



HAL
open science

Hydratation par adsorption de vapeur d'eau ou par immersion des farines de blé et de leurs constituants

Benjamin Berton

► **To cite this version:**

Benjamin Berton. Hydratation par adsorption de vapeur d'eau ou par immersion des farines de blé et de leurs constituants. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002. Français. NNT : 2002INPL105N . tel-01749720

HAL Id: tel-01749720

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749720>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

1360814237

02INPL105N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
Laboratoire de Physico-chimie et Génie Alimentaires

[1] 2002 BERTON, B.

THESE

Présentée devant
L'Institut National Polytechnique de Lorraine
Pour obtenir le grade de

Docteur de l'INPL

Spécialité : Procédés Biotechnologiques et Alimentaires

par

M. Benjamin BERTON

**HYDRATATION PAR ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU OU PAR IMMERSION
DES FARINES DE BLE ET DE LEURS CONSTITUANTS**

Soutenue publiquement, le 19 décembre 2002 devant la commission d'examen

Jury

Président du jury :

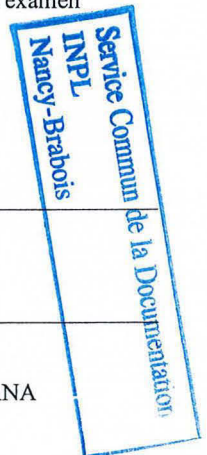
M. Frédéric VILLIERAS Directeur de recherche CNRS-INPL-ENSG

Rapporteurs :

M. Joël ABECASSIS Ingénieur de recherche INRA - Montpellier
Mme Martine LE MESTE Professeur Université de Bourgogne - ENSBANA

Examineurs :

M. Joël HARDY Professeur INPL-ENSAIA (Directeur de thèse)
M. Joël SCHER Maître de conférences INPL-ENSAIA (Co-directeur de thèse)
Mme Aliette VEREL Responsable du groupe blé-pâte, DANONE-VITAPOLE



Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Physico-chimie et Génie Alimentaire de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires, sous la direction de Monsieur Joël HARDY, Professeur de l'INPL - ENSAIA et Directeur du LPGA. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour avoir accepté d'être mon Directeur de thèse et de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je lui suis particulièrement reconnaissant des éclairages qu'il m'a apportés, sur les propriétés d'hydratation des produits alimentaires, lors de la rédaction de cette thèse.

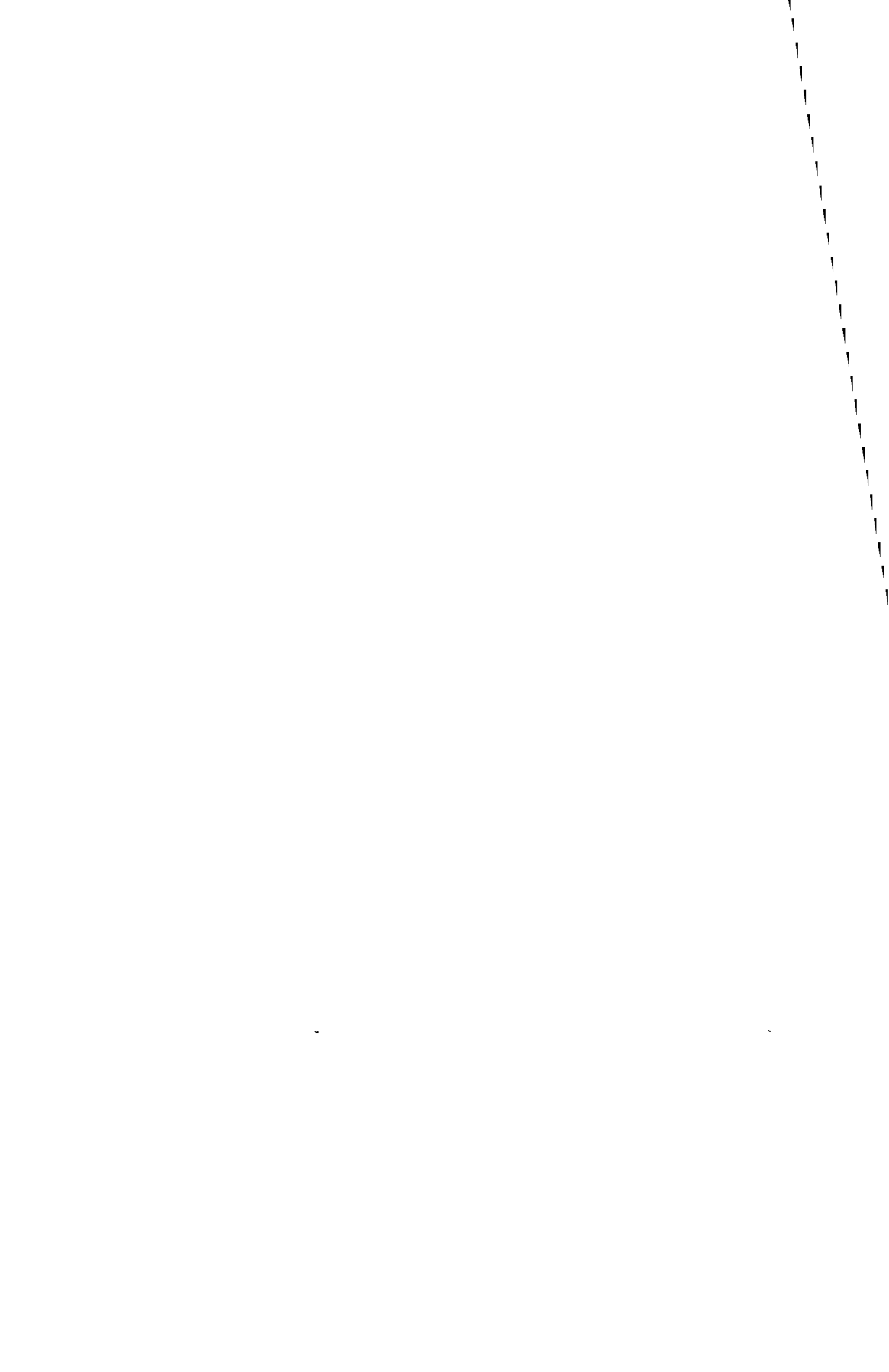
Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Joël SCHER, Maître de Conférence de l'INPL – ENSAIA., pour la confiance qu'il m'a accordée, pour son soutien scientifique et sa disponibilité durant mes trois années de thèse. Ses conseils m'ont été très précieux pour mener à bien ce travail de recherche.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Frédéric VILLIERAS, Directeur de recherche CNRS–INPL–ENSG, de m'avoir permis de travailler en collaboration avec le Laboratoire Environnement et Minéralurgie. Sa connaissance des solides divisés a ouvert mon champ scientifique. En outre, je le remercie d'avoir accepté de juger mon travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame Martine LE MESTE, Professeur de l'Université de Bourgogne – ENSBANA et à Monsieur M. Joël ABECASSIS, Ingénieur de recherche à l'INRA de Montpellier, d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Je remercie Madame Aliette VEREL, Responsable du *groupe blé-pâte* chez Danone-Vitapôle, d'avoir accepté de prendre part à ce jury.

A tous mes collègues et enseignants du LPGA et du LEM qui ont contribué à cette étude, j'adresse mes remerciements. Je remercie tout particulièrement Jaques FANNI et Christian SANCHEZ qui en m'accordant de leur temps m'ont permis d'interpréter respectivement mes résultats de RMN et d'infrarouge. Marie-Noëlle PONS, Odile BARRES et Fabien THOMAS qui ont contribué à la réalisation de ce travail et m'ont fait profiter de leur expérience scientifique.



Que dire de Manuel PELLETIER avec qui c'est un réel bonheur de travailler. Merci Manuel d'avoir accepté de travailler sur la farine (malgré quelques problèmes de moisissures). Merci également de m'avoir initié à la spectroscopie infrarouge.

Je tiens à remercier Stéphane DESOBRY, qui m'a donné l'occasion d'enseigner en me confiant des vacances auprès de ses étudiants en 3^{ème} année, spécialité « emballage ».

Je dois aussi des remerciements particuliers à certaines personnes que j'ai constamment sollicitées pendant ces trois années, je pense à Marie-Noëlle MAUCOURT, Angèle COLAS et Carole JEANDEL qui ont reçu mes requêtes diverses et variées avec bonne humeur et qui trouvent toujours solution à tout.

Je remercie également la minoterie MIGNOT (Vaux-sur-Poligny) pour m'avoir fourni les farines utilisées dans cette étude.

Un grand merci à tous mes collègues qui ont participé à la bonne ambiance du laboratoire, pendant mes trois ans de thèse. Merci à Christophe, Cristina, Pierre, Excellent, Ghazlene, Val', Olivier, Marie, Khaoula, Elmira, Albarin, Sandrine, Reine, Gerlinde, Stéphanie et aux jeunes microbiologistes (Max, Françoise, Delph', Fred' ...). Enfin, merci à Muriel de ne pas fumer dans notre bureau.

Merci à tous et à toutes.

Je souhaite terminer en dédiant ce travail à mes parents et à Céline, sans eux ...

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introductionp1

CHAPITRE I :REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1^{ère} PARTIE : LA FARINE DE BLE

I.1.1. Le grain de blé.....p7

 I.1.1.1. Variétés de blé.....p7

 I.1.1.2. Le grain de blé.....p8

I.1.2. Transformation du grain de blé en farine.....p10

I.1.3. Les principaux composants de la farine.....p13

 I.1.3.1. L'amidon.....p13

 I.1.3.2. Les pentosanes.....p17

 I.1.3.3. Les protéines.....p18

 I.1.3.3.1. les protéines fonctionnelles du blé.....p20

 I.1.3.3.2. Les protéines de réserve.....p20

 I.1.3.3.2.1. Les gliadines.....p20

 I.1.3.3.2.2. Les gluténines.....p21

 I.1.3.3.3. Les enzymes.....p22

 I.1.3.4. Les lipides.....p23

 I.1.3.5. L'eau.....p25

I.1.4. Propriétés physico-chimiques de la farine.....p26

 I.1.4.1. Granulométrie et morphologie.....p26

 I.1.4.2. Surface spécifique.....p28

 I.1.4.3. Propriétés d'écoulement.....p28

 I.1.4.4. Couleur.....p28

I.1.5. Variabilité et qualité de la farine.....p28

2^{ème} PARTIE : HYDRATATION DE LA FARINE DE BLE

I.2.1. capacités d'hydratation de la farine.....p32

 I.2.1.1. Définition.....p32

 I.2.1.2. Méthodes de mesure des capacités d'hydratation.....p34

I.2.1.2.1. Mesures de capacités d'absorption d'eau en phase liquide	p34
I.2.1.2.1.1. Le farinographe.....	p34
I.2.1.2.1.2. L'appareil de Baumann	p35
I.2.1.2.1.3. L'ascension capillaire	p38
I.2.1.2.2. Mesures de capacités de rétention d'eau « liquide »	p38
I.2.1.2.2.1. La centrifugation	p38
I.2.1.2.2.2 La filtration.....	p29
I.2.1.2.3. Mesures de capacités de sorption de vapeur d'eau.....	p39
I.2.1.2.4. Mesures de capacités de liaison d'eau.....	p39
I.2.1.3. Mode de calcul	p40
I.2.1.4 Capacités d'hydratation de la farine et de ses constituants	p40
I.2.2. Les différents états de l'eau dans la farine et dans les pâtes	p44
I.2.2.1. Isothermes de sorption de vapeur d'eau : « eau solvante – eau non solvante »	p44
I.2.2.1.1. Activité de l'eau	p44
I.2.2.1.2. Isothermes de sorption de vapeur d'eau	p45
I.2.2.1.3. Influence de la température : théorie de Clausius Clapeyron	p47
I.2.2.1.4. Modélisation des isothermes de sorption	p49
I.2.2.2. Analyse thermique différentielle : « eau congelable – eau non congelable »	p51
I.2.2.3. RMN de proton : « eau libre – eau liée »	p53
I.2.2.3.1 Principe de mesure de l'eau libre et liée par RMN	p53
I.2.2.3.2. L'eau libre et l'eau liée dans la farine	p56
I.2.3. Etudes des Interactions moléculaires lors de l'hydratation de la farine par spectroscopie Infrarouge	p57
I.2.3.1. Spectroscopie FTIR de la molécule d'eau.....	p57
I.2.3.2. Spectroscopie FTIR des protéines du gluten.....	p59
I.2.3.3. Spectroscopie FTIR de l'amidon.....	p62
I.3. Conclusion de la synthèse bibliographique et contexte de l'étude	p65

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

II.1. Origine et conservation des échantillons étudiés.....	p67
II.1.1. Echantillons de farine	p67
II.1.2. Fractions purifiées des composés hydrophiles de la farine.....	p68
II.1.3. Conservation des échantillons	p68
II.2. Caractérisation des échantillons	p68
II.2.1. Dosages chimiques	p68
II.2.1.1. Dosage de l'eau	p69
II.2.1.2. Dosage des protéines.....	p69
II.2.1.3. Dosage des pentosanes	p69
II.2.1.4. Dosage des lipides.....	p69
II.2.1.5. Dosage des sucres réducteurs et des sucres non-réducteurs	p69
II.2.1.6. Détermination du taux de cendres.....	p70
II.2.1.7. Dosage de l'amidon endommagé.....	p70
II.2.1.8. Calcul de la teneur en amidon	p70
II.2.2. Dosages élémentaires.....	p70
II.2.2.1. Dosage des éléments carbone, azote, oxygène et hydrogène.....	p70
II.2.2.2. Dosage des cations : sodium, magnésium, potassium et calcium ..	p71
II.2.3. Propriétés physico-chimiques des échantillons	p71
II.2.3.1. Analyse de couleur des échantillons	p71
II.2.3.2. Granulométrie et morphologie des échantillons	p72
II.2.3.2.1. Granulométrie LASER.....	p72
II.2.3.2.1.1. Principe.....	p72
II.2.3.2.1.2. Mode opératoire	p73
II.2.3.2.2. Microscopie optique et analyse d'images	p74
II.2.3.2.2.1. Descripteurs de forme d'une particule	p74
II.2.3.2.2.2. Protocole expérimental.....	p75
II.2.3.2.3. Microscopie électronique à balayage	p76
II.2.3.2.3.1. Principe	p76
II.2.3.2.3.2. Protocole expérimental.....	p77

II.2.3.3. Isothermes de sorption de krypton : surface spécifique et porosité	p77
II.2.3.3.1. Principe.....	p78
II.2.3.3.1.1. Description d'une isotherme	p78
II.2.3.3.1.2. Exploitation des isothermes	p79
II.2.3.3.2. Mode opératoire : volumétrie d'adsorption de krypton ..	p80
II.2.3.4. Densités vrac et compressibilité.....	p81
II.2.3.5. Mesure du pH des échantillons	p82
II.2.3.6. Mesure de l'activité de l'eau (a_w).....	p82
II.2.3.7. Diffraction des rayons X.....	p82
II.2.3.7.1. Principe.....	p82
II.2.3.7.2. Mode opératoire	p83
II.2.3.8. Titrage acide-base	p84
II.2.3.8.1 Principe	p84
II.2.3.8.2. Mode opératoire	p84
II.3. Propriétés d'hydratation des échantillons.....	p86
II.3.1. Mode d'hydratation des échantillons.....	p87
II.3.1.1. Hydratation par sorption de vapeur d'eau (0 – 30 % d'eau)	p87
II.3.1.2. Hydratation par immersion (25 – 250 % d'eau)	p87
II.3.2. Isothermes de sorption et désorption de vapeur d'eau.....	p88
II.3.2.1. Principe	p88
II.3.2.2. Exploitation des courbes : Théorie GAB	p88
II.3.2.3. Protocole expérimental	p89
II.3.3. Calorimétrie d'immersion.....	p90
II.3.3.1. Principe	p90
II.3.3.2. Protocole expérimental	p90
II.3.4. RMN du proton basse résolution	p92
II.3.4.1. Principe.....	p92
II.3.4.2. La RMN basse résolution.....	p94

II.3.4.2.1. Temps de relaxation longitudinale : T1	p95
II.3.4.2.2. Temps de relaxation transversale : T2.....	p96
II.3.4.2.3. Calculs de T1 et T2	p97
II.3.4.3. Mode opératoire	p97
II.3.5. Analyse thermique différentielle.....	p98
II.3.5.1. Principe.....	p98
II.3.5.2. Mode opératoire.....	p99
II.3.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR ou IRTF).....	p99
II.3.6.1. Principe.....	p100
II.3.6.2. Mode opératoire	p101
II.3.6.2.1. FTIR en transmission	p101
II.3.6.2.2. Cellule à pression de vapeur d'eau contrôlée : Transmission	p101
II.3.6.3. Traitement des spectres FTIR	p102
II.3.7. Mesure des capacités d'hydratation de la farine	p103
II.3.7.1. Méthode officielle AACC N°51-61	p103
II.3.7.2. Méthode officielle AACC N°88-04	p103
II.3.7.3. Méthode par ascension capillaire	p103
II.3.7.4. Mode de calcul des capacités d'hydratation.....	p104
II.4. Analyses statistiques.....	p105

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

1^{ère} PARTIE :EVOLUTION DE LA COMPOSITION ET DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA FARINEAU COURS DE LA MOUTURE

III.1.1. Etude de la composition chimique de la farine et des fractions purifiées	p106
III.1.1.1. Evolution de la composition de chaque farine de passage au cours de la mouture.....	p106
III.1.1.2. Etude de la composition chimique des fractions purifiées de farine	p110

III.1.2. Evolution de la composition élémentaire de la farine et des fractions purifiées.....	p111
III.1.2.1. Teneurs élémentaires en carbone, azote, oxygène et hydrogène.....	p111
III.1.2.2. Evolution de la teneur en minéraux, en Na, Ca, Mg et K.....	p112
III.1.3. Evolution des propriétés physiques des farines de passage et des fractions purifiées	p113
III.1.3.1. Mesures de couleurs.....	p113
III.1.3.2. Analyse granulométrique.....	p113
III.1.3.2.1. Farines de passage.....	p113
III.1.3.2.2. Fractions purifiées.....	p114
III.1.3.3. Analyse morphologique.....	p115
III.1.3.3.1. Microscopie électronique à balayage.....	p115
III.1.3.3.2. Microscopie optique et analyse d'images.....	p118
III.1.3.4. Densité aérée et compressibilité.....	p120
III.1.3.5. Surface spécifique et porosité au krypton.....	p120
III.1.4. Evolution des propriétés physico-chimiques des farines.....	p123
III.1.4.1. pH et caractère acido-basique des farines.....	p123
III.1.4.2. Activités de l'eau.....	p125
III.1.4.3. Diffraction des rayons X.....	p126
III.1.5. Synthèse.....	p127

2^{ème} PARTIE : CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS

III.2.1. Etudes des temps de relaxation magnétiques des protons des farines au cours du broyage.....	p130
III.2.1.1. Temps de relaxation longitudinale des protons : T1.....	p130
III.2.1.2. Temps de relaxation transversale des protons : T2.....	p131
III.2.2. Etudes des spectres FTIR des échantillons.....	p135
III.2.2.1. Allure générale d'un spectre FTIR de farine.....	p135
III.2.2.2. Spectres FTIR de l'amidon granulaire.....	p138
III.2.2.3. Spectres FTIR de l'amidon endommagé.....	p139
III.2.2.4. Spectres FTIR des pentosanes.....	p140
III.2.2.5. Spectres FTIR du gluten.....	p140
III.2.2.6. Spectres FTIR des farines B1 et C5.....	p141
III.2.2.7. Spectres FTIR en dérivée seconde des bandes amide I et II.....	p144
III.2.3. Synthèse.....	p146

3^{ème} PARTIE : ETUDE DE L'HYDRATATION DE LA FARINE
CAS DE L'EQUILIBRE « EAU VAPEUR – FARINE »

III.3.1. Isothermes de sorption de vapeur d'eau	p147
III.3.1.1. Isothermes de sorption de vapeur d'eau	p147
III.3.1.2. Capacités de sorption de vapeur d'eau des farines	p150
III.3.1.2.1. Sorption	p150
III.3.1.2.2. Désorption	p152
III.3.1.3. Modélisation des isothermes par les modèles GAB	p153
III.3.2. Calorimétrie d'immersion	p154
III.3.3. Evolution de la couleur des farines et de la taille des particules en fonction de l' a_w	p156
III.3.4. Conclusion des analyse macroscopique, mésoscopique et thermodynamiques des isothermes de sorption	p157
III.3.5. Analyse thermique différentielle	p158
III.3.6. RMN du proton	p159
III.3.6.1 Temps de relaxation longitudinale, T1	p159
III.3.6.2. Temps de relaxation transversale, T2	p162
III.3.6.3. Conclusion générale de l'étude RMN	p166
III.3.7. Spectroscopie FTIR	p167
III.3.7.1. Influence du séchage des échantillons bruts sur l'allure des spectres FTIR	p167
III.3.7.2. Spectroscopie FTIR à pression de vapeur d'eau contrôlée	p169
III.3.7.2.1. Validation de la méthode	p169
III.3.7.2.2. Spectres FTIR bruts de B1 et C5 en fonction de l' a_w	p170
III.3.7.2.3. Bandes amides I et II	p171
III.3.7.2.3.1. Etude des spectres	p171
III.3.7.2.3.2. Déconvolution des bandes amides I et II en dérivée seconde	p172
III.3.7.2.4. Bandes de vibrations relative à l'amidon	p176
III.3.7.3. Conclusion	p177

4^{ème} PARTIE : ETUDE DE L'HYDRATATION DE LA FARINE
CAS DE L'EQUILIBRE « EAU LIQUIDE – FARINE »

III.4.1. Analyse thermique différentiellep178

 III.4.1.1. Evaluation de la quantité d'eau congelablep178

 III.4.1.2. Evolution de la quantité d'eau congelable en fonction du degré d'hydratation
 p179

 III.4.1.3. Conclusionp182

III.4.2. RMN du proton basse résolution.....p183

 III.4.2.1. Evolution du temps de relaxation longitudinale, T1p183

 III.4.2.2. Evolution du temps de relaxation transversale, T2p184

 III.4.2.3. Comparaisons de l'ATD et de la RMNp185

III.4.3. Mesures des capacités d'hydratation de la farinep186

 III.4.3.1. Comparaison entre les méthodesp188

 III.4.3.2. Comparaison entre les farines : influence de la mouture.....p191

 III.4.3.3. Capacités d'hydratation des fractions purifiéesp192

 III.4.3.4. Evaluation des capacités d'hydratation de la farinep193

 III.4.3.4.1. Additivité des constituants.....p193

 III.4.3.4.2. Modélisationp193

 III.4.3.5. Conclusionp195

DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALESp196

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUESp205

ABBREVIATIONS

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

FARINES :

- B : Broyeur ou farine de broyage
- C : Convertisseur ou farine de convertissage
- Cl : Claqueur ou farine de claquage

HYDRATATION ET CAPACITE D'HYDRATATION :

- a_w : activité de l'eau (-)
- AWRC : Alkaline Retention Capacity (Capacités de rétention d'eau alcaline)
- CSVE : capacité de Sorption de Vapeur d'Eau
- X_m : volume adsorbé à la monocouche (Théorie BET et GAB)
- WAC : Water Absorption Capacity (Capacités d'absorption d'eau)
- WBC : Water Binding Capacity (Capacités de liaison d'eau) (%)
- WHC : Water Hydration Capacity (Capacités d'hydratation) (%)
- WRC : Water Retention Capacity (Capacités de rétention d'eau) (%)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE :

- FID : Free Induction Decay
- RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
- T1 : temps de relaxation longitudinale ou temps de relaxation « spin – réseau » (ms)
- T2 : temps de relaxation transversale ou temps de relaxation « spin – spin » (ms)

DESCRIPTEURS MORPHOLOGIQUES ET GRANULOMETRIQUES :

- Circ. : circularité des particules (-)
- d 10 : Diamètre des particules au-dessous desquelles se trouvent 10% en masse ou en volume de la population (μm)
- d 50 : Diamètre des particules au-dessous desquelles se trouvent 50% en masse ou en volume de la population (μm)
- d 90 : Diamètre des particules au-dessous desquelles se trouvent 90% en masse ou en volume de la population (μm)
- Deq : diamètre équivalent en surface mesuré par analyse d'image (μm)
- F max : diamètre de Féret maximal des particules (longueur) (μm)
- F min : diamètre de Féret minimal des particules (épaisseur) (μm)
- PCG : indice de Plus Grande Concavité des particules (-)
- R : robustesse des particules (-)
- d (4,3) : Diamètre moyen des particules exprimé en volume (μm)
- d (2,0) : Diamètre moyen des particules exprimé en nombre (μm)
- d (3,0) : Diamètre moyen des particules exprimé en masse (μm)

AUTRES ABBREVIATIONS :

A.F.N.O.R. : Association Française de NORmalisation
AACC : American Association of Cereal Chemists
AED : Analyse Enthalpique Différentielle
AOAC : Association of Official Analysis Chemists
BET : modèle de Brunauer, Emmet et Teller
CIElab : Commission Internationale de l'Eclairage, L, a et b.
Comp. : Compressibilité (%)
GAB : modèle de Guggenheim – Anderson - de Boer
M.E.B. : Microscopie Electronique à Balayage
m.s. : matière sèche
SGFPM : Sous-unités Gluténines à Faible Poids Moléculaire
SGHPM : Sous-unités Gluténines à Haut Poids Moléculaire
SS : Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

δ : vibration de déformation (cm^{-1})
 ν : vibration d'élongation (cm^{-1})
« blue shift » : shift vers des nombres d'onde plus grands
« red shift » : shift vers des nombres d'onde plus faibles
A A : bande amide A
A I : bande amide I
A II : bande amide II
A III : bande amide III
ATR : Réflexion Totale Atténuée
FTIR (ou IRTF) : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

SYMBOLES GRECS

ΔH_{imm} : Enthalpie d'immersion (J)
 μ : moment magnétique
 $\rho_{\text{tassée}}$: densité vrac tassée ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
 ρ_{vrac} : densité vrac aérée ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Le blé est la céréale la plus cultivée et la plus consommée au monde. A la fin de siècle dernier, sa production mondiale atteignait près de 600 millions de tonnes par an. En France, une grande partie du blé produit est broyé en farine, pour être consommé sous forme de pains. Ainsi, la transformation des produits céréaliers, et du blé en particulier, est de toute première importance dans l'industrie agroalimentaire.

Entre l'étape de « mouillage » du grain de blé avant la mouture, et la déshydratation de la pâte lors de la cuisson, les produits du blé subissent une succession de processus d'hydratation et de déshydratation au cours de leurs procédés de transformation (Figure 1). Chacune de ces étapes influe sur la qualité du produit final. Il est donc primordial de bien comprendre les modifications physico-chimiques, mises en jeu tout au long du procédé de transformation du blé.

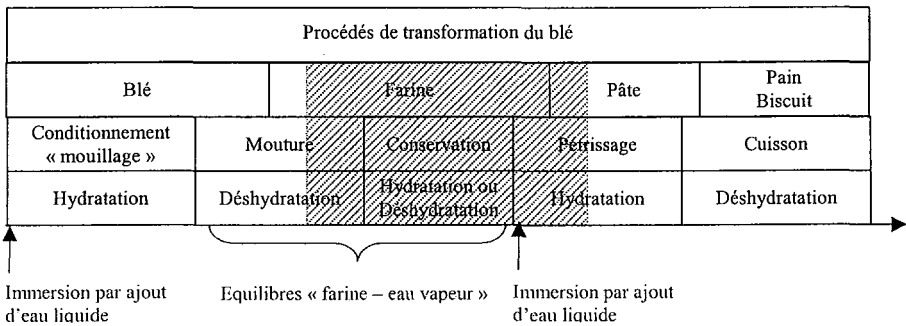


Figure 1 : différentes étapes d'hydratation et de déshydratation subies par les produits du blé au cours de leurs process de transformation.

N.b. : la zone hachurée situe les étapes abordées lors de cette étude.

L'utilisation couplée de méthodes d'analyses thermiques et dynamiques a permis de bien appréhender les phénomènes de déshydratation, et de modifications structurales impliquées au cours des procédés de cuisson ou du chauffage des produits céréaliers [LE MESTE et CHIOTELLI, 2002 ; COLONNA *et al.*, 2002]. De même, les nombreuses études sur les propriétés rhéologiques des pâtes ont permis de comprendre les phénomènes physico-chimiques intervenant lors du pétrissage de la pâte [BARTOLUCCI, 1987]. Cependant, plusieurs points restent à éclaircir concernant les processus d'hydratation mis en jeu lors de l'hydratation de la farine par la vapeur d'eau, et l'influence de la composition et des propriétés physico-chimiques de la farine sur ses propriétés d'hydratation, après immersion.

Une bonne maîtrise des conditions de conservation de la farine, nécessite une compréhension approfondie des interactions entre la farine et l'eau en phase vapeur. L'hydratation de la farine par la vapeur d'eau a déjà fait l'objet de plusieurs études. Cependant, celles-ci se limitent généralement à la construction d'isothermes de sorption de vapeur d'eau, ou à des études plus spécifiques se rapportant aux constituants (amidon, gluten). Ainsi, les mécanismes d'hydratation de la farine proposés par la littérature mériteraient d'être approfondis par des recherches complémentaires.

Selon leur procédé de fabrication ou la qualité du blé dont elles sont issues, les farines présentent des compositions et des propriétés physiques variables. De toute évidence, ces deux facteurs influent sur les propriétés d'hydratation, par immersion de la farine. Ainsi, l'étude de l'influence de la composition et des propriétés physico-chimiques des farines sur leurs propriétés d'hydratation a été l'objet de nombreuses recherches. Ces travaux ont montré l'influence de l'amidon (endommagé et granulaire), des pentosanes et des protéines sur les capacités d'hydratation des farines. Néanmoins, cette démarche de comparaison de farines issues d'espèces de blé différentes n'a pas permis de mettre en évidence des différences notables des propriétés d'hydratation (autres que les capacités d'absorption d'eau liquide) entre ces farines. Ainsi, les connaissances actuelles sur l'influence de la composition sur les propriétés d'hydratation de la farine reposent essentiellement sur l'étude de fractions purifiées d'amidon, de gluten et de pentosanes. De plus, l'évaluation de la contribution des caractéristiques physiques des farines sur leurs propriétés d'hydratation a donné lieu à un nombre limité de travaux.

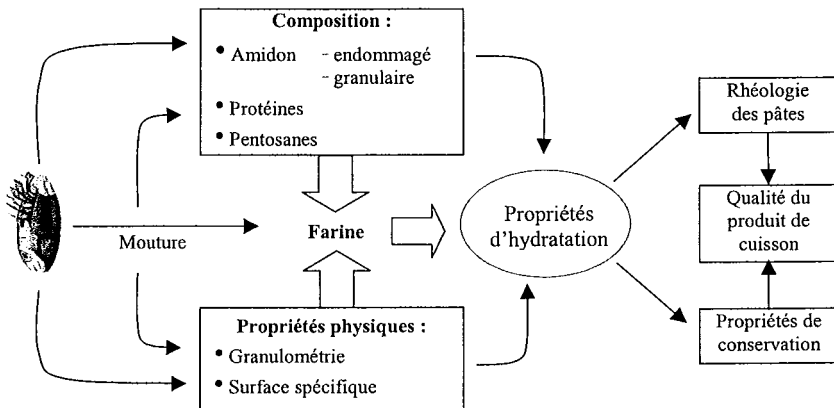


Figure 2 : représentation schématique de l'influence des caractéristiques physiques et chimiques de la farine sur ses propriétés d'hydratation, d'après ROMAN – GUTIERREZ *et al.* [1999].

Les principaux objectifs de cette étude sont donc de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation de la farine, en particulier par la vapeur d'eau, et de mieux comprendre l'influence de la composition de la farine sur ses propriétés d'hydratation. Pour cela, nous avons choisi d'étudier des farines de propriétés physiques et chimiques très différentes, issues de chaque étape de la mouture. Les propriétés d'hydratation de ces farines ont été systématiquement comparées à celles de fractions commerciales d'amidon granulaire, d'amidon endommagé, de gluten et de pentosanes, et ceci dans le but de « quantifier » leur influence sur les propriétés d'hydratation des farines.

Comme le soulignent ABECASSIS *et al.* [1999], la farine est un matériau composite à trois échelles d'observation : macroscopique (≈ 1 mm), microscopique (≈ 1 μ m) et moléculaire (≈ 1 nm). L'hydratation des farines a donc été étudiée à ces trois niveaux d'observation : macroscopique (capacité d'hydratation, couleur), microscopique (microscopie optique et à balayage) et moléculaire (Spectroscopie infrarouge, Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) basse résolution du proton et Analyse Thermique Différentielle (ATD)). Les mécanismes d'hydratation de la farine dépendent de son niveau d'hydratation. Aussi, nous avons choisi de travailler sur une gamme d'hydratation comprise entre l'état sec (≈ 0 % d'eau rapporté à la matière sèche (m.s.)) et la quantité « maximale » d'absorption d'eau (≈ 100 à 250 % m.s. d'eau).

Une *revue bibliographique* précède la présentation des travaux. Elle comporte deux parties :

La première partie est consacrée à la présentation de la farine et de ses constituants. Après une brève présentation du blé et de son procédé de mouture en farine, nous présenterons les propriétés biochimiques et physico-chimiques de ses principaux constituants : l'amidon, les pentosanes, les protéines, les lipides et l'eau. Nous nous intéresserons ensuite aux caractéristiques physiques de la farine, puis nous aborderons les sources de variabilité des farines et les différents critères caractéristiques de leur qualité.

La seconde partie de cette revue bibliographique présente les précédents travaux sur l'étude de l'hydratation de la farine. Elle s'articule autour de trois thèmes : la mesure des capacités d'hydratation, l'étude des états de l'eau et des interactions moléculaires entre l'eau

et les constituants de la farine. Avant de discuter des capacités d'hydratation de la farine nous définirons les notions de « capacités d'hydratation », « capacités d'absorption d'eau » et « capacités de rétention d'eau », et nous présenterons les principales techniques mises en œuvre pour les mesurer. Le deuxième thème de l'étude portera sur les états thermodynamiques et dynamiques de l'eau dans les farines hydratées. Pour cela, nous discuterons des isothermes de sorption de vapeur d'eau et des techniques d'ATD et de RMN. Ces méthodes permettront d'introduire les notions d'eau « solvante », « non-solvante » et « adsorbée » pour les isothermes, d'eau « congelable » et « non congelable » pour l'ATD, et d'eau « libre » et « liée » pour la RMN. Le dernier thème traitera des interactions moléculaires, mesurées par spectroscopie infrarouge, entre les principaux constituants de la farine (gluten et amidon) et l'eau

Les principes des techniques expérimentales seront développés dans le chapitre « *Matériels et méthodes* ».

La *présentation des résultats* s'articule en quatre parties :

La première partie est consacrée à la caractérisation des échantillons de farine et des fractions purifiées étudiées. Nous nous intéresserons particulièrement aux caractéristiques chimiques et physiques susceptibles d'être modifiées ou d'intervenir lors de l'hydratation.

La deuxième partie traite des études spectroscopiques des échantillons, par RMN du proton et par spectroscopie infrarouge. Le but de cette étude est de comprendre l'influence de la composition des échantillons et du broyage, sur les temps de relaxation (T1 et T2) des protons mesurés par RMN et sur l'allure des spectres infrarouges. Cette étude préliminaire permettra de mieux interpréter les résultats des études spectroscopiques réalisées par la suite.

La troisième partie porte sur l'étude de l'hydratation de la farine par la vapeur d'eau. Dans un premier temps, les études macroscopiques et thermodynamiques permettront de mieux comprendre les mécanismes d'hydratation de la farine par la vapeur d'eau et d'évaluer l'influence de la composition et de la structure des farines sur leurs capacités de sorption d'eau. Les études spectroscopiques des farines permettront de suivre certaines modifications structurales induites par l'hydratation, mais aussi quand cela est possible, les états dynamiques et vibrationnels des molécules d'eau lors de l'hydratation.

La dernière partie du chapitre « Résultats et discussion » traite de l'hydratation de la farine par immersion. Cette partie est consacrée à l'interprétation des études par RMN et par ATD sur les états de l'eau dans les pâtes. Cette étude permettra de suivre l'influence de l'hydratation et de la composition des farines sur les interactions entre l'eau et les principaux constituants de la farine. Puis nous nous intéresserons aux capacités d'absorption d'eau des farines et de leurs constituants.

Avec l'appui de la littérature, la synthèse des résultats obtenus permettra de conclure et de contribuer à répondre, dans la mesure du possible, aux quatre principales questions posées par cette étude :

- Quels sont les **mécanismes d'hydratation** mis en jeu pour les tout premiers états d'hydratation, lors de la mise en équilibre de la farine avec de la vapeur d'eau ?
- Quelles sont les **modifications structurales** induites par l'hydratation de la farine ?
- Quels sont les **états de l'eau** présente dans la farine à différents niveaux d'hydratation ?
- Quelle est l'influence des **caractéristiques physiques et chimiques** de la farine sur ses propriétés d'hydratation ?

Certains résultats obtenus dans le cadre de ce travail ont donné lieu à publications et à communications :

Publication :

BERTON B., SCHER J., VILLIERAS F. and HARDY J. [2002]
Measurement of hydration capacity of wheat flour influence of composition and physical characteristics.
Powder Technology, Vol. 128 (2-3) 326-331.

Communications :

BERTON B., SCHER J., VILLIERAS F., HARDY J. [2001]
Étude de l'hydratation de la farine de blé : influence de la composition et des propriétés physico-chimiques.
Récents Progrès en Génie de Procédés, Vol. 77, 97-102.
Communication orale 3^{ème} Colloque Science et Technologie des Poudres (Nancy, 2001)

BERTON B., SCHER J., HARDY J. [2001]
Évolution des propriétés physico-chimiques d'une farine de blé au cours de son procédé technologique de fabrication
Récents Progrès en Génie de Procédés, Vol. 77, 539-544.

BERTON B., SCHER J., VILLIERAS F., and HARDY J. [2002]
Mesure des capacités d'hydratation de la farine de blé, par sorption d'eau et par ascension capillaire.
Actes du Séminaire 2002 de l'Ecole Doctorale RP2E, ISBN 2-9518564-0-7

CHAPITRE I :
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1^{ère} PARTIE :

LA FARINE DE BLE

I.1.1. LE GRAIN DE BLE

I.1.1.1. Variétés de blé

Le blé est la céréale la plus consommée dans le monde et la plus échangée sur les marchés internationaux. Cette céréale est principalement consommée directement par l'homme, sous forme de pain, galettes, pâtes, biscuits (etc.). Seulement 20 % de la production est destinée à l'alimentation animale. Le terme « blé » a longtemps été utilisé pour désigner l'ensemble des céréales. C'est seulement à partir du XIX^e siècle qu'il a été appliqué au seul froment, appelé aujourd'hui « blé tendre ».

Le blé appartient au genre *Triticum* de la famille des *Gramineae*, on en distingue deux espèces principales en fonction de leur nombre de chromosomes : le *Triticum vulgare* (3×14 chromosomes) et *Triticum durum* (2×14 chromosomes).

- L'espèce *Triticum durum* appelée aussi *blé dur* est adaptée aux climats secs et semi-arides, il ne permet de produire que des semoules qui sont ensuite consommées sous forme de couscous, gâteaux ou pâtes alimentaires.

- L'espèce *Triticum vulgare*, regroupant de tous les blés dits *tendres* ou *froments* est essentiellement destinée à la meunerie pour fabriquer du pain ou des galettes. Les Anglo-Saxons distinguent, en se fondant sur leur aptitude à la mouture, trois grandes catégories de blés tendres :

- Les *blés résistants* (dit « hard ») ou, riches en protéines, servant à la fabrication de pains de mie (pains de type anglais).
- Les *blés friable* (dit « soft »), à teneur moyenne en protéines. Ils sont utilisés pour la production de pains, également de très bonne qualité, mais de textures différentes (pains de type français).
- Les *blés fourragers*, non panifiables, ils ne sont utilisables qu'en alimentation animale.

Quant à la distinction entre blés d'automne ou d'hiver et blés de printemps, elle fait référence au cycle végétatif des variétés cultivées c'est-à-dire aux calendriers agricoles. Les blés d'hiver sont semés en octobre - novembre et passent l'hiver en terre avant de reprendre

leur croissance au printemps. Lorsque les températures hivernales sont trop basses (inférieures à -15°C), les blés d'hiver sont remplacés par des blés de printemps au cycle végétatif plus court. Les principales variétés de blé cultivées en France sont : Soisson (39 %), Sidéral (10 %), Thésée (5 %) et Scipion (4 %).

La production mondiale atteint, à la fin du XX^e siècle, près de 600 millions de tonnes par an. Entre 210 et 220 millions d'hectares, répartis sur les différents continents, sont consacrés chaque année à la culture de cette céréale.

I.1.1.2. Le grain de blé

De forme ovale, le grain de blé mesure en moyenne 6,5 mm de longueur, 2,9 mm de largeur et 2,3 mm d'épaisseur. Un sillon semble le partager en deux mais il ne comporte qu'un cotylédon. Le grain de blé est caryopse, le fruit et la graine sont inséparables. La teneur en eau moyenne est de 13 %. Un grain de blé est composé de trois parties (Figure I.1) :

- Les **enveloppes** protégeant la graine représentent 13 à 17 % de la graine et donnent le son après transformation meunière. Elles sont constituées par des couches de cellules superposées, à savoir de l'extérieur vers l'intérieur :
 - L'enveloppe du fruit ou *péricarpe* constitué des cellules tubulaires, des cellules croisées, de mésocarpe et de l'épicarpe.
 - L'enveloppe de la graine (tégument séminal (ou testa), épiderme).
- **L'albumen** appelé aussi « **endosperme** » est une amande farineuse constituée de granules d'amidon encastrés dans le réseau glutineux. L'albumen possède à sa périphérie la **couche à aleurone** très riche en protéines, vitamines et minéraux. L'albumen représente 80 à 85 % du grain.
- Le **germe** composé de deux parties : *l'embryon*, riche en protéines, lipides et sucres, et du *scutelum* qui constitue une zone d'échange et de contact entre le germe proprement dit et l'organe de réserve qu'il va progressivement dégrader pour nourrir le germe.

Le grain de blé est essentiellement composé d'amidon (environ 70 %), de protéines (10 à 15 %) et de pentosanes (7 %). Ces constituants se répartissent de manière inégale au sein des différentes zones histologiques du grain. La composition chimique du grain de blé et de ses tissus est illustrée dans le tableau I.1.

Tableau I. 1: composition chimique d'un grain de blé tendre d'après FEILLET [2000]

	Grain		Péricarpe		Aleurone		Albumen		Germe	
	%G	%T	%G	%T	%G	%T	%G	%T	%G	%T
Protéines	13,7	10	4,4	30	15,3	12	73,5	31	6,8	
Lipides	2,7	0	0	9	23,6	2	62,9	12	13,5	
Amidon	68,9	0	0	0	0	82	100	0	0	
Sucres réducteurs	2,4	0	0	0	0	1,8	62,7	30	37,3	
Pentosanes	7,4	43	35,1	46	43,8	1,6	18,3	7	2,9	
Cellulose	2,8	40	87,1	3	7,6	0,1	3,1	2	2,2	
Minéraux	1,9	7	22,6	12	43,6	0,5	22,6	6	9,7	

%G = % du constituant (du tissu) dans le grain

%T = % du constituant dans le tissu

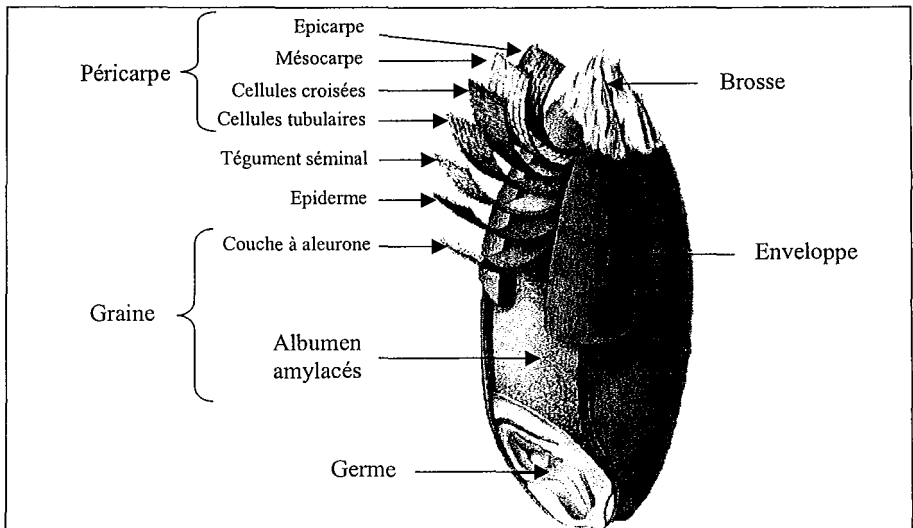


Figure I. 1: coupe d'un grain de blé.

I.1.2. TRANSFORMATION DU GRAIN DE BLE EN FARINE

Un quart du blé produit en France est destiné à être transformé en farine, soit une production annuelle de 4,9 millions de tonnes. En 1998, 55 % de cette production étaient destinés à la fabrication de pain. En France, en 1999 on comptait 876 moulins encore en activité, contre 30000 en 1900.

« La farine » ou « farine de blé » ou « farine de froment » a été définie par le Congrès International de la Répression des Fraudes de Paris en 1909 comme étant « **le produit de la mouture de l'amande du grain de froment nettoyé et industriellement pur** » [BURE, 1975]. En général, le terme « farine » est associé au blé tendre et on précise la nature de la farine lorsqu'il s'agit d'une autre céréale (farine d'avoine, de seigle, de sarrasin, etc.).

Le travail du minotier est de séparer l'amande riche en amidon (70 - 80 %) des deux autres constituants (germe et enveloppe) avec le meilleur rendement. Autrefois, le meunier écrasait seulement le blé sous la meule et livrait telle quelle la « boulange ». Le boulanger tamisait et séparait la farine du son. Puis les meuniers se mirent à séparer eux-mêmes la farine du son ; ce fut le blutage. En 1740, on les autorisa à "remoudre les sons", ce qui permit d'améliorer les rendements en récupérant la farine adhérent aux enveloppes. Actuellement la mouture du grain s'effectue dans des moulins appelés « minoteries » : le blé après nettoyage et conditionnement, est broyé par des séries de cylindres métalliques puis bluté dans des plansichters. A l'intérieur des moulins, les différents produits sont acheminés par un système pneumatique [WILLM, 1990 et 2001].

Nettoyage des grains de blé :

Les grains de blé doivent être débarrassés de toutes leurs impuretés (corps étrangers, graines diverses, animaux, poussières, etc.) avant d'être broyés. La première étape après réception du blé est donc le nettoyage, consistant à éliminer tout ce qui est plus petit, plus gros, plus léger ou plus lourd que le grain de blé. Le diagramme de nettoyage met en jeu des techniques telles que : le calibrage, le triage, l'aspiration, le broissage, le lavage, le magnétisme (etc.).

Conditionnement du blé :

Après le nettoyage, le blé doit être conditionné de manière à faciliter la séparation du son et de l'amande. La séparation est basée sur la différence de propriétés mécaniques entre l'enveloppe souple et résistante, et l'amande friable. Cette différence est accentuée lorsque le grain est réhydraté. C'est le but de l'étape de « préparation » du blé. Ainsi un mouillage par addition d'eau suivi d'un repos de 12 à 24 heures permet d'assouplir l'enveloppe et de réduire la dureté de l'albumen. Après conditionnement, le blé humidifié contient généralement entre 16 et 17 % d'eau.

Mouture du grain de blé en farine :

Le blé nettoyé et humidifié passe tout d'abord dans des appareils appelés « **broyeurs** » afin de dissocier l'amande et les enveloppes. Ces broyeurs sont constitués de cylindres métalliques cannelés, tournant en sens inverse à des vitesses de l'ordre de 100-150 tours.mn⁻¹ pour l'un et 200-250 tours.mn⁻¹ pour le second (Figure I.2.b). Les passages successifs des grains entre les cylindres de plus en plus rapprochés et avec des cannelures de plus en plus fines permettent la séparation progressive de l'amande et de l'enveloppe, généralement cette opération est répétée 4 à 5 fois. Après chaque broyage, le produit est **bluté** et séparé en quatre catégories selon leur granulométrie : les farines de broyage (fines particules, <150µm), le son (grosses particules), les semoules et les finots (ou fine semoules). Les appareils couramment utilisés sont des plansichters, piles verticales de tamis oscillants, à mouvements circulaires ou alternatifs (Figure I.2.c). Les semoules et les finots sont réduits, par un passage dans une nouvelle série d'appareils à cylindres. Ces appareils à rouleaux lisses sont appelés « **claqueurs** » (semoules) et « **convertisseurs** » (finots). En fin de cycle, il en résulte les farines de claquage et de convertissage et les remoulages (débris celluloseux de l'enveloppe). Les farines obtenues après chaque broyage, convertissage et claquage sont appelées farines de passages. Le mélange des farines de passage donne ainsi le produit fini, que l'on appelle la « farine entière » ou « farine de mélange ». Les différentes circulations de matière dans le moulin sont régies par le **diagramme de mouture** (Figure I.2.a). Le meunier doit régler ce diagramme afin d'obtenir, à partir d'un lot de blé un maximum de farine, d'une qualité définie, au meilleur coût de fabrication [GRANDVOINET, 1991].

L'extraction des farines au cours de la mouture se fait dans les différentes zones histologiques du grain à partir des zones les plus internes (début de broyage) vers la périphérie

du grain. Pour cette raison, chaque farine de passage présente des caractéristiques biochimiques et physiques qui lui sont propres [DUBE *et al.*, 1987 ; DEVAUX *et al.*, 1998 ; DELCOUR *et al.*, 1999 ; PRABHASANKAR *et al.*, 2000 ; BERTON *et al.*, 2001].

Produits de mouture :

Cent kilogrammes de blé donnent environ 75 kg de farine (taux d'extraction de 75 %), 15 kg de son et 10 kg de remoulages (taux de blutage de 25 %). La farine obtenue, est constituée de fragments d'albumen d'autant plus contaminés par l'enveloppe que l'extraction est poussée. La farine de faible taux d'extraction présente de meilleures caractéristiques organoleptiques (aspect plus blanc) et fonctionnelles (pâtes boulangère). Le son riche en fibres et en oligo-éléments est parfois introduit dans des produits diététiques mais est surtout destiné à l'alimentation animale.

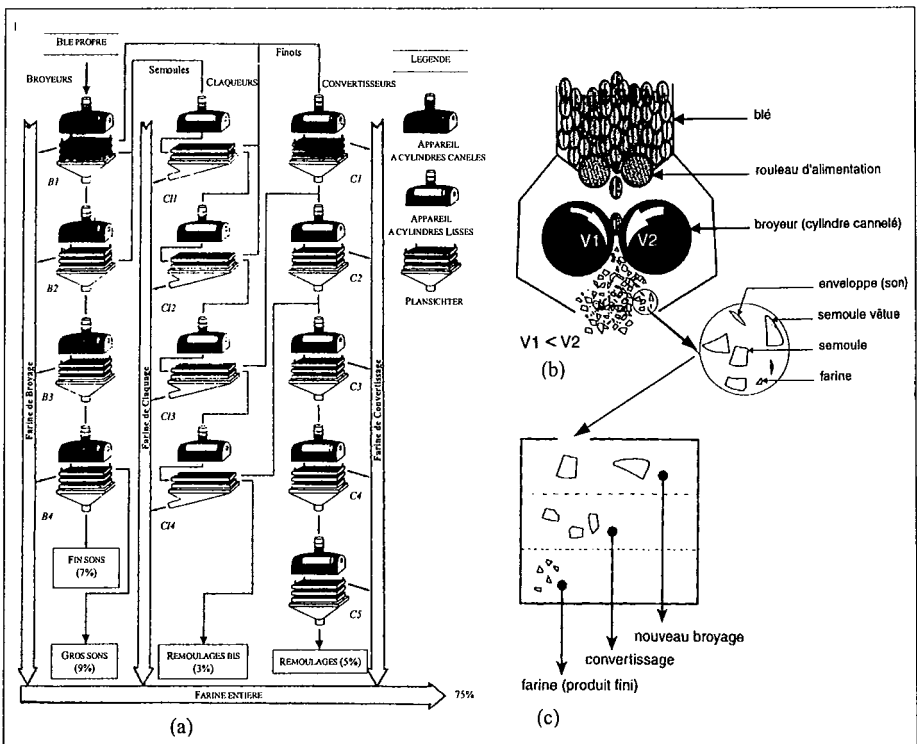


Figure I. 2 : (a) exemple de diagramme de mouture d'une minoterie industrielle. Schéma de fonctionnement d'un broyeur à cylindre (b) et d'un plansichter (c), d'après FEILLET [2000].

I.1.3. LES PRINCIPAUX COMPOSANTS DE LA FARINE

Une farine de blé moyenne contient 70 % d'amidon, 12 % de protéines, 2 % de lipides, 2 % de pentosanes, 0,5 % de sels minéraux et 12 % d'eau.

I.1.3.1. L'amidon

La farine de blé est constituée d'environ 70 % d'amidon provenant exclusivement de l'albumen. L'amidon est le polysaccharide le plus abondant dans l'alimentation de l'homme. Ce glucide de réserve est présent dans une grande variété de végétaux tels que les légumineuses, les céréales, les tubercules ou les fruits. L'amidon est constitué de grains denses, insolubles dans l'eau froide dont la taille et la forme varient en fonction des espèces. Chimiquement, l'amidon est composé de deux polymères du glucose : l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée.

- L'*amylose* représente 20 à 30 % de l'amidon de blé. Elle est constituée de longues chaînes linéaires où les sous-unités de D - glucose sont liées entre elles par des liaisons de type α -(1, 4) (Figure I.3.). L'amylose native contiendrait en moyenne 500 à 6000 unités glucosyles réparties en plusieurs chaînes (1 à 20) ayant un degré de polymérisation moyen de 500. La masse moléculaire de l'amylose est de l'ordre 10^5 - 10^6 g.mol⁻¹. L'amylose se lie aisément avec les lipides pour former des complexes amylose - lipide (Figure I.13., § I.1.3.4).

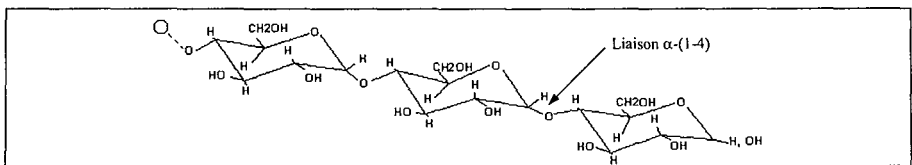


Figure I.3 : structure chimique des polymères d'amylose [BULEON *et al.*, 1998].

- L'*amylopectine* est le polymère pondéralement prépondérant de l'amidon de blé. Il est constitué de macromolécules ramifiées où les sous-unités de glucose sont liées entre elles par des liaisons de type α -(1, 4), mais aussi par 5 à 6 % de liaisons de type α -(1, 6) (Figure I.4) Ces liaisons sont à l'origine des ramifications tous les 20 à 25 résidus environ. L'amylopectine est caractérisée par des masses moléculaires très élevées de 10^7 à 10^8 g.mol⁻¹. Contrairement à l'amylose, l'amylopectine ne forme pas de complexe avec d'autres molécules.

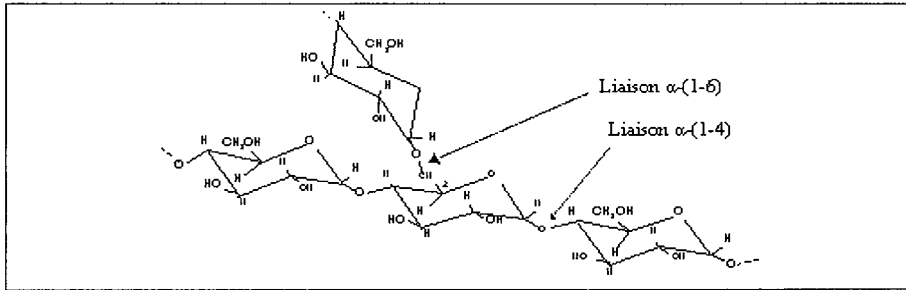


Figure I. 4 : structure chimique des polymères d'amylopectine [BULEON *et al.*, 1998].

L'amylose et l'amylopectine sont associées dans le granule d'amidon en couches concentriques formant alternativement des zones cristallines et des zones amorphes. La cristallinité est attribuée principalement à l'amylopectine : les amidons les plus riches en amylopectine étant les plus cristallins. Le modèle de « fringed micelle » est utilisé classiquement pour représenter le réseau tridimensionnel de l'amidon semi-cristallin (Figure I.5).

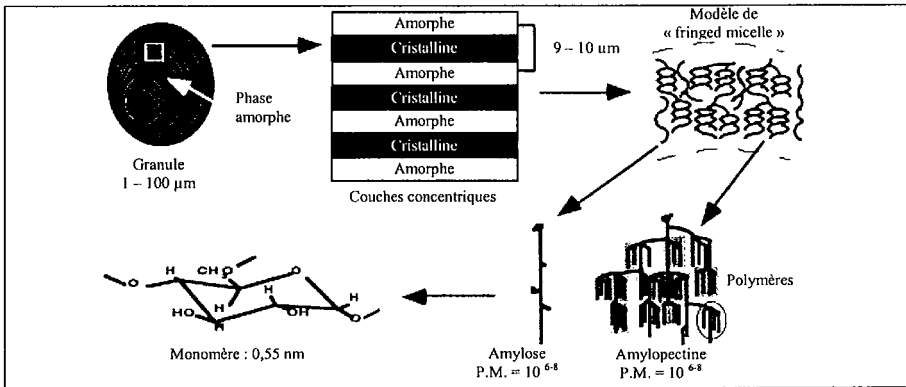


Figure I.5 : représentation schématique des différents niveaux d'organisation du grain d'amidon d'après BULEON *et al.* [1998].

La diffraction des rayons X, par les cristallites a permis de définir l'existence de trois principaux types de cristaux d'amidon, en fonction de leur origine botanique [IMBERTY *et al.*1991] :

- *Type A* : présent dans les céréales (ex : blé, maïs, riz...). L'allomorphe "A" est organisé suivant une maille monoclinique ($a=2,124$ nm ; $b=1,172$ nm ; $c=1,069$ nm ; $\gamma=123^\circ$), groupe d'espace $P6_1$, où seulement 4 molécules d'eau sont présentes entre les doubles hélices.
- *Type B* : caractéristique des amidons de tubercules ou de racines (ex : pomme de terre, manioc). L'allomorphe "B" aurait une symétrie hexagonale.
- *Type C* : structure intermédiaire contenant simultanément des cristallites de type A et B. Cette structure est observée dans les légumineuses (ex : haricots, pois, fèves...).

