes. Finalement, les diagrammes des valeurs résiduelles en fonction de l'ordre ont permis de vérifier l'hypothèse selon laquelle les valeurs résiduelles sont indépendantes les unes par rapport aux autres, puisque les valeurs résiduelles des graphiques sont réparties de façon aléatoire autour de la ligne centrale.

Annexe 16. Diagrammes de surface de réponse des modèles associés aux variables réponses.

Énergie spécifique mécanique [Wh/kg], ratio d'expansion, densité apparente [g/cm³], dureté [N], travail [N.mm], activité d'eau et matière sèche [g/g]. Les deux traits rouges pleins réfèrent aux valeurs extrêmes (limites inférieures et supérieures) des références et les deux traits pointillés correspondent à leurs écart-types.

x_1 : T [°C] – x_2 : VV – x_3 : TH [%].





Annexe 17. Ensemble des diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X.

Une seule des deux répétitions est présentée.

De bas en haut : essai n°1 jusqu'à n°15, suivis des essais supplémentaires n°1 et n°2.