La conformation du polysaccharide dépend des liaisons hydrogènes intramoléculaires et peut être modifiée par des processus comme l'hydratation ou les traitements hydrothermiques (gélatinisation). Ainsi, l'eau joue un rôle non négligeable sur la cristallinité et modifie sensiblement les spectres de diffraction. D'après BULEON [1990] la quantité de zone amorphe dépend de l'activité de l'eau.

Au microscope, l'amidon apparaît sous forme de granules de taille et de morphologie variables selon l'origine botanique. Dans le cas de l'amidon de blé, on distingue deux populations : « les granules A » et les « granules B » (Figure I.6).

- Les « granules A » lenticulaires et de grosse taille (20-25 μm) représentent 80 à 90 % en poids et 15 à 20 % en nombre de l'amidon de blé.
- Les « granules B » sont sphériques et de petite taille (2 – 10 μm)

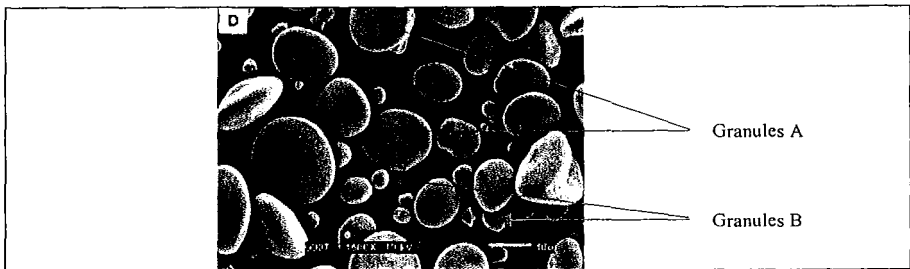


Figure I. 6 : photo MEB de granules d'amidon de blé (barre d'échelle : 10 μm) [YOO et JANE, 2002].

Hydratation de l'amidon :

L'amidon est une substance colloïdale avec des groupements hydroxyles et oxydes qui peuvent interagir avec l'eau (Figure I.7). A cet égard, il faut souligner qu'après la mouture du grain de blé en farine, l'amidon se présente sous deux formes : l'amidon natif et l'amidon endommagé.

- *L'amidon natif*: correspond à des granules intacts pouvant absorber entre 38 et 87 % de leurs poids en eau [LARSEN, 1964 ; RASPER et DE MAN, 1980].

- *L'amidon endommagé* : correspond à des granules d'amidon lésés ayant perdu leur intégrité au cours des différents stades de mouture. L'amidon endommagé est très sensible à l'action des α et β -amylases et peut absorber entre 2 à 4 fois son poids en eau « liquide » [BUSHUK, 1966 ; BUSHUK et HILNKA, 1964]. La teneur en amidon endommagé d'une farine dépend du type de blé utilisé (les blés vitreux sont plus sensibles à l'endommagement que les blés tendres ou farineux), du réglage du moulin et de la conduite du diagramme de mouture [MAZERAND et PILON, 1974 ; DENANTE, 1987]. D'après VIOT [1992], l'augmentation de la teneur en amidon endommagé jusqu'à environ 18 % est bénéfique à la qualité de la farine. Au-delà, elle risque de priver les protéines d'une partie de l'eau nécessaire à leur structure.

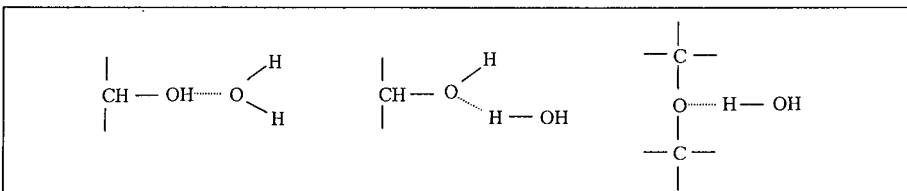


Figure I. 7 : interactions possibles entre les molécules d'eau et l'amidon d'après BUSHUK ET HILNKA [1964].

En 1980, MULTON *et al.* ont modélisé l'hydratation de l'amidon. Dans un granule intact, les liaisons intermoléculaires sont multiples l'eau ne peut donc pas pénétrer dans la zone cristalline mais seulement dans la zone amorphe. La diffraction des rayons X montre que l'endommagement s'accompagne d'une perte de cristallinité de l'amidon. L'amidon endommagé, plus amorphe peut donc former davantage de liaisons hydrogènes et absorber plus d'eau.

I.1.3.2. Les pentosanes

Outre l'amidon, il existe un autre constituant glucidique dans la farine de blé : les arabinoxylyanes. Les arabinoxylyanes, souvent appelées « pentosanes » sont des « polysaccharides non amylacés », constitutifs des parois végétales, ils représentent 6 à 8 % du grain et 2 à 3 % de la farine. Ce sont des hétéropolymères de deux sucres à 5 atomes de carbone ($C_5H_{10}O_5$) : le xylose et l'arabinose. Les sous-unités de xylose associées par liaisons β -(1-4) forment des chaînes linéaires sur lesquelles sont greffées des molécules d'arabinose au niveau des carbones 2 et 3. Le rapport arabinose / xylose est en moyenne de 0,7. Certaines unités arabinoses présentent un acide férulique (Figure I.8). Dans la farine, une partie des pentosanes est associée au gluten [D'APPOLONIA,1971] .

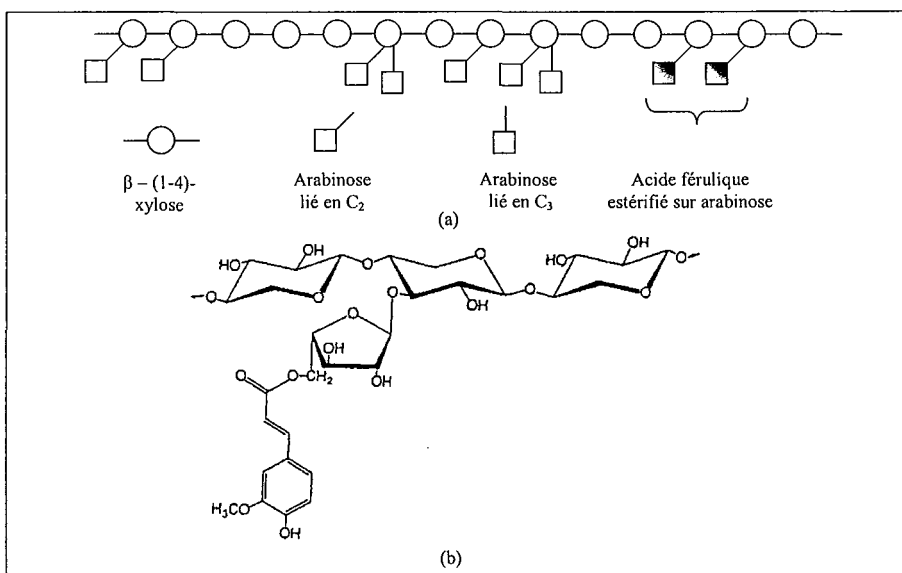


Figure I. 8 : représentation schématique d'un arabinoxylyane de farine de blé (en haut). Détail du branchement d'un acide férulique au niveau de l'arabinose par une liaison ester (en bas) d'après ROUAU, 1996.

On distingue deux grandes catégories de pentosanes : les pentosanes solubles et insolubles dans l'eau.

- *Pentosanes solubles* appelées « hémicelluloses ». Les pentosanes solubles représentent environ 1 % de la farine de blé. Ce sont des molécules très hydrophiles plus

abondantes dans l'albumen que dans le son. Leur poids moléculaire varie entre 12×10^3 et 22×10^3 g.mol⁻¹. Les pentosanes solubles donnent des solutions extrêmement visqueuses.

- *Pentosanes insolubles* de composition identique, mais avec un degré de polymérisation supérieur (poids moléculaire : 118×10^3 – 148×10^3 g.mol⁻¹). Elles proviennent essentiellement des fragments d'enveloppe et représentent environ 2 % de la farine de blé.

Hydratation des pentosanes :

Les pentosanes sont des gommés pouvant absorber beaucoup plus d'eau que les protéines ou l'amidon [BUSHUK et HILNKA, 1964]. Ses macromolécules de faible poids moléculaire possèdent des groupements hydroxyles, très polaires et ayant une grande affinité pour l'eau. Leurs capacités d'hydratation sont très variables selon les auteurs, elles absorberaient entre 5 et 15 fois leurs poids en eau « liquide » [D'APPOLONIA, 1971 et 1976 ; JELACA et HLYNKA, 1971 ; KULP, 1972]. Du fait de ces propriétés d'hydratation exceptionnelles, les pentosanes jouent un rôle très important en panification : elles augmentent les capacités d'absorption de la farine ; participent à la distribution de l'eau dans la pâte ; modifient les propriétés rhéologiques des pâtes et influencent le volume et la texture du pain [SHOGREN *et al.*, 1987 ; CLEEMPUT *et al.*, 1993].

I.1.3.3. Les protéines

Deuxième constituant pondéral de la farine, les protéines jouent un rôle primordial dans la fabrication de la pâte. Dans le grain de blé, elles sont essentiellement localisées dans l'albumen et dans la couche à aleurone [LASZTITY, 1984]. Leur teneur est susceptible de varier de 8 à 20 %, selon la variété, les facteurs climatiques et agronomiques, et de la maturation du grain. Selon la classification de OSBORNE [1907] les protéines de la farine de blé sont réparties en quatre classes en fonction de leur solubilité (Figure I.9) :

- les *albumines*, solubles dans l'eau (15 % des protéines totales)
- les *globulines*, solubles dans des solutions salines neutres (5 % des protéines totales)
- les *gliadines*, solubles dans les alcools dilués (30 à 40 % des protéines totales)
- les *gluténines*, insolubles dans les solvants cités précédemment (40 à 55 % des protéines totales)

Tableau I.2 : composition en acides aminés des protéines de blé d'après FEILLET [2000] (nombres de résidus pour 100).

Acides aminés	Blé	Farine	Albumine	Globuline	Gliadine	Gluténine
Tryptophane	1,5	1,5	1,1	1,1	0,7	2,2
Lysine	2,3	1,9	3,2	5,9	0,5	1,5
Histidine	2,0	1,9	2,0	2,6	1,6	1,7
Arginine	4,0	3,1	5,1	8,3	1,9	3,0
Acide aspartique	4,7	3,7	5,8	7,0	1,9	2,7
Thréonine	2,4	2,4	3,1	3,3	1,5	2,4
Sérine	4,2	4,4	4,5	4,8	3,8	4,7
Acide glutamique	30,3	34,7	22,6	15,5	41,1	34,2
Proline	10,1	11,8	8,9	5,0	14,3	10,7
Glycocolle	3,8	3,4	3,6	4,9	1,5	4,2
Alanine	3,1	2,6	4,3	4,9	1,5	4,2
Cystine	2,8	2,8	6,2	5,4	2,7	2,2
Valine	3,6	3,4	4,7	4,6	2,7	3,2
Méthionine	1,2	1,3	1,8	1,7	1,0	1,3
Isoleucine	3,0	3,1	3,0	3,2	3,2	2,7
Leucine	6,3	6,6	6,8	6,1	6,2	6,8
Tyrosine	2,7	2,8	3,4	2,9	2,2	3,4
Phénylalanine	4,6	4,8	4,0	3,5	6,0	4,1
Ammoniaque	3,5	3,9	2,5	1,9	4,7	3,8

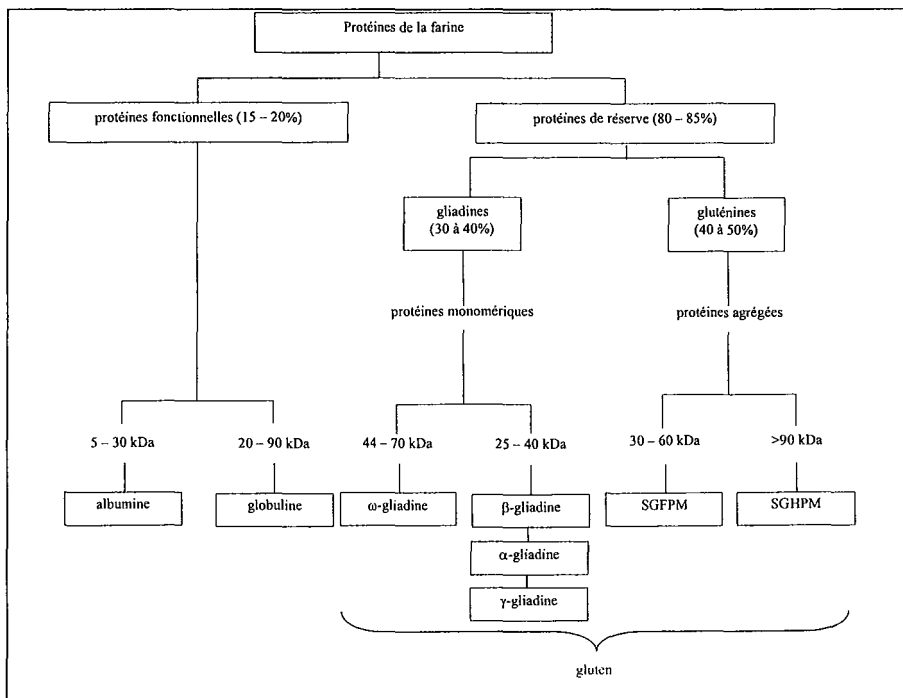


Figure I.9 : composition des protéines de la farine de blé d'après FEILLET [2000] (1 Dalton : $1,66 \times 10^{-27}$ kg ; SGHPM : Sous-unités Gluténines à Haut Poids Moléculaire ; SGFPM : Sous-unités Gluténines à Faible Poids Moléculaire).

Les albumines et les globulines sont des protéines globulaires et constituent essentiellement les protéines fonctionnelles du blé. Les gliadines et les gluténines extraites du gluten forment la famille des prolamines et sont essentiellement présentes dans les protéines de réserve. La composition en acides aminés de chaque classe de protéine du blé est portée dans le tableau II.2.

I.1.3.3.1. les protéines fonctionnelles du blé

Les albumines et les globulines sont des protéines dont le poids moléculaire est compris entre 25×10^3 et 70×10^3 g.mol⁻¹. Elle sont pauvres en azote amide et contribuent aux teneurs en groupements thiols (S-H) et disulfures (S-S) la farine, respectivement à hauteur de 50 et 20 % [FEILLET, 2000].

I.1.3.3.2. Les protéines de réserve

Le gluten est un complexe protéique, viscoélastique extrait par lixiviation de la pâte sous un filet d'eau. Le gluten isolé pour la première fois par BECCARI en 1728 est constitué d'un mélange hétérogène de gliadines et de gluténines en proportions variables, associées avec 5 à 10 % d'amidon, 5 % de lipides et 2 % de pentosanes. Les gliadines sont responsables de la composante visqueuse du comportement rhéologique des pâtes et les gluténines de la composante élastique. Les protéines du gluten sont essentiellement composées d'acide glutamique, ces acides aminés sont accepteurs et donneurs d'électrons, ce qui favorise la formation de liaisons hydrogènes. La proline (structure en feuillets β) et la leucine sont aussi présentes en quantité importante dans les protéines de blé, par contre celles-ci sont pauvres en acides aminés basiques comme la lysine. Cette composition particulière en acides aminés confère au gluten ses propriétés remarquables.

I.1.3.3.2.1. Les gliadines

Les gliadines représentent entre 30 et 40 % des protéines totales, elles sont solubles dans l'eau à force ionique faible. Ce sont des protéines monomériques de poids moléculaire compris entre 25×10^3 et 70×10^3 g.mol⁻¹, associées entre elles par des liaisons hydrogènes et par interactions hydrophobes. Après séparation par électrophorèse en gel d'amidon, les gliadines sont classées en fonction de leur mobilité croissante en quatre classes : les ω , γ , β et α gliadines. Les γ , β et α gliadines ont des compositions et des structures très voisines, elles sont riches en soufre et leur masse moléculaire est de l'ordre de 20×10^3 à 50×10^3 g.mol⁻¹.

Leur structure secondaire est constituée d'une majorité de coudes β et d'hélices α très stables maintenues par de nombreuses liaisons hydrogènes. Les ω gliadines se distinguent des autres par leur teneur très élevée en glutamine, en proline et en phénylamine et par leur poids moléculaire plus élevé ($44 \times 10^3 - 70 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$). Les études par dichroïsme circulaire ont montré la présence de coudes β de réserve et l'absence de feuillets β et d'hélices α . Par contre, par spectroscopie infrarouge la présence de feuillets β est mise en évidence. [PEZOLET *et al.* 1992]. Les gliadines sont extensibles et peu élastiques, elles sont classiquement associées au caractère visqueux de la pâte [BUSHUK, 1993].

1.1.3.3.2.2. Les gluténines

Les gluténines sont des fractions de protéines de blé insolubles dans l'eau, dans les solutions salines et dans l'éthanol à 70 %. Elles représentent 40 à 50 % des protéines totales. Les gluténines se présentent sous forme d'agrégats liés par liaisons disulfures intermoléculaires [LINDSAY et SKERRITT, 1999]. Les gluténines sont constituées de deux types de sous-unités : les Sous-unités Gluténines à Haut Poids Moléculaire (SGHPM : $9 \times 10^3 - 15 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$) et les Sous-unités Gluténines à Faible Poids Moléculaire (SGFPM : $3 \times 10^4 - 6 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$). Les SGHPM sont riches en glycine favorable à la formation de liaisons hydrogènes. Ces protéines linéaires sont constituées d'une région centrale avec une structure répétitive de courbures β et d'une structure globulaire en hélices α (Figure I.10). Cette conformation des SGHPM contribuerait à l'élasticité du gluten. Les sous-unités à faible poids moléculaire représentent 60 à 80 % des gluténines. Leur composition en acides aminés diffère de celle des SGHPM par la teneur plus forte en proline, susceptible d'intervenir dans des liaisons hydrophobes et par la teneur en glycine plus faible. La structure secondaire des SGFPM comporterait 37 % d'hélices α , 15 % de feuillets β , 28 % de coudes β et 20 % de structures aléatoires.

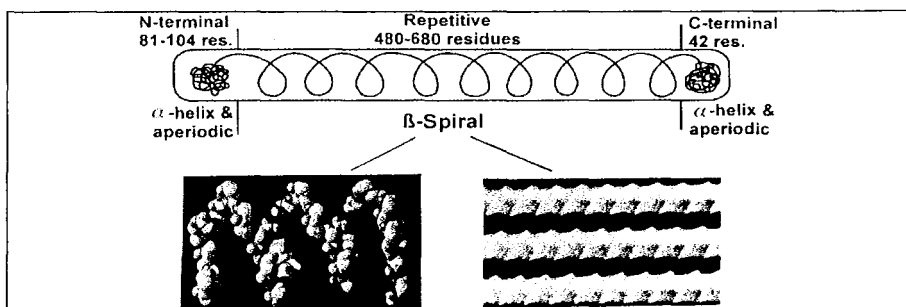


Figure I.10 : modélisation structurelle de sous-unités gluténines (SGHPM) d'après SHEWRY *et al.* [2000]

I.1.3.3.3. Les enzymes

Parmi les autres protéines de la farine de blé on trouve différentes enzymes telles que les α -, β - amylases, les protéases, les pentosanases, les lipoxygénases (etc.) qui sont particulièrement importantes en panification.

Hydratation du gluten et formation de pâte :

Les protéines sont des polymères avec des groupements peptides et aminoacides interagissant avec l'eau (Figure I.11). Le gluten absorberait selon la littérature entre 114 et 215 % de son poids en eau « liquide » [LARSEN, 1964 ; BUSHUK, 1966].

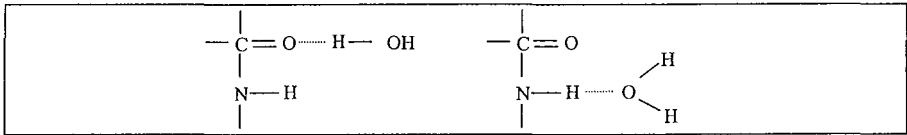


Figure I.11 : interactions possibles entre les molécules d'eau et les protéines d'après BUSHUK ET HILNKA [1964].

Les caractéristiques viscoélastiques de la pâte sont essentiellement contrôlées par la structure et les interactions entre les protéines du gluten. Quand la farine de blé est mélangée à l'eau, les gluténines n'ont pas d'orientation régulière. Lorsqu'une force de cisaillement est appliquée, comme au cours du pétrissage, les liaisons intermoléculaires sont rompues et les polymères du gluten s'alignent dans le plan de la force de cisaillement (Figure I.12). Un réseau complexe constitué de fibrilles de protéines apparaît. Ces fibrilles de diamètre compris entre 500 et 1000 nm, sont associées sous forme de fibres de 100 μ m et forment le réseau protéique. Ce réseau retient non seulement l'eau adsorbée (fortement liée), mais aussi des quantités « d'eau libre » emprisonnées dans les mailles du réseau protéique [BURE, 1980].

D'une façon générale, on considère que le gluten améliore les propriétés fonctionnelles, le volume des produits de cuisson, les capacités d'absorption d'eau, le pétrissage et la texture de la pâte.

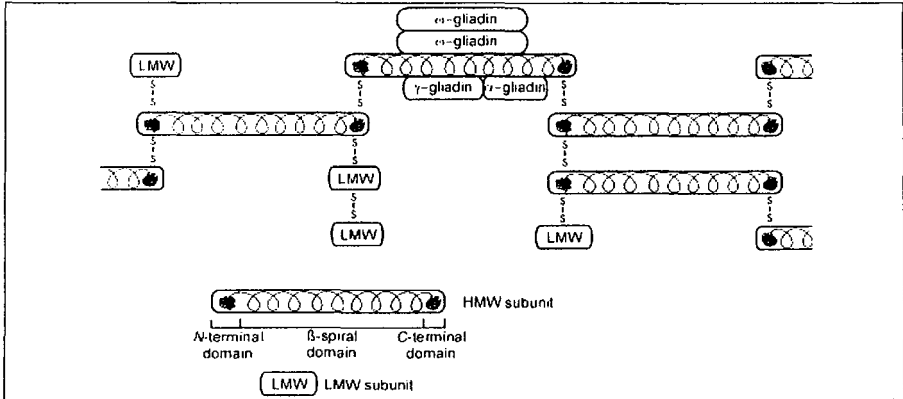


Figure I.12 : modèle structural de l'organisation des protéines dans le gluten [SHEWRY *et al.*, 2000].

I.1.3.4. Les lipides

Les lipides sont des constituants mineurs de la farine de blé, ils représentent entre 1 et 2 % du poids total de la farine. Le grain de blé contient environ 2,7 % de lipides, on les trouve essentiellement dans l'albumen (environ 60 % des lipides totaux), dans la couche à aleurone (24 %) et dans le germe (13 %). Les lipides se trouvent aussi bien à l'état « libre » que « lié » aux composants de l'amidon. Leur association à l'amidon par des liaisons de faible énergie (hydrogènes, hydrophobes) ou leur complexation avec l'amylose les rend difficilement extractibles. On les trouve aussi bien à la surface qu'à l'intérieur des granules d'amidon. Les lipides de surface sont principalement des triglycérides, des glycolipides, et des phospholipides. Les lysophospholipides et les acides gras complexés avec l'amylose représentent la majeure partie des lipides internes (Figure I.13). Les lipides sont classés selon leurs interactions avec l'eau, en lipides polaires et non polaires (Figure I.14) :

- Les *lipides non polaires* sont extractibles dans des solvants non polaires comme l'hexane. Ce sont généralement des lipides libres constitués d'environ 75 % de triglycérides provenant du germe [PRABHASANKAR *et al.* 2000 (a)]. Ils ne possèdent aucune affinité pour l'eau et sont insolubles.
- Les *lipides polaires* sont non-extractibles dans les mêmes conditions. Les lipides polaires de la farine sont dominés par les glycolipides et les phospholipides. Ils sont peu polaires, insolubles et proviennent principalement de l'albumen et des enveloppes.

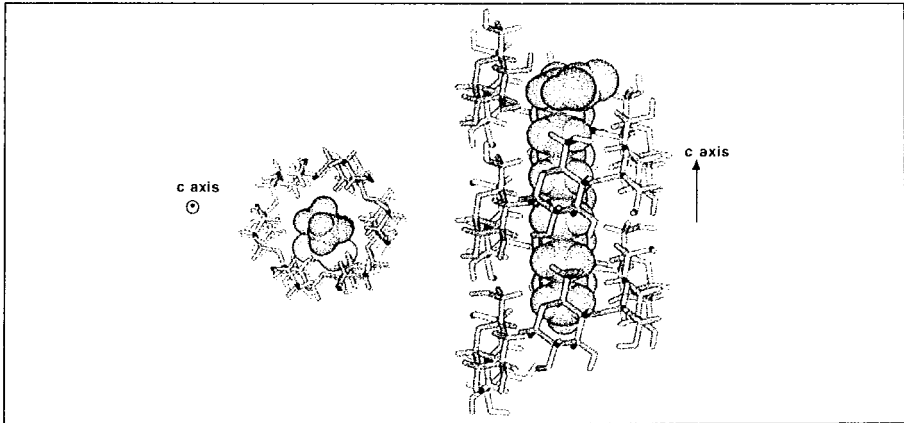


Figure I.13 : représentation par modélisation moléculaire des complexes amyloses - acide gras d'après BULEON *et al.* [1998].

Les acides gras qui les composent sont des acides gras à longues chaînes, essentiellement insaturés (70 – 80 %) : acide oléique (16 – 18 %), acide linoléique (50 – 65 %), acide linoléique (3 – 6 %). Les principaux acides gras saturés sont l'acide palmitique (17 – 21 %) et l'acide stéarique (1 – 4 %) [PRABHASANKAR *et al.* 2000 (b)].

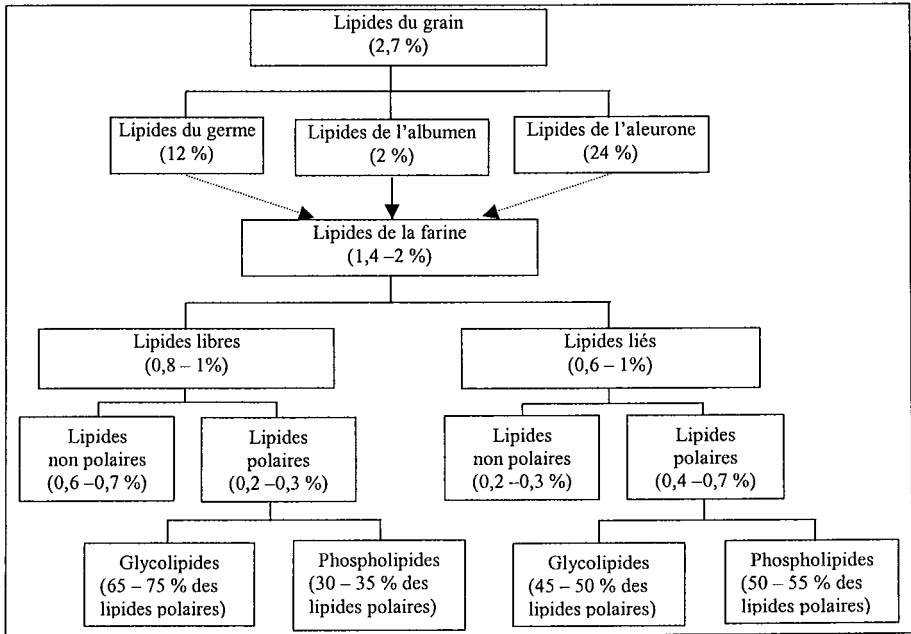


Figure I.14 : composition en lipides libres et en lipides liés de la farine de blé, d'après FEILLET [2000]

Les lipides, en particulier les lipides libres influencent les propriétés de panification et de conservation des farines [MORRISON, 1978]. D'après les travaux de MCCIRNACK *et al.* [1991], les lipides polaires favoriseraient le développement du gluten et joueraient un rôle bénéfique sur le volume du pain après cuisson. Par contre, les lipides non polaires exerceraient un effet négatif sur les propriétés de panification de la farine.

Un taux trop élevé de matière grasse engendre des problèmes de conservation. Au cours du stockage, une partie des lipides va être hydrolysée par les lipases ce qui provoque le rancissement de la farine.

I.1.3.5. L'eau

L'humidité d'une farine est fonction de la teneur en eau du grain de blé et de la quantité d'eau ajoutée avant mouture. En principe l'humidité normale d'une farine varie entre 10 et 16 %, maximum fixé par la législation. Au-delà, la disponibilité de l'eau (a_w), rend la farine difficile à conserver. Certaines minoteries étuvant les farines après fabrication pour diminuer la teneur en eau d'1 à 2 %. Le taux d'hydratation initial intervient dans les capacités d'absorption d'eau « liquide » de la farine, pour son utilisation ultérieure (pétrissage). La farine s'hydrate d'autant mieux qu'elle est sèche. L'eau par les importantes interactions qu'elle entretient avec les groupements polaires des macromolécules de la farine, participe directement à leur état d'organisation. L'ensemble de ces remarques constitue l'objet même de notre étude et seront discutées tout au long de la thèse.

I.1.4. PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES DE LA FARINE

La farine est une poudre. Une « **poudre** » est définie comme étant un ensemble de particules dont la dimension est inférieure à un millimètre [Norme AFNOR NF X 11-630,1983].

I.1.4.1. Granulométrie et morphologie

Examinée au microscope, la farine est une poudre hétérogène composée pour l'essentiel de fragments de cellules de l'albumen, de granules d'amidon, de protéines interstitielles et de parois cellulaires. (Figure I.15) [WILLM, 1995]. Des études par turbo séparation ont mis en évidence l'existence de trois fractions :

- *La fraction fine*, dont les particules sont inférieures à 20 μm (en volume), est constituée des fragments de protéines lamellaires et des petits granules d'amidon sphériques (granules B)
- *La fraction moyenne* (20 – 40 μm) est essentiellement composée de gros granules d'amidon lenticulaires (granules A)
- *La fraction grosse* (> 40 μm) est constituée de fragments d'albumen et d'agglomérats qui ont résisté à la mouture.

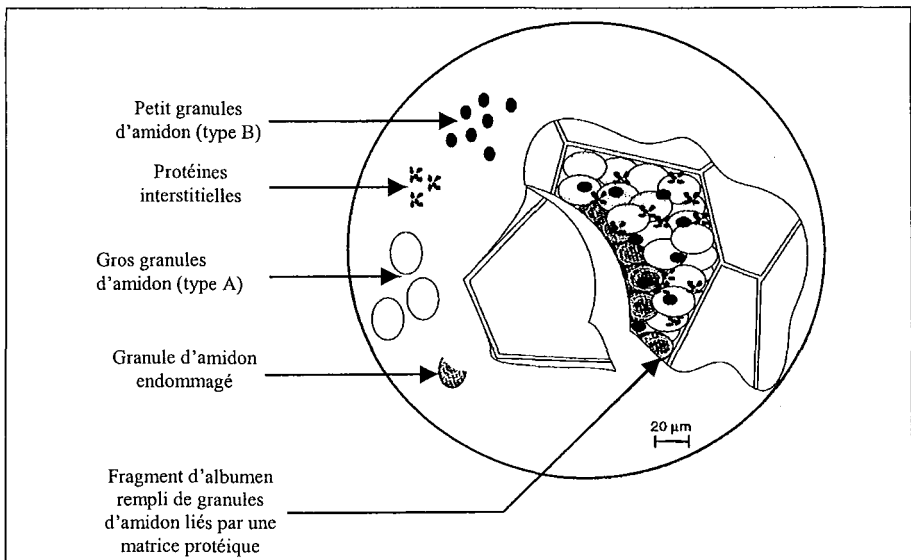


Figure I.15 : représentation schématique des constituants de la farine de blé tendre d'après FEILLET [2000].

Les deux premières fractions (< 40 µm) regroupent principalement les éléments dissociés. Ces fractions sont donc représentatives de la friabilité du grain. Ainsi une étude par granulométrie laser a montré que la distribution granulométrique de la farine dépend du type de blé utilisé. La distribution granulométrique, en volume de la farine issue de blé friable (type soft) est bimodale et présente deux pics marqués, situés aux environs de 20 et 100 µm alors que la farine de blé résistant (type hard) est monomodale et n'observe généralement qu'un seul pic plus élevé, à 100 µm [DEVAUX *et al.*, 1998] (Figure I.16).

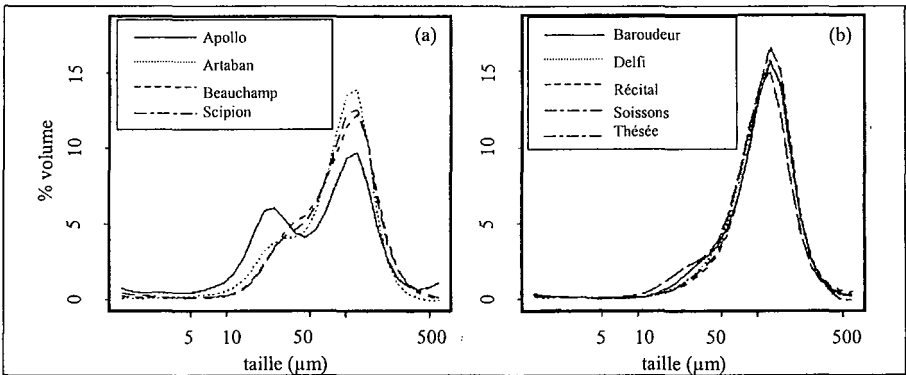


Figure I.16 : distribution granulométrique de différentes variétés de blé tendre friable (a) et résistant (b) obtenue par granulométrie laser d'après DEVAUX *et al.* [1998].

La granulométrie de la farine est aussi influencée par la technologie appliquée (diagramme de mouture, taux d'extraction, conditionnement) et en particulier en ce qui concerne sa limite supérieure, par l'ouverture des mailles des tamis. Les travaux de DA COSTA [1997] ont montré que le diamètre moyen d'une farine dépend de la technique mise en œuvre pour le mesurer et du mode de calcul utilisé (en nombre : d (2,0), en masse : d (3,0), en volume : (4,3)) (Tableau I.3).

Tableau I.3 : diamètres moyens d'une farine de blé commerciale obtenus suivant différentes techniques et différents modes de calcul [DA COSTA, 1997].

Technique	Tamisage	Diffraction laser		Analyse d'images
		d (4,3)	d (2,0)	d (2,0)
Mode de calcul	d (3,0)	d (4,3)	d (2,0)	d (2,0)
Diamètre moyen (µm)	120	60	5	20

I.1.4.2. Surface spécifique

GRACZA et GREENBERG [1963] ont estimé par calcul, la surface spécifique de la farine à partir de la distribution granulométrique à $0.72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. D'après ces travaux, l'amidon représente 79 % de la surface de la farine. Selon, BUSHUK et WINKLER [1957] la surface spécifique de la farine déshydratée, mesurée par sorption d'azote ou d'argon, est comprise entre $0,16$ et $0,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cependant, on peut noter que l'argon et l'azote sont peu sensibles à des surfaces aussi faibles, les valeurs données par la littérature sont donc seulement des ordres de grandeurs.

I.1.4.3. Propriétés d'écoulement

La présence de particules de taille inférieure à $100 \mu\text{m}$ et son importante teneur en eau confèrent à la farine des propriétés cohésives, et de mauvaises propriétés d'écoulement [DA COSTA, 1997 ; MADENE, 2002]. Les travaux de SCHER et *al.*, [1998], montrent que la granulométrie est le principal facteur influençant les propriétés rhéologiques des farines.

I.1.4.4. Couleur

La farine est une poudre blanche, plus ou moins piquée en fonction de sa contamination par le son. La couleur de la farine est un bon indicateur de sa pureté et de son taux d'extraction.

I.1.5. VARIABILITE ET QUALITE DE LA FARINE

La qualité des farines dépend de deux principaux facteurs : le blé utilisé (variabilité génétique, variabilité environnementale) et la mouture.

- *La variabilité génétique* : la dureté du blé utilisé influe particulièrement sur la granulométrie et la teneur en amidon endommagé de la farine.

- *La variabilité environnementale* : le climat, le sol, l'apport d'engrais (etc.) jouent sur les conditions de développement de la plante et essentiellement sur les teneurs en protéines, en pentosanes et en amidon du blé.

- *La variabilité liée à la mouture* : le conditionnement préalable du blé détermine la teneur en eau de la farine ; le taux d'extraction choisi et régit la quantité de son, présent dans la farine (pentosanes, protéines solubles, matières minérales). L'écartement entre les cylindres et le blutage influent sur le taux d'amidon endommagé et sur la granulométrie des farines.

En général, la qualité du pain ou d'un biscuit est associée essentiellement à la qualité de la farine. Les caractéristiques de la farine résultent d'une multitude de facteurs qui interagissent. L'utilisateur les subit et adapte son procédé à la qualité de la farine qu'il reçoit.

Qualité de la farine

Qu'est ce que la qualité d'une farine ? « La qualité peut être définie comme l'aptitude de la farine à donner un produit final de saveur agréable et de texture homogène dans des conditions définies par le producteur et l'utilisateur. En effet, l'usage final détermine non seulement la qualité de la farine, mais aussi les méthodes d'évaluations de celle-ci. C'est pourquoi les critères de qualité requis sont nécessairement établis par chaque utilisateur à sa production. » [MAACHE, 1995]

- Taux de cendres

Les matières minérales sont principalement situées dans le germe et dans les enveloppes du grain de blé. La farine de meilleure qualité est extraite du cœur de l'amande farineuse, à l'intérieur du grain de blé, contenant peu de matières minérales. Le taux de cendres est donc souvent en rapport avec le taux d'extraction. C'est pourquoi, légalement la qualité d'une farine est définie par son taux de cendres. Il s'agit d'une définition réglementaire, qui ne préjuge en rien de la qualité d'utilisation des farines. Le tableau I.4 indique la relation entre le type de farine, le pourcentage de matières minérales et le taux d'extraction approximatif.

- Capacité d'absorption d'eau

C'est un paramètre technologique indispensable permettant de maîtriser la consistance de la pâte. Il reflète la capacité d'hydratation, en présence d'eau liquide, de la pâte et dépend surtout de l'humidité, et du taux d'endommagement de l'amidon. Ce point sera développé dans le paragraphe I.2.1.

Tableau I.4 : relation entre le type de farine, le pourcentage de matières minérales (décret du 13 juillet 1969) et le taux d'extraction approximatif.

Type	% de Matières minérales	Taux d'extraction	Utilisation
45	0,4 - 0,5	70 %	Viennoiserie, pâtisserie
55	0,5 - 0,6	75 %	Boulangerie
65	0,6 - 0,75	80 %	Pain spécial
80	0,75 - 0,90	85 %	Pain spécial
110	1,00 - 1,20	90 %	Pain bise
150	Supérieur à 1,40	95 %	Pain complet

– *Teneur en protéines – qualité du gluten*

Deux farines ayant un taux identique de protéines, peuvent avoir un gluten totalement différent. En effet, la qualité d'une farine est liée à celle du gluten, c'est-à-dire à ses propriétés physico-chimiques et rhéologiques. La teneur en protéines totales permet une première appréciation, mais elle est très insuffisante, car la qualité des protéines varie notablement d'une farine à l'autre. Généralement, le rapport gluténines / gliadines est représentatif de la qualité du gluten en particulier de son aptitude à former des pâtes viscoélastiques.

– *Granulométrie*

La répartition granulométrique est un facteur important. Les farines fines s'hydratent facilement mais ont tendance à faire des grumeaux. Par contre, les grosses particules de farine ne conduisent pas à la formation de grumeaux, mais s'hydratent lentement.

– *Propriétés rhéologiques des pâtes et valeur boulangère d'une farine*

Plusieurs méthodes pratiques ont été mises au point pour évaluer les caractéristiques viscoélastiques de la pâte. On distingue deux types d'appareils, les appareils permettant de mesurer l'évolution des propriétés rhéologiques de la pâte au cours du pétrissage (farinographe et mixographe) et ceux utilisés pour déterminer la « ténacité », « l'élasticité » ou la « viscosité » d'une pâte (alvéographe, extentiographe, (etc.)).

L'étude rhéologique des pâtes a donné lieu à un nombre considérable de travaux. Ainsi, les propriétés adhésives, visqueuses (G'') et élastiques (G') des pâtes ont été étudiées en fonction de l'eau ajoutée [HOSENEY and BROWN, 1983], de la qualité de la farine [AMEMIYA and MENJIVAR, 1992 ; ELIASSON *et al.*, 1991 ; MIKHAYLENKO *et al.* 2000 ; GHORBEL and LAUNAY, 1999] et aussi en fonction de leur formulation (sucre, huile, etc.) [ROJAS *et al.*, 1999 ; BALSAVIAS *et al.*, 1999]. Même si le comportement rhéologique des pâtes repose principalement sur la structure du gluten hydraté, ces trois facteurs jouent un rôle primordial sur leur aptitude au pétrissage.

2^{ème} PARTIE :

HYDRATATION DE LA FARINE DE BLE

L'étude des propriétés d'hydratation des produits alimentaires a fait l'objet de très nombreuses études [LE MESTE *et al.*, 2002]. Quel que soit le produit étudié, sec (céréales, poudres de lait, épices, etc.), hydraté (viandes, lait, fruits, légumes, etc.) ou produit manufacturé (pain, biscuit, fromage, etc.), la maîtrise de sa qualité nécessite une bonne connaissance des interactions entre l'eau et l'aliment. D'une façon générale, l'étude de l'hydratation des produits alimentaires secs peut se décliner en trois grandes parties :

- la mesure des capacités d'hydratation du produit étudié,
- l'étude des états de l'eau dans l'aliment,
- l'étude des interactions moléculaires entre l'eau et l'aliment.

Ces trois domaines constitueront le plan de notre revue bibliographique sur l'étude de l'hydratation de la farine de blé. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux mesures de capacités d'hydratation des farines sans tenir compte des états physiques de l'eau dans l'aliment. Cette revue permettra de définir les termes « **capacité d'absorption d'eau** » et « **capacités de rétention d'eau** », « **capacités de sorption de vapeur d'eau** » et « **capacités de liaison d'eau** ». La deuxième section traitera de l'étude des états thermodynamiques et dynamiques de l'eau dans les farines hydratées. Pour cela, nous discuterons des isothermes de sorption de vapeur d'eau et des techniques d'Analyses Thermiques Différentielles (ATD) et de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Ces méthodes introduisent les notions d'eau « **solvante** », « **non-solvante** » et « **adsorbée** » pour les isothermes, d'eau « **congelables** » et « **non congelable** » pour l'ATD, et d'eau « **libre** » et « **liée** » pour la RMN. Enfin, la dernière partie de ce chapitre, portera l'étude des interactions moléculaires entre les principaux constituants de la farine (gluten et amidon) et l'eau par spectroscopie infrarouge.

I.2.1. CAPACITES D'HYDRATATION DE LA FARINE

I.2.1.1. Définition

La capacité d'hydratation est considérée comme une propriété physique de l'aliment. Cette propriété compte de nombreuses définitions. Pour définir l'aptitude d'un aliment, ou d'un de ses constituants, à absorber (ou sorber) de l'eau en phase liquide (ou vapeur) dans certaines conditions, les termes « Capacité d'hydratation » (Water Hydration Capacity), « Capacité d'absorption d'eau » (Water Holding Capacity) « Capacité de liaisons d'eau »

(« Water Binding Capacity ») sont utilisés de façon interchangeable [LABUZA and BUSH, 1979]. Cette définition vague est fréquemment retenue dans la littérature, ce qui rend difficile l'interprétation des résultats présentés.

HARDY [1999] distingue parmi les mesures de capacités d'hydratation deux types de techniques. Les techniques dépendant du pouvoir gonflant des particules qui permettent de mesurer des « **capacités d'absorption d'eau** », et celles identifiant les « **capacités de rétention d'eau** » en faisant référence à la conservation de l'eau au sein du matériau.

Selon LABUZA [1985], l'eau présente dans les produits totalement hydratés est retenue dans l'aliment de deux manières :

- En interaction par liaisons hydrogène ou par interactions dipolaires avec les macromolécules de l'aliment (dépend de la composition).
- Piégée par capillarité (dépend des propriétés physiques)

La capacité d'hydratation d'un aliment dépend donc à la fois des propriétés physiques et de la composition du produit étudié.

Il existe de nombreuses méthodes permettant de mesurer les capacités d'hydratation. Chaque méthode met en jeu des processus d'hydratation spécifiques, et donne donc des valeurs différentes. La capacité d'hydratation d'un produit est donc relative à la méthode étudiée et ne peut être prise comme une valeur absolue.

Pour mieux comprendre et interpréter les capacités d'hydratation de la farine présentées dans la littérature, nous décrirons les principales techniques utilisées pour les mesurer (farinographe, appareil de Baumann, centrifugation, filtration, ascension capillaire, etc.)

I.2.1.2. Méthodes de mesure des capacités d'hydratation

I.2.1.2.1. Mesures de capacités d'absorption d'eau en phase liquide

I.2.1.2.1.1. Le farinographe

Pour obtenir une pâte boulangère de consistance constante, la quantité d'eau à apporter dépend de la qualité de la farine. Le Farinographe a été mis au point pour déterminer cette quantité d'eau appelée « taux d'hydratation » de la farine. Pour cela on enregistre le couple exercé par les bras du mélangeur du farinographe en fonction du temps de pétrissage. Les courbes obtenues (Figure I.17) donnent alors des informations sur la qualité de la farine, l'absorption d'eau et les propriétés de pétrissage (temps de développement, stabilité, affaiblissement). L'utilisation du farinographe est régie par plusieurs normes officielles : NF V03 717-1, ISO 5530-1, AACC standard N°54-20.

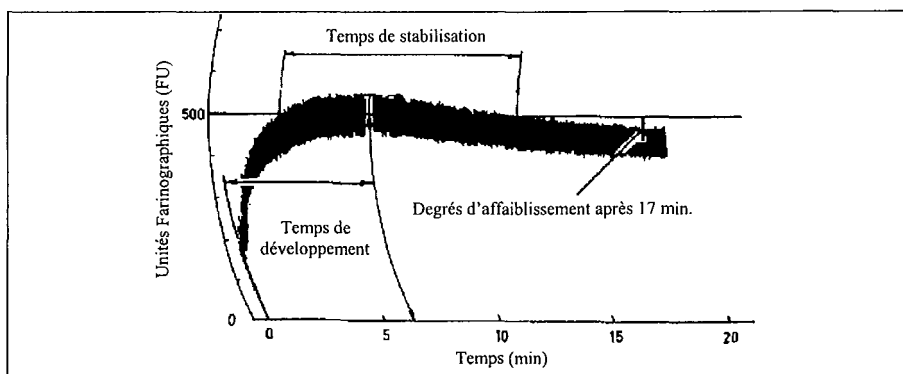


Figure I.17: exemple de courbe obtenue avec un farinographe.

Description de la courbe : L'augmentation initiale du couple correspond à la phase d'hydratation des particules de farine et à la formation d'interactions entre ses composants. Cette première phase conduit à une valeur maximale qui correspond au développement optimal de la pâte viscoélastique. Au-delà, la poursuite du pétrissage entraîne une dégradation de la pâte et une diminution du couple. Généralement, la capacité d'hydratation de la farine est calculée pour obtenir une consistance optimale de 500 Unités Farinographiques (unité arbitraire).

Le farinographe est une méthode empirique et indirecte de mesure des capacités d'hydratation de la farine, mais cette technique reste encore actuellement la plus utilisée. [BOMBARA *et al.*, 1997 ; D'APPOLONIA, 1971 ; INDRANI *et al.*, 2000 ; JELACA and HLYNKA, 1971 ; LARSEN, 1964 ; LETANG *et al.*, 1999 ; MILLER and KASLOW, 1963 ; UNVER and McDONALD, 1976 ; JELACA and HLYNKA , 1971, 1972 ; ZANG and MOORE, 1997].

1.2.1.2.1.2. L'appareil de Baumann

Mis au point par BAUMANN, en 1966 cet appareil permet de mesurer « l'absorption spontanée » d'un liquide par un matériau pulvérulent. En 1972, HERMANSON adapte ce système aux produits alimentaires (protéines de lait). Depuis, « l'appareil de Baumann » est un des plus utilisés pour mesurer les capacités d'absorption d'eau ou d'huile de poudres alimentaires. [BOMBARA *et al.*, 1997 ; CHEN *et al.*, 1984 ; ELIZALDE *et al.*, 1996 ; LAMIOT *et al.* 1998 ; PILOSOV *et al.*, 1985 ; RASPER and DEMAN, 1980 ; WALLINGFORD and LABUZA, 1983 ; DE KANTEREWICZ *et al.*, 1987].

Description de l'appareil : La figure 1.18 détaille le montage d'un appareil de Baumann. Entre 10 et 300 mg de poudre sont dispersés sur un filtre de papier reposant sur un verre fritté. Le verre fritté est au contact du liquide placé dans un entonnoir. L'entonnoir parfois thermostaté est connecté à un capillaire circulaire gradué, de 20 cm de long [BAUMANN, 1966 ; HERMANSON, 1972] ou à une pipette graduée de 1 ml. [TORGENSEN and TOLEDO 1977]. La pipette ou le capillaire placé horizontalement au même niveau que le papier filtre, permet de mesurer le volume d'eau absorbé par la poudre au cours du temps. Un blanc à vide a été préalablement fait pour déterminer la perte d'eau due à l'évaporation.

Résultats obtenus : L'appareil de Baumann permet d'obtenir les cinétiques d'hydratation de la poudre (Figure 1.19). La quantité maximum d'eau absorbée permet de déterminer la capacité d'absorption de la poudre (WAC) (équation I.1).

$$\text{WAC}(\%) = \frac{\text{quantité maximum d'eau absorbée (ml)}}{\text{masse de poudre(g)}} \times 100 \quad (\text{I.1})$$

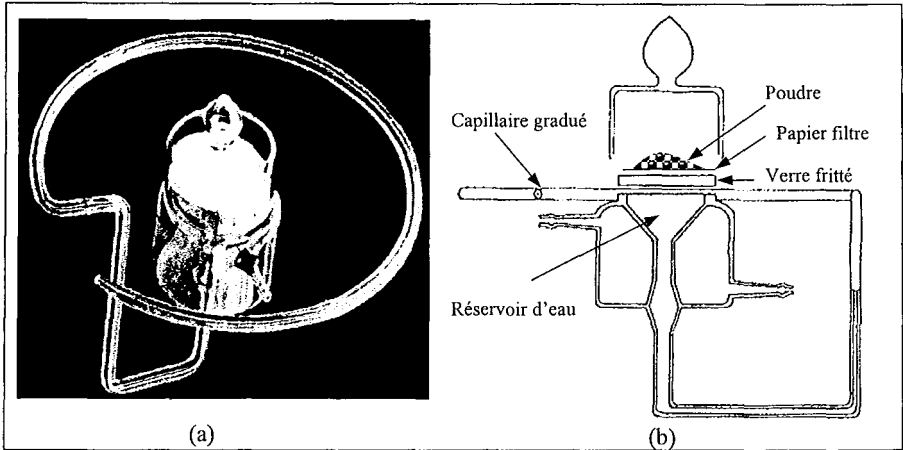


Figure 1.18 : (a) photo d'un appareil de Baumann [BAUMANN ; 1966], (b) représentation schématique d'un appareil de Baumann d'après WALLINGFORD and LABUZA [1983]

PILOSOF *et al.* [1985] et ELIZALDE *et al.* [1996] ont modélisé la cinétique d'absorption d'eau mesurée avec un appareil de Baumann. D'après leurs travaux, la quantité d'eau absorbée au cours du temps suit l'équation I.2.

$$q = \frac{Q \cdot t}{B + t} \quad (1.2)$$

avec q : quantité totale d'eau absorbée (ml)

t : temps (s)

Q : capacité d'absorption d'eau (ml)

B : temps nécessaire à absorber $Q/2$ ml d'eau (s)

La méthode de Baumann est un moyen rapide de déterminer les capacités d'absorption d'une poudre alimentaire. Les résultats obtenus sont reproductibles, peu sensibles aux conditions extérieures, et ne dépendent pas de la quantité de poudre mise en jeu [TORGENSEN and TOLEDO, 1977 ; RASPER and DE MAN, 1980]. D'après CHEN *et al.*, [1984] cette technique est particulièrement indiquée pour des mesures de capacité d'hydratation de produits secs.

Lors d'une étude sur les capacités d'absorption d'eau de protéines solubles, HERMANSON [1972] montre que les espèces solubles peuvent passer à travers le papier filtre et pénétrer dans le verre fritté. Les valeurs mesurées sont sous-estimées, mais les cinétiques obtenues permettent d'étudier la solubilisation des protéines au cours de leur hydratation. HERMANSON [1972] observe deux types de cinétiques :

- La quantité d'eau absorbée atteint un maximum, puis diminue. Cette diminution correspond à la solubilisation des protéines qui avaient absorbé de l'eau auparavant.
- Les protéines solubles passent tout de suite en solution. La quantité d'eau absorbée n'atteint jamais le maximum attendu.

Cependant, RASPER and DEMAN [1980] montrent que les résultats obtenus sur les produits céréaliers avec un appareil de Baumann ne sont pas affectés par leur solubilité.

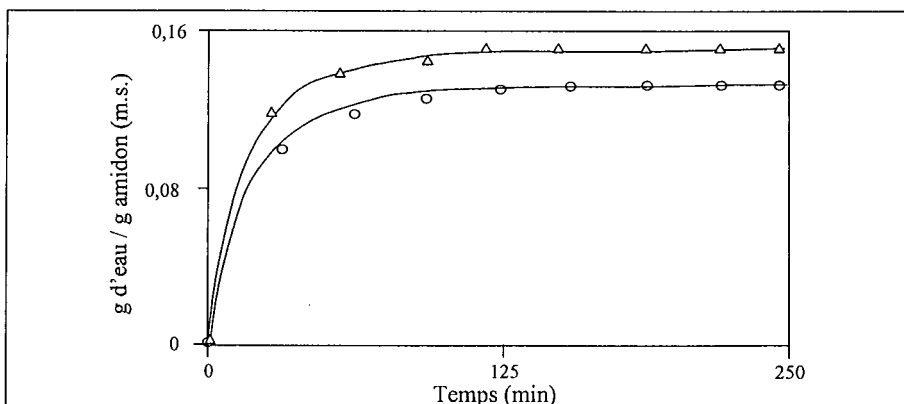


Figure I. 19 : exemple de cinétique d'hydratation d'amidon de blé et de maïs. Trait continu : modélisation suivant l'équation I.2, ○ : points expérimentaux de l'amidon de blé, Δ points expérimentaux de l'amidon de maïs, d'après ELIZALDE *et al.* [1996].

Selon RASPER et DEMAN [1980] et BOMBARA *et al.* [1997] les valeurs obtenues avec un appareil de Baumann évoluent de la même façon que celles mesurées avec un farinographe. HERMANSON [1972] et WALLINGFORD et LABUZA [1983] montre une bonne corrélation entre les résultats obtenus avec l'appareil de Baumann, et les propriétés rhéologiques (viscosité des pâtes) et fonctionnelles des produits étudiés.

I.2.1.2.1.3. L'ascension capillaire [LABUZA and BUSK, 1979 ; LABUZA and LEWICKI, 1978]

Cette méthode repose sur un principe proche de celui de l'appareil de Baumann. La poudre placée dans un tube cylindrique, fermé à une extrémité par un verre fritté, est mise au contact de l'eau qui monte progressivement, par ascension capillaire, dans la colonne de poudre. La quantité d'eau absorbée est mesurée par pesée du tube avant et après hydratation. Selon LAMIOT *et al.*, [1998], les résultats obtenus suivant cette technique dépendent fortement des propriétés physiques des poudres (granulométrie, densité, etc.).

I.2.1.2.2. Mesures de capacités de rétention d'eau « liquide »

I.2.1.2.2.1. La centrifugation

Il existe plusieurs méthodes de mesure des capacités d'hydratation par centrifugation, on parle alors de « **capacités de rétention d'eau** » (WRC : Water Retention Capacity). Cette technique consiste à mélanger la poudre à un excès d'eau, puis à centrifuger ce mélange. Une fois le surnageant éliminé, la quantité d'eau retenue est déterminée par pesée. Cette méthode est simple à mettre en œuvre, mais les résultats obtenus dépendent de nombreux facteurs comme la masse de poudre mise en jeu, la quantité d'eau ajoutée, le temps et la vitesse de centrifugation. Ces paramètres ont donc été fixés par les normes officielles AACC. Trois techniques standardisées sont fréquemment utilisées :

- La méthode normalisée AACC N° 51-61 permet de déterminer les capacités de rétention d'eau d'une farine sous une force centrifuge de 1000×g pendant 15 minutes [LABUZA *et al.*, 1985 ; RASPER and DEMAN, 1980 ; SEGUCHI *et al.*, 1997 ; SOLLARS, 1973 a].

- La méthode normalisée AACC N° 88-04 permet de mesurer les capacités de rétention d'eau des espèces partiellement solubles. Cette mesure s'effectue sans excès d'eau, avec une vitesse de centrifugation de 2000×g, pendant 10 minutes [QUINN and PATON, 1979].

- La méthode normalisée AACC N° 56-10 est utilisée pour mesurer les capacités de rétention (1000×g, 15min) d'une solution aqueuse de carbonate de sodium, on parle alors de « capacité de rétention d'eau alcaline » (AWRC : « Alkaline Water Retention Capacity »). Cette technique mise au point par YAMAZAY [1953, 1955] est souvent utilisée pour

caractériser la qualité d'une farine. Lors d'une étude sur 122 échantillons de farines, SOLLARS [1972] montre que les AWRC sont en moyenne 3% supérieures aux WRC mesurées à la même vitesse de centrifugation.

Selon CHEN *et al.*, [1984], les capacités de rétention d'eau sont très sensibles à la composition du produit. De plus, cette méthode est bien adaptée à la mesure des capacités d'hydratation des produits à forte a_w ($>$ à 0,98).

1.2.1.2.2.2 La filtration

L'eau et la poudre sont mis en équilibre pendant une période donnée, puis l'excès d'eau est retiré par filtration [KNEIFEL, 1990]. On détermine alors la quantité d'eau retenue, par pesée. Cette technique peu précise surestime les capacités d'hydratation par rapport aux autres méthodes.

La technique du « Net Test » couple la méthode par centrifugation et la méthode de filtration [KNEIFEL, 1991 ; LAMIOT *et al.*, 1998].

1.2.1.2.3. Mesures de capacités de sorption de vapeur d'eau

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau peuvent être utilisées pour déterminer les « **capacités de sorption de vapeur d'eau** » d'une poudre à une température donnée. [LOMAURO *et al.*, 1985 ; ELIZALDE *et al.*, 1996 ; CHEN *et al.*, 1984]. Comme dans le cas des capacités d'absorption d'eau, leurs valeurs dépendent principalement du pouvoir gonflant du produit [HARDY, 1999]. Mais cette technique met en jeu des équilibres « solide – vapeur d'eau ». Ce point sera développé dans le *chapitre 1.2.2.1*.

1.2.1.2.4. Mesures de capacités de liaison d'eau

Certains auteurs définissent les « **capacités de liaison d'eau** » (WBC : Water Bound Capacity) d'un produit comme la quantité *d'eau non congelable* [BUSHUK and MEROTRA, 1977 a, b et c], ou *d'eau liée* que peut contenir ce produit [LEUNG *et al.*, 1976 et 1979 ; DI NOLA and BROSIQ, 1983]. Ces valeurs peuvent être déterminées par analyse enthalpique différentielle (eau non congelable) ou par RMN (eau libre). Ce point sera développé dans les *chapitres 1.2.2.2 et 1.2.2.3*.

I.2.1.3. Mode de calcul

La capacité d'absorption d'eau peut être calculée de plusieurs façons, en fonction de la quantité totale de produit (équation I.3), de la matière sèche (équation I.4).

$$\text{WHC (\% matière totale)} = \frac{m_{\text{eau absorbée}}}{m_{\text{farine}}} \times 100 \quad (\text{I.3})$$

$$\text{WHC (\% matière sèche)} = \frac{m_{\text{eau absorbée}}}{m_{\text{farine}} - (m_{\text{farine}} \times \%_{\text{eau}})} \times 100 \quad (\text{I.4})$$

I.2.1.4. Capacités d'hydratation de la farine et de ses constituants

La capacité d'absorption d'eau « liquide » d'une farine définit souvent sa qualité et son aptitude à former des pâtes viscoélastiques. Ainsi, la relation entre les capacités d'hydratation des farines et la qualité des produits de cuisson a fait l'objet de nombreuses études. Par exemple, une étude sur 506 échantillons de farine a montré une forte corrélation entre les capacités de rétention d'eau et le diamètre des cookies produits avec ses farines YAMAZAKY [1953]. Ces travaux ont été confirmés par ceux de YAMAZAKY [1955], de SOLLARS [1972], et de GUTTIERI *et al.* [2001].

Le tableau I.5, regroupe les capacités d'hydratation de farines mesurées avec les différentes techniques citées précédemment. Ces valeurs dépendent de la farine étudiée et de la méthode de mesure, ce qui les rend difficilement comparables. Par contre, il est montré que les capacités d'absorption de la farine sont indépendantes du pH de l'eau utilisée dans une gamme allant de 5,8 à 8. [D'APPOLONIA, 1971]

D'une manière générale, les capacités d'hydratation augmentent avec les teneurs en protéines [MERRITT and STAMBERG, 1941 ; GREER and STEWART, 1959 ; BOMBARA *et al.*, 1997 ; LARSEN, 1964], en amidon endommagé [UNVER and MC DONALD, 1976 ; GREER and STEWART, 1959] et en pentosanes [JELACA and HLYNKA, 1972 ; SHOGREN *et al.* 1987] des farines. Par contre, l'ajout d'amidon diminue les capacités d'hydratation des farines [RASPER and DEMAN, 1980].

Généralement, les farines obtenues à partir de blé résistant (type hard) sont plus riches en protéines, en amidon endommagé et en pentosanes. Pour ces raisons, elles absorbent plus d'eau que les farines de blé friable (type soft) [BETTGE and MORRIS, 2000]. Les fortes capacités d'absorption d'eau du son de blé s'expliquent par leur forte teneur en pentosanes.

Tableau I.5: capacités d'hydratation de la farine et du son de blé mesurées suivant différentes méthodes.

Produit étudié	Technique utilisée	WHC (%)	Références bibliographiques
Farine de blé	Appareil de Baumann	104	BOMBARA <i>et al.</i> [1997]
Farine de blé	Appareil de Baumann	179	ELIZALDE <i>et al.</i> [1996]
Farine de blé	Appareil de Baumann	135	RASPER et DEMAN [1980]
Farine de blé	Centrifugation, 3000rpm, 20 min	101	IYER and DINGH [1997]
Farine de blé	Centrifugation, 3500×g, 2min15s	62 - 64	BOMBARA <i>et al.</i> [1997]
Farine de blé	Centrifugation, 3500×g, 2min15s	48 - 76	MILLER and KASLOW [1963]
Farine de blé	Centrifugation, 910×g, 17min	47 - 52	GUTTERI <i>et al.</i> [2001]
Farine de blé	Centrifugation, 1000×g, AWRC	48	YAMAZAKY [1953]
Farine de blé	Farinographe	60	BOMBADA <i>et al.</i> [1997]
Farine de blé	Farinographe	64-73	D'APPOLONIA [1971]
Farine de blé	Farinographe	57 - 63	INDRANI <i>et al.</i> [2000]
Farine de blé	Farinographe	61-68	JELACA and HLYNKA [1971]
Farine de blé	Farinographe	77 -96	LARSEN [1964]
Farine de blé	Farinographe	53	LETANG <i>et al.</i> [1999]
Farine de blé	Farinographe	50 - 65	MILLER and KASLOW [1963]
Farine de blé	Farinographe	65 - 66	UNVER and McDONALD [1976]
Farine de blé hard	Centrifugation, 1000×g, 15 min	68	SOLLARS [1973 a]
Farine de blé hard	Centrifugation, AWRC, 1000×g	71	SOLLARS [1973 a]
Farine de blé hard	Farinographe	62	CUQ <i>et al.</i> [1999]
Farine de blé soft	Centrifugation, 1000×g, 15 min	51	SOLLARS [1973 a]
Farine de blé soft	Centrifugation, AWRC, 1000×g	52	SOLLARS [1973 a]
Farine de blé soft	Farinographe	56	CUQ <i>et al.</i> [1999]
Farine reconstituée	Centrifugation, 1000×g, 15 min	56 - 76	SOLLARS [1973 a]
Son de blé	Appareil de Baumann	109	CHEN <i>et al.</i> [1984]
Son de blé	Centrifugation	300	LABUZA [1985]
Son de blé	Centrifugation, 2000×g, 20 min	263	CHEN <i>et al.</i> [1984]
Son de blé	Centrifugation, 8500×g, 15 min	422 - 509	ZANG and MOORE [1997]
Son de blé	Farinographe	680	ZANG and MOORE [1997]

Les techniques de fractionnement des farines ont permis d'évaluer l'influence de chacun de ses composants lors de l'hydratation. Néanmoins, comme pour la farine, les résultats obtenus varient selon les auteurs et sont parfois contradictoires. Les capacités d'hydratation de l'amidon (granulaire et endommagé) du gluten et des pentosanes sont portées dans le tableau I.6. A titre d'exemple, selon les auteurs, l'amidon granulaire peut absorber entre 39 et 87 % de son poids en eau, l'amidon endommagé entre 200 et 430 %, les pentosanes entre 500 et 1500 % et les protéines entre 114 et 215 %. L'écart important entre les capacités d'absorption obtenues pour un même constituant est dû aux différentes techniques de mesure utilisées (farinographe, centrifugation, appareil de Baumann, etc.), mais aussi au mode de fractionnement de la farine. Ainsi, SOLLARS [1973 a et b] a montré que qu'une farine fractionnée puis reconstituée absorbe plus d'eau qu'une farine « normale ». Les liaisons intermoléculaires entre les constituants et leur environnement influent donc sur les propriétés d'hydratation de la farine. De même, les travaux de JELACA et HLYNKA [1971] indiquent que

les capacités d'hydratation des pentosanes dépendent de leur environnement. Cependant, les résultats obtenus permettent de classer les constituants de la farine en fonction de leurs capacités d'hydratation d'eau :

Pentosanes >> Amidon endommagé ≈ (ou >) Gluten > Farine > Amidon granulaire

Peu d'études ont porté sur l'influence des propriétés physiques de la farine sur ses capacités d'hydratation. En effet, les propriétés physiques de la farine, comme la granulométrie sont souvent intimement liées avec sa composition, en particulier avec sa teneur en amidon endommagé. ZANG and MOORE [1997] ont montré que les capacités d'hydratation du son de blé, mesurées avec un farinographe, étaient indépendantes de la granulométrie. De même, selon SOLLARS [1973 a], les capacités de rétention d'eau de la farine ne varient pas en fonction de la taille des particules.

Tableau I.6 : capacités d'hydratation des constituants de la farine de blé, mesurées suivant différentes méthodes.

Produit	Méthode	WHC (%)	Références bibliographiques
Amidon de blé	Appareil Baumann	47	RASPER and DEMAN [1980]
Amidon de blé	Centrifugation 3000×g, 2mn15	46	RASPER and DEMAN [1980]
Amidon de blé	Centrifugation, 1000×g, 15 min	60 - 66	SOLLARS [1973 b]
Amidon de blé	Centrifugation, 1000×g, 10 min	47 - 49	RASPER and DEMAN [1980]
Amidon de blé	Centrifugation, 755×g, 15 min	81 - 85	UNVER and Mc DONALD [1976]
Amidon de blé	Centrifugation, AWRC	79	BUSHUK [1966]
Amidon de blé	Centrifugation, AWRC	55	BUSHUK and HILNKA [1964]
Amidon de blé	Centrifugation, AWRC, 1000×g	55	YAMAZAKY [1953]
Amidon de blé	Farinographe	70 - 87	LARSEN [1964]
Amidon de blé	Farinographe	39-42	UNVER and Mc DONALD [1976]
Amidon endommagé	-	200	GREER and STEWART [1959]
Amidon endommagé	Centrifugation, AWRC	430	BUSHUK and HILNKA [1964]
Amidon endommagé	Centrifugation, AWRC, 1000×g	430	YAMAZAKY [1953]
Gluten de blé	Centrifugation, 1000×g, 15 min	116 - 125	SOLLARS [1973b]
Gluten de blé	Centrifugation, 2000×g, 10 min	130 - 210	QUINN and PATON [1979]
Gluten de blé	Centrifugation, 755×g, 15 min	152-174	UNVER and Mc DONALD [1976]
Gluten de blé	Centrifugation, AWRC	215	BUSHUK [1966]
Gluten de blé	Centrifugation, AWRC	137	BUSHUK and HILNKA [1964]
Gluten de blé	Centrifugation, AWRC, 1000×g	129 - 135	SOLLARS [1973b]
Gluten de blé	Centrifugation, AWRC, 1000×g	132 - 137	YAMAZAKY [1953]
Gluten de blé	Farinographe	114 - 180	LARSEN [1964]
Gluten de blé	Farinographe	120-132	UNVER and Mc DONALD [1976]
Pentosanes insolubles	Farinographe	480 - 800	JELACA and HLYNKA [1971]
Pentosanes solubles	Farinographe	480 - 920	JELACA and HLYNKA [1971]
Pentosanes insolubles	Farinographe	1000	KULP K [1972]
Pentosanes solubles	Farinographe	1100	KULP K [1972]

Connaissant les capacités d'hydratation de chaque constituant, plusieurs auteurs [BUSHUK, 1966 ; CUQ *et al.*, 1999] ont évalué par un bilan de matières, la distribution d'eau dans la farine totalement hydratée. Selon ces études, une farine contenant 67 % d'amidon granulaire, 12 % d'amidon endommagé, 16 % de protéines et 1,7 % de pentosanes absorberait 114 % d'eau. Vingt six pour cent de cette eau seraient liés à l'amidon granulaire, 21 % à l'amidon endommagé (soit 47 % à l'amidon), 30 % aux protéines et 22 % aux pentosanes. Cette distribution reste hypothétique, car elle ne tient pas compte de l'environnement de chaque constituant, ni des caractéristiques physiques de la farine. De plus, comme le souligne SOLLARS [1973 a, 1973 b] le calcul de la capacité d'hydratation de la farine à partir celles de ses constituants, surévalue systématiquement les capacités d'absorption. Cependant, il est important de remarquer qu'une pâte boulangère contient environ 60 % d'eau, la farine est donc en état de sous-hydratation, il y a donc compétition entre chaque composant de la farine.

I.2.2. LES DIFFERENTS ETATS DE L'EAU DANS LA FARINE ET DANS LES PATES

L'eau donne lieu à différentes formes d'hydratation selon la composition et la structure des molécules avec laquelle elle est en contact [HARDY, 1983 ; HARDY and STEINBERG, 1984]. Pendant longtemps, un paramètre thermodynamique tel que l' a_w était le seul critère pour caractériser l'état de l'eau. L'état physique de l'eau dans un produit alimentaire joue en rôle important sur sa qualité et sa stabilité. Ainsi, depuis plusieurs années, de nombreuses techniques ont été élaborées pour définir l'état de l'eau dans un aliment. Chacune de ces techniques nécessite que l'eau soit suffisamment mobile pour être détectée, mais l'eau n'est pas définie de la même façon selon que l'on s'intéresse aux problèmes thermodynamiques, structuraux ou dynamiques [DESBOIS, 1992]. Aucune définition ne peut donc être universellement utilisée pour définir les termes « eau libre » et « eau liée ».

Dans cette partie, nous décrivons trois techniques fréquemment utilisées pour caractériser les états de l'eau dans l'aliment :

- Les isothermes de sorption de vapeur d'eau, qui permettent de distinguer « l'eau solvante » de « l'eau non solvante » ou « eau adsorbée »
- Les analyses thermiques, permettant de différencier « l'eau congelable » de « l'eau non congelable »,
- La spectroscopie RMN, permettant de mesurer « l'eau libre » et « l'eau liée ».

I.2.2.1. Isothermes de sorption de vapeur d'eau : « eau solvante – eau non solvante »

I.2.2.1.1. Activité de l'eau

Si un échantillon est conservé dans une enceinte à une température constante et sous une pression relative d'eau (P/P_0) donnée, l'échantillon s'équilibre avec son environnement. A l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques de l'eau en phase vapeur et de l'eau dans l'aliment. L'activité de l'eau (a_w) est la grandeur thermodynamique traduisant cet équilibre. En assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait, on considère que l' a_w est sensiblement égale à la pression relative de vapeur d'eau (équation I.5) .

$$a_w \approx \frac{P}{P_0} \quad (I.5)$$

L' a_w d'une farine est aux alentours de 0,5 et celle d'une pâte boulangère est proche de 1.

I.2.2.1.2. Isothermes de sorption de vapeur d'eau

Les isothermes de sorption représentent l'évolution de la teneur en eau en fonction de l' a_w à une température donnée (Figure I.20). Leur construction est fondamentale pour déterminer les conditions optimales de conservation, de transport, de séchage, (etc.) d'une poudre alimentaire [ANDRIEU *et al.*, 1985 ; LEE, 1970 ; RÜCKOLD *et al.*, 2001]

- Capacités de sorption de vapeur eau :

Plusieurs auteurs ont étudié les isothermes de sorption d'eau de la farine et de ses constituants [BUSHUK and WINKLER, 1957 ; DA COSTA, 1997 ; CUQ *et al.*, 2001 ; RIGANAKOS and KONTOMINAS, 1994 ; RIGANAKOS *et al.*, 1989 ;1994]. Les capacités de sorption d'eau de la farine à différentes a_w sont portées dans le tableau I.7. Les résultats présentés sont très dispersés, car ils dépendent de la farine étudiée, mais aussi du détail des conditions opératoires : la technique utilisée (gravimétrie, chromatographie gaz inverse), le mode de séchage de farine, le temps et la température d'équilibre, etc.

Tableau I.7 : capacités de sorption de vapeur d'eau de la farine, du son de blé, de l'amidon et du gluten.

Produit	Méthode	Capacité de sorption (%)	Références bibliographiques
Amidon de blé	Gravimétrie : $a_w=0,10$; 20°C	5	BUSHUK and WINKLER, 1957
Amidon de blé	Gravimétrie : $a_w=0,75$; 20°C	16	BUSHUK and WINKLER, 1957
Amidon de blé	Gravimétrie : $a_w=0,92$; 20°C	26	BUSHUK and WINKLER, 1957
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,11$; 20°C	4	ABDULLAH <i>et al.</i> [2000]
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,11$; 20°C	5	DA COSTA [1997]
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,11$; 25°C	6	LOMAURO <i>et al.</i> [1985]
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,12$; 20°C	7	BUSHUK and WINKLER, 1957
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,50$; 20°C	9	ABDULLAH <i>et al.</i> [2000]
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,52$; 25°C	13	LOMAURO <i>et al.</i> [1985]
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,54$; 20°C	11	DA COSTA [1997]
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,75$; 20°C	12	ABDULLAH <i>et al.</i> [2000]
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,75$; 20°C	15	DA COSTA [1997]
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,75$; 25°C	17	LOMAURO <i>et al.</i> [1985]
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,76$; 20°C	18	BUSHUK and WINKLER, 1957
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,85$; 20°C	19	DA COSTA [1997]
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,89$; 20°C	25	BUSHUK and WINKLER, 1957
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,94$; 20°C	25 – 27	DA COSTA [1997]
Farine de blé	Gravimétrie : $a_w=0,95$; 20°C	23	ABDULLAH <i>et al.</i> [2000]
Gluten	Gravimétrie : $a_w=0,12$; 20°C	5	BUSHUK and WINKLER, 1957
Gluten	Gravimétrie : $a_w=0,73$; 20°C	15	BUSHUK and WINKLER, 1957
Gluten	Gravimétrie : $a_w=0,92$; 20°C	25	BUSHUK and WINKLER, 1957
Son de blé	Gravimétrie : $a_w=0,11$; 23°C	3,4	CHEN <i>et al.</i> [1984]
Son de blé	Gravimétrie : $a_w=0,98$; 23°C	101	CHEN <i>et al.</i> [1984]

Selon BUSHUK et WINKLER [1957], les capacités de sorption de vapeur d'eau permettent de classer les constituants de la farine par ordre d'affinité vis-à-vis de l'eau vapeur :

<i>Son de blé > Amidon > Farine > Gluten</i>

On remarque que ce classement est différent de celui obtenu avec les capacités d'adsorption d'eau. Il semble donc que l'affinité de la farine et de ses constituants vis-à-vis de l'eau dépende du mode d'hydratation (eau liquide ou vapeur d'eau).

- Isothermes de sorption

Comme pour la plupart des produits alimentaires, les isothermes de sorption de la farine sont des isothermes de type II (classification BET [BRUNAUER, EMMET et TELLER, 1938]) de forme sigmoïde (Figure I.20). De façon schématique, ces isothermes peuvent être partagées en trois domaines [RIGANAKOS *et al.*, 1989 ; LEE, 1970] :

- Le domaine I : ce domaine s'étend jusqu'à une pression relative a_w d'environ 0,3 (point BET). Cette partie correspond à la fixation d'une couche monomoléculaire d'eau sur les sites les plus hydrophiles. Les énergies de liaison sont importantes et la mobilité des molécules d'eau adsorbées en surface est alors très faible.

- Le domaine II : la courbe est quasi linéaire et s'étend jusqu'à des a_w d'environ 0,7. Cette partie décrit le début de l'adsorption des molécules d'eau sur des sites moins hydrophiles par liaisons hydrogène, ainsi que par liaisons de type Van-der-Waals. Ce domaine correspond aussi à la saturation des sites hydrophiles.

- Le domaine III : cette zone décrit d'une part la poursuite de l'adsorption des sites hydrophiles, mais aussi la condensation capillaire. Cette partie de l'eau présente des propriétés solvantes. On distingue alors deux catégories : la fraction AB qui présente des propriétés **solvantes** et la fraction BD qui correspond à l'eau **non solvante** (ou adsorbée) [DRAPON, 1985] (Figure I.20). Les isothermes de sorption de vapeur d'eau traduisent donc macroscopiquement les états thermodynamiques de l'eau.

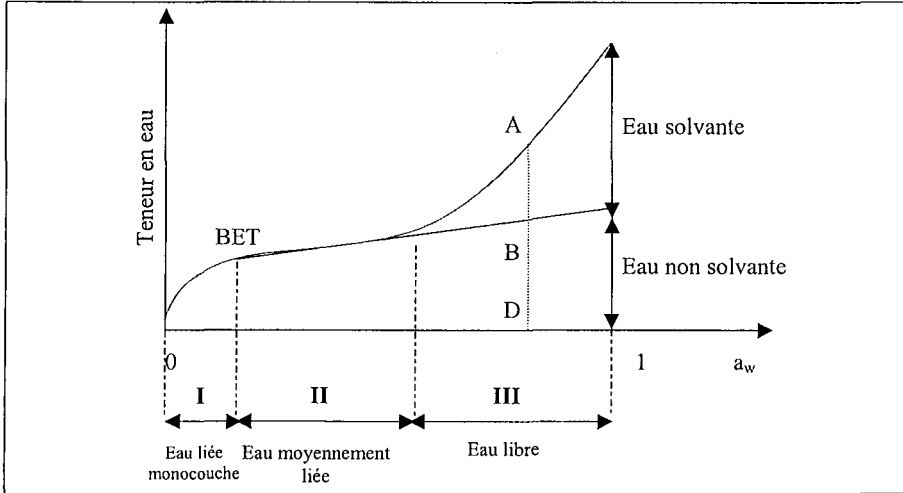


Figure 1.20 : représentation classique d'une isotherme de sorption de farine de blé d'après DRAPON [1985].

Les isothermes de désorption de la farine présentent un phénomène d'hystérésis, d'autant plus important que l' a_w est proche de 1. Ce phénomène encore mal expliqué pourrait être attribué à des changements de configuration irréversibles des macromolécules lors de l'hydratation [SIMATOS, 2002]. Pour les produits poreux, il correspond à des modalités différentes de réhydratation par des produits préalablement déshydrates (Théorie de la « bouteille à encre »).

1.2.2.1.3. Influence de la température : théorie de Clausius Clapeyron

Pour une a_w donnée, la farine sorbe moins de vapeur d'eau quand la température augmente. Connaissant la quantité d'eau sorbée à différentes températures, la théorie de Clausius Clapeyron (équation I.6) permet de déterminer « l'enthalpie de sorption » $\Delta H_{\text{sorption}}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) qui est directement reliée aux énergies d'interactions entre l'eau et les sites de sorption pour une quantité donnée d'eau adsorbée :

$$\frac{dP_{\text{eq}}}{dT_{\text{eq}}} = \frac{\Delta H_{\text{sorption}}}{R \cdot T_{\text{eq}}^2} \quad (\text{I.6})$$

avec $\Delta H_{\text{sorption}}$: enthalpie de sorption ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($R \approx 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T : température en (K)

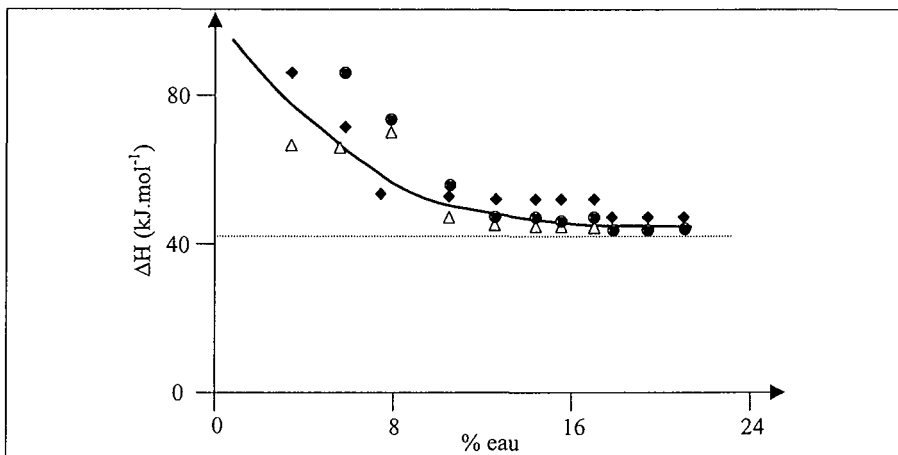


Figure I.21 : variation de l'enthalpie de sorption d'eau (mesuré par la théorie de Clausius Clapeyron) en fonction de la quantité d'eau sorbée d'après BUSHUK et WINKLER [1957]. ◆ : amidon, Δ : gluten, ● : farine de blé

Les courbes $\Delta H_{\text{sorption}} = f(\% \text{ eau})$ de la farine (Figure I.21) montrent que les liaisons sont très énergétiques en début d'isotherme ($>80 \text{ kJ.mol}^{-1}$), puis ΔH diminue au cours de l'hydratation jusqu'à atteindre la valeur de la **chaleur de condensation** ($\approx 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$), aux alentours de 16 - 20 % d'humidité. Ces valeurs permettent de calculer la **chaleur isostérique nette de sorption** pour une teneur en eau donnée. La chaleur isostérique nette de sorption est égale à la différence entre $\Delta H_{\text{sorption}}$ pour une teneur en eau donnée et la chaleur de condensation. Selon BUSHUK et WINKLER [1957], deux phénomènes peuvent expliquer la diminution de ΔH lors de l'hydratation :

- Les énergies de liaison de l'eau sur les sites hydrophiles diminuent au cours de l'hydratation (Théorie BET).
- Le gonflement des particules de farine est endothermique, ce qui provoque la diminution de l'enthalpie de sorption. Cette propriété a été vérifiée sur l'amidon de maïs, par calorimétrie d'immersion [WURSTER *et al.*, 1984]

L'amidon, le gluten et la farine ont le même type de courbes et mettent en jeu des énergies de sorption très proches.

I.2.2.1.4. Modélisation des isothermes de sorption

On recense plus d'une centaine d'équations permettant de modéliser les isothermes de sorption d'eau des aliments. Les deux modèles les plus fréquemment utilisés sont les modèles BET [BRUNAUER, EMMET et TELLER, 1938] et GAB [GUGGENHEIM, 1966 ; ANDERSON, 1946 ; DEBOER, 1968]. Toutes deux reposent sur un modèle d'adsorption multicouches du gaz sur une surface énergiquement homogène et infinie. Le modèle BET (équation I.7) met en jeu deux paramètres : la masse adsorbée à la monocouche, X_m et une constante énergétique, C . Ce modèle permet de modéliser les isothermes pour des pressions relatives d'eau (P/P_0) comprises entre 0 et 0,5. Le modèle GAB (équation I.8) est une extension locale de la théorie BET, avec un troisième paramètre, le facteur de correction k (si $k=1$, on retrouve l'équation BET). Ce qui permet de modéliser les isothermes jusqu'à des a_w égales à 0,90 (Figure I.22). Pour cette raison, le modèle GAB est généralement préféré au modèle BET [BIZOT, 1983].

Modèle BET :

$$\frac{a_w}{X(1-a_w)} = \frac{C-1}{X_m C} a_w + \frac{1}{X_m C} \quad (I.7)$$

avec : C : constante énergétique BET

$$C = \frac{e_{liq} - e_L}{kT}$$

avec : e_{liq} : énergie moléculaire de liquéfaction de l'absorbant
 e_L : énergie adsorption d'une molécule en première couche.

X_m : % d'eau adsorbé à la monocouche (g / 100 g de mat. sèche)

X : % d'eau absorbée (g / 100 g de mat. sèche) à $P/P_0 = a_w$

Modèle GAB :

$$\frac{X}{X_m} = \frac{C.k.a_w}{(1-k.a_w).(1-k.a_w + C_m.k.a_w)} \quad (I.8)$$

avec : C : constante de GAB (ou constante de Guggenheim)

X_m : % d'eau adsorbé à la monocouche (g / 100 g de mat. sèche)

X : % d'eau absorbée (g / 100 g de mat. sèche) à $P/P_0 = a_w$

k : facteur de correction GAB

Selon TIMMERMAN *et al.*, [2001] X_m calculé à partir du modèle GAB est supérieur à celui obtenu avec le modèle BET. Par contre, la constante, C de GAB est inférieure à la constante énergétique BET.

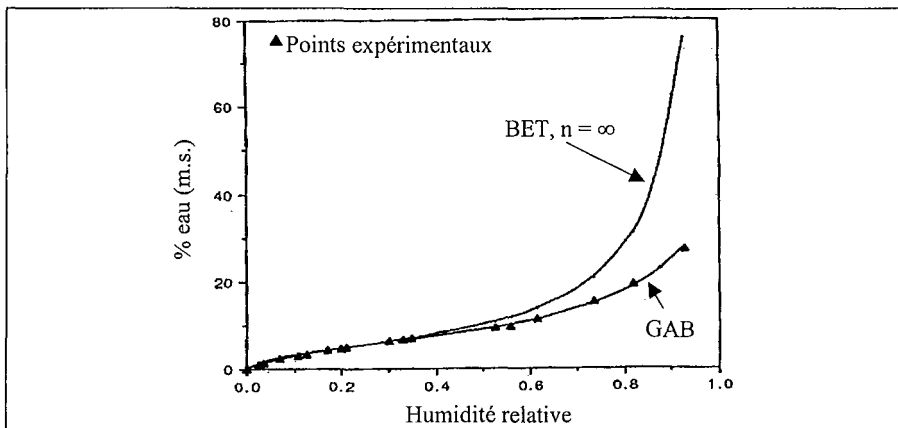


Figure 1.22 : isotherme de sorption du son de blé, comparaison entre les modèles GAB et BET d'après DURAL and HINES [1993]. (n : nombre de monocouches)

Les paramètres GAB mesurés sur la farine de blé sont portés dans le tableau I.8. La quantité d'eau à la monocouche est proche de 0,06 g d'eau / g de farine (m.s.). Les valeurs de C et de k sont très variables selon les auteurs, car elles dépendent de la farine utilisée [DA COSTA, 1997] et du mode opératoire utilisé pour obtenir les isothermes [RIGANAKOS *et al.*, 1989].

Connaissant le volume à la monocouche et l'encombrement d'une molécule d'eau, plusieurs auteurs ont calculé la surface spécifique de la farine vis-à-vis de la molécule d'eau. Les résultats obtenus sont proches de 250 m².g⁻¹ pour la farine [BUSHUK et WINKLER, 1957] et de 300 m².g⁻¹ pour l'amidon de pomme de terre [CZEPIRSKI *et al.*, 2002]. Alors que leurs surfaces spécifiques mesurées par sorption d'azote ou d'argon sont inférieures à 1 m².g⁻¹. Le gonflement des farines lors de l'hydratation ne peut expliquer à lui seul une telle différence. Il semble donc que les notions de surfaces spécifiques à l'eau et à l'argon n'aient pas le même sens.

Tableau I.8 : valeurs des paramètres GAB de la farine et de la semoule de blé.

Produit	K	C	Xm (g d'eau / g)	Technique	Référence
Semoule de blé	0,84	12	0,06	Gravimétrie, 25°C	HEBRARD <i>et al.</i> [2001]
Farine de blé	0,79	19 – 33	0,06 – 0,07	Gravimétrie, 20°C	DA COSTA [1997]
Farine de blé	0,94	26	0,07	Gravimétrie, 30°C	RIGANAKOS <i>et al.</i> [1989]
Farine de blé	0,91	20	0,06	ICG, 30°C	RIGANAKOS <i>et al.</i> [1989]
Farine de blé	0,73	17	0,08	Manométrie,	LEWICKI [2000]

I.2.2.2. Analyse thermique différentielle : « eau congelable – eau non congelable »

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'observer des changements d'état dans un échantillon, en fonction de la température. Dans le cas de l'eau, il s'agit de la fusion de la glace. Cette méthode permet de mettre en évidence qu'une partie de l'eau contenue dans les aliments ne congèle pas. L'ATD est une méthode quantitative qui permet donc de différencier « l'eau congelable » de « l'eau non congelable ». La teneur en eau congelable est déterminée en considérant qu'elle possède des propriétés similaires à celle de l'eau liquide.

Les ATD consistent à enregistrer en fonction de la température, une différence d'énergie entre l'échantillon et une référence constituée par une capsule vide. Un balayage en température permet alors de déterminer la quantité d'énergie absorbée (transformation endothermique) lors de la fusion de l'eau. Connaissant la chaleur latente de fusion de la glace, on en déduit la quantité d'eau congelable de l'échantillon. L'eau non congelable est calculée par différence entre l'eau totale et l'eau congelable. Cependant, la détermination dépend de la vitesse de chauffage et de la méthode de calcul l'enthalpie de fusion. Certains auteurs calculent l'aire totale du pic de fusion [DAVIES and WEBB, 1969], alors que d'autres considèrent que la fusion est terminée au sommet du pic [VAN MILTENBURG and CUEVAS – DIARTE, 1989].

La détermination de l'eau non congelable dans des pâtons de farine a déjà fait l'objet de plusieurs études [BUSHUK and MEROTRA, 1977a ; DAVIES and WEBB, 1969 ; ROMAN – GUTIERREZ *et al.*, 2002]. Les quantités d'eau non congelable trouvées dans ces études sont regroupées dans le tableau I.9.

Tableau I.9 : quantité d'eau non congelable (% m.s.) présente dans des pâtons de farine ou de ses constituants.

Produit	Eau non congelable	Référence
Amidon	38 %	ROMAN – GUTIERREZ <i>et al.</i> [2002]
Amidon endommagé	37 %	ROMAN – GUTIERREZ <i>et al.</i> [2002]
Gluten	38 %	ROMAN – GUTIERREZ <i>et al.</i> [2002]
Pentosanes insolubles	39 %	ROMAN – GUTIERREZ <i>et al.</i> [2002]
Pentosanes solubles	51 %	ROMAN – GUTIERREZ <i>et al.</i> [2002]
Farine de blé	30 %	ROMAN – GUTIERREZ <i>et al.</i> [2002]
Farine de blé	33 %	BUSHUK and MEROTRA [1977a]
Farine de blé	33 %	DAVIES and WEBB [1969]

La quantité d'eau non congelable d'une farine semble indépendante de sa composition. En effet, les travaux de [BUSHUK and MEROTRA, 1977] sur des farines de compositions différentes n'ont pas révélé d'évolution de l'eau congelable en fonction de la teneur en protéines et en amidon endommagé. De la même façon, ROMAN – GUTIERREZ *et al.* [2002] n'ont observé aucune différence entre des farines de blé hard et soft. D'après cette étude, la quantité d'eau non congelable de la farine est inférieure à celle de ses principaux constituants (amidon, amidon endommagé, gluten et pentosanes). La configuration et l'environnement des constituants dans la farine jouent donc un rôle primordial sur les états de l'eau mesurés par analyse thermique. Il n'y a donc pas additivité des teneurs en eau non congelable de chaque constituant. Néanmoins, ces travaux permettent de classer les constituants de la farine en fonction de leur teneur en eau non congelable :

**Pentosanes solubles > Pentosanes insolubles \approx Amidon granulaire \approx
Amidon endommagé \approx Gluten > Farine**

L'évolution de la quantité d'eau congelable en fonction de la teneur en eau totale donne des informations sur l'évolution des interactions entre l'eau et l'amidon. D'après DAVIES and WEBB [1969], au-delà de 33 % m.s. d'eau, la totalité de l'eau ajoutée à la farine est congelable (pente = 1). Par contre, les travaux de BUSHUK and MEROTRA [1977] montrent que seulement deux tiers de l'eau ajoutée est congelable (pente = 0,66). Selon ROMAN – GUTIERREZ *et al.* [2002], la quantité d'eau congelable varie linéairement avec la quantité d'eau totale. La pente de cette droite renseigne sur l'évolution des interactions entre l'eau et la farine lors de l'hydratation. Si la pente est supérieure à 1 (cas de l'amidon, du gluten et des pentosanes), il y a une diminution des interactions entre l'eau et la farine au cours de l'hydratation. Par contre, si la pente est inférieure à 1, l'hydratation favorise les interactions entre l'eau et la farine. Ce phénomène observé sur les échantillons de farine est dû au réarrangement des macromolécules favorisant l'accès de l'eau à des sites hydrophiles initialement inaccessibles.

I.2.2.3. RMN de proton : « eau libre – eau liée »

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode non destructrice, peu sensible à l'hétérogénéité du produit qui permet de mesurer la mobilité de l'eau dans un échantillon. Cette technique permettant d'obtenir des informations d'ordre dynamique, met en jeu les notions « d'eau libre » et « d'eau liée ». Les molécules d'eau liées sont peu mobiles à la suite d'interactions avec la matrice solide. Les molécules d'eau libre sont plus mobiles, mais n'ont pas le même comportement que les molécules d'eau liquide.

I.2.2.3.1 Principe de mesure de l'eau libre et liée par RMN

La RMN peut déterminer la part d'eau liée aux macromolécules, et celle d'eau libre dans un aliment. Les deux principales techniques permettant cette mesure sont la RMN à onde continue et la RMN pulsée.

La technique utilisée en RMN à onde continue repose sur l'hypothèse que le signal RMN de l'eau libre disparaît à basse température, lors du passage à l'état de glace. [STEINBERG and LEUNG, 1975 ; SHANBHAG *et al.*, 1970 ; MOUSSERI *et al.*, 1974]. Cette technique n'est quasiment plus utilisée, mais elle donne des résultats très proches de ceux obtenus par RMN pulsée. La RMN pulsée permet la mesure des temps de relaxation longitudinale (T1) et transversale (T2) caractéristiques de la mobilité des protons de l'eau dans le système. En exploitant la différence de temps de relaxation de l'eau liée et de l'eau libre, la RMN pulsée permet de déterminer la quantité relative et la mobilité des deux types d'eau. La relaxation transversale (T2) des protons est l'élément le plus caractéristique et le plus discriminant de l'étude des états de l'eau. Ainsi, la plupart des travaux publiés utilisent le T2 pour caractériser la mobilité de l'eau [LEUNG *et al.*, 1976 ; BROSIO *et al.*, 1983 ; 1984 ; DI NOLA and BROSIO, 1983], cependant le même type d'étude peut être réalisé à partir du T1 [FANNI *et al.*, 1989]. En fait, la mesure du T2 est théoriquement plus simple, car les équations qui régissent les temps de relaxation montrent que les vitesses de retour à l'équilibre se font selon T2. Malheureusement, la mesure est extrêmement sensible aux inhomogénéités de champ magnétique ce qui conduit parfois à des erreurs, pour les T2 courts.

Les courbes de retour à l'équilibre de l'aimantation obtenues lors de la mesure des temps de relaxation, peuvent être modélisées par la somme de fonctions exponentielles discrètes (Equation I.9). Chaque composante correspond à une population de protons, avec un degré de liberté donné. [OVERLOOP and VAN GERVEN, 1993 a et b]

$$I(t) = \sum_{j=1}^M P_j \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_j}\right) = f(t, P_j, T_j) \quad (I.9)$$

avec : pour le temps de relaxation longitudinale, T_1 : $I(t) = \frac{M_L(0) - M_L(t)}{M_L(0)}$

pour le temps de relaxation transversale, T_2 : $I(t) = \frac{M_{\perp}(t)}{M_{\perp}(0)}$

M : nombre d'exponentiel (nombre de phases)

M_{\perp} et M_L intensité de signaux transversaux et longitudinaux

$M(t)$ aimantation instantanée au temps t

$M(0)$ aimantation à l'équilibre

T_j : temps de relaxation des protons de la phase j

P_j : population de la phase j ,

Plusieurs modèles permettent d'exploiter les propriétés mono ou multiexponentielles des temps de relaxation des protons. Le **modèle « d'échange entre l'eau libre et l'eau liée »** élaboré par ZIMMERMAN et BRITTIN [1957] est fréquemment utilisé. Si l'on considère deux sites de mobilité correspondant à l'eau libre et à l'eau liée, le signal RMN dépendra de la vitesse d'échange diffusionnel entre ces deux sites (Figure I.23).

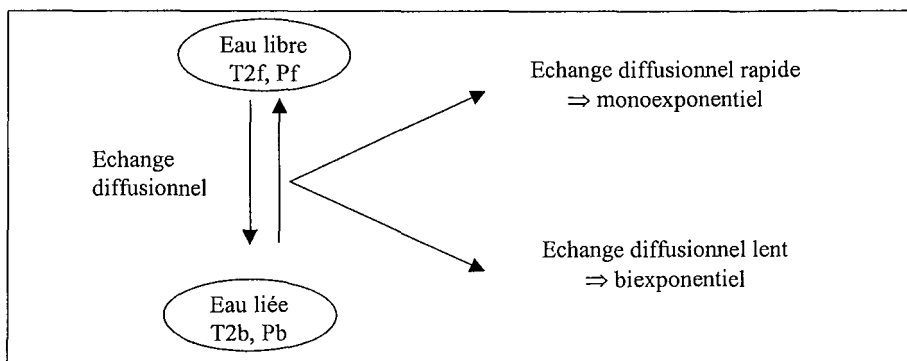


Figure I.23 : représentation schématique de l'échange diffusionnel lent ou rapide entre deux états de l'eau liée et libre, suivant le modèle de ZIMMERMAN et BRITTIN [1957], d'après DESBOIS [1992]. Pf et Pb : Populations des protons libres (free) et liés (bound), T2f et T2b : temps de relaxation des protons libres et liés.

Si l'échange est rapide, la relaxation des protons est décrite par une monoexponentielle : il est donc impossible de distinguer les deux types d'eau. La vitesse de relaxation mesurée ($1/T$) sera la moyenne pondérée des temps de relaxation des deux populations (équation I.10).

$$\frac{1}{T_{\text{observé}}} = \frac{P_{\text{eau libre}}}{T_{\text{eau libre}}} + \frac{P_{\text{eau liée}}}{T_{\text{eau lié}}} \quad (\text{I.10})$$

Si l'échange diffusionnel est suffisamment lent, les deux types de molécules d'eau peuvent être observées. Le signal RMN est alors décrit par une biexponentielle, chaque composante correspondant à un état de l'eau (équation I.11).

$$I(t) = P_{\text{eau libre}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{\text{eau libre}}}\right) + P_{\text{eau liée}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_{\text{eau liée}}}\right) \quad (\text{I.11})$$

Les travaux de DI NOLA et BROSIO [1983] montrent qu'en présence d'échanges chimiques entre les molécules d'eau libre et d'eau liée, les valeurs $P_{\text{eau libre}}$, $T_{\text{eau libre}}$, $P_{\text{eau liée}}$ et $T_{\text{eau liée}}$, calculées suivant l'équation I.11, ne sont que des valeurs apparentes. Un traitement supplémentaire est donc nécessaire pour accéder aux valeurs réelles. Les valeurs apparentes mesurées et les valeurs réelles sont reliées par l'équation I.12.

$$\frac{P_{\text{eau libre}}^{\text{réelle}}}{T2_{\text{eau libre}}^{\text{réelle}}} + \frac{P_{\text{eau liée}}^{\text{réelle}}}{T2_{\text{eau liée}}^{\text{réelle}}} = a_{\text{eau libre}} \cdot \mu_{\text{eau libre}} + a_{\text{eau liée}} \cdot \mu_{\text{eau liée}} \quad (\text{I.12})$$

avec $P_b + P_f = 1$

μ : vitesse de relaxation apparente ($1/T_{\text{apparent}}$)

a : populations apparentes

Les résultats obtenus sur l'amidon de blé avec cette méthode de calcul sont comparables à ceux obtenus par RMN à onde continue [DI NOLA et BROSIO, 1983]. Par contre, les résultats obtenus sans prendre en compte les échanges chimiques (équation I.11) mésestiment la quantité d'eau liée présente dans la farine [LEUNG *et al.*, 1979 a].

De nombreux autres modèles permettent d'interpréter la relaxation multiexponentielle des protons. Certains modèles à 3 ou 4 sites mettent en évidence l'existence de 3 ou 4 types d'eau [OVERLOOP and VAN GERVEN, 1993 a et b] et d'autres tiennent compte des échanges chimiques entre l'eau et le substrat [BELTON 1990]. Il faut cependant éviter les interprétations abusives, liées aux développements mathématiques d'équations qui peuvent s'éloigner de la réalité.

I.2.2.3.2. L'eau libre et l'eau liée dans la farine

La détermination de la quantité d'eau liée, appelée aussi « Capacité de liaison d'eau » (WBC) dans des pâtons de farine ou d'amidon a fait l'objet de plusieurs études. Les résultats de ces travaux sont portés dans le tableau I.10. Environ 30% de l'eau présente dans une pâte est fortement liée aux macromolécules de la farine. Cette valeur est proche des quantités d'eau non congelable mesurées par analyses thermiques comprises entre 30 et 33%.

Tableau I. 10 : quantité d'eau liée (% m.s.) présente dans des pâtons de farine ou de ses constituants (WBC).

Produit	Eau liée	Méthode	Référence
Amidon de blé	30 %	RMN à onde continue	LEUNG <i>et al.</i> [1979 b]
Amidon de maïs	26 %	RMN à onde continue	LEUNG <i>et al.</i> [1975]
Amidon de maïs	19 %	RMN pulsée, équation I.11	LEUNG <i>et al.</i> [1976]
Amidon de maïs	28 %	RMN pulsée, équation I.12	DI NOLA et BROSIO [1983]
Farine de blé	32 %	RMN à onde continue	LEUNG <i>et al.</i> [1979 b]
Farine de blé	29 %	RMN à onde continue	TOLEDO <i>et al.</i> [1968]
Farine de blé	62 %	RMN pulsée, équation I.11	LEUNG <i>et al.</i> [1979 a]
Farine de blé	34 %	RMN pulsée, équation I.12	DI NOLA et BROSIO [1983]
Gluten	37 %	RMN bande large	LEUNG <i>et al.</i> [1979 b]

Selon les travaux de LEUNG *et al.* [1979 b] les capacités de liaison d'eau du gluten sont supérieures à celles de l'amidon et du gluten. Par contre, la capacité de liaison d'eau de la farine ne dépend ni de sa teneur en protéines, ni du type de blé utilisé [LEUNG *et al.*, 1979 a]. D'après cette étude, seul le pétrissage de la pâte joue un rôle sur les temps de relaxation. Plus le pétrissage est long, plus les interactions « eau – farine » sont fortes et plus la mobilité des molécules d'eau est réduite.

Des travaux combinant la RMN du solide et la RMN des liquides [LE BOTLAN *et al.*, 1998 ; LE BOTLAN and OUGUERRAM, 1997 ; RUGRAFF Y *et al.*, 1996], ont mis en évidence jusqu'à 6 populations de protons présentes lors de l'hydratation de l'amidon.

I.2.3. ETUDES DES INTERACTIONS MOLECULAIRES LORS DE L'HYDRATATION DE LA FARINE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Plusieurs techniques permettent de suivre les interactions moléculaires entre les macromolécules des aliments et les molécules d'eau. A titre d'exemple, on peut citer la RMN haute résolution, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, et la spectroscopie infrarouge.

Dans cette revue bibliographique, nous avons choisi de présenter plus particulièrement les précédentes études menées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La FTIR est une méthode spectroscopique basée sur l'étude des modes d'oscillations des arrangements d'atomes qui entrent en vibration dans des fréquences bien définies, lors de l'émission de rayons infrarouges. Cette méthode sert particulièrement à détecter et identifier les produits organiques. Sa sensibilité vis-à-vis des molécules d'eau peut être mise à profit pour enregistrer des spectres au cours de l'hydratation.

Dans le cas de la farine, la spectroscopie infrarouge est souvent utilisée à des fins analytiques [DELWICHE *et al.*, 1994 ; DELWICHE and WEAVER, 1994 ; HONG *et al.*, 1996 ; WESLEY *et al.*, 1998]. Ces analyses utilisent des rayonnements situés dans le proche infrarouge (14283 – 4000 cm^{-1}). Les spectres étudiés pour suivre les interactions entre l'eau et les autres constituants de l'aliment, sont généralement situés dans le moyen infrarouge (4000 – 400 cm^{-1}). Peu d'études ont porté sur l'étude des interactions entre l'eau et la farine par spectroscopie infrarouge, par contre de nombreux travaux ont été consacrés à l'hydratation du gluten et de l'amidon.

I.2.3.1. Spectroscopie FTIR de la molécule d'eau

Le spectre infrarouge de l'eau en phase vapeur présente trois pics caractéristiques correspondant aux vibrations notées ν_1 , ν_2 et ν_3 (Figure I.24). ν_1 , ν_2 et ν_3 sont respectivement, les vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique, et la vibration de déformation angulaire de la molécule d'eau.

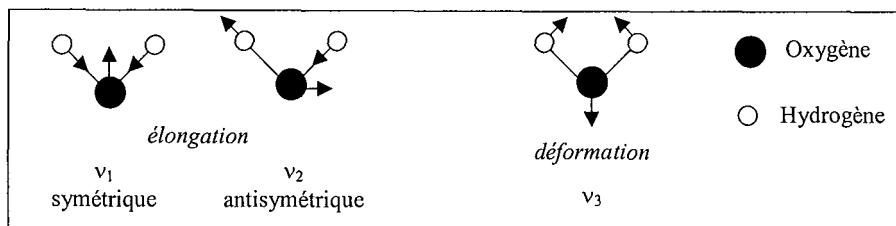


Figure I. 24 : modes normaux de vibration de la molécule d'eau en phase vapeur (groupe de symétrie : C_{2v}).

Les fréquences correspondantes à chaque vibration, mesurées par spectroscopie infrarouge, dépendent de la nature des molécules d'eau et de leur environnement. Les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et entre les molécules d'eau et le produit hydraté influent fortement sur la position des bandes de vibration. Ainsi, de nombreux spectres ont été réalisés afin d'étudier les structures de l'eau vapeur, liquide ou solide, ainsi que les interactions entre l'eau et les différents composés. L'interprétation des spectres relatifs à la molécule d'eau devient de plus en plus complexe lorsque l'on passe d'une molécule d'eau isolée (gaz) à une molécule d'eau diluée (dans une matrice solide ou dans une solution), puis à des agrégats de molécules d'eau et enfin à l'eau liquide.

Tableau I. 11 : positions des bandes de vibration (cm^{-1}) des molécules d'eau en fonction de leur état et en fonction de leur interactions, par liaisons H, avec une ou deux molécules d'HMPT (hexaméthylphosphotriamide) [PELLETIER, 1999].

Etats de l'eau	Modes de vibration		
	ν_3	ν_1	ν_2
Vapeur	3756	3657	1595
Liquide		3490	1645
Glace	3220		1650
(CCl_4^*)-eau-HMPT	3684	3385	1630
HMPT-eau-HMPT	3501	3455	1655

* CCl_4 : solvant inerte

Les propriétés de l'eau liquide et de la glace proviennent de la manière dont s'associent les molécules entre elles par liaisons hydrogène. Pour les vibrations d'élongation ν_1 et ν_3 , la formation de liaisons hydrogène implique un déplacement vers des longueurs d'ondes plus faibles (« red shift »). L'influence des liaisons hydrogène sur la position des bandes est montrée dans le tableau I.11. Dans le cas d'une hydratation de type 1:1 ((CCl_4)-eau-HMPT), un seul des deux hydroxyles de la molécule d'eau est perturbé. Lorsque les molécules d'eau sont engagées dans ce type de complexe (1:1) avec des bases organiques, on

observe un déplacement de la composante ν_1 de plus de 300 cm^{-1} par rapport à la composante équivalente de l'eau libre. En revanche, cette variation est très faible dans le cas de la composante ν_3 . On considère que la bande ν_3 représente l'hydroxyle libre et ν_1 l'hydroxyle perturbé. Dans le cas d'un complexe 1:2 (HMPT-eau-HMPT), on observe un « red shift » des trois composantes ν_1 , ν_2 et ν_3 . Il faut noter que les modifications sont plus importantes dans la situation d'un donneur de protons, que pour une molécule d'eau acceptrice de protons. Par exemple, dans un complexe $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HCl}$, les bandes ν_1 et ν_3 ne sont déplacées que de 7 cm^{-1} et la composante ν_2 ne bouge pas.

Dans le cas de la farine et de ses constituants, aucune étude n'a été menée sur les bandes de vibration de l'eau dans la farine. Généralement le spectre de l'eau liquide est soustrait du spectre mesuré suivant la méthode de DOUSSEAU *et al.* [1989].

1.2.3.2. Spectroscopie FTIR des protéines du gluten

Afin de mieux comprendre les interactions inter- et intra-moléculaires régissant les propriétés viscoélastiques du gluten, plusieurs études ont porté sur la spectroscopie infrarouge de la structure secondaire des protéines du gluten [PEZOLET *et al.*, 1992 ; WELLNER *et al.*, 1996 ; BELTON *et al.*, 2000]. Typiquement, les spectres infrarouges des protéines sont caractérisés par trois bandes d'absorption, comprises entre 1800 et 1400 cm^{-1} :

- La bande amide I (AI) qui correspond à la vibration d'élongation C=O ($\nu_{\text{C=O}}$) des groupements carboxyles des protéines
- La bande amide II (AII) qui correspond à la vibration de déformation H-N-C ($\delta_{\text{H-C-N}}$) des groupements amines.
- La bande amide III (AIII) qui correspond à la vibration d'élongation C-N ($\nu_{\text{C-N}}$) des groupements amines.

La position des bandes amide I, II et III dépend du type de fonction amide présent dans la protéine et de son environnement. Généralement, la bande amide I est associée à la structure secondaire de la protéine [PEZOLET *et al.*, 1992] alors que la bande amide II, très sensible aux liaisons H, permet de suivre les interactions inter- et intramoléculeaires [WELLNER *et al.*, 1996]. L'intensité de la bande amide III est trop faible pour être exploitée.

- Indexation des spectres :

L'étude de la dérivée seconde, ou la déconvolution (Figure I.25) des spectres d'absorption infrarouge correspondant aux bandes amide I et II des spectres FTIR des protéines, permet d'estimer la structure secondaire du gluten et de ses constituants. Les positions des principales bandes relatives à la structure secondaire des protéines du gluten sont indiquées dans le tableau I.12. [MANGAVEL *et al.*, 1999 ; PEZOLET *et al.*, 1992 ; WELLNER *et al.* 1996 ; BELTON *et al.*, 1995 ; POPINEAU *et al.*, 1994 ; GRANT *et al.*, 1999]. On remarque que les positions caractéristiques varient selon les auteurs, car elles dépendent de l'état de la protéine (solide ou en solution) et des interactions inter- et intramoléculaires mises en jeu.

Tableau I.12 : positions des principales bandes relatives à la structure secondaire des protéines

Vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Structure secondaire	Références
v C=O Bande AI	1682	Feuillets β	MANGAVEL <i>et al.</i> [1999]
	1672-1674	Coudes β	PEZOLET <i>et al.</i> [1992]
	1651-1657	Hélices α et structure désordonnée	PEZOLET <i>et al.</i> [1992]
	1642	Coudes β	WELLNER <i>et al.</i> [1996]
	1632	Feuillets β intramoléculaires	PEZOLET <i>et al.</i> [1992]
	1625 -1632	Feuillets β exposés	PEZOLET <i>et al.</i> [1992]
	1615 - 1616	Feuillets β intermoléculaires (agrégation)	PEZOLET <i>et al.</i> [1992]
δ C-N-H Bande AII	1605-1606	Chaînes latérales	WELLNER <i>et al.</i> , [1996]
	1544	Hélices α	BELTON <i>et al.</i> [1995]
	1533	Loops désordonnés	BELTON <i>et al.</i> [1995]

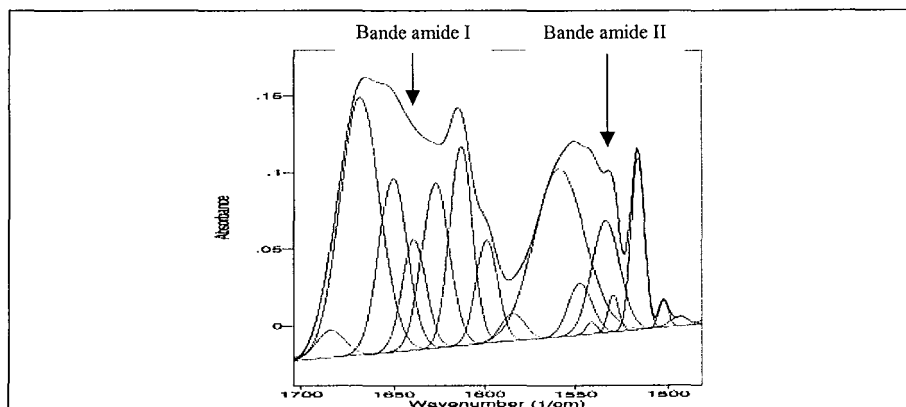


Figure I. 25 : exemple de déconvolution des bandes amide I et II (entre 1700 et 1500 cm⁻¹) d'un spectre ATR de protéines de blé : cas de l'ω-gliadine totalement hydratée [WELLNER *et al.*, 1996].

- *Etude de la structure secondaire des protéines du gluten :*

D'après les travaux de PEZOLET *et al.* [1992] par spectroscopie infrarouge, les protéines du gluten en solution sont constituées d'hélices α , de feuillets β et de coudes β en quantité équivalente. Ces résultats sont globalement en accord avec les précédentes études effectuées par dichroïsme circulaire, si l'on excepte le cas des feuillets β . Ceci peut se comprendre dans la mesure où la spectroscopie infrarouge est plus sensible à ce type de structure.

Tableau I.13 : structure secondaire de protéines du gluten de blé, en solution acide acétique, déterminée par spectroscopie infrarouge suivant la méthode de LEE *et al.*, 1990 [PEZOLET *et al.*, 1992].

Composant	Hélices α	Feuillets β	Coudes β	Non définis
Gluten	31 %	28 %	27 %	15 %
γ ₄₆ -gliadines	36 %	25 %	28 %	11 %
ω -gliadines	22 %	31 %	31 %	16 %

La structure secondaire des protéines du gluten dépend aussi de leur environnement. GRAND *et al.* [1999] observent que les spectres du gluten seul sont différents de ceux du gluten en présence d'amidon ou de lipides. Cette différence, due aux interactions entre les différents constituants, est accentuée par l'hydratation.

- *Etude de la solubilisation du gluten*

Lors de la dissolution du gluten, PEZOLET *et al.* [1992] observent une diminution des bandes relatives aux feuillets β intra- et intermoléculaires (1615 et 1632 cm^{-1}), une augmentation avec « blue shift » des bandes relatives aux hélices α de 1652 à 1657 cm^{-1} et une augmentation des pics attribués aux coudes β (1674 cm^{-1}). Ce phénomène est dû à une augmentation des interactions intramoléculaires dans les hélices α . En résumé, la dissolution totale des protéines provoque la diminution des feuillets β intermoléculaires et l'augmentation des hélices α . Cependant, il est important de noter que les protéines totalement hydratées, en solution ne reflètent pas nécessairement l'état d'hydratation des protéines dans les pâtes [SHEWRY *et al.*, 2000].

- *Etude de l'hydratation des protéines du gluten*

Les protéines étudiées dans les travaux publiés se présentent le plus souvent sous forme de suspensions (100 % m.s. d'eau), de pâtes (30 - 40 % m.s. d'eau) ou de poudres sèches (≈ 0 % m.s. d'eau). Une étude [WELLNER *et al.*, 1996] a porté sur les tous premiers états d'hydratation du gluten, entre 0 et 30 % m.s. d'eau.

Les travaux de [BELTON *et al.*, 1995] montrent que la spectroscopie infrarouge permet de mettre en évidence plusieurs étapes lors de l'hydratation des gluténines à haut poids moléculaire. A de faibles teneurs en eau ($0 < a_w < 0.11$; $0 \% < \text{H}_2\text{O} < 9 \% \text{ m.s.}$), on observe peu de changements dans la bande amide I, donc peu de changements de la structure secondaire. Par contre, la bande amide II, très sensible aux liaisons hydrogènes, varie avec l'hydratation. Ces modifications sont dues à l'hydratation des groupements amines non liés par liaisons hydrogènes. Lorsque l' a_w augmente, ($a_w = 0,97$; $\text{eau} = 37 \% \text{ m.s.}$), on observe des modifications de structures secondaires correspondant principalement à une augmentation des feuillets β exposés (1625 cm^{-1} et 1550 cm^{-1}). WELLNER *et al.* [1996] observent le même type de modifications au cours de l'hydratation d' ω -gliadines. Théoriquement, l'augmentation du nombre de feuillets β au cours de l'hydratation devrait s'accompagner d'une diminution de la mobilité de protéines. Or, les études RMN montrent que l'hydratation provoque une augmentation des temps de relaxation, donc une augmentation de la mobilité des protéines. Selon WELLNER *et al.* [1996], l'augmentation apparente des feuillets β au cours de l'hydratation pourrait être due à une augmentation des coefficients d'extinction des bandes relatives aux feuillets β et non à une modification de la structure secondaire des protéines.

I.2.3.3. Spectroscopie FTIR de l'amidon

Les spectres infrarouges sont sensibles aux modifications de structure à l'échelle moléculaire. Cette propriété est mise à profit pour étudier la conformation des chaînes d'amylose et d'amylopectine, au cours de phénomènes tels que la cristallisation [RINDLAV *et al.*, 1997 ; ISPAS-SZABO *et al.*, 2000], l'hydratation [VAN SOEST *et al.*, 1995], la gélatinisation [LIU *et al.*, 2002] et la rétrogradation [WILSON and BELTON, 1988 ; WILSON *et al.*, 1987] de l'amidon.

- *Indexation des bandes infrarouges de l'amidon* [LIU *et al.*, 2002 ; VAN SOEST *et al.*, 1995]

Le spectre de l'amidon est très proche de celui du glucose. Les pics caractéristiques correspondent aux bandes de vibration d'élongations C-O, C-C et de déformations COH des sous-unités de D - glucose des polymères de l'amidon (Figure I.26).

On distingue en particulier les bandes à :

- 1150, 1124 et 1103 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongations C-O, C-C avec une contribution de C-O-H.
- 1077, 1022, 994, 928 cm^{-1} , attribuée aux déformations C-O-H.
- 861 cm^{-1} , caractéristique des élongations symétriques C-O-C et des déformations CH

SOEST *et al.* [1995] montrent que les spectres de l'amidon de pomme de terre évoluent au cours de l'hydratation, de la cristallisation et du chauffage. Ces auteurs remarquent que plusieurs bandes sont sensibles à l'hydratation et à la structure de l'amidon. En particulier les bandes relatives aux élongations C-C et C-O des carbohydrates entre 1300 et 800 cm^{-1} .

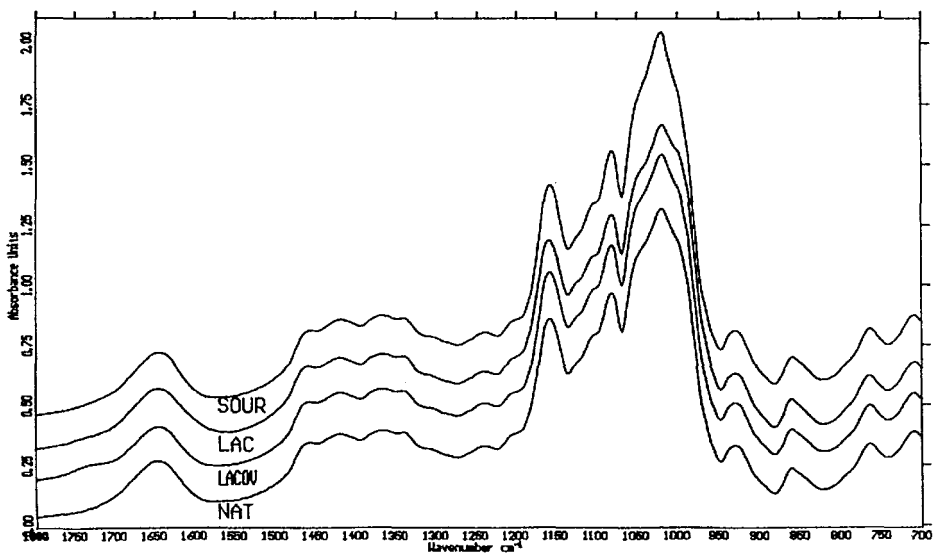


Figure I. 26 : exemple de spectres FTIR d'amidon entre 1800 et 700 cm^{-1} : cas de différents amidons de manioc [DEMIATE *et al.*, 2000]

- *Influence de la cristallinité de l'amidon sur les spectres infrarouge :*

Par comparaison entre une étude RX et FTIR d'amidon à différents degrés de cristallinité (type B : tubercule), SOEST *et al.* [1995] montrent que les bandes à 1047, 1022 et 861 cm^{-1} sont sensibles à la cristallinité d'amidon de pomme de terre. La bande à 1047 cm^{-1} représente la phase cristalline et celle à 1022 cm^{-1} la phase amorphe de l'amidon. Les intensités relatives de ces deux bandes permettent de déterminer la cristallinité des amidons de type B. Par contre, WILSON *et al.*, [1987] montrent que la spectroscopie infrarouge ne permet pas de différencier les cristallites de types A et B de l'amidon.

- *Influence de la teneur en eau sur les spectres infrarouge :*

On observe une évolution linéaire entre le rapport des intensités des bandes à 1047 et 1035 cm^{-1} , $R(1047 / 1035)$ et la teneur en eau de l'amidon entre 0 et 50 % m.s. d'eau. L'eau influence les vibrations d'élongation C-O et C-C et de déformation C-O-H de l'amidon cristallin et amorphe. Les principales bandes modifiées par l'hydratation sont :

- La bande à 994 cm^{-1} , qui est sensible à la teneur en eau et se décale de 991 cm^{-1} à 1003 cm^{-1} au cours de l'hydratation.
- Les intensité relatives des bandes correspondant à la phase amorphe (1035 cm^{-1}), diminue au cours de l'hydratation avec l'hydratation pour des teneurs en eau supérieures à 10 % m.s.

La spectroscopie infrarouge (FTIR) semble donc être une méthode adaptée, pour suivre l'évolution de la structure des polysaccharides au cours de l'hydratation. Ainsi, l'augmentation de la cristallinité de l'amidon de l'hydratation peut être suivie par cette technique, dans le cas de l'amidon de pomme de terre. La plupart des études de l'amidon par spectroscopie infrarouge ont porté sur l'influence de l'hydratation, à des taux d'hydratation supérieurs à 10 %, ou sur l'influence du traitement thermique. Ces études ont mis en évidence de nombreux changements structuraux de l'amidon. Cependant, l'étude par spectroscopie infrarouge des tout premiers états d'hydratation reste encore inexplorée.

I.3. CONCLUSION DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE ET CONTEXTE DE L'ÉTUDE

L'étude de l'hydratation de la farine de blé, a déjà fait l'objet d'un nombre considérable d'études. Celles-ci portaient essentiellement sur la mesure des capacités d'hydratation et sur les états de l'eau dans les pâtes. Ces études ont mis en évidence l'influence des teneurs en pentosanes, en amidon endommagé et en protéines sur les capacités d'hydratation de la farine. Cependant, on peut noter que le nombre important de techniques utilisées pour mesurer des capacités d'hydratation de la farine rendent les résultats présentés par la littérature difficilement comparables, et ont parfois abouti à des interprétations contradictoires.

La démarche des précédents travaux conduisait généralement à comparer des farines issues d'espèces de blé différentes, hard et soft par exemple. Cependant, les caractéristiques chimiques et physiques des farines étaient souvent trop proches pour mettre en évidence des différences au niveau des états de l'eau dans les pâtes. Ainsi, les connaissances sur l'influence de la composition des farines sur les états de l'eau dans les pâtes reposent essentiellement sur l'étude de fractions purifiées d'amidon, de gluten ou de pentosanes. Néanmoins, comme le souligne SOLLARS [1973 a et b], les propriétés d'hydratation de ces constituants sous forme purifiée, ne reflètent pas systématiquement leurs propriétés au sein des particules de farines.

L'étude des bas états d'hydratation de la farine s'est souvent limitée à la construction et à l'interprétation d'isothermes de sorption de vapeur d'eau. L'étude des mécanismes d'hydratation dans le cas d'équilibres « farine – vapeur d'eau » a fait l'objet d'un nombre limité de travaux [BUSHUK et WINKLER, 1957 ; RIGANAKOS *et al.*, 1989] propose un mécanisme d'adsorption d'eau par sites d'hydratation, cependant peu de travaux complémentaires n'ont confirmé cette hypothèse.

Les recherches réalisées sur l'étude des interactions moléculaires entre l'eau et les protéines du gluten d'une part, et entre l'eau et l'amidon d'autre part, ont mis en évidence des modifications structurales lors de l'hydratation. Cependant, l'influence de l'hydratation sur les propriétés structurales de ces deux constituants au sein même des particules de farine reste inconnue.

L'objectif de notre étude est de contribuer à une meilleure compréhension des **mécanismes d'hydratation** mis en jeu pour les tout premiers états d'hydratation, lors de la mise en équilibre de la farine avec de la vapeur d'eau, de suivre lorsque cela est possible, les **modifications structurales** induites par l'hydratation de la farine et de connaître les **états de l'eau** présente dans la farine à différents niveaux d'hydratation.

Pour cela, nous avons choisi d'étudier des farines prélevées à chaque étape de la mouture. Les propriétés d'hydratation de ces farines de composition très différentes seront systématiquement comparées à celles de fractions purifiées d'amidon granulaire, d'amidon endommagé, de gluten et de pentosanes. Afin de « quantifier » l'hydratation de la farine (particules complexes) par rapport à l'hydratation de ses constituants isolés.

Les propriétés d'hydratation des farines seront étudiées pour une gamme d'hydratation comprise entre l'état sec et la quantité maximum d'eau que la farine peut absorber. Cette étude a été réalisée à différents niveaux d'observation : macroscopique, microscopique et moléculaire afin d'avoir une vue d'ensemble sur les propriétés d'hydratation de la farine. Le détail des protocoles mis en œuvre lors de cette étude est présenté dans le chapitre suivant : matériels et méthodes.

CHAPITRE II :
MATERIEL ET METHODES

Les expérimentations ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie et Génie Alimentaires de l'Ecole National Supérieure d'Agronomie et Industries Alimentaires (ENSAIA – INPL – Nancy).

II.1. ORIGINE ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS ETUDIES

II.1.1. ECHANTILLONS DE FARINE

Afin de mieux comprendre les processus d'hydratation de la farine, nous avons décidé d'étudier des farines de composition et de propriétés physiques variables, mais provenant d'un même lot de blé. Pour cela nous avons prélevé des échantillons de farine au cours de sa fabrication tout au long du diagramme de mouture. Les farines étudiées proviennent d'une minoterie industrielle (*Mignot, Vaux sur Poligny, 39 ; production : 4 tonnes / heure*) et ont été obtenues à partir de mélanges de blés tendres du Jura, de l'Allier et de la Côte d'Or. Ces farines étaient destinées à la panification (taux d'extraction : 75%). Quatorze échantillons de farine ont été prélevés à chaque étape de la fabrication. Soit 4 farines de broyage (B1, B2, B3 et B4), 4 farines de claquage (C11, C12, C13, C14) et 6 farines de convertissage (C1, C2, C3, C4, C5 et C6). Un schéma simplifié du diagramme de mouture de la minoterie Mignot et représenté figure II.1.

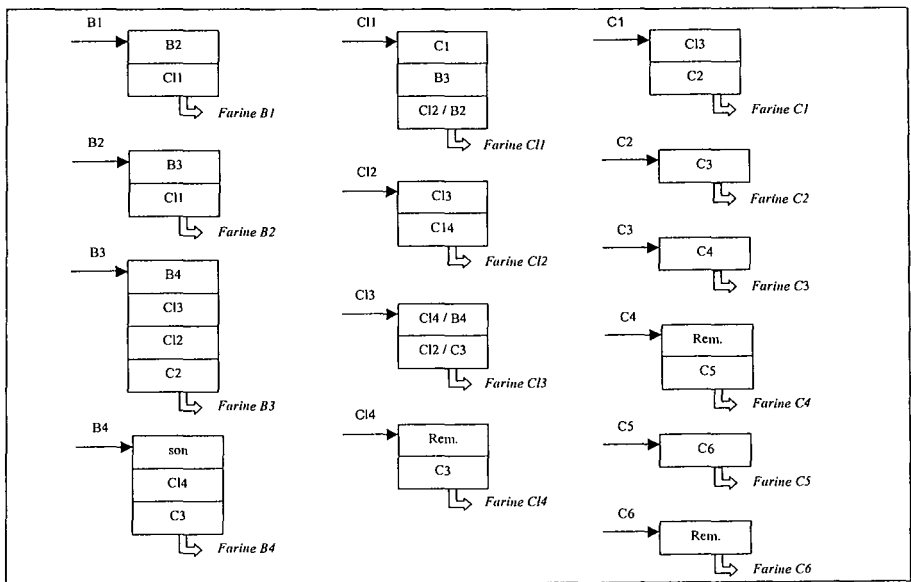


Figure II. 1: schéma simplifié du diagramme de mouture de la minoterie Mignot (Vaux sur Poligny, 39, France).
N.b. : B : Broyeur, Cl : Claqueur, C Convertisseur, Rem. : Remoulages.

II.1.2. FRACTIONS PURIFIEES DES COMPOSES HYDROPHILES DE LA FARINE

Pour mieux comprendre l'influence de chaque constituant sur les propriétés d'hydratation, nous avons choisi d'étudier des fractions purifiées d'amidon granulaire, d'amidon endommagé, de gluten et de pentosanes :

- Amidon granulaire de blé (*Sigma, St Louis, USA*).
- Amidon endommagé de blé obtenu par broyage de 2 grammes d'amidon granulaire pendant 15 secondes dans un broyeur annulaire.
- Gluten de blé commercial (*Manito, Eurogerm, Dijon, France*).
- Pentosanes solubles de blé commercial (*Minoterie Soufflet, France*).

II.1.3. CONSERVATION DES ECHANTILLONS

Durant l'étude, les farines sont stockées à une température de -18°C pour mieux préserver leurs caractéristiques physico-chimiques [KUSUNOSE *et al.*, 2002 ; DA COSTA, 1997]. Elles sont décongelées pendant 12 heures, à 20 °C avant utilisation.

Une étude préalable a montré que l'eau présente dans la farine n'est pas congelable jusqu'à -60°C. Cette étude nous permet d'émettre l'hypothèse selon laquelle, les propriétés d'hydratation de la farine ne sont pas modifiées par la congélation.

Des analyses réalisées en fin d'étude, ont montré que les teneurs en eau et en protéines, et que le pH de suspension des farines n'avaient pas évolué après 2 ans et demi de conservation à -18 °C.

II.2. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

II.2.1. DOSAGES CHIMIQUES

La composition chimique des 14 farines de passage et des 4 fractions purifiées a été déterminée suivant les méthodes suivantes. Tous les résultats sont exprimés en grammes pour 100g de matière sèche (m.s.) et représentent la moyenne de trois essais.

II.2.1.1. Dosage de l'eau

La teneur en eau a été déterminée par pesée suivant la norme AACC 44-15A. Trois grammes de farine sont séchés par étuvage à 130°C pendant deux heures, puis refroidie pendant une heure en dessiccateur (P₂O₅).

II.2.1.2. Dosage des protéines

La teneur en protéines totales a été dosée par la méthode de Kjeldahl. La teneur en azote a été déterminée par titrimétrie, par de l'acide sulfurique 0,2 mol.l⁻¹, après minéralisation de 100 mg de farine. La distillation a été effectuée au moyen d'un appareil semi-automatique *GERHARDT (Paris, France)*. La teneur en protéines totales est calculée avec le facteur de transformation 5,7 [AACC 46-11A].

II.2.1.3. Dosage des pentosanes

La teneur en pentosanes a été déterminée suivant la méthode colorimétrique de DOUGLAS [1981]. La quantité de xyloses présents dans la farine après hydrolyse est mesurée par spectrométrie UV - visible à deux longueurs d'ondes, 552 et 510 nm. Cette méthode nécessite une calibration avec du D-Xylose pur.

II.2.1.4. Dosage des lipides

La teneur en matières grasses a été déterminée suivant la méthode officielle AACC 30-25. Son principe repose sur l'hydrolyse acide de la farine. Deux grammes de farines sont dispersés dans 10 ml d'HCl et 2 ml d'éthanol, pendant 30 minutes dans un bain d'eau à 80°C. La matière grasse est extraite dans l'éther, puis pesée après évaporation.

II.2.1.5. Dosage des sucres réducteurs et des sucres non-réducteurs

Les teneurs en sucres réducteurs et non-réducteurs ont été déterminées suivant la norme AACC 80-60. Les sucres réducteurs sont oxydés à chaud par un excès d'ions Fe (III) titrés en retour après refroidissement, par une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃). Les ions non-réducteurs sont dosés suivant le même protocole, mais l'ajout d'ions Fe (III) a lieu après le refroidissement.

II.2.1.6. Détermination du taux de cendres

Le taux de cendres a été déterminé suivant la norme officielle AACC 08-01, par minéralisation de 3 à 5 g de farine à 550°C pendant 12 heures dans un four *NAGAT (Trignac, France)*.

II.2.1.7. Dosage de l'amidon endommagé

La teneur en amidon endommagé a été déterminée suivant la méthode officielle AACC 76-30A. Un gramme de farine est hydrolysé par 0,050 g d' α -amylase (*Aspergillus Oryzae, Sigma, St Louis, USA*) à 30°C pendant 15 minutes. Les sucres réducteurs obtenus suite à l'attaque enzymatique sont dosés par titrage colorimétrique suivant la méthode AACC 80-60. La teneur en amidon endommagé est définie comme la quantité d'amidon ayant été hydrolysée par l'enzyme.

II.2.1.8. Calcul de la teneur en amidon

La teneur en amidon total (granulaire et endommagé) a été calculée par différence avec les autres constituants suivant l'équation II.1. [AMEMIYA et MENJIVAR, 1992 ; ROMAN - GUTIERREZ *et al.*, 2001].

$$\% \text{ amidon} = 100 - (\% \text{ protéines} + \% \text{ pentosanes} + \% \text{ sucres} + \% \text{ cendres} + \% \text{ lipides}) \quad (\text{II. 1})$$

II.2.2. DOSAGES ELEMENTAIRES

II.2.2.1 Dosage des éléments carbone, azote, oxygène et hydrogène

Les analyses ont été réalisées au Centre de Pédologie Biologique – UHP – Vandoeuvre-Lès-Nancy. Les teneurs élémentaires en Carbone, Hydrogène et Azote, des farines B1 et C5, de l'amidon et du gluten ont été à réalisées en double, à l'aide d'un *analyseur automatique CHN Carlo-Erba 1106 (Val de Reuil, France)*.

La teneur en Oxygène a été évaluée par différence avec les autres éléments, suivant l'équation II.2.

$$\% \text{ O} = 100 - (\% \text{ C} + \% \text{ N} + \% \text{ H} + \% \text{ cendres}) \quad (\text{II. 2})$$

II.2.2.2. Dosage des cations : sodium, magnésium, potassium et calcium

La concentration des éléments sodium, potassium, calcium et magnésium a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique après solubilisation des cendres de 1g de farine en milieu acide. Les cendres sont traitées avec 10 ml d'acide chlorhydrique puis complétées avec 100 ml d'eau. L'appareil utilisé est un spectromètre d'absorption atomique AAS 1100 (*Perkin – Elmer, Wellesley, MA, USA*) alimenté par une flamme air – acétylène.

II.2.3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ECHANTILLONS

II.2.3.1. Analyse de couleur des échantillons

La blancheur d'une farine est une caractéristique essentielle de sa qualité. Pour cette raison, des mesures de couleur ont été réalisées sur les 14 farines de passage étudiées.

La couleur est un attribut perceptif, subjectif, élaboré dans notre système visuel à partir de la lumière renvoyée par les objets et par leur environnement. La colorimétrie consiste en un ensemble de données et de méthodes permettant de quantifier la couleur objectivement. L'espace chromatique CIE $L^*a^*b^*$, défini par Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), est un espace à trois dimensions approximativement uniforme du point de vue des écarts chromatiques [ROBERTSON, 1977]. Les trois coordonnées de CIELAB sont des correspondants approximatifs de la Luminance (L^*), de la balance « rouge - vert » (a^*) et de la balance « jaune - bleu » (b^*) (Figure II.2.).

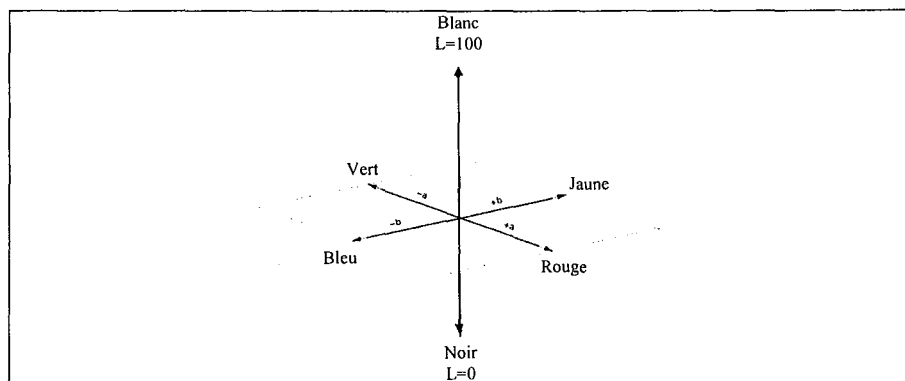


Figure II. 2 : espace chromatique C.I.E.L^{*}a^{*}b^{*}.

Les paramètres fixés par la norme CIE $L^*a^*b^*$ des 14 farines de passage et des fractions purifiées ont été mesurés par un colorimètre *Chromameter CR210 (MINOLTA France S.A.S., Carrières-Sur-Seine)*, sur une surface de 21 cm².

II.2.3.2. Granulométrie et morphologie des échantillons

Afin de caractériser les propriétés granulométriques et morphologiques des poudres, trois méthodes ont été mises en œuvre : la granulométrie laser, la microscopie optique (analyse d'images) et la microscopie à balayage électronique.

II.2.3.2.1. Granulométrie LASER

II.2.3.2.1.1. Principe

La taille moyenne et la distribution granulométrique des particules ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre laser. La granulométrie laser repose sur la diffusion statique de la lumière. D'après la théorie de Fraunhofer, une telle diffusion est observée lorsque le diamètre des particules, est cinq fois supérieur à la longueur d'onde du faisceau incident. La quantité de lumière diffusée et l'importance de l'angle de déviation dépendent de la taille des particules. Ainsi, les grosses particules dévient des quantités importantes de lumière aux petits angles, alors que les petites particules dévient des quantités infimes de lumière aux grands angles. En assimilant les particules à des sphères lisses, l'angle de diffusion θ est relié au diamètre des particules, d , par les équations proposées par la théorie de Mie. L'intensité des photons détectés aux différentes tranches d'angle de diffusion, permet de déduire le nombre de particules correspondant à chaque classe de taille.

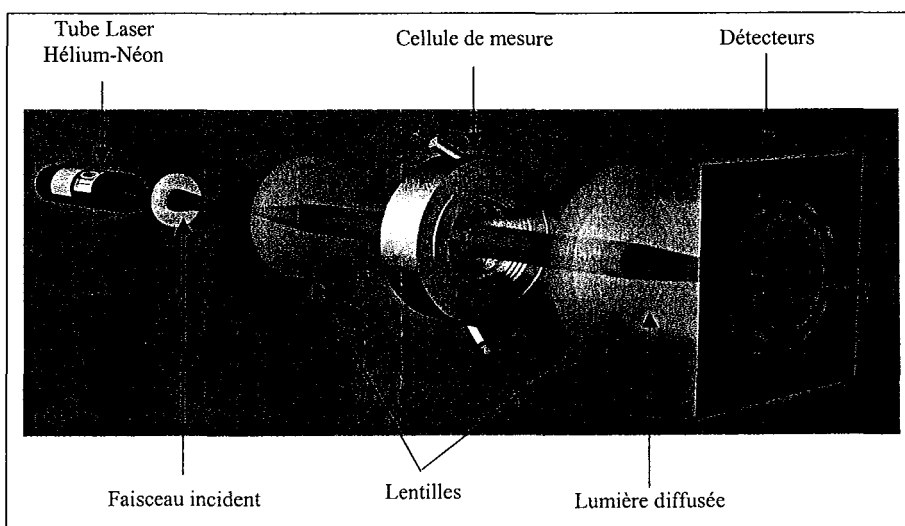


Figure II. 3 : synoptique d'un granulomètre laser Mastersizer S (Malvern Instruments, Orsay, France)

II.2.3.2.1.2. Mode opératoire

La mesure de la distribution de taille des farines a été réalisée avec un granulomètre Mastersizer S (*Malvern Instruments, Orsay, France*). La lentille utilisée 300RF, permet de mesurer des tailles comprises entre 0,05 et 900 μm . Le faisceau laser, issu d'un tube à gaz Hélium Néon, a une puissance de 5mW et une longueur d'onde de 632,8 nm. Le schéma synoptique d'un granulomètre laser Mastersizer S est présenté figure II.3. L'alignement du faisceau laser et la mesure du bruit de fond ont été réalisés dans l'éthanol.

Avant leur analyse, les échantillons ont été dispersés dans l'éthanol 95%. L'obscurité de la suspension obtenue est comprise entre 10 et 15 % (environ 0,5 grammes de farine pour 300 ml d'éthanol). Pendant l'analyse, la suspension est mise en circulation avec une agitation à 2000 tours.min⁻¹, afin de limiter la sédimentation.

Les données brutes provenant de l'unité optique sont traitées par le logiciel *Sizer Sv2.17* (*Malvern Instruments, Orsay, France*) afin de calculer la taille des particules. Les indices de réfraction des particules et du solvant nécessaire à la résolution des équations de Mie, sont portés dans le tableau II.1.

Tableau II. 1: indices de réfraction de l'éthanol et de la farine, utilisés pour calculer la taille des particules par granulométrie laser [Banque de donnée Malvern].

<i>Indice de réfraction</i>	<i>Partie réelle</i>	<i>Partie imaginaire (*)</i>
Farine	1,456	0,100
Ethanol	1,330	-

(*) L'indice de réfraction des particules est un nombre complexe

Cinq mesures par dispersion sont réalisées à une minute d'intervalle et deux dispersions sont utilisées par farine. Les courbes de distributions granulométriques mesurées en surfaces projetées et recalculées en volumes, représentent ainsi la moyenne des 10 essais réalisés. Par la suite, les critères retenus sont le d₁₀, le d₅₀ et le d₉₀ exprimés en micromètres (μm). Le critère d₁₀ (d₅₀ ou d₉₀) signifie que 10% (50% ou 90%) des particules en *volume* ont un diamètre inférieur à ce critère.

Les analyses granulométriques ont été effectuées sur les 14 farines de passage et sur les 4 fractions purifiées.

II.2.3.2.2. Microscopie optique et analyse d'images

L'étude morphologique des particules de farine par analyse d'images a été réalisée au Laboratoire de Sciences et Génie Chimique – ENSIC – INPL – Nancy.

II.2.3.2.2.1. Descripteurs de forme d'une particule [PONS et al., 1997]

Le descripteur primaire de taille d'une particule est son **diamètre équivalent** en surface (Deq), c'est-à-dire le diamètre du disque de même surface (S) que la silhouette (Equation II.3) :

$$Deq = 2 \cdot \sqrt{\frac{S}{\pi}} \tag{II.3}$$

La « longueur » est habituellement évaluée à partir du **diamètre de Féret maximal** (Fmax) et « l'épaisseur » à partir du **diamètre de Féret minimal** (Fmin) (Figure II.4.)

A partir de cette définition de la longueur et de l'épaisseur, trois descripteurs morphologiques sont calculés :

- Deux **facteurs d'allongement** : $\frac{F_{max}}{F_{min}}$ et $\frac{F_{max}}{Deq}$
- La **circularité**, Circ. calculée en fonction du périmètre de Crofton , Pc de la silhouette et de la surface S, suivant l'équation II.4.

$$Circ = \frac{P_c^2}{4 \times \pi \times S} \tag{II.4}$$

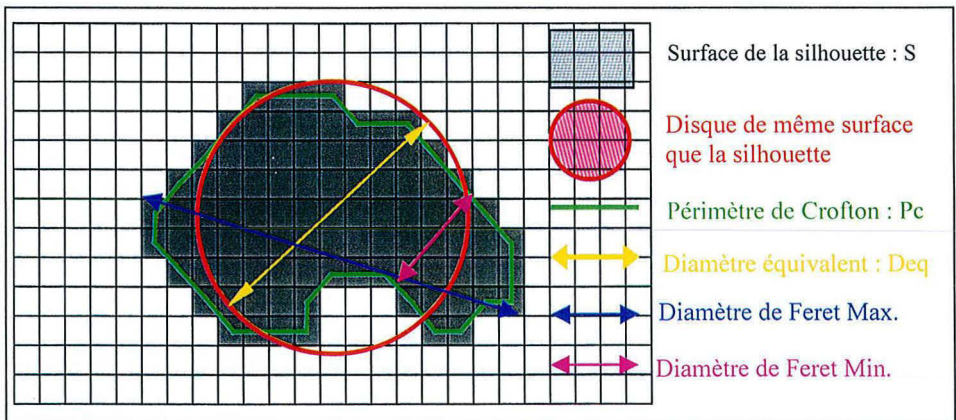


Figure II. 4 : principaux descripteurs morphologiques d'une particule d'après MALVERN [2001].

A partir de ces données, deux nouveaux descripteurs de forme peuvent être calculés : la **robustesse**, R et l'**indice de Plus Grande Concavité**, PCG, calculée respectivement suivant les équations II.5 et II.6 (Figure II.5)

$$R = \frac{2 \cdot \omega_1}{\sqrt{S}} \tag{II.5}$$

$$PGC = \frac{2 \cdot \omega_2}{\sqrt{S}} \tag{II.6}$$

avec : ω_1 : nombre d'érosions morphologiques nécessaires pour faire disparaître la silhouette.

ω_2 : complément de ω_1 par rapport à l'enveloppe polygonale convexe.

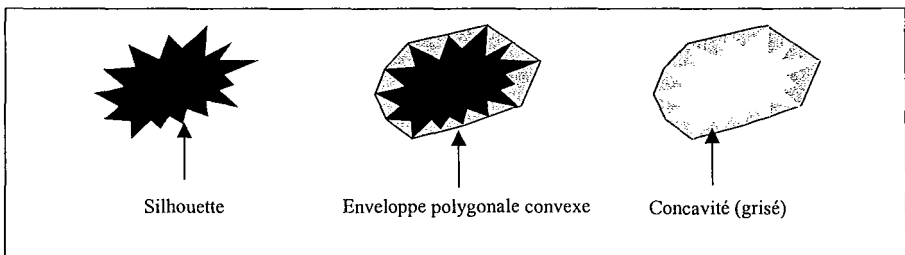


Figure II. 5 : notion d'enveloppe polygonale convexe [JACQUOT, 2002]

II.2.3.2.2.2. Protocole expérimental

Une monocouche de particules est déposée sur une lame de microscope à l'aide d'une cloche sous vide. Cette unité de préparation d'échantillons utilise l'air comprimé pour casser les agglomérats.

Les particules ont été observées par microscopie optique *Leitz Dialux 20* et une caméra CCD monochrome reliée à une carte d'acquisition *MATROX*. Entre 100 et 200 images sont effectuées par échantillons, chaque image contient environ 5 particules, le nombre total de particules mesurées varie de 500 à 1000. La gestion de l'acquisition est réalisée par le logiciel *Visilog 5 (Noesis, les Ulis, France)*.

Le pré-traitement des images permet de générer, à partir d'une image en niveau de gris, une image binaire contenant la silhouette des particules. De cette silhouette, une enveloppe convexe est déterminée. Pour cela, une image binaire brute est observée par segmentation automatique. L'image binaire finale est le résultat de l'élimination des objets en contact avec le bord, du remplissage des objets transparents et de l'élimination du bruit. Les objets sont ensuite automatiquement individualisés.

Après pré-traitement des images, la surface (S) de la silhouette, le diamètre équivalent (Deq), le diamètre de Féret maximal (Fmax), le diamètre de Féret minimal (Fmin), les facteurs d'allongement $\frac{F_{max}}{F_{min}}$ et $\frac{F_{max}}{Deq}$, la circularité (Circ.), la robustesse (R) et l'indice de Plus Grande Concavité (PCG), de chaque particule ont été calculés. Les résultats présentés sont des moyennes en nombre de chaque descripteur morphologique.

Les observations par analyse d'images ont été effectuées sur les farines B1, B4, C11, C14, C1, C5 et C6, et sur les fractions d'amidon, d'amidon endommagé et de gluten à différents degrés d'hydratation.

II.2.3.2.3. Microscopie électronique à balayage

L'observation des échantillons a été réalisée au Laboratoire de Chimie Minérale – Facultés des Sciences – UHP – Vandoeuvre-Lès-Nancy. L'observation MEB permet une meilleure résolution et une échelle plus fine que la microscopie optique.

II.2.3.2.3.1. Principe

Un faisceau très fin d'électrons, accélérés à une tension de 10 à 30 kV, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Les électrons secondaires et / ou rétrodiffusés sont recueillis, en synchronisant la détection (mesure d'une intensité) au balayage du faisceau incident. On obtient ainsi une image de la surface. Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie et de la nature des atomes présents.

On distingue les contrastes suivants :

- Le **contraste topographique** est lié au taux d'électrons secondaires et à leur accès au détecteur, en fonction de la topographie. On parle de « contraste d'angle », pour distinguer par exemple, les bords d'une sphère où les pointes apparaissent plus brillants et où les trous apparaissent sombres.

- Le **contraste chimique** est lié au facteur de diffusion de l'atome donc au numéro atomique. Plus l'atome est lourd, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente et plus la zone correspondante sera brillante.

II.2.3.2.3.2. Protocole expérimental

La préparation des échantillons consiste à pulvériser une couche de 10 nm de carbone à la surface des particules de farines fixées sur un ruban adhésif double-face.

Les observations ont été réalisées, sous vide secondaire (environ 10^{-5} torr), par retro-diffusion des électrons secondaires, au moyen d'un microscope électronique à balayage *Hitachi S2500*.

Les échantillons observés au MEB sont les farines B1 et C5, l'amidon granulaire, l'amidon endommagé et le gluten.

II.2.3.3. Isothermes de sorption de krypton : surface spécifique et porosité

Les analyses de mesures de surface spécifique et de porosité au krypton ont été effectuées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie – ENSG – INPL – Vandoeuvre-lès-Nancy.

En plus de sa taille et de sa forme, il est important pour un solide divisé de caractériser l'étendue de la surface accessible aux différentes molécules. Cette surface est appelée « surface spécifique » [DAVID et CAPLAIN, 1988]. Sur certains échantillons grossiers la surface spécifique peut être très faible, de l'ordre de quelques centimètres carrés par gramme, alors que sur des poudres fines, la surface peut atteindre plusieurs milliers de mètres carrés par gramme.

L'adsorption physique de gaz (N_2 , Kr, H_2O , CO_2 , etc.) est la méthode la plus couramment utilisée pour étudier les poudres. En effet, la quantité de gaz adsorbé (adsorbant) dépend de la porosité, de la composition, des défauts de surface du solide (substrat) et de l'encombrement moléculaire de l'adsorbant. Différentes approches théoriques ont été développées afin de déduire de la forme de l'isotherme (quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression partielle du gaz), la surface spécifique et la porosité d'un solide [ATKINS, 1990].

II.2.3.3.1. Principe

Le principe consiste à recouvrir la surface du solide par une monocouche d'une molécule se trouvant à l'état de vapeur. Connaissant le nombre de molécules par monocouche et l'aire de ces molécules, on en déduit la surface des particules. Afin de connaître cette quantité de molécules adsorbées, on trace une isotherme d'adsorption du gaz sur la poudre. Pour cela, deux méthodes peuvent être mises en œuvre : la gravimétrie (mesure de la prise de masse de l'échantillon) ou la volumétrie (mesure des différences de pression). Il est alors possible de tracer pour une température donnée, la quantité de molécules en fonction de la pression partielle du gaz.

II.2.3.3.1.1. Description d'une isotherme

De façon schématique, une isotherme d'adsorption de gaz est une sigmoïde (isotherme de type II) dont on distingue trois domaines [VILLIERAS, 1993 ; BARTON, 1999] (Figure II.6.) :

- Le domaine A : ce domaine s'étend jusqu'à une pression relative (P/P_0) de 0,15. Dans cette partie, on observe l'adsorption d'une monocouche de gaz sur la surface même du support.
- Le domaine B : cette deuxième partie décrit le début de l'adsorption multicouches.
- Le domaine C : cette zone décrit d'une part l'adsorption de type multicouches, mais aussi la condensation capillaire lorsqu'il existe une mésoporosité ou une macroporosité. On le remarque par une hystérèse observée lors de la désorption.

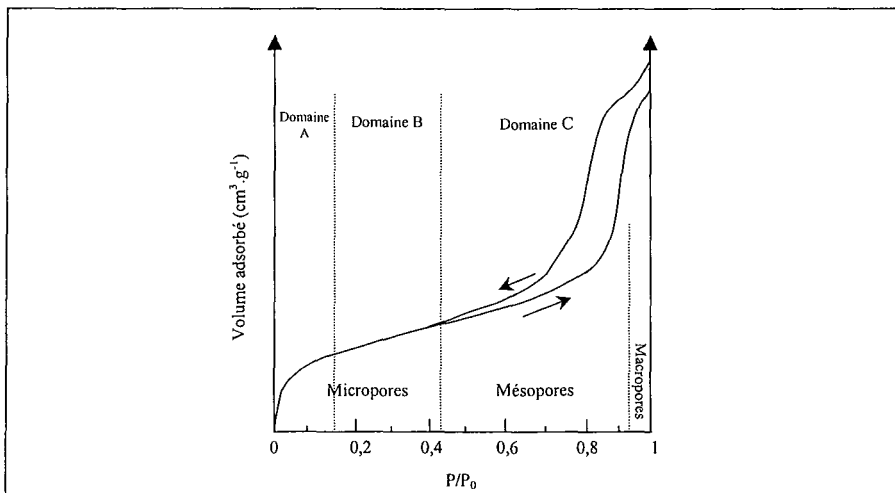


Figure II. 6 : représentation schématique d'une isotherme d'adsorption – désorption de gaz sur un solide poreux, d'après BARTON [1999].

II.2.3.3.1.2. Exploitation des isothermes

A partir d'une isotherme d'adsorption - désorption, on peut déduire le volume à la monocouche V_m et par la suite la surface spécifique.

⇒ Caractérisation du volume V_m et de la surface spécifique :

Les premiers travaux ont été réalisés par LANGMUIR [1918]. Il a émis l'hypothèse que la surface était énergiquement homogène, et que l'adsorption maximale était obtenue lorsque la surface est recouverte par une monocouche d'adsorbat. Ces hypothèses de travail étant trop simplificatrices, cette théorie n'est quasiment plus employée. On lui préfère la méthode du point B et la théorie BET du nom de leurs fondateurs, BRUNAUER, EMMET et TELLER [1938]. Ils supposent que l'adsorption du gaz se fait par multicouches dès le début de l'adsorption sur une surface énergiquement homogène et infinie. L'équation BET (Equation II.7) permet de modéliser l'isotherme d'adsorption pour des pressions relatives de gaz (P/P_0) comprises entre 0,05 et 0,3.

$$\frac{x}{V \cdot (1-x)} = \frac{C-1}{X_m \cdot C} \cdot x + \frac{1}{X_m \cdot C} \quad (\text{II. 7})$$

avec : C : constante énergétique : $C = \frac{e_{\text{liq}} - e_L}{kT}$

e_{liq} : énergie moléculaire de liquéfaction de l'absorbant

e_L : énergie adsorption d'une molécule en première couche.

X_m : quantité de gaz adsorbé à la monocouche

V : quantité de gaz de gaz adsorbé à $P/P_0 = x$

Ainsi connaissant l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $\frac{x}{(1-x) \cdot V} = f(x)$, on déduit C_m et X_m . En multipliant X_m par la surface occupée par une molécule de gaz (encombrement), on en déduit la surface spécifique du substrat.

Lors de cette étude, le volume de molécules à la monocouche, X_m est alors déterminé à partir de l'équation II.7, pour un domaine de $\frac{P}{P_0}$ compris entre 0,05 et 0.25.

II.2.3.3.2. Mode opératoire : volumétrie d'adsorption de krypton

Des isothermes d'adsorption de krypton ont été réalisées sur les farines B1 et C5 sèches. Environ 800 mg d'échantillon ont été préalablement dégazés pendant 18 heures, à 30°C sous un vide dynamique de l'ordre de 10^{-4} Pa. Le gaz utilisé est le krypton, cette molécule possède un encombrement de $14,3 \text{ \AA}^2$ à 77 °K ($SS_{Kr} = V_m \times 3,843$). Les isothermes ont été obtenues par une méthode volumétrique point par point. Par la suite, une linéarisation de type BET a été réalisée afin de déterminer le volume à la monocouche et la constante C.

Il est important de noter que la surface spécifique ainsi mesurée dépend de la molécule sonde. Les surfaces spécifiques mesurées au krypton, sont donc différentes de celles qui nous intéressent lors de l'hydratation, c'est-à-dire la surface spécifique à la molécule d'eau.

II.2.3.4. Densités vrac et compressibilité

La manipulation et la vibration de matériaux pulvérulents permet aux particules les plus petites de se glisser parmi les plus grosses. Ainsi, l'espace géométrique occupé diminue et la densité augmente. C'est pourquoi on distingue deux types de densité vrac : la « densité vrac aérée » et la « densité vrac tassée » [CARR, 1965 ; ABDULLAH and GELDART, 1999].

Les densités vrac aérée (ρ aérée) et tassée (ρ tassée) de chaque échantillon ont été déterminées à l'aide d'un testeur de poudre *Hosokawa Micron Powder Tester PT-R* (*Hosokawa, Japon*). La densité aérée est obtenue en laissant tomber de façon normalisée la farine dans une éprouvette standardisée de 100 ml. La densité tassée est obtenue après que la tasse remplie de poudre a subi 180 impacts normalisés pendant 3 minutes, afin d'optimiser le réarrangement des particules (Figure II.7). Les résultats obtenus sont exprimés en kg.m^{-3} et représentent la moyenne de 3 essais.

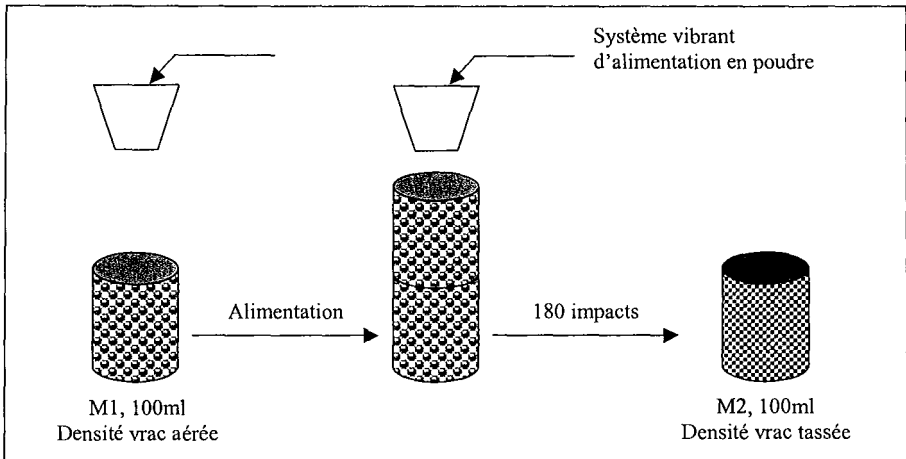


Figure II. 7 : Représentation schématique du montage expérimental de mesure des densités vrac aérée et tassée à l'aide du testeur de poudre *Hosokawa Micron Powder Tester PT-R* (*Hosokawa, Japon*).

La compressibilité (Comp.) exprimée en % est calculée à partir des densités vrac suivant l'équation II.8. :

$$\text{Comp} = \frac{\rho_{\text{tassée}} - \rho_{\text{aérée}}}{\rho_{\text{tassée}}} \times 100 \quad (\text{II.8})$$

II.2.3.5. Mesure du pH des échantillons

Le pH des farines est mesuré sur une suspension de 10 g de farine et 100 ml d'eau déionisée, préalablement bouillie suivant la norme officielle AOAC 32.1.20.

II.2.3.6. Mesure de l'activité de l'eau (a_w)

L'activité de l'eau (a_w) se définit par le rapport entre la pression de vapeur d'eau au-dessus du substrat (P) et la pression de vapeur de l'eau pure (P_0) à la même température (Equation II.9).

$$a_w \approx \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.9})$$

L' a_w rend compte de la mobilité, de la disponibilité des molécules d'eau dans un produit. Elle permet notamment de suivre la stabilité d'un produit en cours de conservation. La valeur de l' a_w varie de 0 (produit sec) à 1 (l'eau pure).

L'activité d'eau des 14 farines de passage et des 4 fractions purifiées a été mesurée à 20°C, avec un hygromètre *Thermoconstanter TH200 Novasina (Suisse)*.

II.2.3.7. Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie – ENSG – INPL – Vandoeuvre-Lès-Nancy.

II.2.3.7.1. Principe

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins, c'est-à-dire présentant un arrangement périodique, ordonné. Les atomes s'organisent ainsi en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses (certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres). Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d_{hkl}) de la nature du réseau cristallin.

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les particules de la matière chargée électriquement, par les électrons principalement. Lorsque les objets diffusants sont disposés de manière périodique, la quantité de rayonnement diffusée n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase : c'est le phénomène de diffraction. Les conditions relatives à l'existence d'interférences constructives peuvent être exprimée par la loi de Bragg (équation II.10) :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.10})$$

avec λ : longueur d'onde du rayonnement incident

θ : angle entre le vecteur d'onde et le plan hkl

d_{hkl} : distance entre deux plans d'indice hkl

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la réflexion.

D'un point de vue technologique, l'angle θ est mesuré afin de connaître les distances entre les différents plans réticulaires.

II.2.3.7.2. Mode opératoire

Les diffractogrammes des farines B1 et C5, de l'amidon granulaire et endommagé ont été réalisés sur un diffractomètre *Jobin Yvon Sigma 2080* opérant en réflexion. Il utilise un rayonnement $K_{\alpha 1}$ du cuivre dont la longueur d'onde est $1,5406 \text{ \AA}$. L'échantillon est testé sous une forme désorientée, c'est-à-dire que les particules qui le composent ne sont pas organisées. Les mesures de diffraction sont effectuées sur 50 mg de poudre déposées sur un porte-échantillon vertical. Les spectres obtenus seront simplement comparés avant d'étudier l'influence du broyage des farines et de l'amidon sur la cristallinité de l'amidon.

II.2.3.8. Titrage acide-base

Les caractéristiques acides et/ou basiques des farines déterminent en partie leurs propriétés chimiques, physiques, voire organoleptiques. Elles proviennent de la dissociation des fonctions chimiques protonées (ammonium, carboxyle, hydroxyle essentiellement). L'objectif de ces mesures était de quantifier ces fonctions au cours du processus de broyage en termes d'abondance relative et de constante thermodynamique de dissociation (pK), et d'identifier la part prise par les constituants majeurs, l'amidon et le gluten. Les analyses ont été effectuées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie – ENSG – INPL – Vandoeuvre-Lès-Nancy.

II.2.3.8.1 Principe

Le tirage acido-basique d'une suspension consiste à construire une isotherme de sorption de protons et d'hydroxydes en fonction du pH, par différence entre la solution d'électrolyte et la suspension de matière à étudier. Dans le cas des suspensions de solides massifs, il est intéressant d'exprimer la densité de charges superficielles en $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour les farines, les protons et les hydroxydes sont susceptibles de réagir avec l'ensemble des fonctions périphériques ou internes aux granules d'amidon. Il est donc plus réaliste de prendre en compte une consommation en équivalents par unité de masse.

Une meilleure localisation des pK est obtenue en représentant la dérivée de la courbe de titrage. Ceci nécessite une grande densité de points expérimentaux (20 à 50 par unité pH).

II.2.3.8.2. Mode opératoire

Les courbes de titrage haute définition (339 points) ont été réalisées avec un titrateur semi-automatique mis au point au LEM [PRELOT, 2001]. Cet appareil est composé d'un réacteur thermostaté à double paroi de 100 ml, d'un pH mètre (*Radiometer Copenhagen – Tacussel électronique, PHM250*) relié à une électrode combinée saturée en KCl (*Radiometer Copenhagen – Tacussel électronique*) et d'une burette automatique (*Radiometer Copenhagen – Tacussel électronique, ABU 901*) de 20 ml. L'ensemble est piloté par un programme spécifiquement conçu sur l'application « Test Point ». Le volume des incréments de titrant est déterminé à l'aide d'une boucle de régulation Proportionnelle, Intégrale, Dérivée (PID).

Un gramme de farine a été mis en suspension dans 100 ml de NaCl ($10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$). Afin de limiter le nombre d'ions en solution, et de travailler à force ionique constante, les titrants ont été choisis de la même espèce et à la même concentration que l'électrolyte : NaCl et NaOH. Le titrage choisi est réalisé du pH acide vers le pH basique. La suspension est donc amenée à pH = 2 par ajout d'HCl ($10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$), puis la solution est ensuite stabilisée pendant deux heures, et enfin titrée par NaOH ($10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$). La stabilisation et le titrage sont réalisés sous un flux continu d'azote pour éviter la carbonation de la solution. La méthode de titrage est une méthode incrémentielle, le temps de pause entre deux incréments pour atteindre un quasi-équilibre, est au minimum de 45 secondes. D'autre part, le volume d'incrément est fixé entre 15 et 100 μ l.

La courbe du blanc (électrolyte seul) est retranchée à celle obtenue avec la suspension, afin de mesurer uniquement la consommation par le solide. Les résultats sont exprimés en équivalent OH⁻ consommés en fonction du pH.

Les courbes ont été réalisées sur les farines B1 et C5 et sur les échantillons d'amidon, d'amidon endommagé et de gluten.

II.3. PROPRIETES D'HYDRATATION DES ECHANTILLONS

Les propriétés d'hydratation de la farine ont été déterminées suivant plusieurs techniques mettant en jeu des processus d'hydratation différents et à des niveaux d'hydratation variables. Il est important de remarquer que la farine se présente sous différents états en fonction de la quantité d'eau ajoutée. Pour les bas états d'hydratation mettant en jeu des équilibres « solide – eau vapeur », la farine se présente sous la forme d'une poudre, plus ou moins agglomérée. Lorsqu'elle est mise en équilibre avec de l'eau liquide (immersion), la farine forme une pâte avec l'eau. Pour des concentrations d'eau supérieures aux capacités d'hydratation de la farine, les particules de farine sont en suspension dans le liquide.

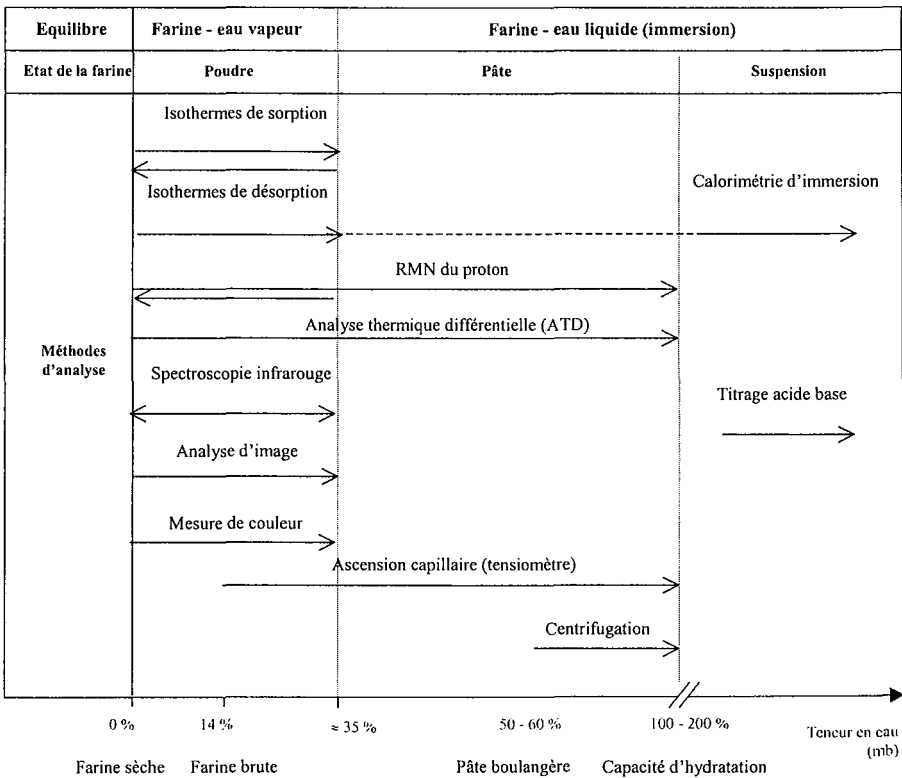


Figure II. 8 : différents états de la farine en fonction de son degrés d'hydratation et des méthodes d'analyse utilisées.

II.3.1. MODE D'HYDRATATION DES ECHANTILLONS

II.3.1.1. Hydratation par sorption de vapeur d'eau (0 – 30 % d'eau)

Environ 5 grammes de farine sont hydratés dans une série d'enceintes hermétiques contenant des solutions salines saturées, correspondant à des humidités relatives d'équilibre comprises entre 0,06 et 0,97 (Tableau II.2) [DA COSTA, 1997]. Le conditionnement des échantillons est réalisé dans une salle à température contrôlée à $20 \pm 0,5$ °C jusqu'à équilibre (environ un mois). Pour les humidités relatives supérieures à 0,8, la croissance microbienne est évitée par addition de $0,2 \text{ g.l}^{-1}$ d'azide de sodium dans la solution saline. On suppose dans la suite de l'étude que l'azide de sodium ne modifie pas les pressions relatives d'eau.

Tableau II. 2 : Valeurs d' a_w (20°C) des solutions salines saturées utilisées pour construire les isothermes de sorption d'eau, d'après GREENSPAN [1977].

sel	LiCl	CH ₃ COOK	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	Mg(NO ₃) ₂	NaCl	NH ₄ Cl	KCl	KNO ₃
a_w	0,11	0,23	0,33	0,43	0,54	0,76	0,79	0,85	0,95

II.3.1.2. Hydratation par immersion (25 – 250 % d'eau)

Les échantillons ont été étudiés à différents degrés d'hydratation. Pour cela, un gramme de farine est mélangé dans un bûcher à un volume d'eau compris entre 100 et 2000 μl , jusqu'à obtention d'une pâte homogène. La pâte obtenue est alors stockée pendant 1 heure, à 20 °C dans un récipient hermétiquement clos, puis étudiée. La teneur en eau des farines est calculée par rapport à la matière sèche en tenant compte de l'humidité initiale de la farine, suivant l'équation II.11.

$$\% \text{ eau (m.s.)} = \frac{\text{masse eau}_{\text{ajoutée}}}{1 - \% \text{ farine}_{\text{eau}} \text{ (m.t.)}} + \% \text{ farine}_{\text{eau}} \text{ (m.s.)} \quad (\text{II.11})$$

avec m.t. : matière totale

m.s. : matière sèche

$\% \text{ farine}_{\text{eau}}$: teneur en eau des farines

Tableau II. 3 : correspondance entre le volume d'eau ajouté à un gramme de farine et la teneur en eau rapportée à la matière sèche.

Volume d'eau ajouté	100 µl	160 µl	210 µl	300 µl	400 µl	600 µl	1000 µl	2000 µl
B1	27 %	34 %	40 %	51 %	63 %	88 %	136 %	257 %
C5	24 %	31 %	37 %	47 %	59 %	82 %	129 %	246 %
AG	23 %	30 %	35 %	46 %	57 %	80 %	126 %	241 %
AE	23 %	30 %	35 %	46 %	57 %	80 %	126 %	240 %
Gluten	17 %	23 %	29 %	38 %	49 %	70 %	113 %	220 %
Pentosanes	23 %	30 %	36 %	46 %	58 %	81 %	127 %	242 %

Pour pouvoir être comparés, les résultats doivent être exprimés par rapport à la matière sèche. Cependant, comme le montre le tableau II.3, pour une même quantité d'eau ajoutée, les teneurs en eau varient en fonction de l'humidité initiale des farines.

II.3.2. ISOTHERMES DE SORPTION ET DESORPTION DE VAPEUR D'EAU

Les isothermes de sorption - désorption d'eau sont des données majeures de la technologie alimentaire. Ces courbes traduisent macroscopiquement les états thermodynamiques de l'eau (eau solvante, eau non solvante).

II.3.2.1. Principe

Les isothermes de sorption d'eau relient la teneur en eau des produits à l'activité de l'eau. Ces isothermes reposent sur le même principe que les isothermes de sorption de krypton développé dans le paragraphe 2.3.3. Comme dans le cas précédent, les isothermes obtenues sont des sigmoïdes de type II. Dans le cas de l'hydratation des poudre alimentaires, la théorie GAB, Guggenheim – Anderson - de Boer [GUGGENHEIM, 1966 ; ANDERSON, 1946 ; DEBOER, 1968] est souvent préférée à la théorie BET.

II.3.2.2. Exploitation des courbes : Théorie GAB

La théorie GAB est une extension de la théorie BET, elle repose aussi sur un modèle d'adsorption multicouches. Cette équation (équation II.11) à 3 paramètres (C_m , V_m et k) permet de modéliser les isothermes jusqu'à des a_w égales à 0,90. Le troisième paramètre k est un facteur de correction, sa valeur est proche de 1. Si $k=1$, on retrouve l'équation BET.

$$\frac{X}{X_m} = \frac{C_m \cdot k \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w)(1 - k \cdot a_w + C_m \cdot k \cdot a_w)} \quad (\text{II.12})$$

avec : X : % d'eau absorbée (g / 100 g de mat. sèche)

X_m : monocouche (g / 100 g de mat. sèche)

C_m : constante de GAB (ou constante de Guggenheim)

k : facteur de correction

Si on trace : $\frac{a_w}{X} = f(a_w)$, l'équation II.11 donne l'équation II.12.

$$\frac{a_w}{X} = \alpha \cdot a_w^2 + \beta \cdot a_w + \lambda \quad (\text{II.13})$$

Connaissant les trois coefficients de la courbe parabolique : α , β et λ , et en utilisant les équations II.13, II.14 et II.15, on en déduit alors les trois paramètres de l'équation GAB, C_m , X_m et k.

$$k = \frac{\sqrt{\beta^2 - 4 \cdot \alpha \cdot \lambda} - \beta}{2 \cdot \alpha} \quad (\text{II.14})$$

$$C_m = \frac{\beta}{\epsilon \cdot k} + 2 \quad (\text{II.15})$$

$$X_m = \frac{1}{\epsilon \cdot k \cdot C_m} \quad (\text{II.16})$$

II.3.2.3. Protocole expérimental

Les isothermes d'adsorption d'eau des farines sont déterminées par gravimétrie selon la méthode des microclimats. Un gramme d'échantillons séchés pendant 1 mois à 40°C sous pression réduite, en présence de P_2O_5 , est introduit dans une série d'enceintes hermétiques contenant des solutions salines saturées, correspondant à des humidités relatives d'équilibre comprises entre 0,06 et 0,97 (Tableau II.2). Les échantillons sont placés dans une salle à température contrôlée à $20 \pm 0,5$ °C durant la mise en équilibre.

Les échantillons sont pesés avec une sensibilité de 0,1 mg jusqu'à atteindre les conditions d'équilibre. Les conditions d'équilibre sont considérées atteintes lorsque les variations de masse ne dépassent pas 0,1% en 24 heures (après 30 jours environ). La teneur en eau des farines est alors déterminée par étuvage suivant la norme AACC 44-15A. Chaque point des isothermes est répliqué trois fois.

Le même protocole est utilisé pour construire les isothermes de désorption. La farine étant préalablement chargée en eau à une pression relative d'eau proche de 1 (eau déionisée), pendant quatre semaines.

II.3.3. CALORIMETRIE D'IMMERSION

Les expériences de microcalorimétrie d'immersion ont été effectuées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie – ENSG – INPL – Vandoeuvre-Lès-Nancy.

II.3.3.1. Principe

Le principe de cette technique est de mesurer la chaleur dégagée lors de l'immersion d'un échantillon solide préalablement mis en équilibre avec la vapeur d'eau (P/P0 variable). L'évolution de la chaleur dégagée en fonction de la pression de pré-recouvrement donne accès à :

- l'aspect énergétique de la sorption de vapeur d'eau
- la pression de pré-recouvrement à partir de laquelle la chaleur d'immersion n'évolue plus.

II.3.3.2. Protocole expérimental

A l'aide d'un calorimètre différentiel, il est possible de mesurer les variations d'enthalpie accompagnant l'immersion d'un support dans un liquide. Pour cela, 300 mg de farine sont introduits dans une ampoule en pyrex, à pointe fragile. La farine est tout d'abord placée dans l'ampoule, puis séchée et dégazée pendant une nuit sous un vide résiduel de 0,1 Pa. L'échantillon est alors pré-recouvert de vapeur d'eau à l'aide du dispositif présenté figure II.9.

Après l'avoir hermétiquement scellée, l'ampoule est plongée dans le liquide dans lequel on veut immerger le support. La cellule de mesure est un cylindre d'innox de 100ml, rempli de 50 ml d'eau. L'ensemble est placé dans un microcalorimètre différentiel Sétaram MS70.

L'ampoule est mise en équilibre thermique à 30°C dans la cellule du calorimètre pendant 12 heures puis, par un choc au niveau de la pointe fragile, celle-ci se brise, laissant pénétrer l'eau dans l'ampoule, immergeant ainsi le support. Ces étapes sont résumées dans la figure II.10.

Les variations de température engendrées par l'immersion du support par le solvant sont alors enregistrées pendant une durée de 2 heures (figure II.11). L'intégration du signal est réalisée par traitement informatique.

Il est impératif de réaliser un calibrage de l'appareil. En effet, le calorimètre mesure une quantité de chaleur globale correspondant à :

- La chaleur dégagée lors de la rupture de la pointe de l'ampoule (phénomène exothermique, environ -10 mJ).
- L'énergie de vaporisation de l'eau qui est un phénomène endothermique.
- L'enthalpie d'immersion qui résulte des interactions farine-eau (phénomène exothermique).

Il s'avère que la chaleur dégagée par la cassure de la pointe est négligeable par rapport aux deux autres phénomènes. Il est donc nécessaire de calculer les enthalpies d'évaporation de l'eau qui seront alors retranchées lors de la détermination des variations d'énergie libre accompagnant l'immersion de poudre.

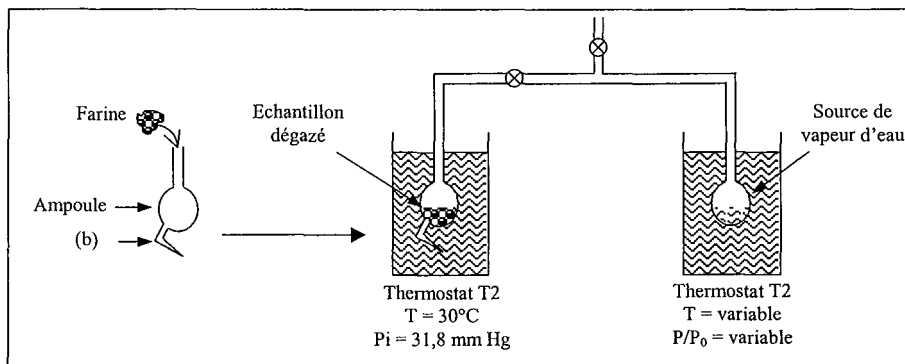


Figure II. 9 : dispositif de précouvreur en vapeur d'eau des solides.

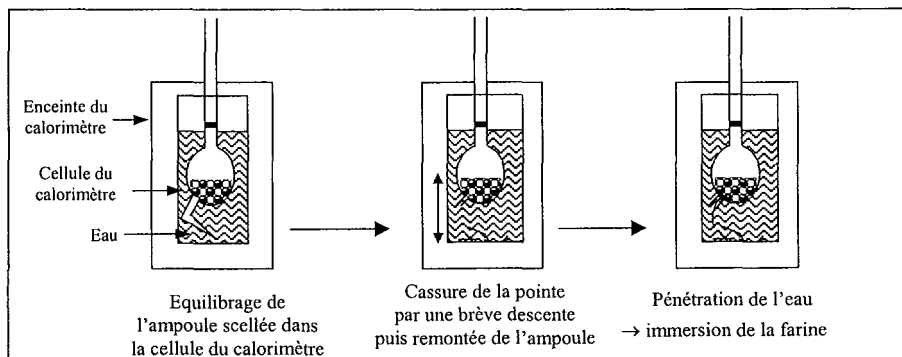


Figure II. 10 : manipulations pour une mesure en microcalorimétrie d'immersion.

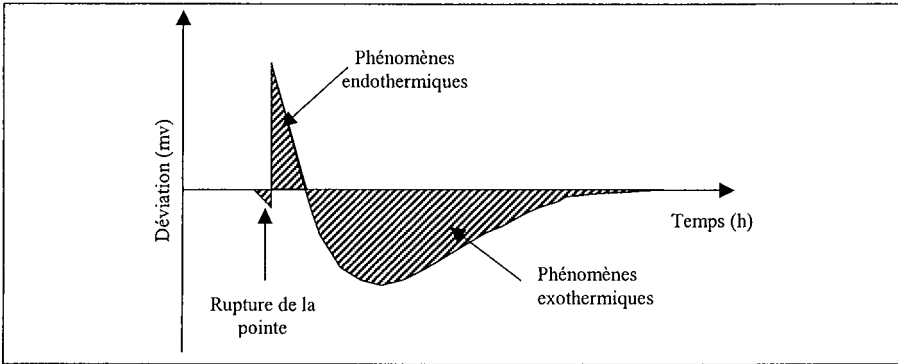


Figure II. 11 : enregistrement type d'une expérience d'immersion

Les résultats ΔH_{imm} , sont exprimés en joules par grammes de farine dégazée. Ces valeurs permettent de construire les courbes en fonction du taux de recouvrement.

II.3.4. RMN DU PROTON BASSE RESOLUTION

Les temps de relaxation spin-réseau (T1) et spin-spin (T2) des protons des échantillons ont été mesurés à 20°C, à l'aide d'un spectromètre RMN du proton, basse résolution (Minispec Brüker PC 120, 20MHz).

La résonance nucléaire magnétique est une méthode spectroscopique, qui permet de qualifier l'environnement local des atomes. La RMN de basse résolution utilisée dans cette étude permet de mesurer les temps de relaxation (T1 et T2) des protons. Selon BELTON, [1990, 1994], la RMN basse résolution est une méthode idéale pour l'étude de la mobilité de l'eau dans les aliments, car elle est peu affectée par l'hétérogénéité du système.

II.3.4.1. Principe

Les noyaux atomiques possèdent un mouvement de rotation caractérisé par un nombre quantique de spin, I. Ceci entraîne une rotation des charges électriques, à l'origine de la formation d'un micro-aimant de moment magnétique μ [CHARPIN, 1989]. Quand les noyaux sont placés entre les pôles d'un aimant (B_0), ils s'orientent par rapport à l'axe du champ magnétique et précessent autour de celui-ci (« *Précession* » : mouvement de rotation autour d'un axe fixe). Les moments magnétiques sont alors repartis entre deux états énergétiques appelés, E_1 et E_2 qui correspondent à une direction parallèle ($spin + \frac{1}{2}$) et antiparallèle ($spin -$

1/2) au champ imposé. Les deux états énergétiques ne sont pas identiques, le niveau E1 (parallèle), plus stable est plus peuplé (Figure II.12). Cette différence engendre au sein d'une population d'atomes un vecteur d'aimantation M_0 . Cette aimantation proportionnelle au nombre d'atomes est responsable du signal RMN. Selon les équations de Bloch (équation II.17), la différence d'énergie entre les deux états énergétiques, ΔE est directement proportionnelle au champ B_0 :

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \tag{II.17}$$

avec : γ : rapport gyromagnétique du noyau

h : constante de Planck ($h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s)

B_0 : l'intensité du champ magnétique (en Tesla).

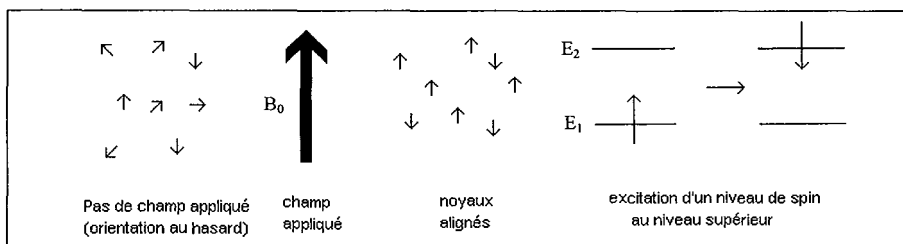


Figure II.12 : représentation schématique de l'orientation des atomes en fonction du champ magnétique appliqué en RMN.

Seuls les atomes possédant un spin demi entier sont observables par RMN, les plus couramment étudiés sont ^1H (hydrogène), ^2H (deutérium), ^{13}C (carbone 13), ^{31}P (phosphore 31), ^{15}N (azote 15) et ^{19}F (fluor 19).

Différents types d'aimants sont utilisés afin de créer le champ magnétique qui permet d'orienter dans une même direction les moments magnétiques des noyaux. Le champ créé au niveau de l'échantillon n'est pas homogène. On corrige cette inhomogénéité par l'ajout de différentes « bobines » dont on pourra moduler la fréquence afin d'obtenir un champ magnétique homogène. Dans ce cas, on parle de « **résonance magnétique haute résolution** » qui donne des spectres de RMN. Sans correction de cette inhomogénéité, il est impossible de déterminer les différentes fréquences de résonance de l'échantillon. On parle alors de « **résonance magnétique basse résolution** ». Dans ce cas, seule l'intensité du signal et les

temps de relaxation seront exploitables. Le noyau du proton ^1H est de loin le plus observé en RMN basse résolution, à cause de sa facilité d'observation et de son abondance naturelle.

Une onde électromagnétique de fréquence ν_1 telle que $E_2 - E_1 = h \cdot \nu_1$ est susceptible de modifier la répartition des noyaux en faisant transiter les spins de l'état stable $+\frac{1}{2}$ à l'état excité $-\frac{1}{2}$. Ainsi en reprenant l'équation de Bloch (équation II.17), on obtient cette nouvelle relation appelée relation de Larmor (équation II.18) :

$$\nu_1 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (\text{II.18})$$

Cette fréquence dans le domaine des radiofréquences (10 à 400 MHz) est également appelée « fréquence de Larmor ». Pour un élément et une valeur de champ B_0 donnée, elle est unique, par exemple, dans un champ B_0 de 1 tesla, l'hydrogène ^1H résonne à 42,57 MHz. Cependant un même noyau atomique placé dans un champ externe B_0 peut résonner à des fréquences légèrement différentes selon sa place dans une molécule et les liaisons chimiques dans lesquelles il est engagé. Le champ B_1 est délivré soit par une fréquence variable (RMN haute résolution), soit par impulsion pendant un laps de temps plus ou moins long (RMN basse résolution). Cependant, on obtient aujourd'hui des spectres par RMN pulsée de haute résolution.

Après l'impulsion, le moment magnétique de l'atome retrouve sa valeur d'équilibre après un temps variable, qui dépend de l'environnement dans lequel il se trouve. Le détecteur va enregistrer les variations de l'aimantation de l'échantillon. La détection se fait dans un plan perpendiculaire à B_0 , car les variations enregistrées sont très petites par rapport à B_0 .

II.3.4.2. La RMN basse résolution

Une impulsion d'un champ B_1 , à une fréquence ν_1 , pendant un laps de temps P_w provoque un changement d'orientation de tous les noyaux. Le temps d'impulsion P_w détermine l'angle de déviation par rapport à B_0 , α (équation II.19).

$$\alpha = \gamma \cdot B_1 \cdot P_w \quad (\text{II.19})$$

Dans un espace défini par les axes xyz, avant l'impulsion, M se trouve sur l'axe oz (parallèle à B_0). Une impulsion, durant un temps donné par l'équation II.18. peut faire basculer M_1 dans un plan transversal xoy tel que $\alpha=90^\circ$ (impulsion dite à 90°). L'impulsion terminée, le moment magnétique tend à retrouver sa position d'équilibre (parallèle à B_0). Ce processus, appelé « phénomène de relaxation » est propre à chaque groupe de noyaux.

Comme l'appareil ne détecte que l'intensité du signal se trouvant dans ce plan transversal (xoy), au cours de la relaxation, le signal enregistré disparaît progressivement. Cette décroissance libre du signal est appelée FID (Free Induction Decay) (Figure II.13).

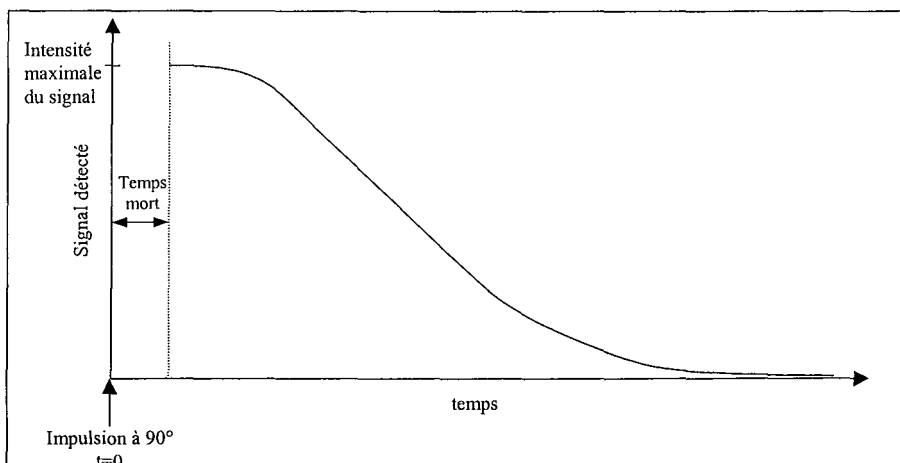


Figure II. 13 : signal de libre décroissance du signal RMN, FID (Free Induction Decay)

Avec un appareil de RMN basse résolution et en choisissant des séquences d'impulsion adéquates, il est possible de remonter aux deux temps de relaxation caractéristiques des protons : T1 et T2.

II.3.4.2.1. Temps de relaxation longitudinale : T1

T1 caractérise le retour à l'équilibre de l'alimentation par échange d'énergie entre les protons et leur environnement. On parle de « temps de relaxation spin – réseau ». T1 est d'autant plus court que les atomes hydrogènes sont liés à de grosses molécules. Le temps de relaxation T1 des protons de l'eau pure est d'environ 3 secondes.

T1 est une fonction exponentielle. Son allure est déterminée par la succession de séquences appelées « inversion récupération ». Cette séquence correspond à deux impulsions radiofréquence séparées par un intervalle de temps τ variable.

II.3.4.2.2. Temps de relaxation transversale : T2

Le temps de relaxation transversale T2 est aussi appelé « temps de relaxation spin-spin ». Le T2 caractérise l'amortissement de l'aimantation dans le plan transversal, xoy, perpendiculaire au champ principal B₀ [MARIETTE, 1992]. Cet amortissement a deux sources principales :

- *L'inhomogénéité du champ* de l'appareil. Elle est très importante avec les appareils de résonance magnétique basse résolution.
- *Les échanges d'énergie* entre les spins voisins qui détruisent la cohérence de la rotation. T2 renseigne sur les interactions entre les molécules elles-mêmes. On parle de temps de relaxation « spin – spin ».

T2 est toujours inférieur au temps de relaxation T1, sauf dans le cas de l'eau pure où T2 ≈ T1 ≈ 3s (à 20°C). De manière générale, T2 est très court pour des solides et très long pour des liquides. Afin de s'affranchir de l'inhomogénéité de champ magnétique, une méthode dite d'écho de spin (ou spin écho) a été élaborée par Carr Purcell Meiboom et Gill [MEIBOOM and GILL, 1958]. Pour cela, on effectue une impulsion à 90° suivie, après un délai τ_{cp}, d'une série d'impulsions de 180° qui sont espacées par un temps 2 τ_{cp}. Entre chaque impulsion de 180°, un écho se forme. Il correspond à un rephasage de tous les moments élémentaires, donc de l'aimantation transversale totale créée par la première impulsion. Elle n'a été affectée que par la seule atténuation engendrée par la relaxation transversale pendant les différents temps n×2τ (Figure II.14).

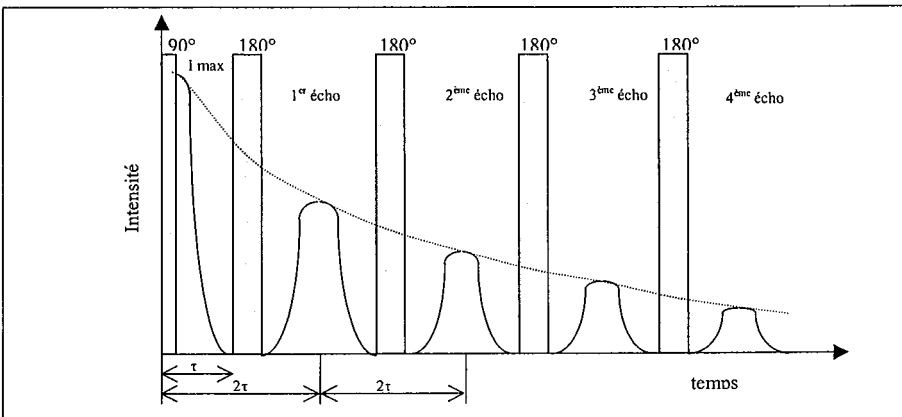


Figure II. 14 : séquence d'écho de spin, utilisée pour l'obtention du T2.

II.3.4.2.3. Calculs de T1 et T2

La nature de la relaxation des protons dépend de leur environnement, la RMN permet donc de distinguer plusieurs populations de protons en fonction de leur mobilité. Pour chaque population de protons, lors de la relaxation, l'aimantation tend à se rapprocher de sa valeur d'équilibre de façon exponentielle. Les courbes de retour à l'équilibre effectuées lors de la mesure de T1 et T2 peuvent être modélisées par la somme de fonctions exponentielles discrètes (équation II.20)

$$I(t) = \sum_{j=1}^M P_j \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_j}\right) = f(t, P_j, T_j) \tag{II.20}$$

avec : pour le temps de relaxation longitudinal, T1 : $I(t) = \frac{M_L(0) - M_L(t)}{M_L(0)}$

pour le temps de relaxation transversal, T2 : $I(t) = \frac{M_{\perp}(t)}{M_{\perp}(0)}$

M : nombre d'exponentiel (nombre de phases)

M_{\perp} et M_L intensité de signaux transversaux et longitudinaux

M(t) aimantation instantanée au temps t

M(0) alimentation à l'équilibre

T_j : temps de relaxation des protons de la phase j

P_j : population de la phase j

II.3.4.3. Mode opératoire

Les temps de relaxation spin-réseau (T1) et spin-spin (T2, T21 et T22) des protons des échantillons ont été mesurés, à l'aide d'un spectromètre RMN du proton, basse résolution PC 120 (Brüker, Rheinstetten, Allemagne). Cet appareil, produit un champ permanent de 0,47 Tesla, ce qui correspond à une fréquence de résonance du proton de 20MHz (temps mort : 10 µs). Trois grammes d'échantillons sont placés dans un tube RMN de 10 mm de diamètre. Les échantillons sont maintenus à la température désirée avec un système de contrôle de la température permettant d'effectuer des mesures entre -100 et 100°C. Les paramètres utilisés pour mesurer T1 et T2 sont portés dans le tableau II.4.

Tableau II. 4 : paramètres utilisés pour mesurer T1 et T2 par RMN du proton (Brüker PC 120)

	Nombre d'acquisitions	Temps entre 2 acquisitions : RD (s)	Gain	τ (ms)	Nombre de points
T1	3	3	40 - 119	0,05 - 5	10
T2	10	1,5	40 - 119	0,05 - 5	500

Les temps de relaxation à 20°C ont été mesurés pour les 14 farines de passage et pour les 4 fractions purifiées de farine. Des mesures de T1 et T2 ont aussi été effectuées sur les farines B1 et C5 et sur les fractions purifiées d'amidon, d'amidon endommagé, de gluten, et de pentosanes à différents taux d'hydratation.

Les mesures réalisées à différentes températures, comprises entre -3 et 30 °C ont permis de calculer des énergies d'activation (Ea), caractéristiques de l'influence de la température sur la mobilité des protons. Selon la loi d'Arrhenius, Ea peut être considérée comme égale à la pente de la droite « $\ln(\text{Temps de relaxation}) = f(1/T)$ ». Dans la mesure où les inhomogénéités de champs peuvent être considérées comme constantes dans le domaine de température étudié.

II.3.5. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Lors d'une réaction chimique ou durant le changement d'état physique d'un corps (congélation de l'eau ou transition vitreuse dans le cas des farines), de la chaleur est soit libérée, soit absorbée. Cette chaleur correspond à une variation d'énergie qui est mesurée par calorimétrie différentielle.

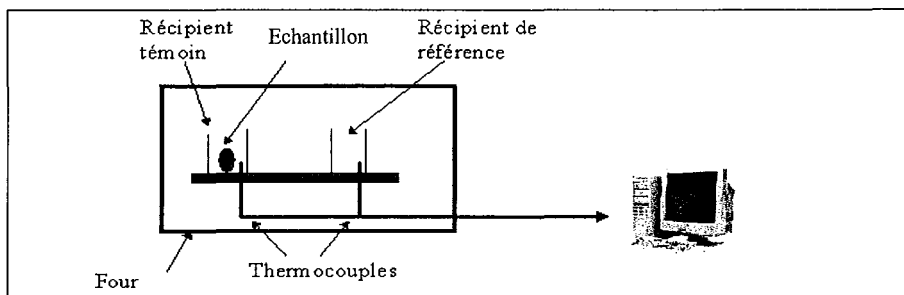


Figure II. 15 : schéma de principe du fonctionnement de l'analyse enthalpique différentielle

II.3.5.1. Principe

L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED ou DSC : « Differential Scanning Calorimetry ») permet de déterminer les variations d'énergie liées à un changement d'état. L'analyse est dite « différentielle » car le flux énergétique mesuré au niveau de l'échantillon est soustrait à celui d'un point de référence constitué par une capsule vide (Figure II.15). Un balayage en température permet donc de déterminer la **température** correspondant aux

changements d'état, ainsi que quantité d'énergie dégagée (transformation exothermique) ou consommée (transformation endothermique) lors du changement d'état.

II.3.5.2. Mode opératoire

Les analyses ont été réalisées avec un calorimètre différentiel *Perkin-Elmer, modèle Pyris 1 (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, USA)*, commandé par le logiciel *Pyris 1*. L'appareil est calibré avec de l'indium et du cyclohexane. L'analyse thermique différentielle a été utilisée afin d'étudier la présence d'eau congelable dans des mélanges « eau – farine ». Une étude préalable par cycles de « refroidissement et chauffage » entre -60 et 20°C , à la vitesse de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a conduit à choisir le protocole suivant :

- Entre 10 et $30 \pm 0,1$ mg de farine à différents degrés d'hydratation sont disposés dans une capsule en aluminium scellée.
- Le balayage en température utilisé est le suivant : 5 minutes à -60°C , chauffage de -60 à -20 à la vitesse de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, puis chauffage de -20 à 10°C à la vitesse de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Les enthalpies de fusion de la glace ont été calculées par intégration de l'aire totale du pic de fusion.

II.3.6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR OU IRTF)

Les analyses de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ont été effectuées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie – ENSG – INPL – Vandoeuvre-Lès-Nancy.

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons covalentes entre les atomes et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale du matériau. Sa sensibilité vis-à-vis des molécules d'eau est mise à profit pour enregistrer des spectres dès les premiers stades de l'hydratation [PELLETIER, 1999]. C'est pourquoi cette étude s'avère pertinente pour étudier les premiers états de l'hydratation de la farine.

On distingue trois domaines d'infrarouge :

- Le proche infrarouge ($14283 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)
- Le moyen infrarouge ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$)
- L'infrarouge lointain ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$)

II.3.6.1. Principe

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Dans le moyen infrarouge, on effectue un balayage de nombres d'onde, compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Lorsque la fréquence de la radiation incidente est égale à la fréquence de vibration propre d'une liaison covalente, il y a amplification des vibrations moléculaires et absorption de l'énergie lumineuse, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption sur le spectre infrarouge. Pour un groupement chimique donné, les fréquences de résonance sont classées en vibration d'élongation, notées « ν », et de déformation, notée « δ ». Elles correspondent respectivement à des effets sur la longueur ou les angles des liaisons. Les vibrations d'élongation se décomposent en vibrations symétriques (ν_s) et antisymétriques (ν_a). La Spectroscopie Infrarouge répond à la loi de Beer-Lambert, si bien que l'intensité du signal est proportionnelle au nombre de groupements chimiques perturbés.

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR ou IRTF) consiste à irradier l'échantillon avec une lumière polychromatique. Le spectre d'absorption est ensuite calculé par transformée de Fourier. Classiquement, les spectres représentent l'absorbance de l'échantillon en fonction du nombre d'ondes du faisceau incident.

- L'absorbance, A , est égale au logarithme de l'inverse de la transmittance.
- La transmittance est égale au rapport entre l'intensité transmise avec ou sans échantillon ($\frac{I_0}{I}$).
- Le nombre d'onde, ν (cm^{-1}), correspond à l'inverse de la longueur d'onde, λ (cm).

Plusieurs techniques de mesure sont disponibles tel que la Réflexion Totale Atténuée (ATR), la Réflexion Diffuse (DRIFT), la Réflexion Spéculaire, la Photo Acoustique et la

microscopie. Ces différentes techniques diffèrent par la manière dont la lumière entre en contact avec l'échantillon, elle peut être réfléchie, transmise et atténuée ou rasante. Les techniques utilisées durant cette étude sont dites de « transmission ».

II.3.6.2. Mode opératoire :

II.3.6.2.1. FTIR en transmission

Les spectres ont été réalisés avec un spectromètre à transformée de Fourier (*Brüker IFS 55*) dans le moyen infrarouge (entre 4000 et 400 cm^{-1}). Le détecteur utilisé est de type DTGS (Sulfate de TriGlycine Deutérée). Une accumulation de 200 spectres est réalisée par échantillon et la résolution spectrale est de 2 cm^{-1} . Les échantillons sont dilués dans des pastilles de KBr (transparentes aux infrarouges), dans les proportions de 1 à 2 mg d'échantillon pour 150 mg de KBr.

Les échantillons étudiés sont les farines B1 et C5, l'amidon granulaire, l'amidon endommagé et le gluten. Chaque échantillon a été d'abord analysé dans son état brut, puis séché pendant 24 heures à 80°C afin d'étudier qualitativement l'influence de l'hydratation des poudres sur les spectres FTIR.

II.3.6.2.2. Cellule à pression de vapeur d'eau contrôlée : Transmission

Pour les mesures infrarouges, les farines B1 et C5 sont mises sous forme de dépôt. La cellule de mesure mise au point au LEM permet d'enregistrer des spectres en transmission à température et pression relative de vapeur d'eau (P/P_0) contrôlées [PELLETIER, 1999]. Avant le cycle de sorption / désorption d'eau, l'échantillon est mis sous vide dynamique à 5.10^{-7} Torr et à 30°C. Le contrôle de la pression relative d'eau se fait par régulation de la source en eau liquide ($\pm 0,01^\circ\text{C}$). Avec ce système, il est possible d'obtenir des valeurs de P/P_0 comprises entre 0,015 et 0,85. Pour chaque valeur de P/P_0 , les spectres sont enregistrés après au moins 4 heures d'équilibre pour les faibles pressions relatives en vapeur d'eau (entre 0,02 et 0,4) et après 24 heures d'équilibre pour les valeurs P/P_0 plus élevées.

L'acquisition des spectres se fait sur un spectromètre *Brüker, de type IFS 55*, à transformée de Fourier. La résolution spectrale est de 2 cm^{-1} .

II.3.6.3. Traitement des spectres FTIR

Les spectres FTIR obtenus (Figure II.16.a) ne peuvent être étudiés tels quels, ils requièrent un traitement préalable. Le logiciel utilisé pour ce traitement est *OPUS NT 3.2* de *Brüker*.

La première étape du traitement est la soustraction du spectre de la vapeur d'eau et du signal du CO₂ atmosphérique. Les spectres de vapeur d'eau ont été mesurés à différentes pressions relatives (Figure II.16.b). Les spectres soustraits en vapeur (Figure II.16.c) d'eau seront directement exploités pour l'indexation des pics.

L'étude approfondie des spectres par déconvolution en dérivée seconde nécessite un second traitement. Les spectres sont alors lissés (Algorithme de Savitzky – Golay, coefficient de lissage : 9), corrigés en ligne de base, puis normalisés. La dérivée seconde de la zone correspondant aux bandes amides I et II, entre 1800 et 1480 cm⁻¹, a été calculée sur les spectres lissés, corrigés en ligne de base et normalisés.

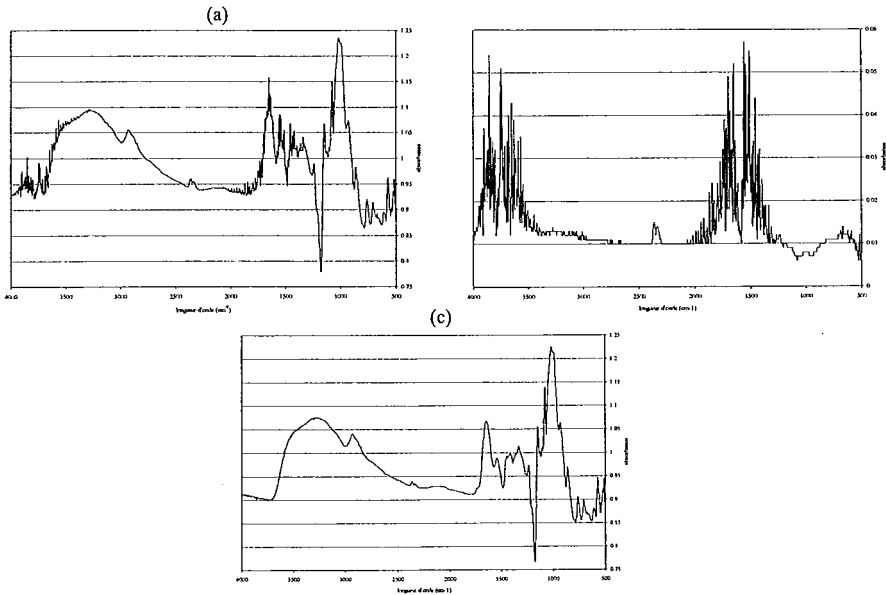


Figure II. 16 : traitement des spectres FTIR : (a) exemple de spectre FTIR brut obtenu en transmission sous une pression relative d'eau de 0,6 (b) spectre FTIR en transmission de vapeur d'eau à une pression relative de $P/P_0=0,6$ (c) spectre FTIR final : soustrait en vapeur d'eau.

II.3.7. MESURE DES CAPACITES D'HYDRATATION DE LA FARINE

Dans cette étude, deux méthodes officielles par centrifugation ont été réalisées pour mesurer les capacités de rétention d'eau en phase liquide et une méthode d'ascension capillaire pour évaluer les capacités d'absorption d'eau « liquide » des 14 farines de passage et des 4 fractions purifiées de farine.

II.3.7.1. Méthode officielle AACC N°51-61

La méthode AACC 51-61 a été mise en œuvre pour déterminer les capacités de rétention d'eau d'une farine sous une force centrifuge de 1000×g. Cinq grammes de farine sont mélangés à un excès d'eau déionisée (25ml) (résistivité = 18 MΩ.cm) puis centrifugés à 1000×g pendant 15 minutes (*centrifugeuse, Sigma 301K*). Une fois le surnageant éliminé, le tube est pesé et la quantité d'eau absorbée est calculée par différence suivant l'équation II.21.

$$\text{Capacité d'hydratation} = \frac{M_{\text{culot}} - M_{\text{farine}}}{100} \quad (\text{II.21})$$

II.3.7.2. Méthode officielle AACC N°88-04

Cette méthode initialement développée par QUINN et PATON [1979], basée sur le même principe que la précédente, se fait sans excès d'eau, à 2000×g, pendant 10 minutes. D'après QUINN et PATON [1979], cette méthode permet de prendre en compte les espèces solubles dans la mesure des capacités d'hydratation.

II.3.7.3. Méthode par ascension capillaire

Les mesures de capacités d'hydratation des farines par tensiométrie ont été effectuées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie – ENSG – INPL – Vandoeuvre-Lès-Nancy.

Les capacités d'hydratation des farines sont mesurées par ascension capillaire. Une petite quantité de farine (moins de 180 mg) est disposée dans un tube cylindrique (diamètre interne : 10 mm), fermé à une extrémité par un verre fritté. L'extrémité du tube est mise au contact avec l'eau déionisée (résistivité = 18 MΩ.cm) qui monte progressivement dans la colonne de poudre. La prise de masse correspondant à l'eau absorbée est mesurée en fonction

du temps par un tensiomètre assisté par ordinateur (*KSV Sigma, 70*). Le montage expérimental et un exemple de courbe d'hydratation sont décrits figure II.17. La courbe obtenue est de type asymptotique ce qui permet de calculer les capacités d'hydratation : quantité d'eau maximum absorbée ramenée au poids de farine.

On peut noter que les capacités d'hydratation mesurées ne dépendent pas de la masse et du tassement de la farine ; seule la cinétique d'ascension capillaire dépend de ces deux facteurs. Par ailleurs, on remarque que du fait du gonflement de la farine, l'équation de WASHBURN'S [1921] ne peut être utilisée pour mesurer la mouillabilité des poudres à partir de la cinétique d'ascension capillaire.

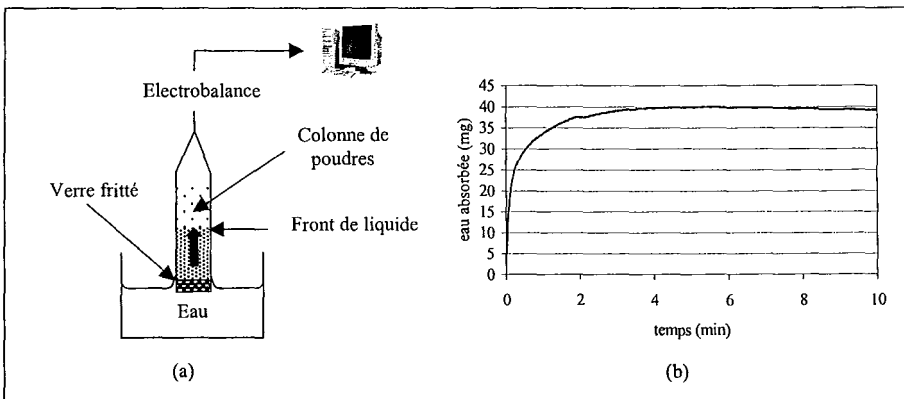


Figure II. 17 : (a) montage expérimental d'ascension capillaire permettant la mesure de capacité d'hydratation de d'eau. (b) exemple de courbe de cinétique d'ascension capillaire mesurée par tensiométrie [BERTON *et al.*, 2002].

II.3.7.4. Mode de calcul des capacités d'hydratation

Les capacités d'absorption d'eau sont exprimées en grammes d'eau absorbée pour 100 g de matière sèche [MERRITT, 1941] et représentent la moyenne de trois essais.

II.4. ANALYSES STATISTIQUES

Les **coefficients de corrélation simples** (r) entre deux variables, et les valeurs- p (p) correspondantes, ont été calculés avec le logiciel *Systat 8.0*. (SSCP Inc., Chicago, IL). Le nombre d'échantillons étudiés est $n = 14$. Les valeurs- p sont utilisées pour mesurer le niveau de confiance à accorder à la corrélation. Ainsi, les corrélations seront considérées : non significative (n.s.) si $p > 0,01$; significative si $0,01 < p < 0,005$; très significative si $0,001 < p < 0,005$; extrêmement significative si $p < 0,001$.

Les modélisations ont été réalisées par **Régression à Composante Principale** (RCP) avec le logiciel *Unscrambler 7.6*. (CAMO ASA, Corvallis, USA). La Régression à Composante Principale combine l'Analyse à Composante Principale (ACP) et la Régression Linéaire Multiple (RLM), permettant ainsi de réaliser des régressions linéaires multiples à partir de valeurs liées les unes aux autres.

CHAPITRE III :
RESULTATS ET DISCUSSION

1^{ère} PARTIE :

**EVOLUTION DE LA COMPOSITION ET DES PROPRIETES PHYSICO-
CHIMIQUES DE LA FARINE AU COURS DE LA MOUTURE**

L'objectif de cette partie est de caractériser l'ensemble des échantillons, d'un point de vue chimique, physique et physico-chimique, dans le but de pouvoir relier ces caractéristiques aux propriétés d'hydratation abordées dans la suite de l'étude.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux propriétés chimiques des 14 farines de passage et des 4 fractions purifiées. Dans un second temps, les résultats des analyses élémentaires seront présentés. Puis, les caractéristiques physiques et physico-chimiques des poudres seront abordées.

III.1.1.1. ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA FARINE ET DES FRACTIONS PURIFIEES

III.1.1.1. Evolution de la composition de chaque farine de passage au cours de la mouture

L'évolution de la composition des farines de passage au cours du processus de mouture a déjà fait l'objet de plusieurs études [MAZERAND and PILON, 1974 ; DUBE *et al.*, 1987 ; PRABHASANKAR *et al.* 2000 a et b]. Néanmoins, ces caractéristiques dépendent fortement du diagramme de mouture choisi par le minotier. Il est donc primordial d'effectuer cette étude pour bien connaître les échantillons utilisés.

L'évolution de la composition des farines de passage au cours des trois cycles de mouture (broyage, claquage et convertissage) sont présentés dans les histogrammes de la figure III.1. La composition des farines de passage et les écarts-types sont portés dans le tableau III.1 (p109).

D'une façon générale, la concentration de chaque constituant suit la même évolution dans chaque cycle de la mouture (Figure III.1). Seule la farine de convertissage C6 ne répond pas à cette caractéristique, probablement à cause d'une erreur dans le diagramme de mouture. On remarquera que ce convertisseur produit environ 1% de la mouture totale et a donc peu d'influence sur la qualité de la farine de mélange commercialisée par le minotier.

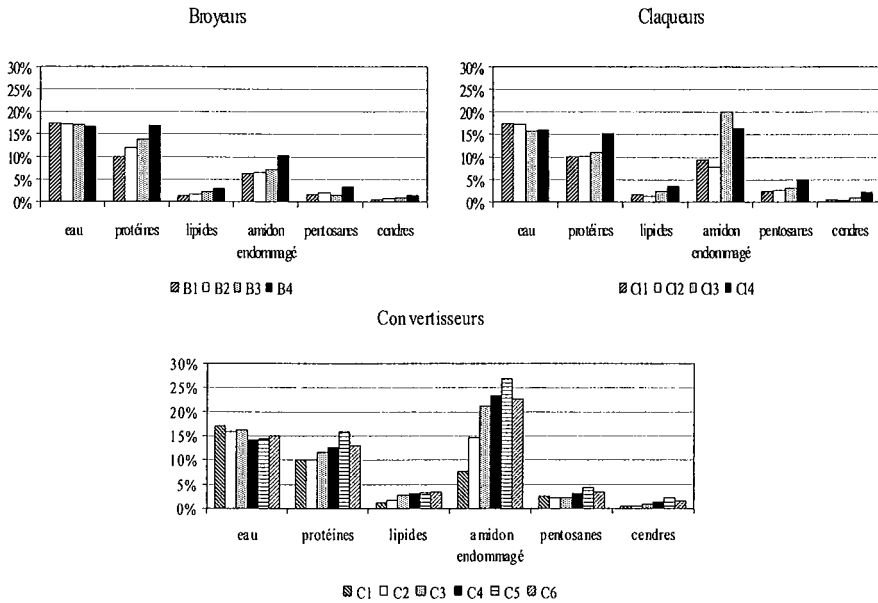


Figure III. 1 : évolution des teneurs en eau, en protéines, en lipides, en amidon endommagé, en pentosanes et en cendres des farines de passage au cours de la mouture. *N.b. : Pour faciliter la lisibilité du graphique, la composition en amidon granulaire n'est pas présentée dans ces histogrammes.*

Globalement, les teneurs en eau et en amidon des farines diminuent au cours de la mouture, alors que les teneurs en pentosanes, en cendres, en protéines, et en lipides augmentent. L'extraction des farines en cours de mouture s'effectue dans les différentes zones histologiques du grain, des zones les plus internes (début de broyage) à la périphérie du grain. Pour cette raison, chaque farine de passage présente des caractéristiques chimiques qui lui sont propres.

La teneur en eau de la farine B1 (17,5 % m.s.) correspond au « mouillage » du blé rendu au premier broyeur (B1). Puis, l'augmentation de la température entre les rouleaux des appareils à cylindres et le transport des poudres par soufflerie provoquent une diminution de l'humidité des farines jusqu'à 14,2 % m.s. (Farine C4). Ce phénomène de perte de matière au cours de la fabrication s'appelle « la freinte ». L'eau présente dans les farines a une double importance, car elle modifie les capacités d'hydratation de la farine et influe sur ses propriétés de conservation.

L'**amidon** est le principal constituant de la farine (74 – 87 % m.s.) (Tableau III.1). Les farines obtenues au début de chaque cycle (B1, B2, C11, C12, C1 et C2) sont extraites au cœur du grain et sont les plus riches en amidon (entre 87 et 83 % d'amidon). D'une façon générale, au cours de la mouture, la teneur en amidon des farines de passage diminue au profit des teneurs en protéines, en lipides, en cendres et en pentosanes.

La teneur en **protéines** des farines augmente au cours du procédé de 9,9 à 15,8 % m.s (Tableau III.1). Les protéines présentes dans les farines de fin de mouture sont principalement issues de la couche à aleurone. Ce sont essentiellement des protéines solubles, néfastes à la qualité du pain et de la pâte.

Les farines étudiées possèdent entre 1,2 et 3,5 % m.s. de **lipides** (Tableau III.1). La teneur en matières grasses des farines de passage augmente respectivement de 1,3 à 2,9 % ; de 1,3 à 3,4 % et de 1,2 à 3,5 % m.s. lors du broyage du claquage et du convertissage. Les lipides des farines de fin de broyage sont principalement issues du germe (farines B3 et B4) et de la couche à aleurone du grain de blé.

La teneur en **pentosanes** d'une farine est proportionnelle à la quantité de parois cellulaires présentes dans la farine. Les pentosanes sont des polysaccharides non-amylacés qui proviennent essentiellement de l'enveloppe du grain. La teneur en pentosanes est multipliée par trois durant la mouture (Tableau III.1). Cette augmentation de 1,6 à 4,9 % m.s est d'autant plus importante que selon BUSHUK [1966], une augmentation de 0,5 % de la teneur en pentosanes peut modifier de façon importante les capacités d'hydratation d'une farine.

Les **sucres réducteurs** sont présents en très faibles quantités dans les farines de passage. Leur concentration est comprise entre 0,31 et 0,81 % m.s. (Tableau III.1). Aucun **sucres non-réducteurs** n'a été décelé dans les 14 farines de passage.

La teneur en **amidon endommagé** augmente progressivement de 6,3 à 26,9 % m.s. au cours du broyage (Tableau III.1). Les rouleaux des appareils à cylindres sont de plus en plus proches, ce qui provoque la rupture des granules d'amidons. On remarque que les appareils à rouleaux lisses (convertisseurs et claqueurs) produisent plus d'amidon endommagé que les broyeurs à rouleaux cannelés. L'amidon endommagé a une grande importance en panification. Il est plus sensible aux attaques enzymatiques et peut fixer environ 4 fois plus d'eau que l'amidon granulaire.

Tableau III. 1 : composition (% m.s.) des 14 farines de passage et des fractions purifiées d'amidon granulaire (AG), d'amidon endommagé (AE), de gluten (G) et de pentosanes (P).

N.b. : Pour les farines de passage, les extrema sont signalés en gras.

Farines	Protéines	Lipides	Pentosanes	Cendres	Sucres réducteurs	Amidon	Eau	Amidon endommagé
B1	9,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	0,56 ± 0,01	0,31 ± 0,01	86,6 ± 0,4	17,5 ± 0,1	6,3 ± 0,1
B2	12,0 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,0 ± 0,1	0,64 ± 0,01	0,48 ± 0,02	83,7 ± 0,4	17,2 ± 0,2	6,5 ± 0,2
B3	13,9 ± 0,1	2,3 ± 0,2	1,6 ± 0,1	0,88 ± 0,01	0,60 ± 0,01	81,4 ± 0,5	17,1 ± 0,1	7,1 ± 0,4
B4	16,9 ± 0,2	2,9 ± 0,2	3,3 ± 0,1	1,54 ± 0,01	0,64 ± 0,01	75,4 ± 0,6	16,8 ± 0,1	10,3 ± 0,1
Cl1	10,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,3 ± 0,2	0,53 ± 0,02	0,42 ± 0,01	85,5 ± 0,5	17,4 ± 0,1	9,3 ± 0,1
Cl2	10,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1	2,6 ± 0,1	0,45 ± 0,02	0,36 ± 0,02	85,5 ± 0,4	17,3 ± 0,1	7,7 ± 0,5
Cl3	11,0 ± 0,1	2,4 ± 0,2	3,0 ± 0,1	0,97 ± 0,02	0,59 ± 0,03	82,6 ± 0,6	15,7 ± 0,2	20,1 ± 0,7
Cl4	15,3 ± 0,1	3,4 ± 0,1	4,9 ± 0,1	2,27 ± 0,02	0,81 ± 0,03	74,0 ± 0,6	16,1 ± 0,3	16,5 ± 0,1
C1	10,0 ± 0,2	1,2 ± 0,2	2,6 ± 0,1	0,47 ± 0,01	0,60 ± 0,01	85,7 ± 1,1	17,0 ± 0,6	7,7 ± 0,1
C2	10,1 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,3 ± 0,2	0,45 ± 0,01	0,42 ± 0,02	85,5 ± 0,5	15,9 ± 0,1	14,6 ± 0,1
C3	11,6 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,1 ± 0,1	0,84 ± 0,01	0,53 ± 0,01	82,7 ± 0,4	16,1 ± 0,1	21,1 ± 0,6
C4	12,7 ± 0,1	3,1 ± 0,1	3,1 ± 0,2	1,29 ± 0,02	0,53 ± 0,01	79,8 ± 0,5	14,2 ± 0,1	23,3 ± 0,7
C5	15,8 ± 0,1	3,2 ± 0,2	4,3 ± 0,1	2,27 ± 0,01	0,62 ± 0,01	74,4 ± 0,7	14,3 ± 0,3	26,9 ± 0,7
C6	12,9 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,4 ± 0,2	1,53 ± 0,03	0,69 ± 0,02	78,7 ± 0,7	15,0 ± 0,3	22,6 ± 0,1
AG	0.6 ± 0,1	0.4 ± 0,1	traces	0.68 ± 0,02	0.10 ± 0,02	98.2 ± 0,3	13.3 ± 0,1	3.3 ± 0,6
AE	0.6 ± 0,1	0.4 ± 0,1	traces	1.00 ± 0,03	0.10 ± 0,03	97.9 ± 0,3	12.7 ± 0,1	88.7 ± 1.0
G	74.6 ± 0,3	6.1 ± 0,2	1.3 ± 0,1	1.01 ± 0,02	2.0 ± 0,05	14.9 ± 0,8	7.4 ± 0,2	7.0 ± 1.0
P	28.2 ± 0,6	0.8 ± 0,1	40 ± 1.0	0.70 ± 0,02	14.3 ± 0,2	14.6 ± 2.0	6.5 ± 0,1	14.2 ± 1.0

Conclusion

Les farines de passage proviennent des différentes zones histologiques du grain de blé. Pour cette raison, leur composition évolue fortement au cours de la mouture. D'une façon générale, on peut considérer que les farines de fin de mouture, possèdent des teneurs en protéines, en pentosanes, en lipides et en amidon endommagé supérieures à celles prélevées en début de mouture. Il est important de noter que les concentrations de chaque composant sont fortement liées les unes aux autres.

Dans la suite de l'étude, certaines expériences ne pourront être effectuées pour les 14 farines de passage, pour des raisons de coût ou de temps. Dans ce cas, deux farines « extrêmes » seront étudiées :

- La *farine B1* issue du premier broyeur B1 sera caractéristique des farines de début de mouture.
- La *farine C5* prélevée à la sortie du cinquième convertisseur sera caractéristique des farines de fin de mouture.

III.1.1.2. Etude de la composition chimique des fractions purifiées de farine

La composition des fractions purifiées d'amidon granulaire, d'amidon endommagé, de gluten et de pentosanes est présentée dans le tableau III.1 (p 109).

La **fraction purifiée d'amidon** commercial est composée de 98,2 % m.s. d'amidon, dont 94,9 % m.s. d'amidon granulaire. Les autres constituants sont présents en quantités négligeables (< 1% m.s.)

La **fraction d'amidon endommagée** obtenue par broyage de 2 grammes d'amidon granulaire pendant 15 secondes dans un broyeur annulaire, est composée de 89 % m.s. d'amidon endommagé. On remarque une légère diminution de la teneur en eau, de 13,3 à 12,7 % m.s. due aux échauffements provoqués par le broyage. La teneur en cendres de l'amidon endommagé (1,0 % m.s.) est légèrement supérieure à celle de l'amidon granulaire (0,67 % m.s.) à cause d'une pollution par des particules métalliques lors du broyage.

La **fraction de gluten** commercial est un mélange de 74,6 % m.s. de protéines, de 14,9 % m.s. d'amidon et de 6,1 % m.s. de lipides. Le mode d'obtention du gluten par lixiviation ne permet pas d'obtenir des protéines hautement purifiées.

La **fraction de pentosanes** commerciale étudiée est relativement impure car elle ne contient que 40 % m.s de pentosanes. Cette fraction est aussi constituée de 28 % de protéines, de 14 % de sucres réduits et de 15 % d'amidon.

Conclusion

Les fractions purifiées d'amidon granulaire, d'amidon endommagé, de gluten et de pentosanes ne sont pas totalement pures. Cette caractéristique devra donc être prise en compte lors de l'étude de leurs propriétés d'hydratation, en particulier dans le cas des pentosanes.

III.1.2. EVOLUTION DE LA COMPOSITION ELEMENTAIRE DE LA FARINE ET DES FRACTIONS PURIFIEES

III.1.2.1. Teneurs élémentaires en carbone, azote, oxygène et hydrogène

Les résultats des analyses spectroscopiques élémentaires effectuées sur les farines B1 (début de mouture) et C5 (fin de mouture) et sur les fractions purifiées d'amidon, et de gluten sont portés dans le tableau III.2.

Tableau III. 2 : compositions élémentaires (% m.s.) des farines B1 et C5 et des fractions d'amidon granulaire (AG) et de gluten.

	C	H	O	N	Cendres
B1	39,5	5,9	52,3	1,8	0,6
C5	41,9	5,6	47,5	2,8	2,3
AG	39,4	5,9	53,9	0,1	0,7
Gluten	49,5	6,8	29,5	13,1	1

Les atomes d'oxygènes représentent environ 50 % du poids de la farine, le carbone 40 % et l'hydrogène 6 %. On notera que ces analyses ne tiennent pas compte du soufre

présent dans les protéines de la farine. La quantité d'azote mesurée par spectroscopie est similaire à celle mesurée par la méthode de Kjeldahl utilisée pour déterminer la teneur en protéines. Les quantités d'azote et de carbone de la farine C5 sont supérieures à celles de la farine B1. Cet écart est dû à la teneur en protéines des farines. En effet, ces deux éléments sont présents en plus grande quantité dans le gluten que dans l'amidon.

III.1.2.2. Evolution de la teneur en minéraux, en Na, Ca, Mg et K

Les résultats de dosages des cendres ont été obtenus par calcination des échantillons à 550°C. La teneur en **cendres** varie de façon importante au cours de la mouture (Tableau III.2, p111). Les farines prélevées en fin de cycles (broyeur B4, claqueur C14 et convertisseurs C5 et C6) sont 3 à 5 fois plus riches en sels minéraux que les farines de début de cycles. Ceci est d'autant plus important, que la qualité légale d'une farine repose sur son taux de cendres. La quantité de cendres représente la pureté de la farine. Les farines de début de broyage sont presque exclusivement constituées de fragments d'albumen riches en amidon et pauvres en minéraux (0,5 % m.s.). Au cours du broyage, les farines sont de plus en plus proches du son (de l'enveloppe) et donc de plus en plus riches en sels minéraux.

La spectroscopie d'absorption atomique a permis de montrer la présence relativement importante de potassium (entre 0,13 et 0,51 % m.s.) et de magnésium (entre 0,01 et 0,12 % m.s.) dans les farines de blé. Comme le montre la figure III.2. les teneurs en K et Mg sont proportionnelles aux taux de cendres. Les autres éléments analysés, le sodium et le calcium sont présents en quantité très faible, inférieure à 0,01 % m.s. On peut noter que la farine de blé contient entre 0,1 et 0,3 % de phosphore, l'évolution de la teneur en phosphore au cours de la mouture n'a malheureusement pas été suivie lors de cette étude.

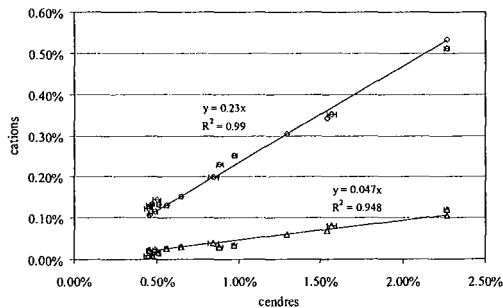


Figure III. 2 : relation entre la teneur en cendres sur les concentrations en K et Mg des farines mesurées par spectroscopie d'absorption atomique. \diamond : K, Δ : Mg.

III.1.3. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FARINES DE PASSAGE ET DES FRACTIONS PURIFIÉES

Les propriétés physiques d'une poudre ont une influence sur ses propriétés d'hydratation. Il est donc important de bien connaître les propriétés physiques des farines pour maîtriser tous les paramètres de l'hydratation.

III.1.3.1. Mesures de couleurs

La couleur d'une farine dépend de son état de pureté. Plus une farine est « contaminée » par le son, plus elle est piquée. D'une façon générale, on observe une diminution de 93 à 87 de la luminescence (L^*) des farines de passage au cours de la mouture (Tableau III.5., p 122). On remarque que la teneur en cendres se corrèle très bien à la couleur blanche de la farine ($r^2=0,91$; $p<0,001$). Cette propriété est utilisée en minoterie pour mesurer la teneur en cendres des farines par colorimétrie.

Les indices a^* et b^* représentant respectivement les caractères « rouge - vert » et « jaune - bleu » de la farine sont faibles et évoluent peu au cours de la mouture.

III.1.3.2. Analyse granulométrique

La distribution granulométrique est obtenue par granulométrie laser, en voie liquide dans l'éthanol. Le tableau III.5. (p122) regroupe les critères granulométriques d_{10} , d_{50} et d_{90} des 14 farines de passage et des 4 fractions purifiées. Ces trois critères représentent la taille en-dessous de laquelle, se trouvent 10, 50 et 90 % de la population exprimée en volume. La distribution granulométrique en volume des farines B1 et C5 et des fractions d'amidon granulaire, d'amidon endommagé, de gluten et de pentosanes est représentée figure III.3.

III.1.3.2.1. Farines de passage

Le critère d_{10} , caractéristique des petites particules, est compris entre 14 et 27 μm et diminue très légèrement au cours de la mouture. La taille des petites particules est fixée par les paramètres de mouture, comme l'écartement entre les rouleaux, leur vitesse de rotation, et la taille des cannelures des broyeurs. La faible évolution du nombre de petites particules est caractéristique d'un blé peu friable [DEVAUX *et al.*, 1998].

Le d90 caractéristique des grosses particules, résulte des paramètres de tamisage, lors de la mouture. Le d90 compris entre 103 et 203 μm , diminue fortement aux cours de chaque cycle de mouture.

Le critère d50 est compris entre 51 et 117 μm et évolue de la même façon que le d90. On peut noter que dans le cas d'une distribution monomodale symétrique, le critère d50 est très proche de la taille moyenne des particules (D4,3).

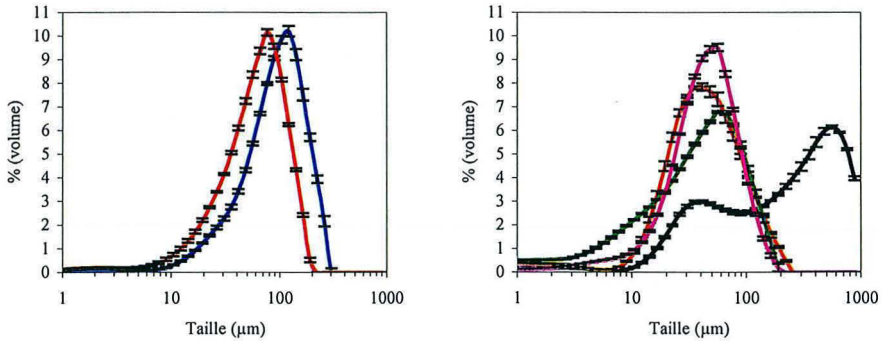


Figure III. 3 : distribution granulométrique des farines B1 et C5 et des fractions d'amidon granulaire, d'amidon endommagé, de gluten et de pentosanes, mesurée par granulométrie LASER. A gauche : — Farine B1, — Farine C5, à droite : — Amidon granulaire, — Amidon endommagé, — Gluten, — Pentosanes.

Les distributions granulométriques exprimées en volume des 14 farines de passage sont identiques d'un point de vue formel, c'est-à-dire monomodale. Seule la position du pic, évolue vers les petites particules au cours de la mouture. La distribution monomodale confirme que le blé utilisé est plutôt résistant [DEVAUX *et al.*, 1998].

Les résultats obtenus par granulométrie sont conformes à ceux trouvés dans la littérature [DEVAUX *et al.*, 1998 ; DA COSTA, 1997]].

III.1.3.2.2. Fractions purifiées

Les distributions granulométriques des fractions purifiées (Figure III.3), sont proches de celles des farines étudiées, sauf dans le cas de l'amidon endommagé qui présente une distribution bimodale. Le broyage de l'amidon dans le broyeur annulaire a provoqué une forte agglomération des particules et l'apparition d'un pic culminant à environ 600 μm . La production d'amidon endommagé ne s'accompagne donc pas systématiquement d'une diminution de la taille des particules.

L'analyse granulométrique de la fraction de gluten met en évidence la présence de fines. Puisque 10 % des particules ont une taille inférieure à 3 μm (Tableau III.5., p122).

III.1.3.3. Analyse morphologique

III.1.3.3.1. Microscopie électronique à balayage

Les photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), des farines B1, C5 et des fractions d'amidon granulaire, d'amidon endommagé et de gluten sont respectivement présentées figures III.4., III.5., III.6., III.7., III.8.

Les photos obtenues par MEB de la **farine B1** font apparaître une population de particules extrêmement hétérogène en taille et en forme. La farine B1 présente un grand nombre de fragments d'albumen de grosse taille, comprise entre 50 et 150 μm (Figure III.4.a). Les fragments sont constitués de granules d'amidon liés entre eux par un réseau protéique. Un grossissement plus élevé (Figure III.4.b) permet de différencier les granules A, lenticulaires et de taille comprise entre 20 et 25 μm des granules B, sphériques et de petite taille (2 – 10 μm).

Les photos de la **farine C5** apparaissent très différentes de celles de la farine B1 (Figure III.5.a). Les fragments d'albumen apparaissent plus petits que dans la farine B1, leur taille varie entre 10 et 60 μm . Seuls quelques granules d'amidon ont conservé leur allure initiale sphérique ou ovoïde. La plupart ont été « aplatis », au sein même des particules, lors du passage entre les rouleaux des appareils à cylindres. L'augmentation du grossissement (Figure III.5.b), révèle la présence de granules d'amidon libres, et des fragments protéiques interstitiels.

Les photos MEB de la **fraction purifiée d'amidon granulaire** font apparaître les deux types de populations présentes dans l'amidon de blé. Les granules A et B, de la fraction d'amidon granulaire sont similaires à ceux observés dans les fragments d'albumen de la farine B1 (Figure III.6.b, p117). On remarque que certains granules sont sous forme agglomérée alors que d'autres sont « libres ». Après un broyage pendant 15 secondes dans un broyeur annulaire, les granules d'**amidon endommagé**, apparaissent aplatis et fortement agglomérés les uns aux autres (Figure III.7, p117). Cette observation confirme les résultats obtenus par granulométrie laser.

Les particules de gluten observées par microscopie électronique à balayage (Figure III.8, p118) présentent des tailles et des formes très variables. Aucune photo ne montre l'existence de granules d'amidon. Les analyses chimiques avaient pourtant révélé la présence de 15 % m.s. d'amidon dans le gluten. Cette remarque montre les limites de l'observation visuelle des photos MEB ne regroupant que quelques dizaines de particules.

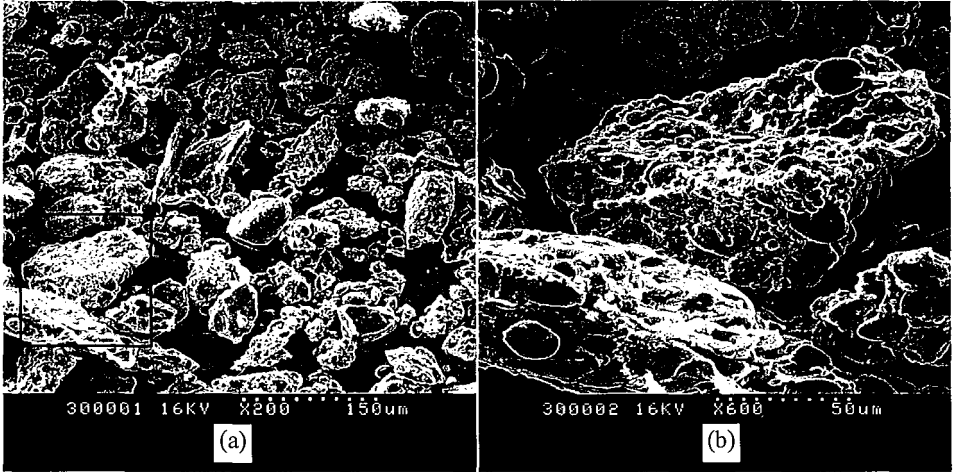


Figure III. 4 : photos de la farine B1 réalisées par microscopie électronique (électrons secondaires) à deux grossissements différents. *N.b. : les barres d'échelle de 150 µm (a) et de 50 µm (b) sont placées au bas de la photo.*

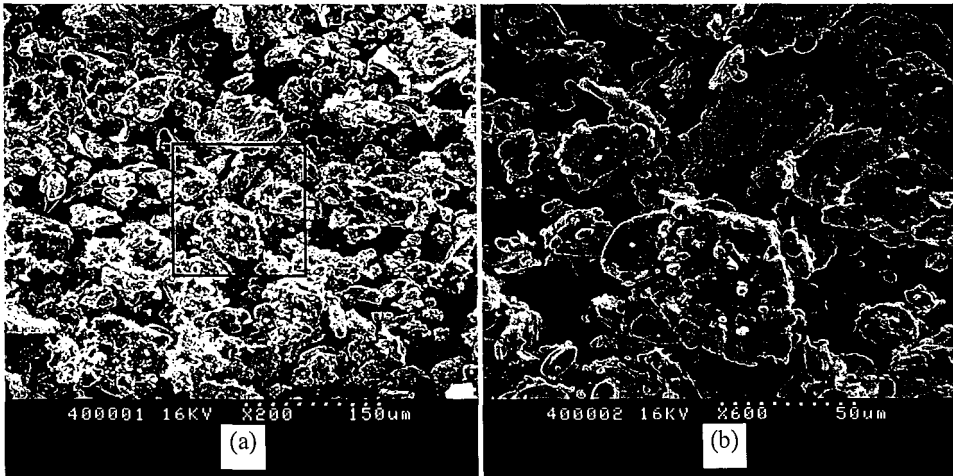


Figure III. 5 : photos de la farine C5 réalisées par microscopie électronique (électrons secondaires) à deux grossissements différents. *N.b. : les barres d'échelle de 150 µm (a) et de 50 µm (b) sont placées au bas de la photo.*

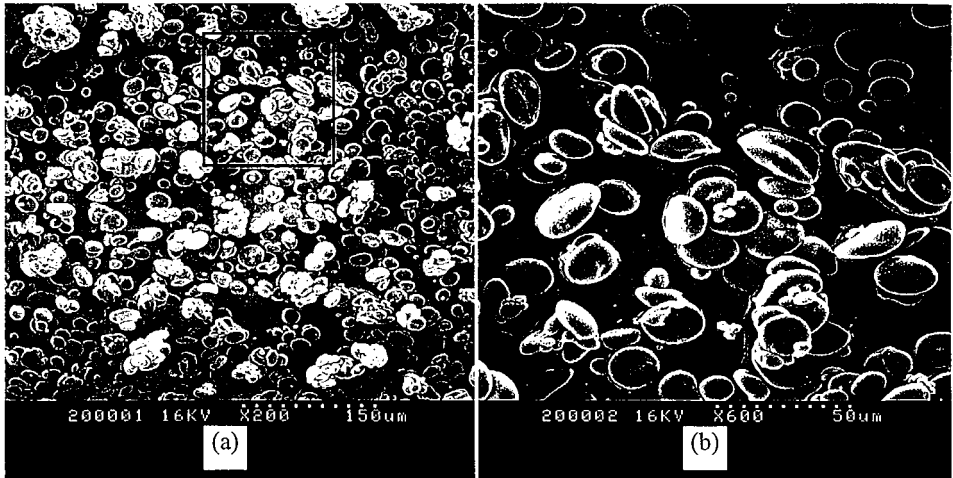


Figure III. 6: photos de la fraction d'amidon granulaire réalisées par microscopie électronique (électrons secondaires) à deux grossissements différents. *N.b.* : les barres d'échelle de 150 µm (a) et de 50 µm (b) sont placées au bas de la photo.

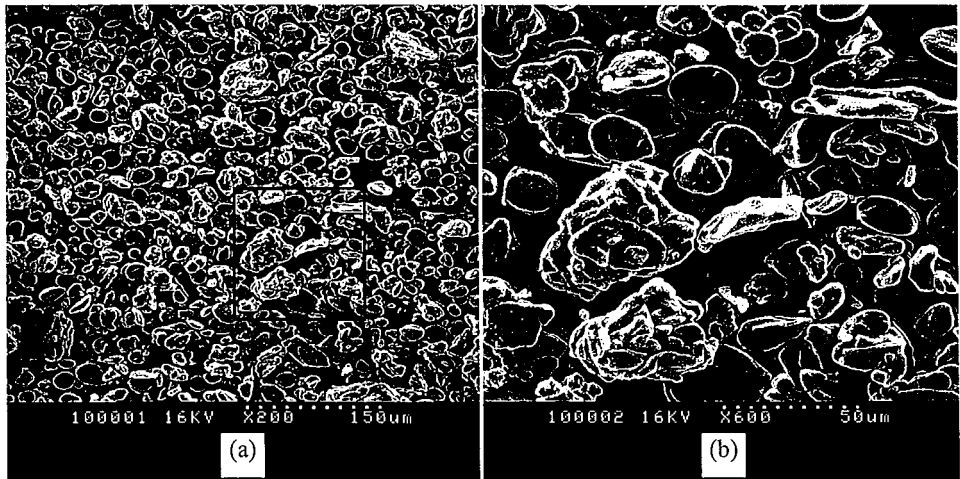


Figure III. 7: photos de la fraction d'amidon endommagée réalisées par microscopie électronique (électrons secondaires) à deux grossissements différents. *N.b.* : les barres d'échelle de 150 µm (a) et de 50 µm (b) sont placées au bas de la photo.

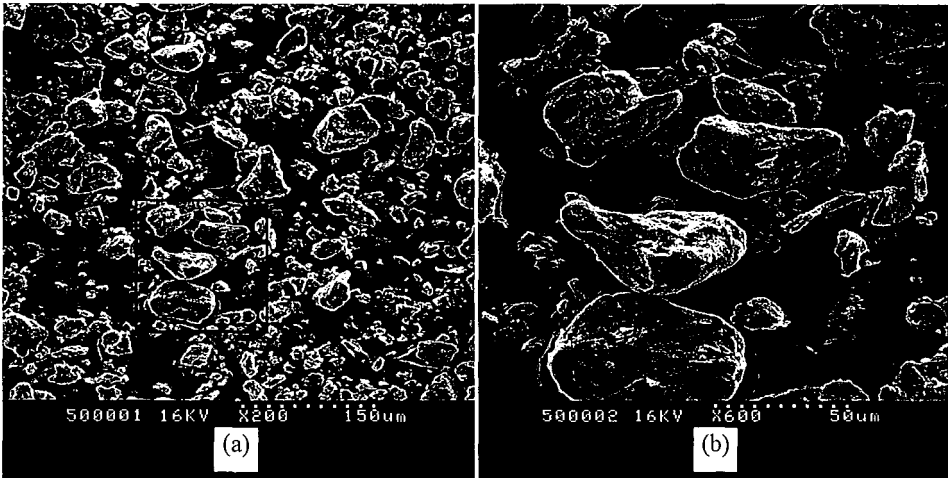


Figure III. 8 : photos de la fraction de gluten réalisées par microscopie électronique (électrons secondaires) à deux grossissements différents. *N.b.* : les barres d'échelle de 150 µm (a) et de 50 µm (b) sont placées au bas de la photo.

III.1.3.3.2. Microscopie optique et analyse d'images

L'observation qualitative des poudres par microscopie électronique à balayage n'est effectuée que sur quelques dizaines de particules. Lorsque l'échantillon est très hétérogène comme la farine, il est nécessaire d'étudier un plus grand nombre de particules, pour obtenir des résultats quantitatifs et représentatifs de l'échantillon. La morphologie des particules a donc été quantifiée par microscopie optique et analyse d'images. Cette technique permet de mesurer la taille des particules (Deq) et cinq descripteurs caractéristiques de la forme des particules, la circularité, F_{max}/F_{min} , F_{max}/Deq , la robustesse et l'indice de plus grande concavité (PGC).

Le nombre de particules étudiées, Deq , et les cinq critères granulométriques des farines de début et de fin de cycle (B1, B4, C11, C14, C1, C5 et C6) et des quatre fractions purifiées sont portées dans le tableau III.3. Les résultats présentés sont des moyennes en nombre, et les écarts-types correspondent à l'étalement de la distribution.

L'importance des écarts-types présentés confirme les observations au MEB concernant l'hétérogénéité des systèmes étudiés. Celle-ci est particulièrement remarquable pour la taille des particules (Deq), puisque l'écart-type est presque égal à la moyenne. Les tailles moyennes mesurées par analyse d'images, compris entre 21 et 29 µm, sont 2 à 3 fois inférieures à celles

obtenues par granulométrie laser. Cette différence est essentiellement due au mode de calcul utilisé. Les diamètres équivalents mesurés sont comparables à ceux obtenus pour des farines commerciales, par DA COSTA [1997].

Tableau III. 3 : descripteurs de forme et de taille calculés par analyse d'images (microscopie optique, focale $\times 100$). *N.b. : les facteurs de formes du cercle sont indiqués pour permettre une meilleure comparaison.*

Echantillons	Nombre de particules	Deq (μm)	Circularité	PGC	$F_{\text{max}}/F_{\text{min}}$	Fmax/Deq	Robustesse
B1	1811	29 \pm 27	1,27 \pm 0,4	0,07 \pm 0,09	1,51 \pm 0,3	1,30 \pm 0,2	0,75 \pm 0,12
B4	1272	23 \pm 16	1,26 \pm 0,4	0,07 \pm 0,09	1,51 \pm 0,3	1,33 \pm 0,2	0,75 \pm 0,12
C11	1265	23 \pm 21	1,22 \pm 0,3	0,06 \pm 0,10	1,50 \pm 0,3	1,31 \pm 0,2	0,77 \pm 0,10
C14	1912	19 \pm 15	1,25 \pm 0,4	0,07 \pm 0,09	1,53 \pm 0,3	1,34 \pm 0,2	0,76 \pm 0,12
C1	796	25 \pm 25	1,23 \pm 0,4	0,07 \pm 0,09	1,47 \pm 0,3	1,30 \pm 0,2	0,76 \pm 0,13
C5	696	22 \pm 18	1,26 \pm 0,4	0,07 \pm 0,10	1,52 \pm 0,4	1,27 \pm 0,2	0,75 \pm 0,13
C6	1797	21 \pm 18	1,24 \pm 0,7	0,06 \pm 0,11	1,52 \pm 0,3	1,32 \pm 0,2	0,77 \pm 0,13
AG	995	22 \pm 18	1,27 \pm 0,5	0,07 \pm 0,10	1,51 \pm 0,3	1,32 \pm 0,2	0,76 \pm 0,13
AE	755	30 \pm 33	1,30 \pm 0,6	0,08 \pm 0,09	1,46 \pm 0,3	1,31 \pm 0,2	0,74 \pm 0,12
G	1839	18 \pm 15	1,21 \pm 0,4	0,05 \pm 0,10	1,52 \pm 0,4	1,32 \pm 0,2	0,79 \pm 0,13
P1	1203	21 \pm 14	1,51 \pm 0,9	0,12 \pm 0,14	1,48 \pm 0,4	1,35 \pm 0,3	0,74 \pm 0,16
<i>Cercle</i>	-	-	<i>1</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>0,8</i>

Les analyses morphologiques des farines de passage ne révèlent pas de modifications significatives de la forme des particules de farine lors de la mouture. La circularité des particules de farine est proche 1,25 et l'indice de concavité (PGC) voisin de 0,07. Les critères $F_{\text{max}}/F_{\text{min}}$, $F_{\text{max}}/\text{Deq}$, caractéristiques de l'étalement des particules dans les plans horizontaux et verticaux sont respectivement environ égaux à 1,50 et 1,30. La robustesse informe sur l'allongement des particules, mais sans tenir compte de la forme globale. Pour la farine, sa valeur est aux alentours de 0,75. Ces indices confirment l'impression donnée par les photos MEB, qui montraient des particules de farines légèrement anguleuses et relativement allongées.

III.1.3.4. Densité aérée et compressibilité

Les densités vrac aérée et tassée des farines sont respectivement comprises entre 288 et 527 kg.m⁻³ et entre 787 et 616 kg.m⁻³ (Tableau III.5, p122). On peut noter que la densité vrai de la farine est d'environ 1500 kg.m⁻³. Environ, 50 % du volume des farines tassée est donc constitué d'espaces interparticulaires. On observe une très forte corrélation entre ces valeurs et la taille des grosses particules ($d_{90} - \text{densité vrac} : r^2 = 0,89, p < 0,001$). Plus il y a de grosses particules, plus la densité vrac (aérée ou tassée) est importante.

Par contre la compressibilité comprise entre 32 et 54 %, est corrélée négativement avec la taille des particules ($d_{50} - \text{compressibilité} : r^2 = 0,87, p < 0,001$). La présence de fines particules favorise donc leur réorganisation, sous l'effet des impacts provoqués lors de la mesure. La compressibilité permet d'évaluer le volume d'espaces interparticulaires, de la poudre.

III.1.3.5. Surface spécifique et porosité au krypton

Des isothermes de sorption de gaz, ont été réalisées sur les farines B1 et C5 sèches. Cette technique permet de mesurer l'étendue de la surface accessible à différentes molécules (la surface spécifique).

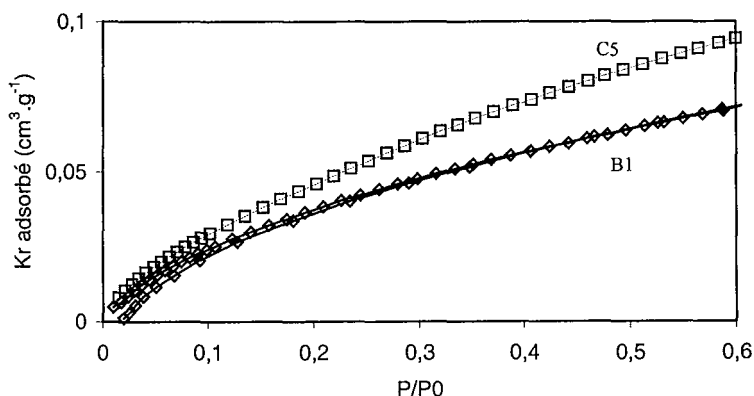


Figure III. 9 : isothermes de sorption - désorption de krypton des farines B1 et C5 mesurées par volumétrie à 30°C. —◆— Farine B1, —□— Farine C5.

Des isothermes de sorption d'azote ont tout d'abord été réalisées, mais la surface spécifique de la farine était trop faible pour pouvoir être ainsi mesurée. Notre choix s'est donc porté sur un gaz ayant un encombrement inférieur à celui de l'azote : le krypton. Les isothermes de sorption de krypton des farines B1 et C5 sont présentées figure III.9. Les constantes BET et les surfaces spécifiques sont présentées dans le tableau III.4.

Tableau III. 4 : surfaces spécifiques des farines B1 et C5 sèches mesurées par sorption de krypton (-196 °C), et surfaces des farines brutes calculées à partir de la distribution granulométrique en supposant que les particules sont sphériques (Température ambiante).

Echantillons	Surfaces spécifiques au krypton ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surfaces spécifique calculée ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
B1	0,16	0,11 ± 0,02
C5	0,21	0,34 ± 0,01

Les surfaces spécifiques des farines sèches, au krypton sont très faibles. Les valeurs obtenues sont égales à $0,16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la farine B1 et à $0,22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la farine C5. Ces résultats sont en accord avec les valeurs présentées par BUSHUK et WINKLER [1957]. Selon eux, la surface spécifique de la farine mesurée par sorption d'azote ou d'argon, est comprise entre $0,16$ et $0,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cependant des mesures granulométriques complémentaires seraient nécessaires pour vérifier que la taille des particules de farines est la même à -196 °C (température de la mesure) et à température ambiante.

On remarque toutefois que les surfaces spécifiques mesurées par sorption de krypton, sont du même ordre de grandeurs que celles calculées à partir de la distribution granulométrique (Tableau III.4). Ce calcul à été réalisé en supposant que les particules de farine sont sphériques et ont une densité égale à 1,5. En tenant compte des approximations faites lors de ce calcul, on peut conclure que malgré la différence de température et la déshydratation préalable de la farine, la technique de sorption de krypton est bien adaptée pour évaluer les surfaces spécifiques des farines.

Tableau III. 5 : propriétés physiques et physico-chimiques des 14 farines de passage et des fractions purifiées étudiées. *N.b. : Pour les farines de passage, les extrema sont signalés en gras.*

	d10 (μm)	d50 (μm)	d90 (μm)	ρ^* aérée (kg.m^{-3})	ρ^* tassée (kg.m^{-3})	Comp.** (%)	L*** (-)	a_w (-)	pH (-)
B1	27 ± 1	87 ± 1	171 ± 2	457 ± 9	705 ± 5	35 ± 1	92,7	0,41 $\pm 0,1$	5,89 $\pm 0,02$
B2	23 ± 1	75 ± 1	162 ± 1	448 ± 3	730 ± 1	39 ± 1	92,5	0,45 $\pm 0,1$	5,60 $\pm 0,03$
B3	18 $\pm 0,2$	74 ± 1	160 ± 1	395 ± 6	693 ± 2	43 ± 1	90,7	0,51 $\pm 0,1$	5,92 $\pm 0,02$
B4	18 $\pm 0,2$	57 $\pm 0,2$	117 ± 1	330 ± 8	643 ± 8	48 ± 1	89,2	0,48 $\pm 0,2$	5,71 $\pm 0,01$
C11	16 $\pm 0,2$	70 ± 1	172 ± 3	461 ± 10	773 ± 3	40 ± 1	93,4	0,50 $\pm 0,1$	5,81 $\pm 0,01$
C12	20 ± 1	98 $\pm 0,4$	203 ± 2	507 ± 3	787 ± 1	35 ± 1	93,8	0,47 $\pm 0,2$	5,74 $\pm 0,01$
C13	15 $\pm 0,1$	51 ± 1	123 ± 3	333 ± 6	672 ± 6	50 ± 1	91,8	0,52 $\pm 0,1$	6,03 $\pm 0,04$
C14	14 $\pm 0,1$	52 $\pm 0,2$	124 ± 1	288 ± 9	623 ± 5	54 ± 2	87,3	0,50 $\pm 0,1$	5,94 $\pm 0,03$
C1	21 $\pm 0,3$	117 ± 1	203 ± 2	527 ± 10	783 ± 1	32 ± 1	93,3	0,43 $\pm 0,1$	5,78 $\pm 0,02$
C2	18 $\pm 0,2$	80 ± 1	153 ± 4	434 ± 4	707 ± 1	39 ± 1	94,2	0,48 $\pm 0,2$	5,80 $\pm 0,01$
C3	17 $\pm 0,2$	60 $\pm 0,4$	122 ± 1	357 ± 7	646 ± 1	45 ± 1	92,1	0,46 $\pm 0,1$	5,95 $\pm 0,01$
C4	15 $\pm 0,1$	51 $\pm 0,2$	103 ± 1	336 ± 5	644 ± 3	48 ± 1	91,5	0,42 $\pm 0,1$	6,04 $\pm 0,03$
C5	17 ± 1	57 ± 1	112 ± 1	322 ± 3	616 ± 6	48 ± 1	88,6	0,47 $\pm 0,1$	6,07 $\pm 0,03$
C6	16 $\pm 0,2$	60 ± 1	116 ± 2	359 ± 4	655 ± 3	45 ± 1	90,3	0,46 $\pm 0,1$	6,11 $\pm 0,02$
AG	13 $\pm 0,3$	38 ± 1	98 ± 1	422 $\pm 0,2$	653 ± 10	37 ± 2	97,5	0,53 $\pm 0,2$	5,59 $\pm 0,01$
AE	20 $\pm 0,5$	178 ± 1	576 ± 3	-	-	-	-	0,52 $\pm 0,1$	-
G	3 $\pm 0,3$	35 ± 1	93 ± 3	408 ± 4	738 ± 7	46 ± 1	85,2	0,35 $\pm 0,1$	5,66 $\pm 0,03$
P	13 $\pm 0,3$	42 ± 1	89 ± 1	201 ± 1	310 ± 1	35 ± 1	82,8	0,35 $\pm 0,1$	-

* ρ : densité vrac

** Comp : compressibilité

*** L : Luminance

III.1.4. EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES FARINES

III.1.4.1. pH et caractère acido-basique des farines

Le pH d'une suspension de 10 g de farine dans 100 ml d'eau est légèrement acide et varie peu d'une farine à l'autre (de 5,6 à 6,1) (Tableau III.5, p122).

Le caractère acido-basique des farines a été étudié par titrage haute définition. L'objectif de ce titrage est de tracer une courbe de fixation d'hydroxydes en fonction du pH, afin d'étudier les groupements échangeurs de protons des polymères de la farine. Les courbes des suspensions des farines B1 et C5, et des fractions d'amidon et de gluten, dans NaCl, 10^{-1} mol.l⁻¹ sont représentées figure III.10. Les courbes sont présentées en « équivalents OH⁻ consommés par gramme de farine, en fonction du pH ».

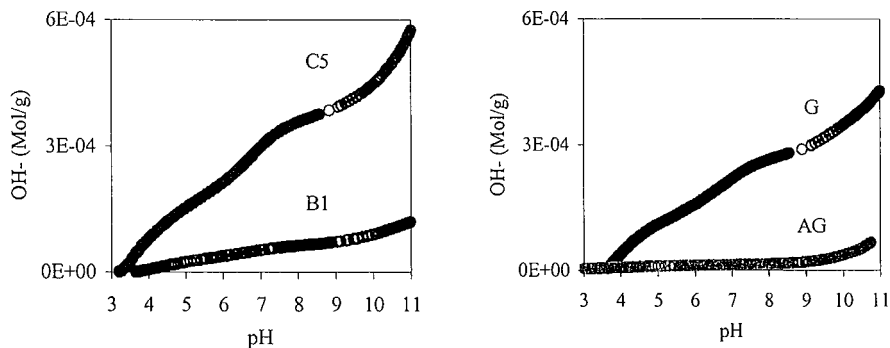


Figure III.10 : isothermes de consommation d'OH⁻ en fonction du pH, en milieu NaCl (10^{-1} mol.l⁻¹) à 25°C. A gauche : — Farine B1, - - - Farine C5 ; à droite : - - - Amidon granulaire (AG), - - - Gluten (G).

Les courbes de fixation d'OH⁻ des farines B1 et C5 attestent d'une grande différence entre les caractères acido-basiques des deux farines. Entre pH = 5 et 11, la farine C5 consomme 5 à 6 fois plus d'hydroxydes que la farine B1. Afin d'attribuer cette différence à la composition des farines, des mesures de titrage acide-base ont été effectuées sur les fractions d'amidon granulaire, d'amidon endommagé et de gluten (Figure III.10).

Les courbes montrent que l'amidon présente une densité de sites protonés très faible par rapport au gluten, en raison de la prédominance des groupements hydroxyyles. De plus, les isothermes de l'amidon granulaire et de l'amidon endommagé (courbe non présentée) sont identiques. Le broyage de l'amidon « n'active » donc pas de site chimique. Par contre, le gluten présente une densité élevée de sites protonés. Entre pH = 5 et 10, le gluten sorbe 10 à 17 fois plus d'ions OH⁻ que l'amidon. Le caractère acido-basique du gluten peut être attribué aux acides aminés des protéines (acide glutamique). Néanmoins, il est important de noter que la fraction de gluten n'est pas pure et contient environ 6 % de lipides. Les acides gras présents dans le gluten peuvent également contribuer au caractère acide du gluten.

Ces hypothèses permettent d'expliquer la différence de caractère acido-basique entre la farine B1 (9,6 % m.s. de protéines, 1,3 % m.s. de lipides) et la farine C5 plus riche en protéines (15,8 % m.s) et en lipides (3,2 % m.s).

La dérivée des courbes permet de déterminer les pKa des groupements échangeurs de protons, des polymères de la farine. Les dérivées des isothermes sont présentées figure III.11. Les courbes du gluten et des farines ont des profils similaires, avec des pKa aux alentours de 6,7 et 3,7. Cette concordance entre les pKa de la farine et du gluten, confirme l'hypothèse selon laquelle, les propriétés acido-basiques des farines sont dues aux protéines et peut-être également aux lipides de la farine.

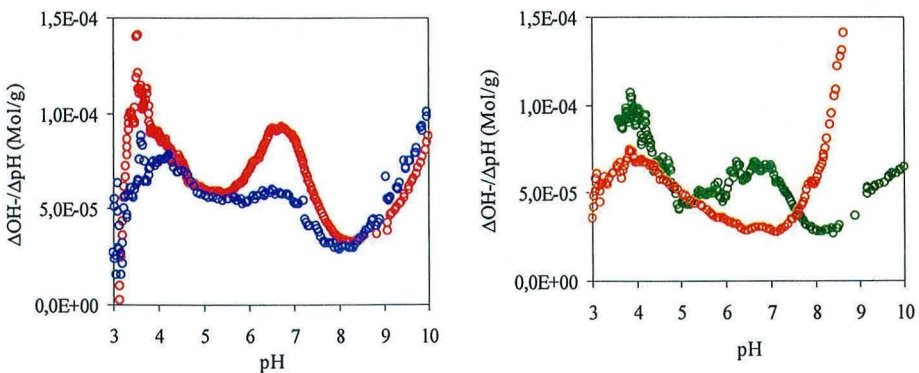


Figure III.11 : dérivées des isothermes de consommation d'OH⁻ de fonction du pH, en milieu NaCl (10⁻¹ mol.l⁻¹) à 25°C. A gauche : — Farine B1 (× 4), — Farine C5 ; à droite : — Amidon granulaire (× 20), — Gluten .

III.1.4.2. Activités de l'eau

L' a_w rend compte de la disponibilité des molécules d'eau dans un produit, elle conditionne généralement ses propriétés de conservation. Les activités d'eau des 14 farines de passage et des 4 fractions purifiées mesurée par hygrométrie à 20°C, sont portées dans le tableau III.5. (p122).

Les activités d'eau des farines de passage sont comprises entre 0,41 (farine B1) et 0,52 (farine C13). La comparaison entre les teneurs en eau et les a_w des farines de passage, ne révèle aucune corrélation entre l' a_w et le taux d'humidité des farines (Figure III.12). Théoriquement l' a_w et la teneur en eau sont liées par les isothermes de sorption de vapeur d'eau (Figure III.12). Pour cette gamme d' a_w , la relation devrait être linéaire. Cependant, l'hystérèse entre les isothermes de sorption et de désorption, peut expliquer l'absence de corrélation entre l' a_w et la teneur en eau.

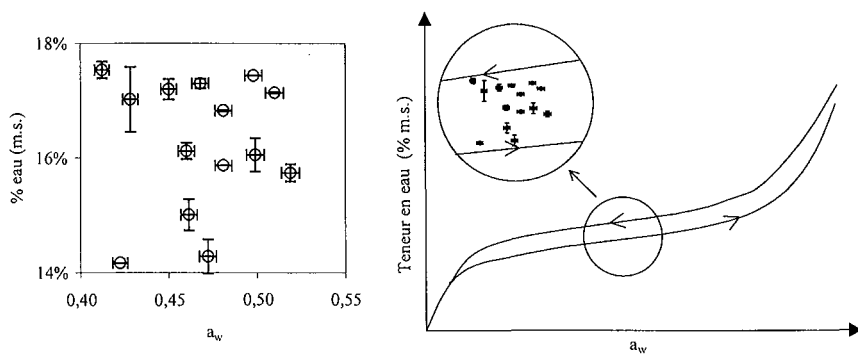


Figure III. 12 : relation entre la teneur en eau et l' a_w mesurée sur les 14 farines de passage à 20°C (à gauche) et représentation schématique d'une isotherme de sorption-désorption des vapeurs d'eau de la farine de blé (à droite).

On peut noter qu'une étude statistique par Analyse à Composante Principale (ACP) n'a révélé aucune corrélation entre l' a_w et la concentration des autres constituants de la farine.

L' a_w de l'amidon endommagé et de l'amidon granulaire sont similaires. Il semble donc que le broyage de l'amidon ne modifie pas la disponibilité des molécules d'eau. Par contre, les activités d'eau du gluten et des pentosanes sont inférieures à celles de l'amidon.

III.1.4.3. Diffraction des rayons X

Les travaux de MULTON *et al.* [1980] ont démontré l'importance de la cristallinité de l'amidon sur ses capacités d'absorption d'eau. Des mesures de diffraction des rayons X ont donc été réalisées pour évaluer la cristallinité des farines B1 et C5, de l'amidon granulaire et de l'amidon endommagé. Les diffractogrammes de ces échantillons sont présentés figure III.13.

Les spectres sont caractéristiques de composés semi-cristallins. Les spectres de l'amidon granulaire font apparaître les pics caractéristiques de l'allomorphe "A", organisé suivant une maille monoclinique, présent dans les amidons de céréales [CHEETHAM and TAO, 1998]. On retrouve ces pics sur les spectres des trois autres échantillons, mais avec des intensités plus faibles.

La comparaison des spectres de B1 et C5, et de l'amidon granulaire et endommagé, montre que le broyage contribue fortement à la diminution de la cristallinité de l'amidon. Ainsi, le spectre de la fraction d'amidon endommagé ne présente quasiment plus de pics caractéristiques de l'organisation des polymères de l'amidon. La teneur en amidon endommagé et la cristallinité de l'amidon sont donc intimement liées.

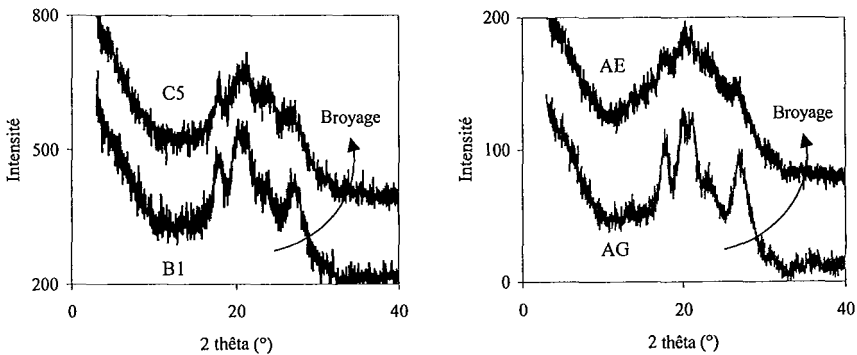


Figure III.13 : spectres de diffraction des rayons X des farines B1 et C5, de l'amidon granulaire et de l'amidon endommagé. A gauche : — Farine B1, — Farine C5 ; à droite : — Amidon granulaire, — Amidon endommagé.

III.1.5. SYNTHÈSE

Lors de cette étude, certaines propriétés chimiques, physiques et physico-chimiques de la farine, susceptibles d'intervenir ou d'être modifiées lors de l'hydratation, ont été déterminées à différentes échelles d'observation. L'ensemble des mesures réalisées a permis d'avoir une vue d'ensemble sur les propriétés des échantillons étudiés. La caractérisation des farines de passage a mis en évidence la grande variation de leurs propriétés au cours de la mouture. Il est important de noter que ces propriétés sont très souvent liées les unes aux autres. Malgré cela, on peut distinguer deux facteurs principaux responsables des modifications des propriétés des farines de passage :

- *Le mode d'extraction de la farine dans les différentes zones histologiques du grain de blé*, qui influe sur les teneurs en amidon, en protéines, en cendres, en lipides et en pentosanes des farines de passage. Mais aussi sur les propriétés qui en découlent comme le caractère acido-basique des farines (protéines), la couleur (cendres) et la composition élémentaire (amidon – protéines)
- *Le processus de mouture en lui-même*, qui est le principal facteur de modification des teneurs en amidon endommagé et en eau des farines, mais également, de leur taille, de leur densité et de leur surface spécifique. La cristallinité de l'amidon qui est liée à la teneur en amidon endommagé, dépend elle aussi de la conduite du procédé de mouture.

Le fractionnement industriel a permis d'obtenir des farines de propriétés chimiques et physico-chimiques très différentes. Les analyses chimiques ont mis en évidence des différences de composition entre les farines, beaucoup plus importantes que celles habituellement observées dans la littérature, en utilisant des farines issues de blés différents.

Ces analyses ont permis de différencier deux types de farine, les farines de début et de fin de mouture. Les farines de début de mouture, sont constituées de gros fragments d'albumen composés essentiellement d'amidon granulaire et de protéines. Alors que les farines de fin de mouture sont constituées essentiellement de petits fragments d'albumen et contiennent plus d'amidon endommagé, de protéines, de pentosanes et de cendres.

Les analyses chimiques des fractions « purifiées » d'amidon granulaire, d'amidon endommagé, de gluten et de pentosanes ont montré que celles-ci ne sont pas totalement pures. Néanmoins, la comparaison entre les propriétés des farines et des fractions purifiées a permis d'attribuer certaines propriétés à un composant de la farine. Ainsi, les propriétés acido-basiques des farines dépendent essentiellement des protéines, alors que la cristallinité dépend du taux d'amidon granulaire.

La figure III.14 représente la composition de la farine B1 (début de broyage) et de la farine C5 (fin de broyage). Le tableau III.6. résume les propriétés physico-chimiques des farines B1 et C5, et des 4 fractions purifiées.

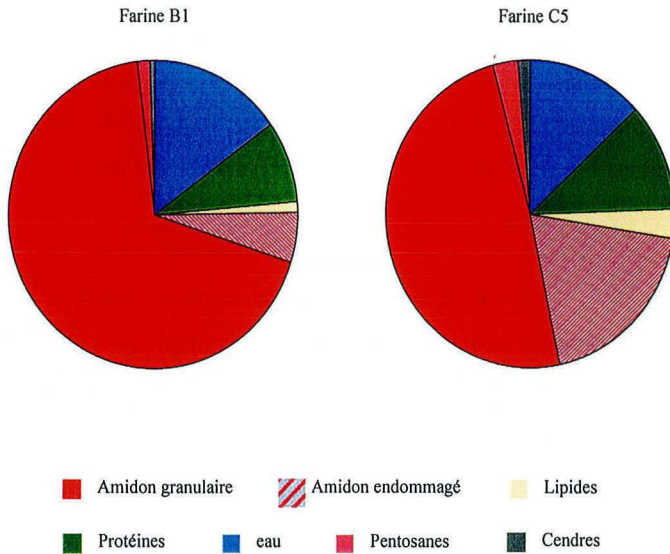


Figure III. 14 : représentation schématique de la composition des farines B1 et C5.

Tableau III. 6 : synthèse des principales propriétés physico-chimiques des échantillons étudiés.

	B1	C5	Amidon granulaire	Amidon endommagé	Gluten	Pentosanes
% eau (m.s)	17,5	15,0	13,3	12,7	7,4	6,5
Degré de pureté (m.s)	-	-	97 %	89 %	75 %	40 %
a_w	0,41	0,47	0,53	0,52	0,35	0,35
Surface Spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	0,16	0,21	n.m.	n.m.	n.m.	n.m
d50 (μm)	85	57	38	178	35	42
Densité aérée vrac ($kg \cdot m^{-3}$)	457	359	422	n.m.	408	201
Circularité	1,27	1,26	1.27	1.30	1.21	1.51
Caractère acido-basique	Faible pKa1 = 3,6 pKa2 = 6,6	Fort pKa1 = 3,6 pKa2 = 6,7	Très faible pKa = 3,8	Très faible pKa = 3,8	Très fort pKa1 = 3,8 pKa2 = 6,7	n.m
Cristallinité	Semi cristallin	Semi cristallin	Semi cristallin	Presque amorphe	n.m	n.m

n.m. : non mesuré

2^{ème} PARTIE :

CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS

Avant de suivre l'évolution des interactions moléculaires entre l'eau et les échantillons par RMN et par spectroscopie infrarouge, il est important de caractériser les échantillons bruts (non hydratés) avec ces deux techniques. Le but de cette étude est de comprendre l'influence de la composition des échantillons et du broyage, sur les temps de relaxation (T1 et T2) des protons mesurés par RMN et sur l'allure des spectres infrarouges.

III.2.1. ÉTUDES DES TEMPS DE RELAXATION MAGNETIQUES DES PROTONS DES FARINES AU COURS DU BROYAGE

Les temps de relaxation mesurés par RMN basse résolution sont des temps de relaxation moyens correspondant à l'ensemble des protons mobiles présents dans la farine, en particulier, les protons de l'eau (libre ou liée), les protons des lipides de la farine et les protons échangeables des composants de la farine.

III.2.1.1. Temps de relaxation longitudinale des protons : T1

Le temps de relaxation longitudinale ou « spin-réseau », T1 renseigne sur l'influence de l'environnement sur de la mobilité des protons. Les T1 des protons des 14 farines de passage et des 4 fractions purifiées mesurés à différentes températures sont portés dans le tableau III.7.

A 20°C, les T1 mesurés varient de 20 % entre les farines B1 (61 ms) et C5 (74 ms). D'une façon générale, les T1 mesurés augmentent au cours de chaque cycle de broyage, de 61 à 67 ms pour les broyeurs, de 61 à 74 ms pour les claqueurs, et de 64 à 74 ms pour les convertisseurs. Par contre, les mesures effectuées sur l'amidon granulaire et endommagé, montrent que les temps de relaxation T1 ne sont pas affectés par le broyage de l'amidon (68 ms). Le T1 des protons du gluten, égal à 85 ms, est supérieur à ceux obtenus pour les farines.

Ces temps de relaxation faibles sont caractéristiques de produits peu hydratés. On remarque cependant que T1 augmente lorsque la teneur en eau des farines diminue. Ce résultat, provient du fait que les temps de relaxation mesurés représentent une moyenne des T1 de l'ensemble des protons mobiles de la farine (protons des macromolécules et de l'eau). Aucun paramètre prépondérant ne semble influencer les valeurs de T1 des farines de passage. Le T1 est donc un paramètre complexe dont la valeur dépend de plusieurs facteurs à la fois, comme la mobilité des protéines, la mobilité des lipides, le taux d'hydratation, etc.

Les mesures réalisées à différentes températures, comprises entre -3 et 30 °C montrent que le temps de relaxation T1 des protons augmente avec la température. Cette observation est conforme à la théorie BPP développée par BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND [1948].

Tableau III.7: temps de relaxation T1 (en ms) des protons des farines mesurés par RMN basse résolution (20MHz) à différentes températures comprises entre -3 et 30°C.

Température	-3°C	1°C	10°C	20°C	30°C
B1	55	55	58	61	65
B2	56	58	59	63	67
B3	54	56	59	63	68
B4	61	61	63	67	72
C11	56	55	57	61	65
C12	58	59	61	62	65
C13	58	60	63	67	71
C14	66	66	69	72	76
C1	61	62	64	64	67
C2	56	57	60	62	65
C3	53	51	61	65	69
C4	65	65	68	70	72
C5	70	70	72	74	77
C6	63	63	64	66	69
AG	58	60	63	68	70
AE	58	60	63	68	70
Gluten	80	82	84	85	90
Pentosanes	66	65	69	72	75

III.2.1.2. Temps de relaxation transversale des protons : T2

Le temps de relaxation transversale ou « spin-spin », T2 renseigne sur les interactions des protons entre eux. Les T2 des protons des 14 farines de passage et des 4 fractions purifiées, mesurés à différentes températures sont portés dans le tableau III.8.

A 20°C, T2 varie d'un facteur 10 entre la farine B1 (3,2 ms) et la farine C5 (35 ms). La farine B1 présente des T2 très courts, comme l'amidon (endommagé ou granulaire). Par contre, les T2 obtenus pour C5 sont plus longs, comparables à ceux du gluten (26 ms). On peut noter que seules les courbes de titrage acide-base des farines ont mis en évidence une telle différence entre les farines B1 et C5 d'une part, et entre l'amidon (granulaire ou endommagé) et le gluten, d'autre part. En effet, ces courbes montrent que le gluten et la farine C5 présentent un grand nombre de sites échangeables de protons. En revanche, la farine B1 et l'amidon (endommagé ou granulaire) ont un caractère acide très peu marqué. Cette similitude

entre le nombre de sites échangeables de protons et leur mobilité, est d'autant plus intéressante que le T2 renseigne sur les interactions des protons entre eux. Néanmoins, des mesures complémentaires de titrage devraient être réalisées sur d'autres farines pour confirmer ce lien entre l'acidité des farines et les temps de relaxation T2.

On remarque que le T2 des protons des pentosanes n'a pu être mesuré faute de protons suffisamment mobiles, par rapport à la sensibilité de l'appareil.

Tableau III.8 : temps de relaxation transversale, T2 (en ms) des protons des farines mesurés par RMN basse résolution (20MHz) à différentes températures comprises entre -3 et 30°, et énergie d'activation (Ea).

Température	T2 (ms)					Ea (J.mol ⁻¹)
	-3°C	1°C	10°C	20°C	30°C	
B1	-	-	4,4	3,2	2,3	284
B2	-	7,5	6,1	4,8	3,7	253
B3	19,3	18,0	16,1	13,3	13,2	159
B4	12,9	17,2	23,0	28,3	32,0	-207
C11	-	5,9	6,2	4,2	3,6	257
C12	-	-	2,3	3,5	2,7	165
C13	13,2	17,1	23,1	29,3	30,8	-211
C14	13,5	16,9	22,5	30,3	34,0	-252
C1	-	-	8,2	6,3	4,1	351
C2	-	-	6,2	5,0	3,7	239
C3	12,5	16,0	21,0	24,3	26,1	-168
C4	12,0	17,0	22,0	26,3	29,9	-203
C5	14,3	17,2	25,9	35,3	41,5	-304
C6	12,4	16,0	22,2	29,0	33,3	-239
AG	-	-	-	0,8	0,7	175
AE	-	-	-	0,9	0,7	268
Gluten	12,0	17,0	22,0	26,3	29,9	-203
Pentosanes	-	-	-	-	-	-

L'étude de l'évolution de T2 avec la température met en évidence deux comportements distincts (Figure III.15). Les farines de début de mouture (B1, B2, B3, C11, C12, C1 et C2) et l'amidon présentent des T2 faibles (inférieurs à 20 ms) qui diminuent lorsque la température augmente, alors que les farines de fin de mouture (B4, C13, C14, C3, C4, C5 et C6) et le gluten présentent des T2 plus importants, qui augmentent avec la température. Cette différence de comportement des T2 suggère que les groupes de protons observés par RMN ne sont pas les mêmes selon de la farine étudiée (début ou fin de mouture).

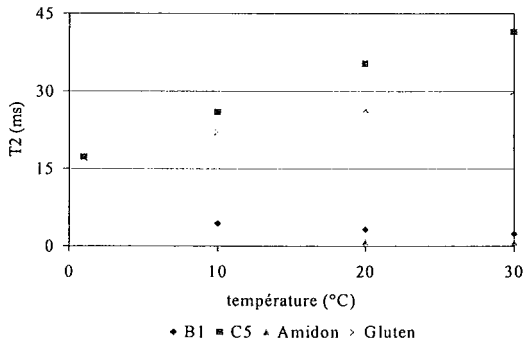


Figure III.15 : évolution des temps de relaxation T2, des protons des farines (RMN basse résolution, 20MHz) en fonction de la température pour les farines B1 et C5 et les fractions purifiées d'amidon granulaire et de gluten.

La linéarité entre le $\ln(T_2)$ et l'inverse de la température montrent que T2 vérifie la loi d'Arrhenius. Des énergies d'activation (E_a) caractérisant l'influence de la température sur la mobilité des protons (T2) ont donc pu être calculées (Tableau III.8) [ANDREW, 1985]. L'étude de l'évolution des énergies d'activation en fonction de la teneur en lipides (Figure III.16), montre que le signe de E_a dépend de la teneur en lipides. Pour les farines contenant moins de 2,3 % m.s. lipides, E_a est positive alors que pour celles contenant plus de 2,3 % m.s., E_a est négative. Afin de vérifier cette relation entre T2 et la teneur en matières grasses, des mesures de T2 ont été réalisées sur la farine C5 délipidée (Tableau III.9). La farine a été délipidée par extraction des lipides dans l'octane-1-ol GRAND *et al.* [1999]. **Pour la farine C5**, si l'on suppose que l'extraction des lipides par le solvant, n'a pas provoqué de dénaturation des farines, on peut conclure que, l'extraction des lipides diminue T2 de 41,5 à 0,6 ms et T1 de 74 à 61.

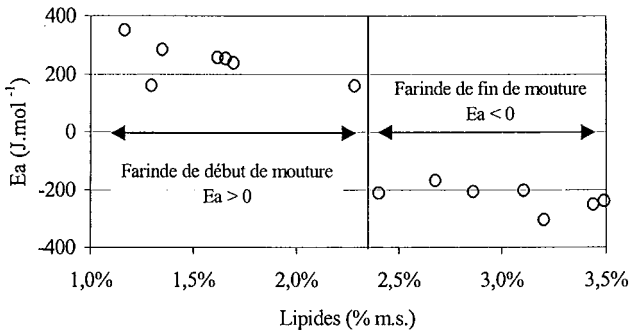


Figure III. 16 : évolution des énergies d'activation, E_a ($J.mol^{-1}$) des protons des farines mesurées à 20°C en fonction de leur teneur en lipides.

Tableau III. 9 : temps de relaxation du proton (20MHz) à 20 °C de la farine C5 et de C5 délipidée.

	C5	C5 délipidée
T1 (ms)	74 ms	65 ms
T2 (ms)	41,5 ms	0,6 ms

On remarque, qu'il serait intéressant d'étudier l'allure de la courbe de titrage de la farine C5 délipidée afin de vérifier si la mobilité des protons (T2) est effectivement liée aux propriétés échangeuses de protons des farines.

De la même manière, afin d'évaluer l'influence de l'eau, sur la valeur de T2, des mesures ont été réalisées sur la **farine B1** et l'**amidon**, séchés sous vide en présence de P₂O₅. Ces mesures se sont révélées impossibles faute de protons suffisamment mobiles. L'eau est donc le principal responsable du signal RMN (T2) détecté pour ces échantillons sous forme hydratée (17 % m.s d'eau pour B1 et 13 % m.s. pour C5).

Les temps de relaxation T2 sont des temps de relaxation moyens de l'ensemble des protons de la farine. Les T2 mesurés pour les farines de fin de broyage, reflètent essentiellement la mobilité des lipides dans la farine. Par contre, les T2 obtenus pour les farines de début de broyage et pour l'amidon dépendent principalement de leur hydratation.

Lors de l'étude de l'hydratation de la farine, une décomposition biexponentielle du signal de T2 sera nécessaire pour séparer les temps de relaxation de l'eau et des lipides.

III.2.2. ETUDES DES SPECTRES FTIR DES ECHANTILLONS

La spectroscopie infrarouge renseigne sur la conformation des macromolécules et sur les états de l'eau en interaction avec elles. Pour pouvoir étudier l'influence de l'hydratation de la farine par spectroscopie infrarouge, il est nécessaire d'identifier chaque bande de vibration correspondant aux différents constituants de la farine. Pour cela, dans un premier temps, les spectres des fractions purifiés de la farine (amidon granulaire, amidon endommagé, gluten et pentosanes) seront présentés. L'indexation de ces spectres permettra ensuite d'attribuer les bandes de vibration observées sur les spectres de la farine à un de ses composés et pour un groupement chimique.

III.2.2.1. Allure générale d'un spectre FTIR de farine

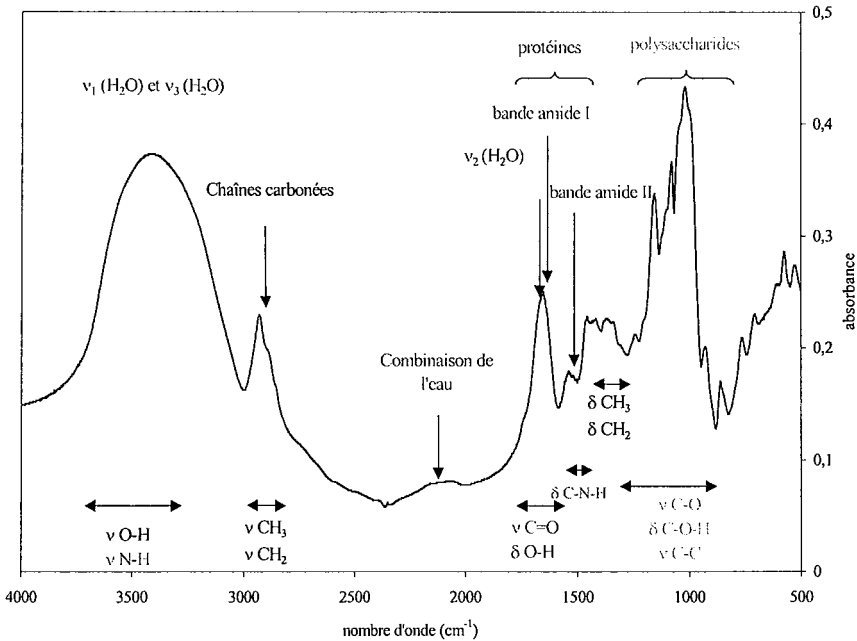


Figure III. 17 : principales vibrations observées par spectroscopie en moyen infrarouge (exemple d'une spectre FTIR de la farine de blé dans une pastille de KBr). Les spectres ont été réalisés en transmission au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Les spectres obtenus mettent en évidence les différents modes vibrationnels des groupements chimiques des molécules présentes dans la farine, en particulier les polysaccharides, les protéines et l'eau (Figure III.17). Les principales vibrations observées sur les spectres FTIR de la farine sont :

- *Les vibrations d'élongations ν_{O-H} .* Cette bande très large comprise entre 3800 et 2980 cm^{-1} est relative aux élongations des groupements hydroxyles des composants de la farine, mais aussi aux élongations symétriques (ν_1) et antisymétriques (ν_3) des molécules d'eau. La superposition de ces modes de vibrations rend cette bande très large, donc difficilement exploitable.

- *Les vibrations d'élongations ν_{N-H} des groupements amines des protéines,* généralement comprises entre 3600 et 2800 cm^{-1} . Dans le cas des farines, cette bande, nommée bande « amide A » (AA) [KRIMM, 2002], est superposée avec celle des vibrations d'élongations ν_{O-H} . La bande amide A ne dépend pas de la conformation des protéines mais de leurs interactions moléculaires, avec l'eau par exemple.

- *Les vibrations d'élongations symétriques et antisymétriques C-H* correspondant aux groupements CH, CH₂ et CH₃ des polymères de la farine. Cette bande entre 2980 et 2815 cm^{-1} est constituée de six pics : ν^s CH₃, ν^s CH₂, ν^s CH, ν^a CH₃, ν^a CH₂, ν^a CH. La position et l'absorbance de ces pics varient peu lors de l'hydratation de la farine. Ils peuvent être utilisés comme étalons internes [DUMOULIN *et al.*, 1998].

- La bande aux alentours de 2100 cm^{-1} est attribuée aux *combinaisons de l'eau*. Cette bande est souvent utilisée pour soustraire le signal de « l'eau liquide » des spectres réalisés sur des pâtes ou sur des suspensions. [DOUSSEAU *et al.*, 1989]

- *Les vibrations de déformation δ_{O-H} de la molécule d'eau (ν_2).* La position de cette bande aux alentours de 1650 cm^{-1} dépend de l'environnement des molécules d'eau et du type d'hydratation mis en jeu. Dans le cas de la farine, cette bande est confondue avec la bande amide I des protéines.

- *Les vibrations d'élongation $\nu_{C=O}$ des groupements carboxyles des protéines.* Cette bande appelée « bande amide I » est comprise entre 1700 et 1590 cm^{-1} et dépend principalement de la structure secondaire des protéines [PEZOLET *et al.*, 1992].

- *Les vibrations de déformation δ_{C-N-H} des groupements amines des protéines.* Cette bande comprise entre 1570 et 1500 cm^{-1} est appelée « bande amide II ». La bande amide II

dépend de la structure secondaire des protéines et est très sensible aux liaisons hydrogène [WELLNER *et al.* 1996].

- La bande de vibrations de déformations C-H des groupements CH, CH₂ et CH₃ des polymères de la farine est comprise entre 1500 et 1350 cm⁻¹.

- Les vibrations d'élongations ν_{C-O} et ν_{C-C} et de déformations δ_{C-O-H} relatives aux polysaccharides. Selon RUBENS *et al.* [1999], les vibrations d'élongation C-C et C-O sont fortement couplées, rendant leur distinction impossible. L'intensité et la position des pics de cette région comprise entre 1200 et 870 cm⁻¹ dépend essentiellement de la structure cristalline et de la conformation de l'amidon [VAN SOEST *et al.*, 1995].

Les principaux modes de vibration des groupements chimiques des polymères présents dans la farine sont indiquées dans le tableau III.10.

Tableau III. 10 : principaux modes de vibration observés sur les spectres FTIR de la farine de blé.

Groupements	Composés	Élongation (ν)	Déformation (δ)
N-H	Protéines	3600 – 2800 cm ⁻¹	1570 – 1500 cm ⁻¹
O-H	Eau, Amidon	3650 – 2500 cm ⁻¹	<1680 cm ⁻¹
CH, CH ₂ et CH ₃	Protéines Amidon	2980 – 2815 cm ⁻¹	1480 – 1370 cm ⁻¹
C=O	Protéines	1700 – 1590 cm ⁻¹	-
C-C	Protéines Amidon	1200 – 870 cm ⁻¹	-
C-O	Amidon	1200 – 870 cm ⁻¹	-
C-O-H	Amidon	-	1200 – 870 cm ⁻¹

Pour faciliter la lisibilité et l'interprétation des spectres, nous les avons divisés, par la suite, en trois parties :

- 4000 – 1800 cm⁻¹ : les bandes de vibrations observées dans cette zone sont trop large pour pouvoir être exploitées.
- 1800 – 1500 cm⁻¹ : correspondant aux bandes amide I et II des protéines et aux vibrations de déformation de l'eau. La déconvolution en dérivée seconde de cette partie du spectre a permis de suivre l'évolution globale de la structure secondaire des protéines lors de l'hydratation de la farine.
- 1500 – 800 cm⁻¹ : attribuée aux vibrations des sous-unités glucose constituant l'amidon.

Les positions des bandes observées sur les spectres FTIR de chaque échantillon et les modes de vibrations correspondant sont regroupés dans le tableau III.11.

III.2.2.2. Spectres FTIR de l'amidon granulaire

Les spectres FTIR de la fraction d'amidon granulaire, sec et brut, sont présentés figure III.18. Le spectre de l'amidon est très proche de celui du glucose. La forte absorbance dans une région comprise entre 1350 et 850 cm^{-1} est principalement attribuée aux vibrations d'élongation C-C et C-O et de déformation C-O-H des sous-unités glucose de l'amylose et de l'amylopectine.

Les pics à 2065 et 1647 cm^{-1} dus à la présence de 13 % d'eau dans l'amidon, correspondent respectivement à la combinaison et aux vibrations de déformation des molécules d'eau. Ces deux pics disparaissent lors du séchage de la poudre. L'influence du séchage sur la position des bandes caractéristiques sera discutée dans le chapitre III.3.4.

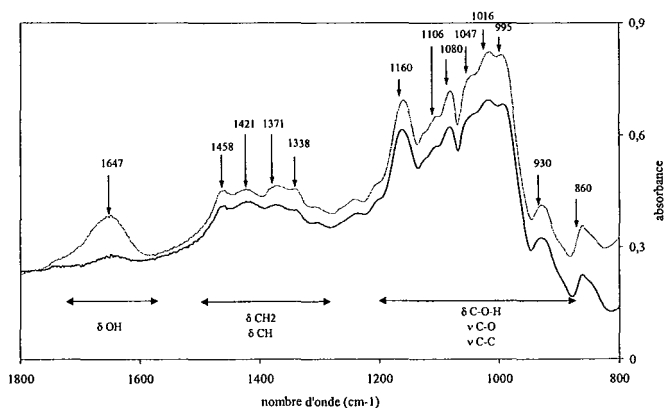


Figure III. 18 : spectres FTIR originaux de la fraction d'amidon granulaire brut (95 % m.s. d'amidon granulaire, 13% m.s. d'eau) et sec dans des comprimés de KBr. (..... Amidon brut, ——— Amidon sec). Les positions des bandes (cm^{-1}) indiquées sur les spectres correspondent à l'échantillon brut. Les spectres ont été réalisés en transmission, au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier. Les échantillons secs sont obtenus après étuvage de la pastille à 40°C pendant 24 heures.

III.2.2.3. Spectres FTIR de l'amidon endommagé

Le spectre FTIR de l'amidon endommagé est présenté figure III.19. Celui-ci est similaire au spectre de l'amidon granulaire. Les spectres FTIR semblent donc peu affectés par les modifications structurales induites par le broyage et observées par diffraction des rayons X. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par VAN SOEST *et al.* [1995] sur l'amidon de pomme de terre. En effet, selon ces auteurs, la cristallinité de l'amidon de pomme de terre influe sur certaines bandes d'absorption observées par FTIR. Il semble donc que la spectroscopie FTIR soit moins sensible à la variation de cristallinité des allomorphes de type A de l'amidon de blé, qu'aux modifications cristallines des allomorphes de type B présents dans l'amidon de tubercules.

Comme pour l'amidon granulaire, le spectre de l'amidon endommagé présente une bande caractéristique de l'eau à 1647 cm^{-1} . Cette bande n'est pas modifiée par le broyage de l'amidon. Ce point sera discuté ultérieurement dans le chapitre III.3.4.

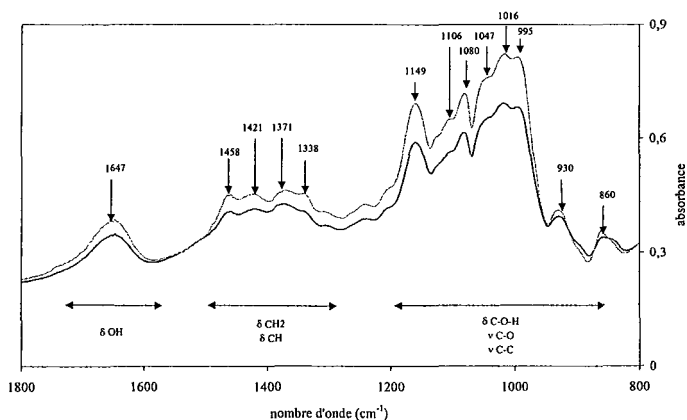


Figure III. 19 : spectres FTIR originaux de la fraction d'amidon granulaire (95%) et de l'amidon endommagé (89%) dans des pastilles de KBr. (----- Amidon granulaire, ——— Amidon endommagé). Les positions des bandes (cm^{-1}) indiquées sur les spectres correspondent à l'amidon granulaire. Les spectres ont été réalisés en transmission, au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier. Les échantillons secs sont obtenus après étuvage de la pastille à 40°C pendant 24 heures.

III.2.2.4. Spectres FTIR des pentosanes

Les pentosanes étudiées sont trop impures pour pouvoir caractériser les pics relatifs aux groupements des arabinoxyanes (Figure III.20). La présence de 29 % m.s. de protéines est caractérisée par la présence des bandes amide I et II culminant respectivement à 1658 et 1539 cm^{-1} . Les 15 % m.s. d'amidon et les 14 % m.s. de sucres réducteurs présents dans les pentosanes ne permettent pas d'identifier les pics caractéristiques des pentosanes, dans la bande relative aux polysaccharides comprise entre 1350 et 850 cm^{-1} .

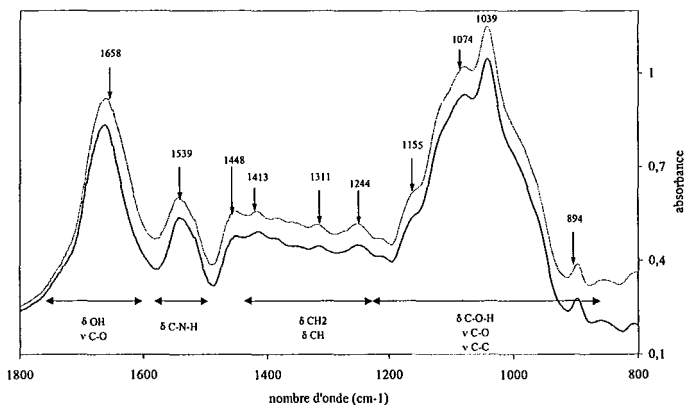


Figure III.20 : spectres FTIR originaux de la fraction de pentosanes (pentosanes : 40%, amidon : 15%, protéines : 29%, eau : 7%) bruts et secs dans des comprimés de KBr (--- Pentosane brut, — Pentosane sec). Les positions des bandes (cm^{-1}) indiquées sur les spectres correspondent à l'échantillon brut. Les spectres ont été réalisés en transmission, au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier.

III.2.2.5. Spectres FTIR du gluten

Le spectre FTIR du gluten est caractéristique d'un spectre de protéines avec la présence des bandes amide I et II relativement intenses. Les bandes amide I et II et culminent respectivement à 1657 et 1536 cm^{-1} (Figure III.21). La déconvolution en dérivée seconde de ces bandes permet de déterminer la structure secondaire des protéines du gluten. Ce point sera développé dans le paragraphe III.2.1.3. A 1313 cm^{-1} , on remarque la présence d'un pic de faible intensité, caractéristique des vibrations d'élongation C-N. Ce pic correspond à la bande « amide III » des protéines. Entre 1350 cm^{-1} et 850 cm^{-1} on peut noter la présence de pics caractéristiques des polysaccharides présents à raison de 15 % m.s.

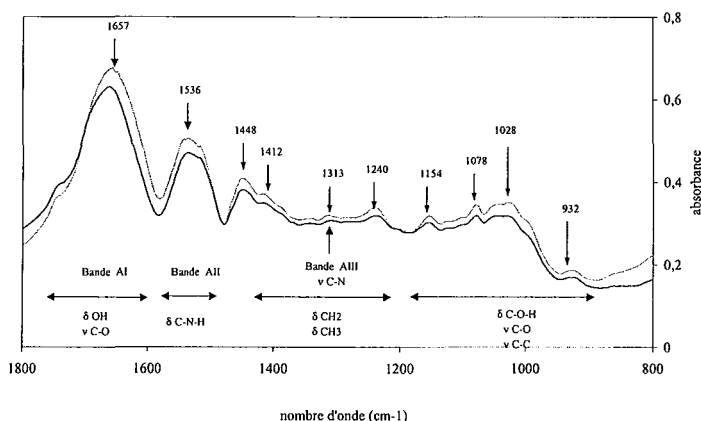


Figure III.21 : spectres FTIR originaux du gluten (protéines : 75%, amidon : 15%, eau : 7%) brut et sec dans des comprimés de KBr (— Gluten brut, - - - Gluten sec). Les positions des bandes (cm^{-1}) indiquées sur les spectres correspondent à l'échantillon brut. Les spectres ont été réalisés en transmission, au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier. Les échantillons secs sont obtenus après étuvage de la pastille à 40°C pendant 24 heures.

III.2.2.6. Spectres FTIR des farines B1 et C5

Les spectres FTIR des farines B1 et C5, sèches et brutes, sont présentés figure III.22 et III.23. Les spectres des farines présentent les pics caractéristiques de leurs deux constituants majoritaires, les protéines (10 à 16 % m.s.) et l'amidon (74 – 86 % m.s.). On remarque que l'intensité relative des pics des protéines et de l'amidon n'est pas proportionnelle à la composition des farines. En effet, les pics relatifs aux protéines « s'expriment » mieux dans C5 que dans B1. Ainsi, il semble que la libération de fragments protéiques lors de la mouture, augmente les coefficients d'absorption des vibrations relatifs aux protéines.

Comme dans le cas de l'amidon granulaire et endommagé, le broyage de la farine ne modifie pas la position des pics caractéristiques des polysaccharides. Par contre, les positions des bandes amides dépendent du degré de broyage de la farine étudiée. Les spectres déconvolués en dérivée seconde des bandes amide I et II des farines B1 et C5 sont présentés dans le paragraphe III.2.2.7.

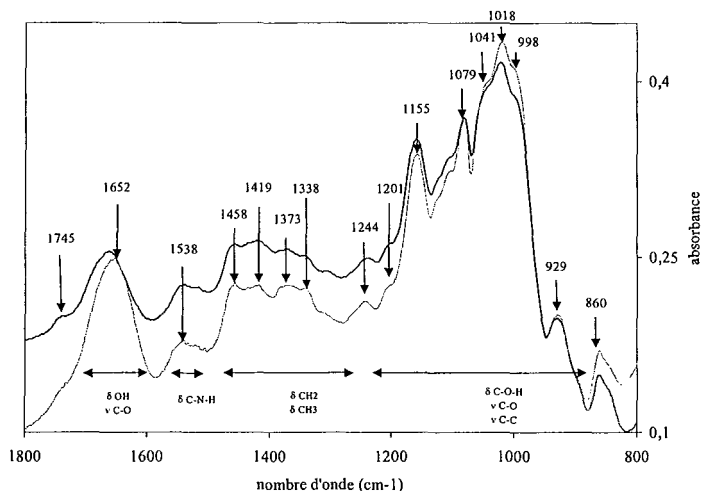


Figure III.22 : spectres FTIR originaux de la farine B1 (amidon : 86%, protéines : 10%, eau : 18%) brute et sèche dans des comprimés de KBr. (--- Farine B1 brute, — Farine B1 sèche). Les positions des bandes (cm^{-1}) indiquées sur les spectres correspondent à l'échantillon brut. Les spectres ont été réalisés en transmission, au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier. Les échantillons secs sont obtenus après étuvage de la pastille à 40°C pendant 24 heures.

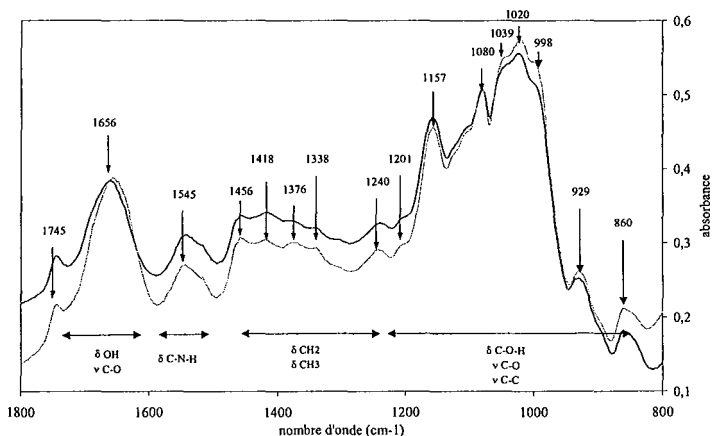


Figure III.23 : spectres FTIR originaux de la farine C5 (amidon : 74%, protéines : 16%, eau : 14%) brute et sèche dans des comprimés de KBr. (--- Farine C5 brute, — Farine C5 sèche). Les positions des bandes (cm^{-1}) indiquées sur les spectres correspondent à l'échantillon brut. Les spectres ont été réalisés en transmission, au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier. Les échantillons secs sont obtenus après étuvage de la pastille à 40°C pendant 24 heures.

Tableau III.11 : indexation des principales bandes d'absorption des spectres FTIR des farines B1 et C5, du gluten, de l'amidon (position des bandes en cm⁻¹).

vibrations	Amidon sec	Amidon	Gluten sec	Gluten	B1 sec	B1	C5 sec	C5	Composé
ν OH	3421	3421	3327	3337	3411	3419	3361	3407	-
ν NH ^(a)	-	-	3046	3076	-	-	-	-	Protéines
^a ν CH ₃	-	-	2958	2958	-	-	-	-	Protéines
^a ν CH ₂	2928	2928	2929	2927	2927	2927	2926	2926	-
ν CH	2893	2893	-	-	2891	2891	-	-	Amidon
^s ν CH ₃	-	-	2874	2874	-	-	-	-	Protéines
^s ν CH ₂	2856	2856	2856	2855	2856	2856	2857	2855	-
-	-	-	2345	2345	-	-	-	-	Protéines
Comb. eau	-	2065	-	-	-	2074	-	2091	Eau
ν C=O	-	-	1747	1747	1745	1745	1745	1745	Protéines
δ OH	-	1647	-	(*)	-	(*)	-	(*)	Eau
ν C=O ⁽¹⁾	-	-	1662	1657	1664	1654	1662	1658	Protéines
δ C-N-H ⁽²⁾	-	-	1545	1536	1542	1543	1545	1547	Protéines
^a δ CH ₂	1460	1458	-	-	1458	1458	1456	1456	Amidon
^a δ CH ₃	-	-	1449	1448	-	-	-	-	Protéines
-	1421	1421	-	-	1419	1419	1417	1418	Amidon
^s δ CH ₃	-	-	1416	1412	-	-	-	-	-
δ CH	1375	1371	-	-	1373	1373	1375	1376	Amidon
δ C-O-H	1338	1338	1340	1340	1338	1338	1340	1338	Amidon
ν C-N ⁽³⁾	-	-	1310	1313	1307 (e)	1307 (e)	1310 (e)	1310 (e)	Protéines
CH ₂ -OH	1236	1239	1238	1240	1244	1244	1238	1240	Amidon
-	1205	1205	-	-	1201	1201	1201	1201	Amidon
ν C-O ν C-C	1161	1160	1155	1154	1159	1155	1157	1157	Amidon
ν C-O ν C-C	1126 (e)	1126(e)	1126 (e)	1126 (e)	1123 (e)	1126 (e)	1126 (e)	1126 (e)	Amidon
ν C-O ν C-C	1104	1106	1105 (e)	1106 (e)	1103 (e)	1106 (e)	1105 (e)	1105 (e)	Amidon
δ CH	1080	1080	1079	1078	1081	1079	1079	1080	Amidon
δ C-O-H	1041 (e)	1047(e)	1041 (e)	1043 (e)	1041	1041	1041 (e)	1039 (e)	Amidon
δ C-O-H	1018	1016	1030	1028	1020	1018	1022	1020	Amidon
δ C-O-H	993	995	997 (e)	997 (e)	998 (e)	998 (e)	1001 (e)	998 (e)	Amidon
δ C-O-H	929	930	933	932	929	929	928	929	Amidon
δ CH ν C-O-C	861	860	-	-	860	860	860	860	Amidon

^(a) : Bande amide A, ⁽¹⁾ : Bande amide I, ⁽²⁾ : Bande amide II, ⁽³⁾ : Bande amide III

(*) : La bande de déformation de l'eau est superposée avec la bande amide I

(e) : épaulement

ν : élongation, δ : déformation

III.2.2.7. Spectres FTIR en dérivée seconde des bandes amide I et II

Les déconvolutions en dérivée seconde des bandes amide I et II (1800 à 1480 cm^{-1}) ont été réalisées sur les spectres préalablement lissés, corrigés en ligne de base, puis normalisés. Les dérivées secondes des bandes amides I et II des spectres des farines B1 et C5 et du gluten sont présentées figures III.24 et III.25.

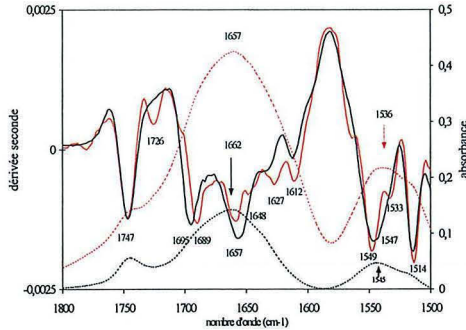


Figure III.24 : dérivée seconde des spectres FTIR du gluten (75 % m.s. de protéines) dans des comprimés de KBr (trait continu). Spectres lissés et corrigés en ligne de base des bandes amide I et II du gluten brut et sec. (pointillé). (— Gluten brut, ——— Gluten sec). Les spectres ont été réalisés en transmission, au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier. Les échantillons secs sont obtenus après étuvage de la pastille à 40°C pendant 24 heures.

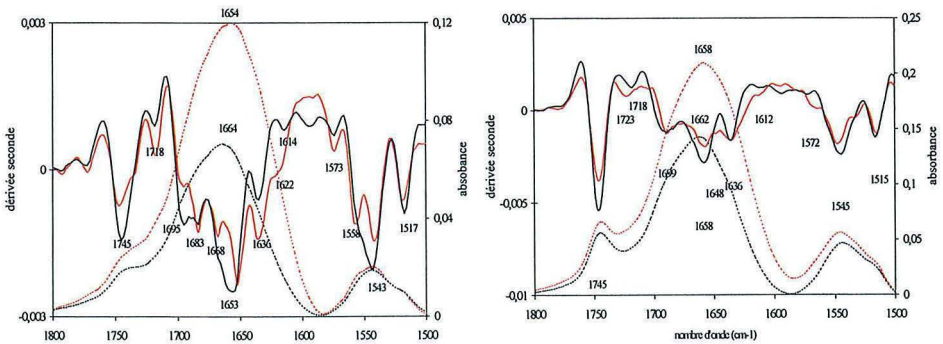


Figure III.25 : dérivée seconde des spectres FTIR des farines B1 (10 % m.s. de protéines) (à droite) et C5 (16 % m.s. de protéines) (à gauche) dans des comprimés de KBr (trait continu). Spectres lissés et corrigés en ligne de base des bandes amide I et II du gluten brut et sec. (pointillé). (— farine brute, ——— farine sèche). Les spectres ont été réalisés en transmission, au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier. Les échantillons secs sont obtenus après étuvage de la pastille à 40°C pendant 24 heures.

Tableau III.12 : indexation des bandes amides I et II des farines B1 et C5 et du gluten (position des bandes en cm^{-1}). Positions obtenues d'après la dérivée seconde des spectres.

		Gluten sec	Gluten	B1 sec	B1	C5 sec	C5
	Groupements COOH	1747	1747	1745	1745	1745	1745
	Groupements COOH	-	1726	1718	1718	1718	1723
Bande A I	Feuillets β	1695	1689	1695	1695	1699	1699
	Feuillets β (coude β)			1683	1683	-	-
	Hélices α	1657	1657	1653	1653	1658	1658
	Eau	-	1648	-	-	-	1648
	Feuillets β intramoléculaires	-	-	1636	1636	1636	1636
	Feuillets β exposés	1627	1627	-	1622	-	-
	Feuillets β intermoléculaires	1612	1612	1614	-	-	1612
Bande A II		-	-	1594	-	1594	-
	Hélices α	1549	1547	1543	1743	1545	1545
	Feuillets β	1514	1514	1517	1715	1515	1515

L'allure des spectres déconvolués en dérivées secondes du gluten, des farines B1 et C5 est similaire. L'analyse de la bande amide I fait apparaître un pic intense, à environ 1657 cm^{-1} . Ce pic est généralement attribué à une conformation en hélices α et aux structures désordonnées [PEZOLET *et al.*, 1992]. Cette structure est confirmée par la présence d'un pic à environ 1557 cm^{-1} dans la bande amide II. Cependant, dans le cas des protéines du gluten, WELLNER *et al.* [1996] montre que les acides aminés présents dans les chaînes latérales des résidus glutamines contribuent aussi à l'apparition d'une bande d'absorption intense à 1658 cm^{-1} . Les pics à 1514 , 1612 , 1622 , 1636 et 1690 cm^{-1} peuvent être attribués aux structures en feuillets β . On remarque que les intensités relatives de ces pics diffèrent en fonction des échantillons. Les deux farines présentent un pic intense à 1636 cm^{-1} , caractéristique des groupements amides des feuillets β intramoléculaires. Par contre, le gluten présente des pics caractéristiques des feuillets β intermoléculaires (1612 cm^{-1}) dus à l'agrégation des protéines, et des feuillets β exposés (1627 cm^{-1}). Ces observations sont en accord avec les précédents travaux réalisés sur le gluten [PEZOLET *et al.*, 1992 ; GRANT *et al.*, 1999] et sur des protéines du gluten [POPINEAU *et al.*, 1994 ; MANGAVEL *et al.*, 1999 ; WELLNER *et al.*, 1996 ; BELTON *et al.*, 1995].

On observe également la présence de pics à environ 1745 et 1720 cm^{-1} , caractéristiques des groupements COOH des protéines. Ces pics présentent une intensité relative d'autant plus forte que l'échantillon observé est riche en protéines ($B1 < C5 < \text{gluten}$).

III.2.3. SYNTHÈSE

La RMN basse résolution utilisée pour caractériser les farines, évalue la mobilité des protons présents dans les échantillons. Les mesures de temps de relaxation ont mis en évidence des différences de mobilité des protons entre les farines de passage.

Le **temps de relaxation T1** diminue progressivement au cours de la mouture. Cette évolution n'a pu être reliée à un paramètre caractéristique (composition, propriétés physiques) de la farine en particulier. Le T1 est donc un paramètre complexe dont la valeur dépend de la mobilité de l'ensemble des protons présents dans la farine.

Par contre, les mesures de **T2** des protons des farines de passage se sont avérées discriminantes. En effet, les T2 des farines de fin de broyage et du gluten compris entre 10 et 35 ms sont essentiellement caractéristiques de la mobilité des lipides. Dans le cas des farines prélevées en début de mouture, le T2 aux alentours de quelques millisecondes est essentiellement représentatif de la mobilité des molécules d'eau.

La spectroscopie FTIR permet d'étudier les groupements chimiques des biopolymères de la farine et de connaître la structure secondaire des protéines. L'indexation des **spectres FTIR** de la farine et des fractions purifiées a permis d'attribuer la plupart des pics observés sur les farines, soit aux protéines, soit à l'amidon. La décomposition en dérivée seconde des bandes amides a montré que la structure secondaire des protéines des farines B1 et C5 était proche de celle du gluten. Cependant, la comparaison des spectres FTIR des farines B1 et C5 n'a pas révélé de différences significatives entre les deux farines.

Les deux méthodes spectroscopiques utilisées n'ont révélées aucune différence entre les fractions d'amidon et d'amidon endommagé. Cependant, ces deux techniques sont des méthodes complémentaires pour étudier l'hydratation de la farine à l'échelle moléculaire. La RMN permettra de suivre l'influence de l'hydratation de la farine sur la mobilité des molécules d'eau et des lipides. La spectroscopie infrarouge informera sur la nature des groupements chimiques perturbés par l'hydratation et sur la conformation de l'amidon et des protéines.

3^{ème} PARTIE :

**ETUDE DE L'HYDRATATION DE LA FARINE
CAS DE L'EQUILIBRE « EAU VAPEUR – FARINE »**

Les propriétés d'hydratation de la farine de blé en équilibre avec l'eau en phase vapeur ont été étudiées à différentes activités d'eau comprises entre 0 et 0,95, et à différents niveaux d'observations :

- *Macroscopique* : isothermes de sorption, mesures de couleurs.
- *Microscopique* : tailles des particules (analyses d'images)
- *Moléculaire* : spectroscopies FTIR et RMN

Les résultats obtenus seront présentés, en diminuant progressivement l'échelle d'observation, du « tas de poudre » aux polymères constitutifs de la farine.

III.3.1. ISOTHERMES DE SORPTION DE VAPEUR D'EAU

III.3.1.1. Isothermes de sorption de vapeur d'eau

Les isothermes de sorption-désorption de vapeur d'eau des farines B1 et C5, et des 4 fractions purifiées obtenues à 20 °C, par la méthode des microclimats, sont présentées figures III.26, III.27, III.28. Les teneurs en eau des 6 échantillons en équilibre à différentes a_w en sorption et en désorption sont respectivement portées dans les tableaux III.13 et III.14.

Les courbes des isothermes de sorption - désorption de vapeur d'eau, des farines B1 et C5, et des 4 fractions purifiées présentent une forme sigmoïde caractéristique de la plupart des biopolymères et des produits complexes [LEE, 1970]. Les courbes obtenues sont similaires à celles précédemment présentées dans la littérature [BUSHUK and WINKLER, 1957 ; DA COSTA, 1997 ; RIGANAKOS and KONTOMINAS, 1994 ; RIGANAKOS *et al.*, 1989 ;1994 ; ROMAN – GUTIERREZ *et al.*, 2002]. Classiquement, ces isothermes de type II dans la classification BET peuvent être décomposées en trois parties :

- *Dans la première partie*, l' a_w est comprise entre 0 et 0,33 (0 à 12 % eau m.s.), on observe une augmentation importante de la teneur en eau avec l'augmentation de l' a_w . D'après RIGANAKOS *et al.* [1989], cette évolution est caractéristique de l'hydratation des sites polaires les plus énergétiques, du gluten et de l'amidon.

- Dans la deuxième partie, l' a_w est comprise entre 0,33 et 0,76 (8 à 24 % eau m.s.), la teneur en eau augmente quasi linéairement avec l'activité de l'eau. Ce domaine correspond à l'hydratation des sites moins hydrophiles et à la saturation des sites hydrophiles.
- Dans la troisième partie, l' a_w est comprise entre 0,76 et 1 (supérieure à 16 % eau m.s.), une faible augmentation de l' a_w se traduit par une forte augmentation de la teneur en eau. Cette évolution est caractéristique de la condensation capillaire de l'eau. Cette partie correspond à l'apparition « d'eau solvante ».

Tableau III.13: évolution des teneurs en eau, des farines B1 et C5 et des 4 fractions purifiées, en équilibre à différentes activités d'eau, en sorption, à 20°C (% eau m.s.).

a_w	0,11	0,23	0,33	0,43	0,54	0,76	0,79	0,85	0,95
B1	7,0 % ± 0,3	9,7 % ± 0,3	11,0 % ± 0,5	12,8 % ± 0,3	14,2 % ± 0,2	18,4 % ± 0,2	19,1 % ± 0,1	21,4 % ± 0,1	28,2 % ± 0,5
C5	7,9 % ± 0,4	10,1 % ± 0,6	11,4 % ± 0,2	12,7 % ± 0,8	14,3 % ± 0,3	19,3 % ± 0,1	20,5 % ± 0,1	23,1 % ± 0,5	36,4 % ± 0,7
Amidon granulaire	7,0 % ± 0,2	10,1 % ± 0,2	11,3 % ± 0,2	13,3 % ± 0,7	14,1 % ± 0,4	17,6 % ± 0,3	18,7 % ± 0,1	20,9 % ± 0,4	26,4 % ± 0,8
Amidon endommagé	7,0 % ± 0,1	10,4 % ± 0,3	11,7 % ± 0,2	13,1 % ± 0,6	14,0 % ± 0,4	18,0 % ± 0,2	18,7 % ± 0,2	21,0 % ± 0,3	26,4 % ± 0,5
Gluten	6,1 % ± 0,6	7,4 % ± 0,5	8,3 % ± 0,1	9,5 % ± 0,2	10,5 % ± 0,1	16,1 % ± 0,3	16,9 % ± 0,1	19,6 % ± 0,2	29,2 % ± 0,4
Pentosanes	7,5 % ± 0,6	11,2 % ± 0,8	11,9 % ± 1,0	12,5 % ± 0,9	15,2 % ± 1,0	24,2 % ± 0,6	26,8 % ± 0,7	37,0 % ± 0,8	71,0 % ± 0,6

Tableau III. 14 : évolution des teneurs en eau, des farines B1 et C5 et des 4 fractions purifiées, en équilibre à différentes activités d'eau, en désorption, à 20°C (% eau m.s.).

a_w	0,95	0,79	0,54	0,33	0,23	0,11
B1	29,0 % ± 0,6	20,1 % ± 0,1	15,1 % ± 0,2	11,7 % ± 0,2	10,0 % ± 0,1	7,1 % ± 0,3
C5	41,3 % ± 0,8	22,5 % ± 0,4	16,5 % ± 0,1	13,0 % ± 0,5	10,9 % ± 0,3	9,0 % ± 0,1
Amidon granulaire	27,9 % ± 0,8	19,9 % ± 0,6	15,3 % ± 0,4	12,5 % ± 0,3	10,6 % ± 0,5	7,1 % ± 0,2
Amidon endommagé	27,0 % ± 0,2	20,3 % ± 0,3	15,1 % ± 0,4	12,2 % ± 0,5	11,2 % ± 0,6	7,1 % ± 0,3
Gluten	31,5 % ± 0,5	22,4 % ± 0,6	13,3 % ± 0,4	10,1 % ± 0,3	8,4 % ± 0,2	6,4 % ± 0,3
Pentosanes	-	-	-	-	-	-

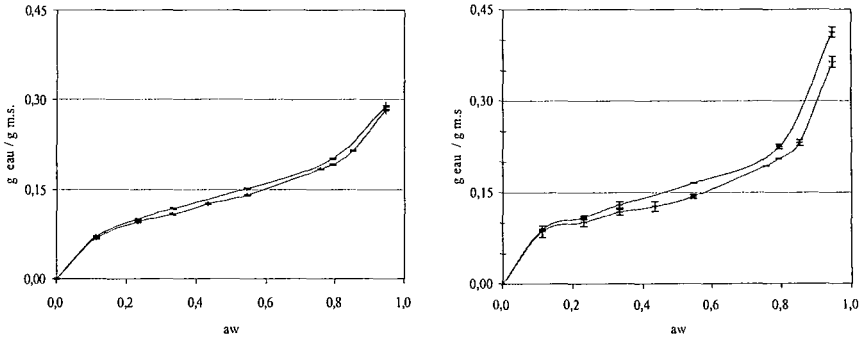


Figure III.26: isothermes de sorption/désorption de vapeur d'eau des farines B1 (à gauche) et C5 (à droite), mesurées avec la méthode de microclimats à 20°C.

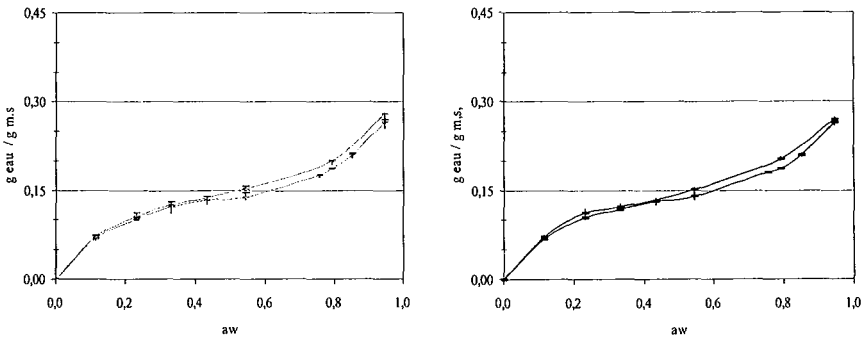


Figure III.27: isothermes de sorption/désorption de vapeur d'eau de l'amidon granulaire (à gauche) et endommagée (à droite), mesurées avec la méthode de microclimats à 20°C.

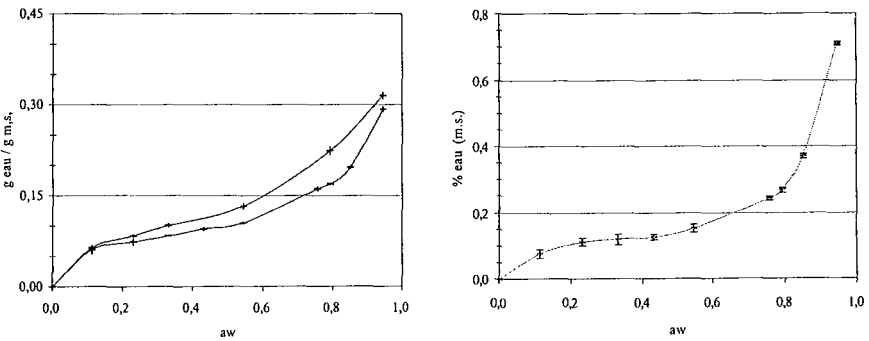


Figure III.28 : isothermes de sorption/désorption de vapeur d'eau du gluten (à gauche) et des pentosanes (à droite), mesurées avec la méthode de microclimats à 20°C.

III.3.1.2. Capacités de sorption de vapeur d'eau des farines

III.3.1.2.1. Sorption

Quelle que soit l' a_w , l'*amidon granulaire* et l'*amidon endommagé* présentent les mêmes isothermes de sorption de vapeur d'eau. La quantité de vapeur d'eau sorbée par l'*amidon*, ne dépend donc ni du broyage, ni des propriétés physiques de l'*amidon* (granulométrie, forme, cristallinité).

Quelle que soit l' a_w , la fraction de *pentosanes* sorbent plus de vapeur d'eau que les autres échantillons. Cette différence s'accroît quand l' a_w augmente. Ce résultat confirme l'importance des *pentosanes* sur les propriétés d'hydratation des farines, en particulier pour les plus hauts degrés d'hydratation.

Dans les deux premières parties de l'isotherme ($a_w < 0,76$), les farines B1 et C5 sorbent quasiment la même quantité de vapeur d'eau. Les isothermes de sorption des farines se superposent à celles de l'*amidon*. Il semble donc que l'adsorption de vapeur d'eau par la farine soit essentiellement contrôlée par le composant comportant le plus grand nombre de sites hydrophiles : l'*amidon*. Dans cette partie des isothermes, on observe que le *gluten* sorbe 15 à 30 % d'eau en moins que l'*amidon*. Pour des a_w inférieures à 0,76, on peut établir un classement des échantillons selon leurs capacités de sorption de vapeur d'eau (CSVE) :

Pentosanes > Amidon granulaire \approx Amidon endommagé \approx Farines > Gluten

Dans la troisième partie de l'isotherme ($a_w > 0,76$), on observe une différence entre les deux farines étudiées. La farine C5 sorbe plus de vapeur d'eau que la farine B1. Cette différence peut être attribuée à la composition des farines. En effet, la farine C5 plus riche en *pentosanes* et en protéines sorbe plus de vapeur d'eau que la farine B1. Pour cette partie, le classement des échantillons en fonction de leur capacité de sorption de vapeur d'eau dépend de l' a_w .

Si, $0,76 < a_w < 0,96$, on a :

Pentosanes > C5 > B1 > Amidon granulaire \approx Amidon endommagé > Gluten

Si, $a_w > 0,96$, on a :

Pentosanes > Gluten > C5 > B1 > Amidon granulaire \approx Amidon endommagé

Y a-t-il additivité des capacités de sorption de vapeur d'eau ?

La similarité entre les isothermes de sorption de vapeur d'eau des fractions d'amidon granulaire et d'amidon endommagé permet de supposer que les propriétés physiques des farines ont peu d'influence sur leurs isothermes de sorption de vapeur d'eau. Ainsi, les capacités de sorption de vapeur d'eau (CSVE) des farines B1 et C5 ont été calculées en supposant qu'il y a additivité de CSVE de chaque constituant de la farine.

Les CSVE des fractions purifiées ont été calculées en tenant compte de la pureté et de la composition de chaque fraction. Ce calcul repose sur l'hypothèse selon laquelle, il y a additivité des capacités de sorption d'eau. Les CSVE « calculées » de l'amidon granulaire, de l'amidon endommagé, du gluten et des pentosanes ont été respectivement déterminées avec les équations III.1, III.2, III.3 et III.4. Les CSVE obtenues pour différentes a_w sont présentées dans le tableau III.15.

$$CSVE_{\text{amidon granulaire}} = CSVE_{\text{mesuré}} \times 98,9\% \quad (\text{III.1})$$

$$CSVE_{\text{amidon endommagé}} = CSVE_{\text{mesuré}} \times 97,9\% \quad (\text{III.2})$$

$$CSVE_{\text{protéines}} = (CSVE_{\text{mesuré}} - 15,6\% \times CSVE_{\text{amidon}} - 0,85\% \times CSVE_{\text{pentosanes}}^{\text{mesurées}}) \times 79,8\% \quad (\text{III.3})$$

$$CSVE_{\text{pentosanes}} = (CSVE_{\text{mesuré}} - 14,6\% \times CSVE_{\text{amidon}} - 28,2\% \times CSVE_{\text{protéines}}) \times 40\% \quad (\text{III.4})$$

Tableau III.15 : capacités de sorption de vapeur d'eau à 20°C, des fractions purifiées calculées en tenant compte de leurs degrés de pureté.

a_w	0,11	0,33	0,76	0,85	0,95
Amidon granulaire	6,8 % ± 0,2	13,3 % ± 0,2	17,6 % ± 0,3	20,9 % ± 0,4	26,4 % ± 0,8
Amidon endommagé	6,9 % ± 0,1	13,4 % ± 0,2	18,4 % ± 0,2	21,5 % ± 0,3	27,0 % ± 0,5
Protéines	6,2 % ± 0,7	9,1 % ± 0,1	16,2 % ± 0,3	19,7 % ± 0,2	29,8 % ± 0,3
Pentosanes	12,0 % ± 0,9	20 % ± 2,4	43 % ± 1,2	71 % ± 1,7	147 % ± 1

On remarque que les capacités de sorption de vapeur d'eau calculées pour les pentosanes restent purement hypothétiques, car elles ne tiennent pas compte des 14 % m.s. de sucres réducteurs présents dans la fraction de pentosanes.

Les CSVE calculées pour les farines B1 et C5 en supposant qu'il y a additivité des capacités de sorption sont portées dans le tableau III.16. Dans le cas de la farine B1, le calcul et la théorie sont en adéquation. Or, ce calcul des CSVE suppose que l'adsorption est indépendante de la surface spécifique des farines. On peut donc supposer que l'hydratation de la farine par la vapeur d'eau se fasse par adsorption de sites et non par physisorption à la surface des particules. Pour la farine C5 le calcul sous-estime légèrement les CSVE. De plus, l'erreur générée par le calcul augmente au cours de l'hydratation. Cette différence peut être due à un effet de structure. En effet, la grande quantité d'eau sorbée par capillarité pour cette farine, à des a_w supérieures à 0,76, dépend de ces propriétés physiques, en particulier de sa porosité.

Tableau III.16 : comparaison entre les capacités de sorption de vapeur d'eau à 20°C calculées et mesurées pour les farines B1 et C5.

a_w	0,11 calculée	0,11 mesurée	0,33 calculée	0,33 mesurée	0,76 calculée	0,76 mesurée	0,85 calculée	0,85 mesurée	0,95 calculée	0,95 mesurée
B1	6,7 % ± 0,3	7,0 % ± 0,3	11,6% ± 0,2	11,0% ± 0,3	17,5% ± 0,3	18,4% ± 0,2	21,1% ± 0,4	21,4% ± 0,1	28,1% ± 0,7	28,2% ± 0,5
C5	6,5 % ± 0,3	7,9 % ± 0,4	11,1% ± 0,3	11,4% ± 0,8	17,6% ± 0,3	19,3% ± 0,1	21,8% ± 0,4	23,1% ± 0,5	30,8% ± 0,6	36,4% ± 0,7

III.3.1.2.2. Désorption

Pour une même a_w , les teneurs en eau des isothermes de désorption sont toujours supérieures à celles mesurées en sorption. Cette non concordance entre les courbes appelées « phénomène d'hystérésis », est d'autant plus importante que l' a_w est proche de un. On observe que l'hystérésis est beaucoup plus importante pour C5 et le gluten, que pour B1 et l'amidon. L'observation visuelle des échantillons hydratés permet d'expliquer cette différence. Pour des a_w supérieures à 0,79, C5 et le gluten sont fortement agglomérés, et se présentent sous forme de pâtes pour l' a_w maximum. Alors que B1 et les fractions d'amidon restent sous forme de poudre. L'importance de l'hystérésis peut être un bon indicateur de l'aptitude des poudres à motter.

Aux fortes a_w (> 0,87), la fraction de pentosanes solubles passe en solution, il devient alors impossible de construire leur isotherme de désorption.

III.3.1.3. Modélisation des isothermes par les modèles GAB

Les résultats obtenus par la modélisation des isothermes de sorption suivant le modèle GAB, pour des a_w comprises entre 0,11 et 0,76 sont respectivement présentés dans le tableau III.17. Les surfaces spécifiques à l'eau ont été calculées à partir de deux taux d'encombrement fréquemment cités dans la littérature 10,6 Å² et 14,8 Å² [VILLIERAS, 1993].

Tableau III.17 : constantes GAB et surfaces spécifiques (SS) calculées à partir des isothermes de sorption de vapeur d'eau à 20°C.

Echantillon	Corrélation R ²	K	C	Xm g.g ⁻¹	Xm mmol.g ⁻¹	SS 10,6 Å ² m ² .g ⁻¹	SS 14,8 Å ² m ² .g ⁻¹
B1	0,99	0,643	20	0,010	5,6	356	497
C5	0,99	0,729	51	0,009	4,9	315	440
AG	0,99	0,586	26	0,011	5,9	377	526
AE	0,98	0,571	24	0,011	6,1	388	541
Gluten	0,98	0,803	47	0,006	3,5	223	311
P1	0,97	0,901	10	0,008	4,3	272	379

Les coefficients de corrélation obtenus montrent que le modèle GAB est adapté pour modéliser les isothermes de sorption de vapeur d'eau des farines. Les monocouches des 6 échantillons sont peu différentes, par contre les constantes énergétiques, C diffèrent selon les échantillons. Cependant, les erreurs générées par le calcul de C ne permettent pas de les comparer.

Pour les farines B1 et C5, les surfaces spécifiques obtenues sont 1500 à 3000 fois supérieures à celles mesurées par sorption de krypton. On remarque que les surfaces spécifiques au krypton sont mesurées à - 196 °C, alors que celles à la vapeur d'eau sont mesurées à 20 °C, ce qui peut expliquer une différence entre les surfaces spécifiques au krypton et à l'eau.

Cependant, il semble que ce facteur ne peut expliquer à lui seul une telle différence. Par contre, l'hypothèse d'une adsorption des sites hydrophiles internes aux particules de farine peut expliquer cette différence. En effet, les mesures de surfaces spécifiques à l'eau et au krypton ne mettent pas en jeu les mêmes types d'adsorption. Les atomes de krypton sont

physisorbés à la surface des particules, alors que les molécules d'eau pénètrent à l'intérieur des particules, pour hydrater les sites hydrophiles de la farine. Les surfaces mesurées par les deux techniques ne peuvent donc pas être comparées.

III.3.2. CALORIMETRIE D'IMMERSION

La calorimétrie d'immersion consiste à mesurer la chaleur (J/g de farine) dégagée lors de l'immersion de la farine préalablement mise en équilibre avec la vapeur d'eau (a_w variable). Les courbes obtenues permettent de déterminer les énergies de sorption d'eau (kJ/mol d'eau) par la farine pour une a_w donnée. La courbe ΔH_{imm} , en fonction de l' a_w , réalisée à 30°C, pour la farine B1 est présentée figure III.29.

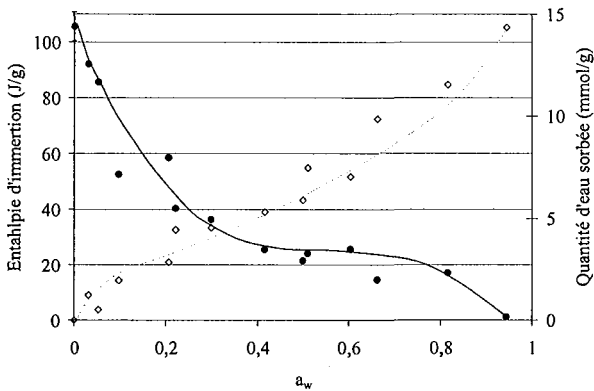


Figure III. 29 : évolution de l'énergie d'immersion de la farine B1 en fonction de l' a_w . —●— : énergie d'immersion (J/g de farine), —◇— : quantité d'eau sorbée (mmol d'eau /g de farine).

Comme pour les isothermes de sorption de vapeur d'eau, la courbe obtenue peut être décomposée en trois parties :

- La première partie de la courbe, pour des a_w comprises entre 0 et 0,4 , correspondant à la sorption de la première monocouche (5,6 $mmol.g^{-1}$). On observe une chute brutale de l'énergie d'immersion de 110 à 25 J/g de farine (diminution de 85 $J.g^{-1}$). Les enthalpies moyennes de sorption de vapeur d'eau par la farine pour cette gamme d'hydratation est donc de 15 kJ/mol d'eau (85 $J.g^{-1}$ / 5,6 $mmol.g^{-1}$). Cette énergie correspond à des liaisons de type liaisons H [HARDY, 1989].

- La deuxième partie de la courbe pour des a_w comprises entre 0,4 et 0,8, montre un palier avec une faible diminution de l'énergie d'immersion de 25 à 18 J.g⁻¹. Les enthalpies moyennes de sorption de vapeur d'eau sont alors de l'ordre de 1 kJ.mol⁻¹, cette valeur montre que l'adsorption supplémentaire d'eau est proche de l'adsorption de vaporisation de l'eau. Les liaisons mises en jeu pour cette gamme d'hydratation sont de type liaisons de Van-der-Waals (environ 0,5 kJ.mol⁻¹) [HARDY, 1989].
- Au-delà d'une a_w de 0,8, on observe une diminution brutale de l'énergie d'immersion de 18 à 0 J.g⁻¹. L'enthalpie de sorption des molécules d'eau supplémentaires est égale à l'enthalpie de vaporisation de l'eau. Dans ces conditions, la seule composante enthalpique exprimée correspond à l'adhésion sur la surface hydratée des particules. Pour la farine, la valeur mesurée tend vers 0, ce qui suggère que le mouillage ne concerne qu'une interface très réduite, telle que celle déterminée à sec par adsorption de krypton.

Les résultats obtenus par calorimétrie d'immersion confirment donc l'hypothèse d'une hydratation en terme d'adsorption par sites, proposée par RIGANAKOS *et al.*, 1989 et non d'adsorption de surface.

Dans la première partie de l'isotherme, correspondant à la monocouche, l'eau pénètre dans les particules de farine et s'adsorbe sur les sites les plus polaires. Cette hydratation met en jeu des liaisons fortes de type liaisons H. L'hydratation supplémentaire, au-delà de la monocouche met en jeu des liaisons plus faibles de type Van-der-Waals, caractéristiques de l'hydratation de sites moins polaires. Au-delà d'une a_w de 0,8, l'adsorption interne est terminée, l'eau s'adsorbe alors à la surface des particules. Or, comme la surface spécifique des farines est très faible, les énergies mises en jeu sont quasiment nulles.

III.3.3. ÉVOLUTION DE LA COULEUR DES FARINES ET DE LA TAILLE DES PARTICULES EN FONCTION DE L' a_w .

Des analyses de couleurs des particules ont été réalisées au cours de l'hydratation à différentes a_w . La luminance, L^* de l'espace chromatique CIEL* a^*b^* , caractérisant la clarté des farines, est représentée figure III.30.

Les diamètres moyens en nombre (Deq) des particules, en équilibre avec différentes a_w , déterminés par analyses d'images sont représentés figure III.28.

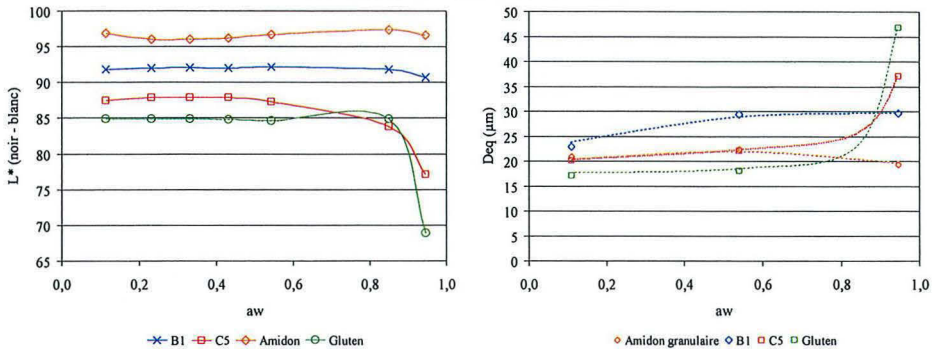


Figure III. 30 : (à gauche) évolution de la luminance (L^*) des farines en fonction de l' a_w , (à droite) évolution du diamètre moyen en nombre (Deq) des particules mesuré par analyse d'images fonction de l' a_w .

N.b. : Les courbes en pointillée servent uniquement de repères visuels.

Pour l'amidon granulaire et la farine B1, on n'observe pas de modification sensible de la taille et de la couleur des particules. La distribution granulométrique des échantillons est trop hétérogène pour pouvoir suivre le gonflement des granules d'amidon et des particules de farine lors de hydratation. Les analyses de couleur montrent que l'indice chromatique blanc-noir, L des échantillons n'évolue pas au cours de l'hydratation. Par contre, la farine C5 et le gluten montrent respectivement une augmentation de 80 et 170 % de Deq, lorsque l' a_w augmente de 0,5 à 0,95. On observe, simultanément une diminution de 12 et 19 % de L^* . Ces deux phénomènes apparemment indépendants traduisent tous deux le phénomène de « caking » des particules. Aux a_w supérieures à 0,79, les particules s'agglomèrent, ce qui provoque une augmentation apparente de leur taille, Deq. Ces particules agglomérées laissent passer moins de lumière, ce qui les rend plus opaques et diminue leur luminance, L^* . Ces mesures confirment l'hypothèse précédemment émise pour expliquer les hystérèses observées

en désorption. On remarque que C5 et le gluten sont les échantillons les plus riches en protéines. Il semble donc que les protéines favorisent le « mottage » des poudres pour des a_w , supérieures à 0,8.

Cette étude a montré que la mesure de couleur des poudres était une technique pertinente pour évaluer les phénomènes de « caking ». Cependant, il faudrait s'assurer qu'aucune réaction de brunissement (enzymatique ou non enzymatique) ne modifie la couleur des échantillons.

III.3.4. CONCLUSION DES ANALYSES MACROSCOPIQUES, MICROSCOPIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES ISOTHERMES DE SORPTION

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau, n'ont pas révélé de différence entre l'amidon granulaire et l'amidon endommagé. Le broyage de l'amidon ne modifie donc pas ses propriétés d'hydratation vis-à-vis de l'eau en phase vapeur.

La comparaison des surfaces spécifiques à l'eau et au krypton et les mesures de calorimétrie d'immersion ont mis en évidence des mécanismes d'adsorption de l'eau par fixation sur des sites. Pour des a_w inférieures à 0,76, les isothermes des farines B1 et C5 sont similaires à celles de l'amidon. Il semble donc que le début de l'adsorption soit principalement régie par le constituant présentant le plus grand nombre de sites hydrophiles : l'amidon. Par contre, pour des a_w supérieures à 0,76, correspondant à l'apparition d'eau solvante, les capacités de sorption de vapeur d'eau des farines dépendent de leur composition, en particulier des teneurs en pentosanes et en protéines et de la structure des farines.

Les isothermes de désorption, les mesures de couleur des poudres et de taille des particules caractérisent les propriétés de mottage des particules. Les trois techniques utilisées ont montré que les échantillons les plus riches en protéines tendent à s'agglomérer pour des a_w supérieures à 0,8.

En conclusion, les études macroscopiques réalisées ont permis de discriminer les deux farines choisies, uniquement pour des a_w supérieures à 0,76. En dessous de cette valeur, il semble que les caractéristiques des farines (composition, propriétés physiques) modifient peu leurs propriétés d'hydratation.

III.3.5. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Les analyses thermiques différentielles réalisées entre – 60 et 20 °C ne révèlent pas de présence d'eau congelable dans les différents échantillons mis en équilibre aux différentes a_w . L'eau solvante observée aux fortes a_w sur les isothermes de sorption de vapeur d'eau ne présente donc pas de propriétés thermodynamiques similaires à celles de l'eau liquide.

III.3.6. RMN DU PROTON

Les temps de relaxation, T1 et T2 du proton ont été déterminés sur les échantillons préalablement mis en équilibre aux différentes a_w , par RMN du proton à basse résolution (20MHz). Les mesures ont été réalisées dans des tubes RMN totalement remplis puis bouchés, afin d'éviter la mise en équilibre des échantillons avec l'atmosphère ambiante.

III.3.6.1 Temps de relaxation longitudinale : T1

Les courbes de retour à l'équilibre lors des mesures de T1 sont monoexponentielles. Il existe peut-être plusieurs populations de protons de mobilités différentes, mais l'échange rapide des protons entre les différentes molécules ne permet pas de les détecter [ZIMMERMAN and BRITTIN, 1957]. Seul le « T1 moyen » correspondant à l'ensemble des protons les plus mobiles a donc pu être déterminé.

Les courbes des figures III.31, III.32 et III.33 représentent l'évolution des temps de relaxation longitudinale, T1, des protons en fonction de l' a_w en sorption. Les valeurs de T1 mesurées à différentes a_w en sorption et en désorption sont portées dans le tableau III.18.

Tableau III. 18 : temps de relaxation longitudinale, T1(ms), mesurés par RMN basse résolution (20MHz), à 20 °C à différentes a_w en sorption pour les farines B1 et C5 et pour les 4 fractions purifiées.

a_w	sorption									désorption				
	0,11	0,23	0,33	0,43	0,54	0,76	0,79	0,85	0,95	0,95	0,79	0,54	0,33	0,11
B1	117	90	81	73	68	62	61	61	68	68	62	66	75	117
C5	110	97	87	81	70	60	60	57	43	37	49	71	96	115
AG	97	81	74	71	70	65	67	67	77	76	67	67	76	96
AE	98	83	75	70	70	66	67	67	77	73	65	67	77	98
Gluten	105	94	87	78	71	57	52	47	44	40	51	66	83	108
Pentosanes	89	85	63	55	44	28	27	26	48	-	-	-	-	-

Quelle que soit l' a_w , l'amidon granulaire et l'amidon endommagé présentent la même courbe. Le broyage de l'amidon n'influe donc pas sur la mobilité « moyenne » des protons entre 0 et 26 % d'eau m.s.

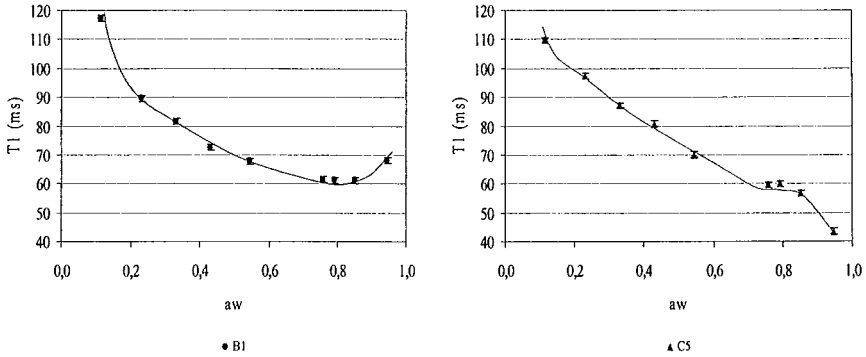


Figure III. 31 : influence de l' a_w sur les temps de relaxation longitudinale, T1 du proton, mesurés par RMN basse résolution (20MHz), à 20°C. Farines B1 (à gauche) et C5 (à droite)

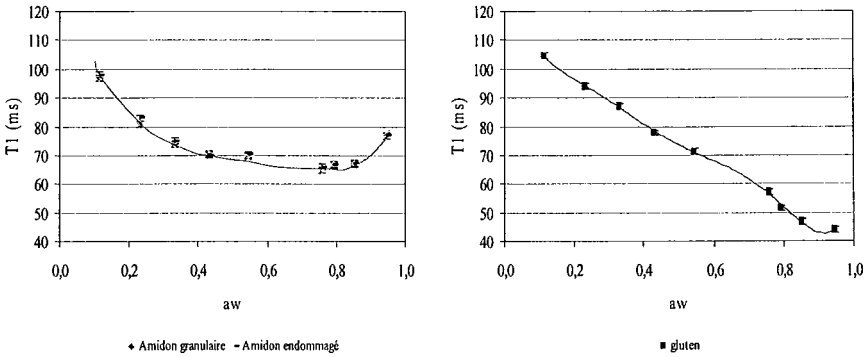


Figure III. 32 : influence de l' a_w sur les temps de relaxation longitudinale, T1 du proton, mesurés par RMN basse résolution (20MHz), à 20°C. Amidon granulaire et endommagé (à gauche) et gluten (à droite)

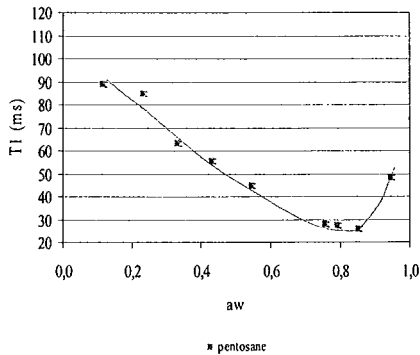


Figure III. 33 : influence de l' a_w sur les temps de relaxation longitudinale, T1 du proton des pentosanes, mesurés par RMN basse résolution (20MHz), à 20°C.

Pour des activités d'eau inférieures à environ 0,8 les *six échantillons* présentent une diminution de T1 lorsque l' a_w augmente. Deux phénomènes peuvent expliquer cette diminution caractéristique de l'hydratation de la plus part des produits secs [ANDREW, 1985 ; LEUNG *et al.*, 1976 ; BELTON *et al.*, 1998] :

- L'eau rigidifie le système et diminue la mobilité des macromolécules (effet antiplastifiant).
- Les molécules d'eau ajoutées sont fortement liées aux macromolécules, et peu mobiles. Ce qui contribue à diminuer la mobilité « moyenne » des protons des échantillons.

Pour retenir une des deux hypothèses une étude complémentaire serait nécessaire. Une étude de T1 à des températures suffisamment faibles pour que le signal de l'eau disparaisse ($< 200\text{K}$), ou une hydratation par de l'eau deutérée, permettraient de connaître l'influence de l'eau sur la mobilité des macromolécules. De telles études menées sur l'hydratation des protéines montrent que l'eau augmente la mobilité des protéines. Dans ce cas, la diminution de T1 moyen, est donc caractéristique de la faible mobilité des molécules d'eau [ANDREW, 1985].

Pour des a_w supérieures à environ 0,8, on distingue deux comportements :

- Le T1 de B1, de l'*amidon* (granulaire ou endommagé) et des *pentosanes* atteint un minimum ($a_w \approx 0,80$) puis augmente lors de l'hydratation. Ce phénomène déjà observé par LEUNG *et al.* [1976] pour de l'amidon de maïs et par BELTON *et al.* [1998] pour les ω -gliadines, est attribué à l'apparition d'eau plus mobile. On notera, que le couple (T1, a_w) correspondant au minimum ne peut être considéré comme une propriété physique des échantillons, car il dépend de la fréquence RMN utilisée (20 MHz dans notre étude) [BLOEMBERGEN *et al.*, 1948 ; FANNI, 1989].

- Le T1 du *gluten* et de C5 continue à diminuer quand l' a_w augmente au-delà de 0,8. Dans ces échantillons riches en protéines, il semble donc que les molécules d'eau soient plus contraintes que dans les autres échantillons (B1, amidon, pentosanes).

Les T1 mesurés en désorption sont légèrement inférieurs à ceux obtenus en sorption. Cette différence est simplement due à l'hystérèse présentée par les isothermes de sorption – désorption.

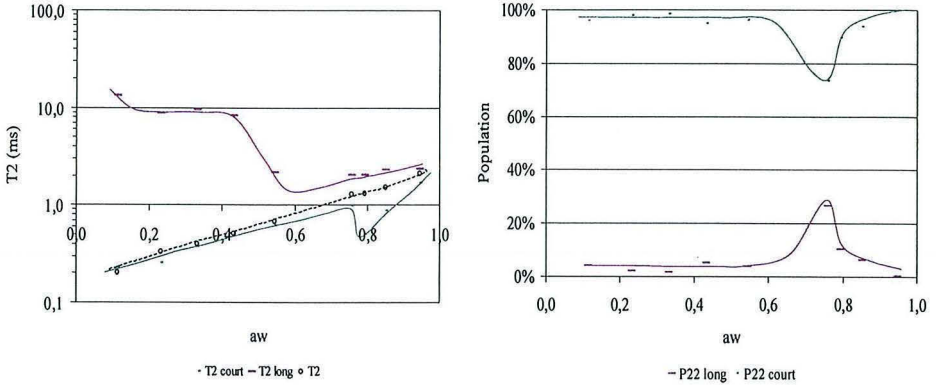


Figure III. 35 : influence de l' a_w sur les temps de relaxation, T2 « moyen », T2 court, et T2 long (à gauche) et sur les populations correspondantes, à 20°C pour la farine B1 (RMN basse résolution : 20MHz).

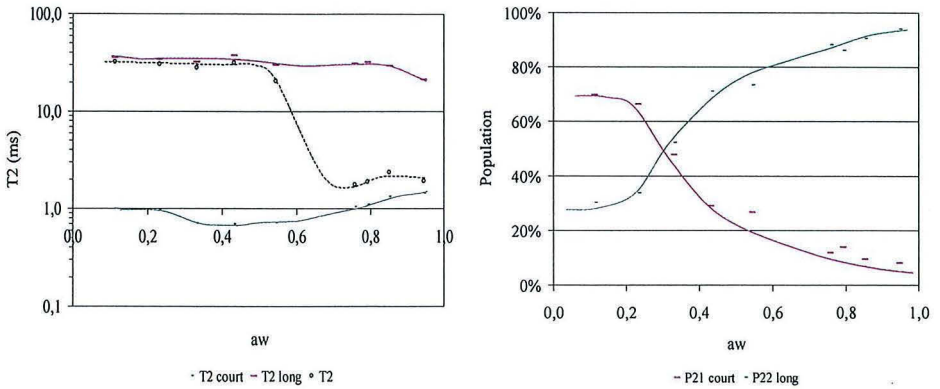


Figure III. 36 : influence de l' a_w sur les temps de relaxation, T2 « moyen », T2 court, et T2 long (à gauche) et sur les populations correspondantes, à 20°C pour la farine C5 (RMN basse résolution : 20MHz).

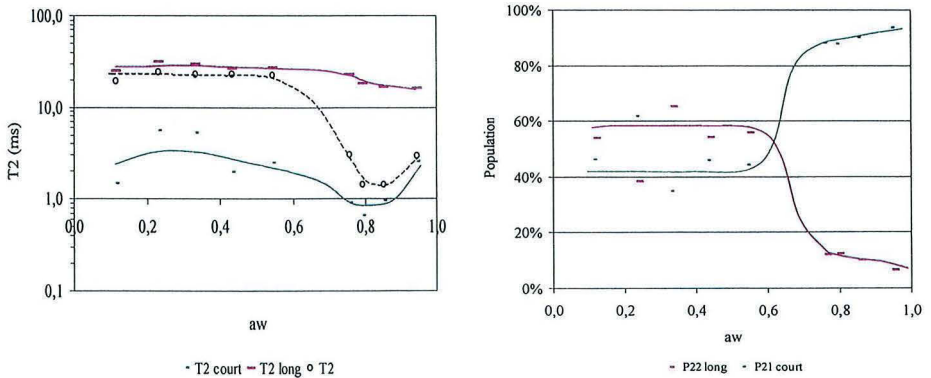


Figure III. 37 : influence de l' a_w sur les temps de relaxation, T2 « moyen », T2 court, et T2 long (à gauche) et sur les populations correspondantes, à 20°C, pour le gluten (RMN basse résolution : 20MHz).

Décomposition du signal RMN : T2 court et T2 long

Dans le cas de l'*amidon* (granulaire ou endommagé) et des *pentosanes*, les courbes CPMG (Carr Purcell Meiboom et Gill) de retour à l'équilibre lors des mesures de T2 sont monoexponentielles. Une seule population de protons est donc observable. Selon POULIQUEN *et al.* [1997] cette population de protons peut être attribuée à ceux de l'eau. Le T2 est quasiment nul pour les échantillons les plus secs ($a_w = 0,11$; $T_2 = 0,2$), puis augmente exponentiellement avec l' a_w . Cette évolution met donc en évidence l'augmentation progressive de la mobilité des molécules d'eau au cours de l'hydratation de l'amidon et des pentosanes.

La concordance de T2 de l'*amidon granulaire* et *endommagé* montre que pour les bas degrés d'hydratation (< 26 % d'eau m.s.) la mobilité des molécules d'eau n'est pas affectée par le broyage de l'amidon. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour le T1.

Dans le cas des *pentosanes*, le T2 ne peut être mesuré aux a_w inférieures à 0,54 (< 24 % d'eau m.s.). Pour ces a_w , les molécules d'eau sont donc très liées aux pentosanes. Par contre, pour des a_w supérieures à 0,54, T2 augmente beaucoup plus vite que dans le cas de l'amidon. Cette différence est due à la grande quantité d'eau adsorbée par les pentosanes pour ces valeurs d' a_w .

Dans le cas des *farines* et du *gluten*, le signal RMN peut être modélisé par une biexponentielle, ce qui permet de décomposer T2 « moyen » en deux composantes : T2 court et T2 long, et de déterminer les populations relatives de protons qui leur sont associées : P2 court (%) et P2 long (%). Les évolutions de ces quatre paramètres, en fonction de l' a_w pour B1, C5 et le gluten sont respectivement présentées figures III.35, III.36 et III.37.

En ce qui concerne B1 dans son état le plus sec ($a_w = 0,11$), les composantes courtes et longues sont respectivement égales à 0,2 et 11 ms. La composante courte est similaire au T2 de l'amidon à la même a_w (0,2 ms). Celle-ci peut être attribuée aux protons de l'eau. Cette composante représente 96 % du signal. La composante longue, peut être attribuée aux protons des lipides de la farine [POULIQUEN *et al.*, 1997]. Dans le cas de C5 et du *gluten* ($a_w = 0,11$), la composante courte comprise entre 1 et 2 ms semble trop importante pour être uniquement attribuée aux protons de l'eau. Il semble donc qu'une partie des lipides (les moins mobiles) contribuent aussi au T2 court. La composante longue, égale à 36 ms pour C5 et 25 ms pour le gluten est attribuée aux protons des lipides les plus mobiles.

III.3.6.2. Temps de relaxation transversale : T2

Les courbes de la figure III.34 représentent l'évolution des temps de relaxation longitudinale, T2 « moyen » des protons en fonction de l' a_w en sorption et en désorption.

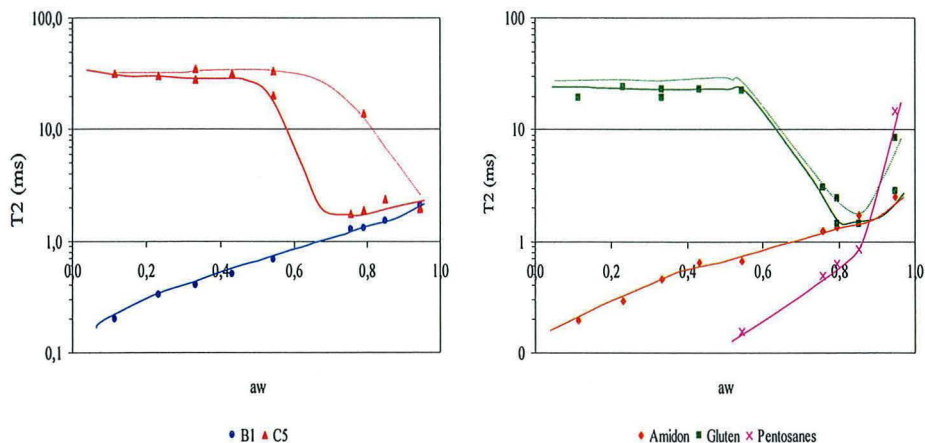


Figure III. 34 : influence de l' a_w sur les temps de relaxation transversale, T2 « moyen », à 20°C des protons des échantillons (RMN basse résolution : 20MHz). *N.b. : à gauche (B1 et C5), et à droite (amidon, de gluten et de pentosanes), les courbes de désorption sont en pointillés.*

Pour des a_w supérieures à environ 0,8, les 6 échantillons présentent la même évolution, le T2 « moyen » augmente avec l' a_w .

Par contre, pour des a_w inférieures à environ 0,8, l'étude du T2 en fonction de l' a_w met en évidence deux évolutions distinctes. Pour C5 et pour le *gluten*, T2 diminue lorsque l' a_w augmente. Par contre, dans le cas de la farine B1, de l'*amidon granulaire*, l'*amidon endommagé* et des *pentosanes*, T2 augmente au cours de l'hydratation.

La décomposition du T2 « moyen » en deux composantes « T2 court » et « T2 long » est nécessaire pour interpréter les résultats obtenus.

Pour des a_w inférieures à 0,76 :

➤ *Cas de B1* : Le T2 court augmente exponentiellement en fonction de l' a_w , la mobilité des molécules d'eau augmente progressivement au cours de l'hydratation, comme pour l'amidon. Pour des a_w inférieures à 0,6, T2 long, caractéristique de la mobilité des lipides évolue peu. Il semble donc que pour les faibles teneurs en eau, l'hydratation ne modifie pas la mobilité des lipides. Ces résultats sont en accord avec les travaux de ROUDAUT *et al.* [1998] sur l'influence de l'hydratation (entre 2 et 9 % d'eau) sur la mobilité des lipides du pain. Par contre pour des activités d'eau supérieures à 0,6, on observe une diminution de T2 long au cours de l'hydratation.

➤ *Cas de C5 et du gluten* : Les T2 court et long évoluent peu au cours de l'hydratation, en revanche, les populations relatives varient. P2 long attribué aux lipides « plus mobiles » diminue, alors que P2 court caractéristique des lipides « moins mobiles » et de l'eau, augmente. Si l'on considère que P2 long correspond essentiellement aux lipides « libres » et P2 court aux lipides « liés », l'évolution de ces populations corrobore les travaux de DAVIES *et al.* [1969] sur l'étude des lipides extractibles au cours de l'hydratation de la farine (Figure III.38). En effet, l'évolution des teneurs en lipides « libres » et « liés », présentées lors de cette étude, est similaire aux évolutions des populations mesurées par RMN pour C5 et le gluten. L'hydratation favorise les interactions hydrophobes entre les lipides et les polymères de la farine (amidon et protéines), ce qui provoque l'augmentation des lipides liés et la diminution des lipides libres, d'où une évolution similaire de leurs populations de protons.

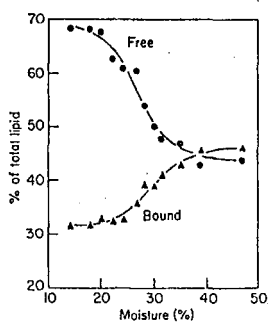


Figure III. 38 : évolution des teneurs en lipides « libres » et « liés » en fonction de l'humidité de la farine selon les travaux de DAVIES *et al.* [1969], d'après DANIELS [1974].

La farine B1 ne possède pas suffisamment de lipides pour séparer les composantes des lipides « libres » et « liés ». Mais la diminution de « T2 long » correspondant à l'ensemble des lipides met aussi en évidence la baisse de mobilité moyenne des lipides au cours de l'hydratation et confirme l'observation faite pour C5 et le gluten. On peut donc supposer que la baisse de la mobilité des lipides est un des facteurs expliquant la diminution de T1 pour des a_w comprises entre 0 et 0,8 (figure III.31 et III.32, p160).

Pour des a_w supérieures à 0,76 :

On observe des points d'inflexions correspondant certainement à l'augmentation de la mobilité des molécules d'eau, voire à l'apparition d'eau libre [LEUNG *et al.*, 1976]. Cependant, les résultats obtenus ne permettent pas de séparer les quatre populations de protons présentes dans les échantillons, à savoir les protons : des lipides libres, des lipides liés, de l'eau libre et de l'eau liée. Pour pouvoir identifier chaque population de proton et interpréter plus finement ces résultats, des études en RMN du solide seraient nécessaires.

III.3.6.3. Conclusion générale de l'étude RMN

Les mesures des temps de relaxation, T1 et T2 par RMN basse résolution ont donné des informations complémentaires sur l'évolution de la mobilité « moyenne » des protons de la farine au cours de l'hydratation.

Pour des activités d'eau inférieures à environ 0,8 , les mesures de T1 ont montré une baisse de la mobilité « moyenne » des protons des six échantillons, au cours de l'hydratation. Les mesures réalisées pour des activités d'eau supérieures à 0,8 ont permis de discriminer deux types d'échantillons : d'une part, les polysaccharides (amidon et pentosanes) et la farine B1 (riche en amidon), et d'autre part, le gluten et la farine C5 (riche en protéines). Ces résultats montrent que l'eau est moins mobile, donc plus fortement liée dans le cas des échantillons les plus riches en protéines.

A l'inverse, les mesures de T2 ont permis de différencier ces deux catégories d'échantillons pour des a_w inférieures à 0,76. Dans le cas de la farine C5 et du gluten, T2 diminue, alors que pour B1, l'amidon et les pentosanes, T2 augmente. La décomposition du signal RMN a permis de montrer que ces évolutions étaient respectivement dues à la baisse de la mobilité des lipides et à l'augmentation de la mobilité des molécules d'eau. L'augmentation

du T2, observée pour les six échantillons, à des a_w supérieures à 0,76 n'a pu être interprétée compte-tenu de la complexité du signal RMN mesuré.

Comme dans le cas des isothermes de sorption de vapeur d'eau, la RMN du proton n'a détecté aucune différence entre les fractions d'amidon granulaire et endommagé.

III.3.7. SPECTROSCOPIE FTIR

III.3.7.1. Influence du séchage des échantillons bruts sur l'allure des spectres FTIR

Les spectres FTIR des farines B1, C5 et des 4 fractions purifiées ont été réalisés sur des échantillons bruts (6 à 17 % d'eau) et secs (pastilles étuvées pendant 24 heures, à 40°C), afin d'étudier qualitativement l'influence de la déshydratation sur l'allure des spectres.

➤ Spectres de l'amidon et de l'amidon endommagé

La comparaison des spectres des échantillons bruts et secs permet d'identifier les pics modifiés par l'hydratation. Ainsi, lors de la déshydratation de l'amidon on observe la disparition des pics à 2065 et 1647 cm^{-1} , correspondant respectivement à la combinaison et aux vibrations de déformation, ν_2 , des molécules d'eau (Figure III.18, p138). On remarque que la position de ces pics n'est pas modifiée par le broyage de l'amidon (Figure III.19, p138). Il semble que pour les faibles états d'hydratation, la nature des liaisons entre l'eau et l'amidon, ainsi que l'état de l'eau ne dépendent pas du degré d'endommagement de l'amidon. On peut noter également que la position du pic correspondant aux vibrations de déformation des molécules d'eau est proche de celle observée pour l'eau liquide (1645 cm^{-1}).

La position des bandes comprises entre 1350 et 850 cm^{-1} , caractéristiques de la conformation des sous-unités glucose de l'amidon, ne semble pas affectée par la déshydratation de la farine. Ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par VAN SOEST *et al.* [1995] sur l'amidon de pomme de terre. Selon cette étude, l'intensité relative des pics observés dans cette zone évolue fortement au cours de l'hydratation. Il semble donc que la spectroscopie infrarouge, soit moins sensible aux modifications structurales dues à l'hydratation dans le cas de l'amidon de blé que dans celui de l'amidon de pomme de terre.

➤ Spectres FTIR du gluten et des farines B1 et C5

- *Bandes amide I et II*

Le séchage du gluten et des farines B1 et C5 provoque un « blue shift » du maximum de la bande amide I, respectivement de 1662 à 1657 cm^{-1} , de 1664 à 1654 cm^{-1} et de 1662 à 1658 cm^{-1} . La déconvolution des spectres en dérivées secondes permet d'attribuer ces différences à des modifications de la structure secondaire des protéines (Figure III.24 et III.25, p144). Pour les trois échantillons, on observe une diminution des pics caractéristiques des feuillettes β (de 1627 à 1636 cm^{-1}) et une augmentation des pics attribués aux hélices α et aux structures désordonnées. Il semble donc que la déshydratation favorise la stabilisation d'une structure en hélices α , des protéines. Cette observation devra être confirmée lors de l'hydratation des farines réalisées à différentes a_w .

Concernant le gluten et la farine C5 bruts, l'analyse de la dérivée seconde des spectres met en évidence la présence d'un pic de faible intensité, à 1648 cm^{-1} . Ce pic disparaît lors de la déshydratation des échantillons, il peut donc être attribué aux vibrations de déformation, ν_2 des molécules d'eau. On remarque que la position de ce pic est identique à celle observée pour l'amidon et est proche de celle mesurée pour l'eau liquide (1645 cm^{-1}). Il apparaît donc que les interactions entre l'eau et l'amidon et entre l'eau et les protéines mettent en jeu le même type de liaisons : des liaisons hydrogène.

Lors du séchage du gluten et de la farine C5, on observe un « red shift » de la bande amide II de 1536 à 1545 cm^{-1} pour B1 et de 1545 à 1547 cm^{-1} pour C5. Cette modification peut être attribuée à des modifications de liaisons hydrogène lors du séchage des farines.

- *Bandes caractéristiques des polysaccharides*

Comme dans le cas de l'amidon et de l'amidon endommagé, la déshydratation des farines ne modifie pas la position et les intensités relatives des pics caractéristiques de la structure des polysaccharides (Figure III.22 et III.23, p142).

III.3.7.2. Spectroscopie FTIR à pression de vapeur d'eau contrôlée

III.3.7.2.1. Validation de la méthode

La technique de mesure des spectres FTIR, dans la cellule de mesure à pression de vapeur d'eau contrôlée, diffère de celle précédemment utilisée pour caractériser les échantillons bruts. Les échantillons bruts ont été étudiés sous forme dispersée dans une pastille de KBr, alors que les farines étudiées à pression de vapeur d'eau variable sont sous forme de dépôt. Les spectres obtenus avec les deux techniques doivent être comparés afin de vérifier qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle des particules lors de la formation du dépôt. La comparaison des spectres ne révèle pas de différences notables entre les deux techniques, les farines peuvent donc être étudiées sous forme de dépôt (Figure III.39). Cependant, une zone comprise entre 1230 et 1180 cm^{-1} présente un déficit en absorbance dans le cas des farines sous forme de dépôt. Ce phénomène, inhérent à la technique utilisée est dû à des non-homogénéités locales dans le dépôt [PELLETIER, 1999]. Cette partie du spectre correspondant au début de la zone caractéristique des polysaccharides ne pourra donc pas être exploitée lors de notre étude.

La comparaison des spectres des échantillons secs en début et en fin de mesure atteste de l'absence de pollution organique des farines due à des fuites de gaz, ou de développement de micro-organismes, au cours de l'étude (Figure III.39). De plus, cette étude montre que l'hydratation de la farine par la vapeur d'eau n'a pas provoqué de changement structural irréversible.

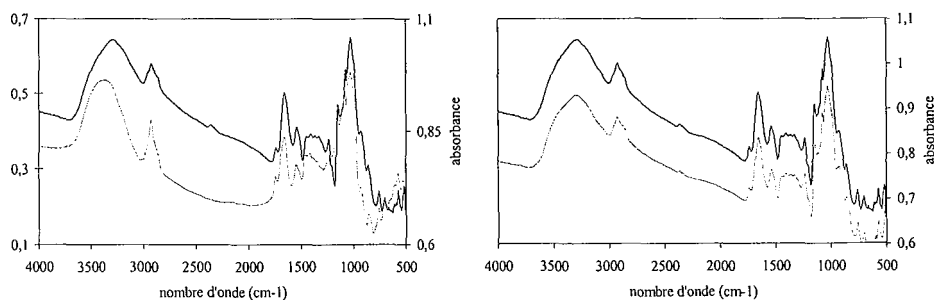


Figure III. 39 : A gauche : spectres FTIR originaux de la farine C5 sèche, mesurés suivant les deux techniques utilisées. (— Film; Pastille). A droite : spectres FTIR d'un film de farine C5 déshydratée. (— P/P0=0 en sorption ; P/P0=0 en désorption).

Cette étude préalable montre que la technique choisie pour étudier l'hydratation des farines en phase vapeur, est bien adaptée à nos échantillons.

III.3.7.2.2. Spectres FTIR bruts de B1 et C5 en fonction de l' a_w

Au cours de l'hydratation des farines, on observe une augmentation globale du signal infrarouge, rendant les bandes de vibration plus facilement discriminables (Figure III.40 et 41). Cette augmentation est due à un décalage progressifs de la ligne de base, attribué à des modifications de l'échantillon (gonflement) lors de l'hydratation. L'évolution des spectres montre que l'hydratation de la farine est progressive, cette évolution est en accord avec la forme des isothermes de sorption de vapeur d'eau. L'observation globale des spectres, ne révèle pas de modifications flagrantes au cours de l'hydratation de la farine. L'eau affecte donc peu la composition chimique des biopolymères de la farine. Cependant, une étude spécifique des bandes relatives aux protéines (bandes amides I et II) et à l'amidon permettra d'effectuer une analyse plus fine des spectres obtenus.

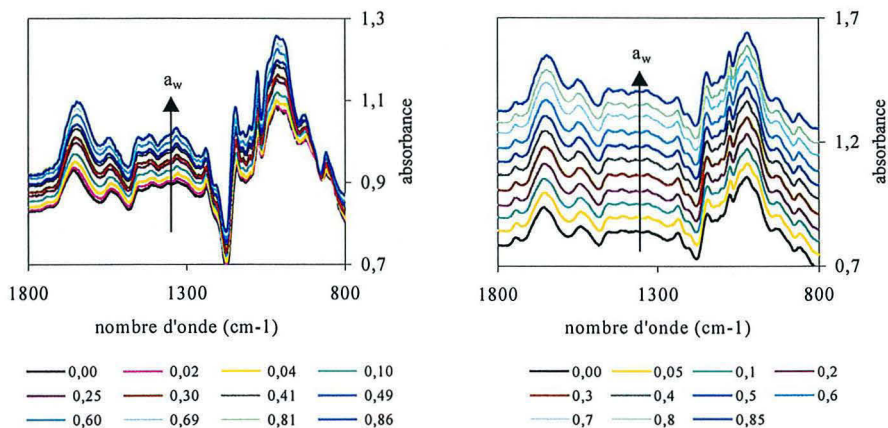


Figure III. 40 : spectres FTIR de la farine B1 en équilibre à différentes a_w comprises entre 0 et 0,86. N.b. à gauche, farine B1 et à droite, farine C5.

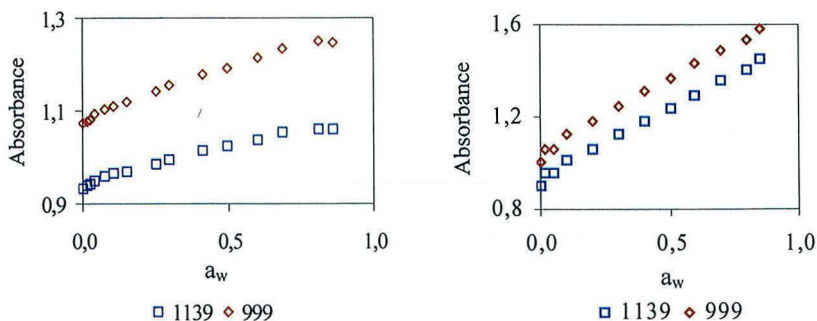


Figure III. 41 : Evolution des intensité des pics à 1139 et 999 cm^{-1} en fonction de l' a_w . N.b. à gauche, farine B1 et à droite, farine C5.

III.3.7.2.3. Bandes amides I et II

III.3.7.2.3.1. Etude des spectres

L'analyse des spectres des bandes amides I et II des protéines des farines B1 et C5 montre des modifications lors de l'hydratation (Figure III.42). Dans le cas de la farine B1, on observe un « red shift » de la bande amide I de 1658 à 1643 cm^{-1} (de 1658 à 1645 cm^{-1} pour la farine C5) et un « blue shift » de la bande amide II de 1535 à 1544 cm^{-1} (de 1537 à 1546 cm^{-1} pour la farine C5) au cours de l'hydratation, pour des a_w comprises entre 0 et 0,85.

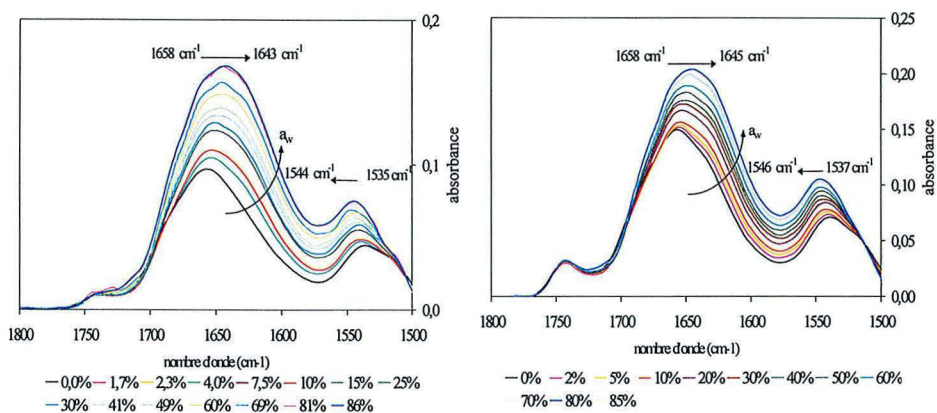


Figure III. 42 : spectres FTIR lissés et corrigés en ligne de base des bandes amide I et II d'un dépôt de la farine en équilibre à différentes a_w comprises entre 0 et 0,86.

N.b. : à gauche, farine B1 et à droite, farine C5.

Les évolutions observées pour la bande amide I peuvent être dues à des modifications de la structure secondaire des protéines [PEZOLET *et al.*, 1992], mais aussi à l'apparition du pic correspondant aux vibrations de déformation des molécules d'eau. En effet, les bandes d'élongation ν_{C-O} des groupements carboxyles des protéines et la bande de déformation δ_{O-H} de la molécule d'eau (ν_2) sont superposées. Seule la déconvolution des spectres permettra de séparer ces deux modes de vibration et d'attribuer les modifications observées à des changements structuraux des protéines et (ou) aux vibrations des molécules d'eau.

La bande amide II, correspondant aux vibrations de déformation δ_{C-N-H} des groupements amines des protéines, est très sensible aux liaisons hydrogène [WELLNER *et al.*, 1996]. Les modifications spectrales observées pour ces bandes peuvent donc être imputées aux modifications de liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires provoquées par l'hydratation.

III.3.7.2.3.2. Déconvolution des bandes amides I et II en dérivée seconde :

Les spectres déconvolués en dérivée seconde des farines B1 et C5 en équilibre à différentes a_w (0 ; 0,1 et 0,85) sont respectivement présentés figures 85 et 86. Les positions des bandes observées sur ces spectres sont respectivement portées dans les tableaux III.19 et III.20.

Tableau III. 19 : indexation des bandes amides I et II de la farine B1 au cours de l'hydratation. Positions obtenues d'après la dérivée seconde des spectres (position des bandes en cm^{-1}).

a_w	0	0,025	0,04	0,075	0,1	0,15	0,25	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,85
COOH	1741	1742	1742	1742	1742	1741	1740	1740	1741	1741	1741	1739	1740	1741
Feuillets β	1689	1691	1689	1691	1689	1689	1687	1682	1687	1682	1682	1680	1682	1684
Hélices α (st. dés.) [*]	1658	1660	1657	1660	1659	1660	1659	1655	1660	1660	1660	1662	1662	1662
Eau	-	-	-	-	-	-	-	-	1644	1645	-	1645	1645	1643
Feuillets β intramoléculaires	-	1635	-	1634	1633	-	-	-	1632	1637	1635	-	-	1636
Feuillets β exposés	-	-	1629	-	-	1629	1631	1628	-	-	-	-	1628	-
Feuillets β intermoléculaires	1623	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1623	-	-
	1593	1595	1598	1593	1591	1597	1994	-	-	1592	-	-	-	-
Hélices α	1539	1547	1543	1547	1545	1543	1545	1542	1545	1547	1545	1549	1543	1544
Feuillets β	1513	1517	1514	1515	1516	1514	1513	1515	1513	1512	1514	1512	1510	1510

Tableau III. 20 : indexation des bandes amides I et II de la farine C5 au cours de l'hydratation. Positions obtenues d'après la dérivée seconde des spectres (position des bandes en cm^{-1}).

a_w	0	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,85
COOH	1745	1743	1744	1745	1745	1745	1745	1745	1745	1745	1745	1745
COOH	-	-	1718	1718	1719	1718	1720	1720	1723	1722	1724	1720
Feuillets β	1690	1691	1689	1691	1689	1689	1687	1682	1687	1682	1684	1682
Hélices α (st. dés.) [*]	1658	1656	1656	1658	1659	1660	1660	1660	1662	1660	1662	1662
Eau	-	-	-	-	-	-	-	1648	1649	1646	1646	1645
Feuillets β exposés	1631	1631	1628	1629	1628	1629	1631	1630	1628	1630	1627	1627
Feuillets β intermoléculaires	1618	-	1618	-	-	1618	1615	1612	1615	-	-	-
	1592	1595	1597	1592	1595	1597	-	1600	-	-	-	-
Hélices α	1542	1541	1545	1546	1545	1548	1548	1549	1548	1547	1548	1550
Feuillets β	1513	1516	1516	1515	1516	1516	1516	1516	1516	1516	1513	1513

st. dés. : structure désordonnée

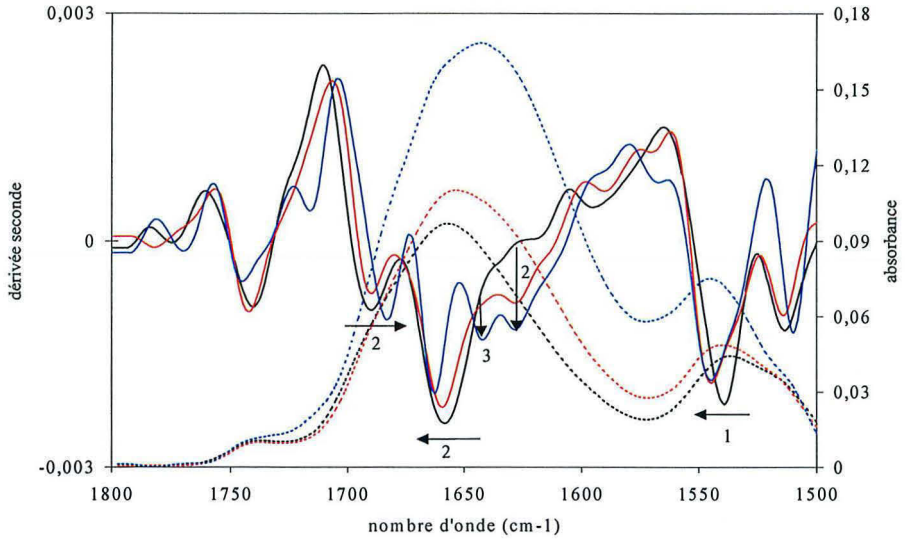


Figure III. 43 : spectres FTIR lissés et corrigés en ligne de base des bandes amide I et II d'un film de la farine B1 en équilibre avec 3 pressions relatives d'eau (pointillé). Dérivée seconde des spectres de B1 (trait continu). (— $a_w=0$; — $a_w=0,1$; — $a_w=0,86$). N.b. : 1 : 1^{ère} étape, 2 : 2^{ème} étape, 3 : 3^{ème} étape.

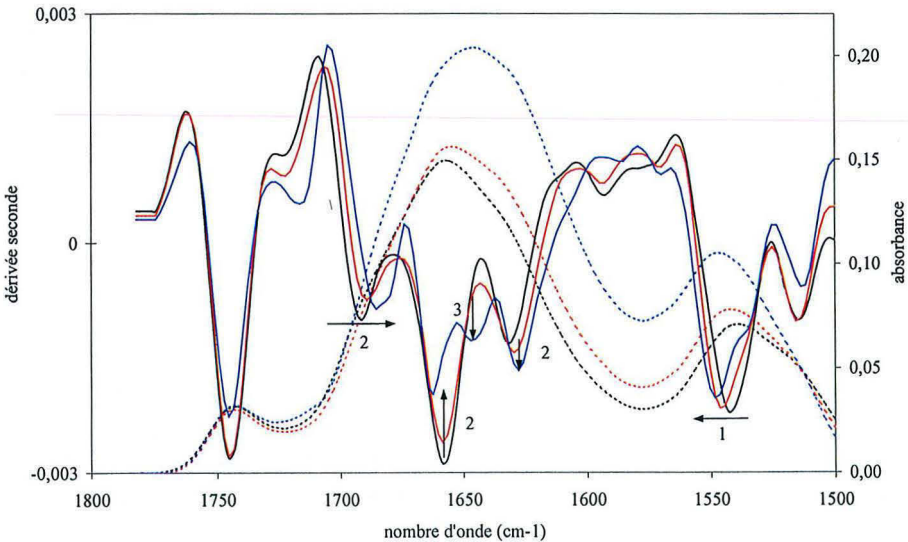


Figure III. 44 : spectres FTIR lissés et corrigés en ligne de base des bandes amide I et II d'un film de la farine C5 en équilibre avec 3 pressions relatives d'eau (pointillé). Dérivée seconde des spectres de C5 (trait continu). (— $a_w=0$; — $a_w=0,1$; — $a_w=0,85$). N.b. : 1 : 1^{ère} étape, 2 : 2^{ème} étape, 3 : 3^{ème} étape.

La déconvolution en dérivée seconde des bandes amide I et II permet d'analyser les positions et les intensités relatives des pics qui les composent. Les évolutions observées ne sont pas toujours très marquées, mais permettent tout de même de dégager des tendances. Cette étude met en évidence plusieurs étapes observées lors de l'hydratation des protéines de la farine. Les trois étapes de l'hydratation sont présentées schématiquement figures III.43 et III.44 à partir des spectres en dérivée seconde mesurés à trois a_w : 0 ; 0,1 et 0,85.

- *Premières étapes de l'hydratation : $a_w < 0,1$*

Concernant les premiers états d'hydratation, la bande amide II semble la plus affectée par la présence de molécules d'eau. Pour une augmentation de l' a_w de 0 à 0,1, le principal pic observe un déplacement dès les tous premiers états d'hydratation, de 1539 à 1545 cm^{-1} pour la farine B1 et de 1542 à 1546 cm^{-1} pour la farine C5. Ce phénomène observé également par WELLNER *et al.* [1996] lors de l'hydratation d' ω -gliadines et par BELTON *et al.* [1995] pour les gluténines à haut poids moléculaire, est attribué selon ces auteurs aux modifications de liaisons hydrogène provoquées par l'hydratation. Cette observation est confirmée par l'étude par calorimétrie d'immersion. En effet, les liaisons entre l'eau et les constituants de la farine, pour cette gamme d'hydratation sont des liaisons hydrogène. On peut noter, que la bande amide II correspond aux élongations de type N-H, on peut aussi émettre l'hypothèse que les groupements amines seraient les premiers affectés par l'hydratation des protéines. Les premières liaisons entre la farine et l'eau seraient donc de type N—H—O—H. Cette hypothèse est confirmée par la forte évolution de la bande amide A, observée à 3050 cm^{-1} au début de l'hydratation ($a_w < 0,1$). En effet, cette bande correspondant aux vibrations d'élongation $\nu_{\text{N-H}}$.

L'analyse de la dérivée seconde de la bande amide I ne montre pas de modification des positions des bandes pour cette gamme d'hydratation. Seules les intensités relatives évoluent légèrement au cours de l'hydratation. Ainsi, pour la farine B1 on observe une augmentation de la bande à 1635 cm^{-1} (1631 cm^{-1} pour C5) relative aux feuillets β et une diminution de la bande attribuée aux hélices α et aux structures désordonnées à 1658 cm^{-1} . Cette modification de la structure secondaire des protéines a aussi été observée par WELLNER *et al.* [1996] et par BELTON *et al.* [1995] lors de l'hydratation d' ω -gliadines et de gluténines à haut poids moléculaire.

- Deuxième étape : $0,1 < a_w < 0,5$

Dans un second temps, pour des a_w comprises entre 0,1 et 0,85 , on observe des modifications de la position des pics composant la bande amide I. Ce phénomène est dû à des modifications de la structure secondaire des protéines et probablement à l'hydratation des groupements carboxyles des protéines. En effet, la bande amide I correspond aux vibrations d'élongation $\nu_{C=O}$.

Pour la farine B1, les principales évolutions observées correspondent à un « blue shift » des pics relatifs aux hélices α de 1659 à 1662 cm^{-1} (de 1658 à 1662 cm^{-1} pour C5) et à un « red shift » du pic relatif aux feuillets β de 1689 à 1684 cm^{-1} (de 1691 à 1692 cm^{-1} pour C5). Concernant les intensités, les évolutions sont identiques à celles observées pour les premiers états d'hydratation à savoir une augmentation de la bande à 1633 cm^{-1} (1629 cm^{-1} pour C5) relative aux feuillets β et une diminution de la bande attribuée aux hélices α et aux structures désordonnées. Ces résultats confirment les observations faites sur les échantillons secs et bruts. Il semble donc que l'hydratation de la farine favorise la conformation des protéines en feuillets β , donc à une structure plus rigide des protéines. Cependant, les tendances observées peuvent être faussées par la modification des coefficients d'extinction des différentes bandes au cours de l'hydratation. L'étude RMN ne nous ayant pas permis de connaître l'influence de l'eau sur la mobilité des protéines, les modifications structurales observées restent hypothétiques.

- Troisième étape : $a_w > 0,5$

Pour la farine B1, pour des a_w supérieures à 0,4 (0,5 pour la farine C5), on observe l'apparition d'une bande comprise entre 1643 et 1645 cm^{-1} . Cette bande, caractéristique des vibrations de déformation des molécules d'eau, augmente lors de l'hydratation. Sa position est proche de celle trouvée sur les spectres de l'amidon (1647 cm^{-1}) et du gluten (1644 cm^{-1}). On peut noter que la position de la bande de l'eau est proche de celle de l'eau liquide (1645 cm^{-1}) [PELLETIER, 1999]. Pour des a_w supérieures à 0,4 les molécules d'eau présentent donc des modes de vibration comparables à l'eau liquide.

Pour cette gamme d'hydratation, les modifications structurales des protéines observées auparavant, se poursuivent.

On remarque que la spectroscopie FTIR n'a révélé aucune différence fondamentale lors de l'hydratation des protéines des farines B1 et C5.

III.3.7.2.4. Bandes de vibrations relative à l'amidon

La position des bandes caractéristiques de l'amidon évolue peu au cours de l'hydratation. La position du pic à 998 cm^{-1} , très sensible à l'hydratation, selon VAN SOEST *et al.* [1995], n'évolue pas au cours de notre étude. Les rapports d'intensités des bandes à 1047 cm^{-1} et 1035 cm^{-1} $R(1047 / 1035)$ caractéristiques de la cristallinité d'après VAN SOEST *et al.* [1995] restent constant au cours de l'hydratation (Figure III.45).

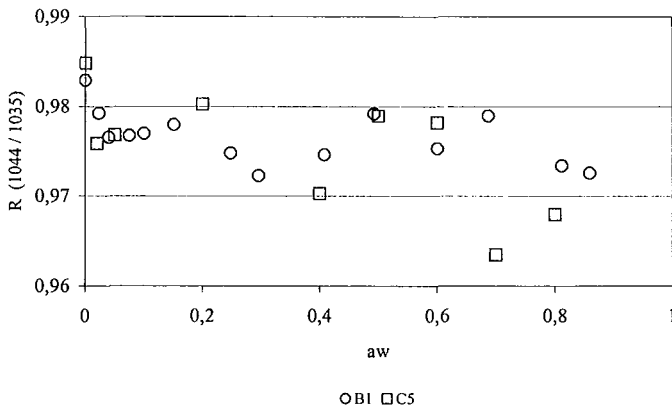


Figure III. 45 : évolution du rapport d'intensité des bandes FTIR à 1044 cm^{-1} et 1035 cm^{-1} des farines B1 et C5, $R(1044 / 1035)$ en fonction de l' a_w .

Cette étude n'a donc pas mis en évidence de modification structurale de l'amidon des farines au cours de l'hydratation. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette observation. Les modifications structurales de l'amidon sont généralement observées pour des teneurs en eau mettant en jeu des équilibres « amidon - eau liquide ». On peut donc supposer que les modifications structurales induites par l'hydratation par la vapeur d'eau sont trop faibles pour être constatées à l'échelle d'observation de la spectroscopie infrarouge. Une étude à un autre niveau d'observation, par diffraction des rayons X, à pression de vapeur d'eau contrôlée, a été envisagée afin de suivre l'évolution de cristallinité de l'amidon au cours de l'hydratation. Cependant, les modifications de cristallinité observées lors d'une étude préliminaire, entre une farine sèche et une farine hydratée à 50 % m.s., se sont révélées trop faibles pour poursuivre

cette étude. Cependant, il serait souhaitable de vérifier les résultats obtenus sur une farine n'ayant jamais été congelée. En effet, la congélation des farines, lors du stockage a peut-être provoqué des modifications structurales irréversibles.

III.3.7.3. Conclusion

L'étude menée par spectroscopie infrarouge a permis de suivre l'évolution de la structure secondaire des protéines au cours de l'hydratation. Cette étude a montré une augmentation des pics relatifs aux feuillettes β des protéines et une diminution des pics attribués aux hélices α . Ces résultats sont conformes aux études précédemment réalisées sur des fractions purifiées de protéines de blé. Il semble donc que la présence de 74 à 87 % d'amidon dans les farines n'influe pas sur les modifications structurales des protéines au cours de l'hydratation. On observe également que les évolutions observées sont similaires pour les deux farines B1 et C5.

L'analyse des bandes amide I et II des spectres FTIR a montré que les groupements amines des protéines semblent être affectés par l'hydratation avant les groupements carboxyles. Néanmoins, des mesures complémentaires, par spectroscopie Raman, par exemple, seraient nécessaires pour confirmer cette observation.

L'étude de l'évolution de la structure de l'amidon dans les particules de farines n'a révélé aucune modification structurale lors de l'hydratation, à l'échelle d'observation de la spectroscopie infrarouge.

Enfin, l'étude de dérivées seconde des spectres a mis en évidence la contribution des vibrations des molécules d'eau pour des a_w supérieures à 0,5. La position de cette bande est proche de celle trouvée sur les spectres de l'amidon et de l'eau liquide. Les molécules d'eau sorbées à des a_w supérieures à 0,5 ont donc des propriétés vibrationnelles proches de celles de l'eau liquide.

Comme lors de l'étude précédente, les propriétés d'hydratation de la farine de blé en équilibre avec l'eau en phase liquide ont été étudiées à différents degrés d'hydratation, et à différents niveaux d'observations :

- *Macroscopique* : mesures de capacité d'hydratation des farines.
- *Moléculaire* : spectroscopies RMN et analyse thermique différentielle

III.4.1. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

III.4.1.1. Evaluation de la quantité d'eau congelable

La quantité d'eau congelable présente dans les différents échantillons (B1, C5, AG, AE, gluten, pentosanes), à des degrés d'hydratation variables, a été mesurée par analyse thermique différentielle (ATD). Cette étude, est réalisée en supposant que l'eau congelable présente dans les échantillons hydratés, a les mêmes propriétés thermiques que l'eau pure. Les études préliminaires de fusion et la cristallisation de l'eau pure, ont conduit au choix de l'étude du pic de fusion de la glace. En effet, les enthalpies de fusion de l'eau mesurées ($318 \pm 5 \text{ J.g}^{-1}$) sont plus reproductibles, et dépendent moins de la vitesse de chauffage, que les enthalpies de cristallisation ($-216 \pm 30 \text{ J.g}^{-1}$). Pour comparaison, l'enthalpie de fusion de la glace donnée par la littérature est égale à 334 J.g^{-1} . La quantité d'eau congelable a donc été déterminée par calcul de l'aire totale du pic de liquéfaction de la glace (Figure III.46).

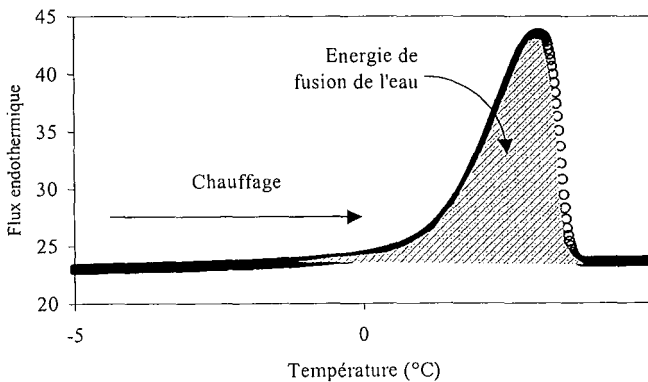


Figure III. 46: exemple de thermogramme obtenu par ATD pour une farine hydratée, cas de la farine C5 contenant 129 % d'eau m.s. (vitesse de chauffe : $1^{\circ}\text{C.min}^{-1}$).

III.4.1.2. Evolution de la quantité d'eau congelable en fonction du degré d'hydratation

L'eau congelable n'est observée qu'à partir d'une quantité totale d'eau variant entre 46 % (amidon endommagé) et 81 % (pentosanes), selon les échantillons. Ces valeurs supérieures à celles présentées dans la littérature, sont dues au mode de calcul choisi pour exprimer la teneur en eau totale (en tenant compte de l'humidité initiale de la farine). L'évolution de la teneur en eau congelable en fonction de la teneur en eau totale semble linéaire (Figure III.47). Selon, ROMAN – GUTIERREZ *et al.* [2002], la pente de cette droite renseigne sur l'évolution des interactions entre l'eau et la farine au cours de l'hydratation. Si la pente est supérieure à 1, la quantité d'eau non congelable diminue avec l'hydratation, du fait d'une diminution des interactions entre l'eau et les macromolécules lors de l'hydratation. Par contre, si la pente est inférieure à 1, l'hydratation favorise les interactions entre l'eau et la farine et la quantité d'eau non congelable augmente.

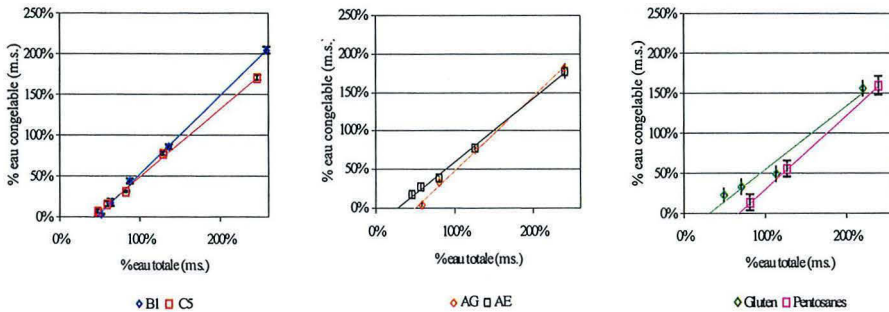


Figure III. 47 : influence de la teneur en eau totale, sur la teneur en eau congelable déterminée par ATD entre – 60 et 10 °C. A gauche, farines B1 et C5 ; au milieu, fractions d'amidon granulaire (97 % m.s.) et endommagé (89 % m.s.), et à droite, fractions de gluten (85 % m.s. de protéines) et de pentosanes solubles (40 % m.s.).

Dans notre cas, il semble que la pente de cette « droite » dépende du degré d'hydratation. Ainsi, nous avons calculé la pente de la droite : « % eau congelable = f(% eau totale » pour deux gammes d'hydratation : entre 40 et 80 % m.s. et entre 80 et 250 % m.s. (Tableau III.21).

4^{ème} PARTIE :

**ETUDE DE L'HYDRATATION DE LA FARINE.
CAS DE L'EQUILIBRE « EAU LIQUIDE – FARINE »**

Tableau III. 21 : régression linéaire de l'évolution de la teneur en eau congelable en fonction de la teneur en eau totale, pour les gammes d'hydratation : 46 – 80 % m.s., 80 – 200 % et 46 – 200 %. Les teneurs en eau congelables des farines B1 et C5, et des fractions d'amidon granulaire et endommagé, de gluten, et de pentosanes ont été déterminées par ATD. (a : pente, b : ordonnée à l'origine, r, coefficient de corrélation).

	B1	C5	AG	AE	G	P
a : 40 – 80 %	1,09	0,67	1,3	0,56	0,49	-
a : 80 – 250 %	0,95	0,84	0,93	0,87	0,86	0,92
a : 40 % - 250 %	0,96	0,83	0,96	0,82	0,79	0,92
b: 40 % - 250 %	-0,440	-0,335	-0,473	-0,277	-0,247	-0,611
r ² : 40 % - 250 %	0,99	0,99	0,99	0,99	0,97	0,99

➤ Entre 40 et 80 % m.s d'eau :

L'amidon granulaire présente une pente égale à 1,3 (>1). Alors que la pente calculée pour l'amidon endommagé est égale à 0,56 (<1). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par ROMAN – GUTIERREZ *et al.* [2002] pour le même type d'échantillon et la même gamme d'hydratation. Il semble donc que le broyage modifie les interactions entre l'eau « liquide » et l'amidon. Dans le cas de l'amidon granulaire, les interactions entre l'eau et l'amidon diminuent lors de l'hydratation, alors qu'elles augmentent pour l'amidon endommagé. Selon MULTON *et al.* [1980], l'eau ne peut pas pénétrer dans la zone cristalline de l'amidon mais seulement dans la zone amorphe. On peut donc supposer que dans le cas de l'amidon granulaire l'ensemble des zones amorphes de l'amidon soit hydraté à partir de 40 % m.s. d'eau. L'eau ajoutée, au-delà de 40 % m.s., provoque des modifications structurales (cristallisation) et des réarrangements moléculaires, entraînant la diminution des interactions entre l'eau et l'amidon. Alors que pour l'amidon endommagé très amorphe, le gonflement des granules d'amidon rend de nouvelles zones amorphes accessibles à l'eau. Ainsi, 44 % de l'eau ajoutée à l'amidon endommagé, au-delà de 40 % m.s. d'eau totale, est non congelable.

La pente obtenue pour le gluten, est égale à 0,49. Il semblerait que le réarrangement moléculaire des protéines du gluten, lors de l'hydratation provoque l'augmentation des interactions avec les molécules d'eau. Cependant, ces résultats sont en désaccord avec ceux présentés par ROMAN – GUTIERREZ *et al.* [2002]. En effet, selon ces auteurs, la pente obtenue pour le gluten est proche de 1. Les difficultés expérimentales pour obtenir une pâte homogène à partir des échantillons de gluten peuvent expliquer cette différence.

L'étude réalisée sur les farines de passage B1 et C5 montre l'influence de leur composition sur l'évolution des interactions entre l'eau et la farine. La pente calculée pour B1 est égale à 1,09. Ainsi, les interactions entre l'eau et la farine B1 diminuent au cours de l'hydratation, comme dans le cas de l'amidon granulaire. Alors que la farine C5 présente des propriétés comparables à celle de l'amidon endommagé et du gluten. Ainsi, 33 % de l'eau ajoutée à la farine C5, au-delà de 40 % m.s., est non congelable. Cette différence entre les deux farines permet d'expliquer les résultats contradictoires présentés dans la littérature. En effet, selon BUSHUK et MEROTRA [1977] et ROMAN – GUTIERREZ *et al.* [2002], environ un tiers de l'eau ajoutée, au-delà de 33 % m.s. d'eau totale, est non congelable (pente < 1), alors que d'après DAVIES and WEBB [1969], l'ajout d'eau, au-delà de 33 % m.s., ne modifie pas la quantité d'eau non congelable (pente = 1). La pente n'a pu être calculée pour les pentosanes faute de point dans cette gamme d'hydratation. En effet, le signal de l'eau congelable, n'est apparu que pour des teneurs en eau totale de l'ordre de 81 %.

➤ Entre 80 et 250 % m.s. :

Les tendances observées pour cette gamme d'hydratation sont similaires à celles présentées entre 40 et 80 %. Cependant, les pentes calculées sont plus proches de 1 que dans le cas précédent. Il semble donc qu'entre 80 et 250 % m.s. d'eau, les modifications structurales liées à l'hydratation soient moins importantes que pour la gamme d'hydratation comprise entre 40 et 80 %. Ainsi, l'ajout d'eau modifie moins les interactions entre l'eau et les macromolécules. La quantité d'eau non congelable est alors moins affectée par l'hydratation. Ces résultats montrent donc que l'évolution de la quantité d'eau congelable en fonction de la quantité d'eau totale n'est pas réellement linéaire (Figure III.48).

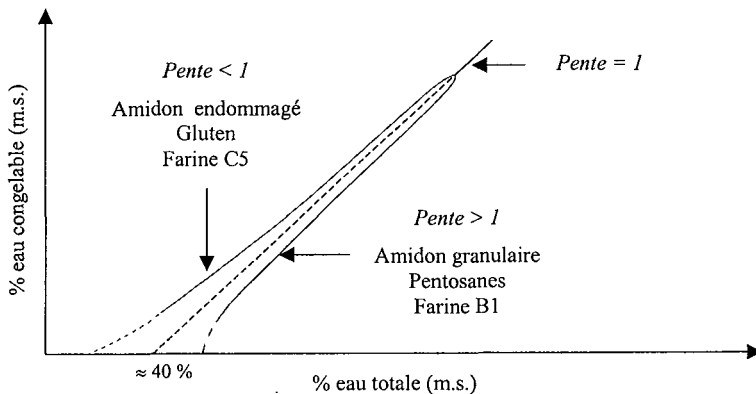


Figure III. 48 : représentation schématique des différentes évolutions de « la quantité d'eau congelable en fonction de la teneur en eau totale ».

Classiquement, la littérature présente des « teneurs en eau non congelable » caractéristiques de la farine étudiée. Ces valeurs peuvent être calculées de deux manières, soit par différence entre l'eau totale et l'eau congelable pour un degré d'hydratation donné [DAVIES and WEBB, 1969], soit à partir de la valeur pour laquelle la droite : « % eau congelable = f (% eau totale) », coupe l'axe des x [ROMAN – GUTIERREZ *et al.*, 2002]. Cependant, lors de notre étude nous avons montré que les résultats obtenus avec la première méthode dépendent du degré d'hydratation de la farine (pente \neq 1), et que ceux calculés avec la seconde méthode sont faussés par la non-linéarité de la courbe « % eau congelable = f (% eau totale) ». La « teneur en eau non congelable » d'une farine ne peut donc pas être considérée comme une valeur absolue. Ainsi, nous avons choisi de ne pas présenter ces valeurs lors de cette étude.

III.4.1.3. Conclusion

Cette étude de l'évolution de la teneur en eau congelable des farines à différents degrés d'hydratation, a mis en évidence deux comportements distincts :

- La **farine de début de mouture** B1, présente une évolution similaire à celle observée pour l'**amidon granulaire**. L'hydratation des échantillons provoque une diminution de la quantité d'eau non congelable (pente $>$ 1). Ce phénomène révèle une diminution des interactions entre l'eau et l'amidon granulaire.
- La **farine de fin de mouture** C5, présente une évolution comparable à celle de l'**amidon endommagé** et du **gluten**. L'hydratation des échantillons, s'accompagne d'une augmentation de la quantité d'eau non congelable (pente $<$ 1). Cette évolution est attribuée à une augmentation des interactions entre l'eau et les protéines, et entre l'eau et l'amidon endommagé au cours de l'hydratation.

La composition et le degré d'hydratation de la farine, ont donc une forte influence sur l'état de l'eau dans les pâtes et sur les interactions entre l'eau et les macromolécules de la farine.

III.4.2. RMN DU PROTON BASSE RESOLUTION

Les temps de relaxation T1 et T2 ont été mesurés sur les échantillons à différents degrés d'hydratation. Les échantillons étudiés sont les farines de passage de début et de fin de cycle de mouture (B1, B4, C11, C14, C1, C5 et C6), et les 4 fractions purifiées.

Pour l'ensemble des échantillons, on observe une augmentation des temps de relaxation T1 et T2 des protons avec l'hydratation, entre 30 et 250 % m.s. d'eau (Figures III.49 et III.50). Cette augmentation peut être attribuée à l'apparition d'eau libre. En effet, selon la littérature [LEUNG *et al.*, 1976 ; DI NOLA et BROSIO, 1983], pour la farine, le signal de l'eau libre mesuré par RMN apparaît aux alentours de 30 % m.s. d'eau.

L'augmentation T1 et T2 diffère selon les farines étudiées. Dans le cas des farines de fin de mouture (B1, C14, C5 et C6), l'augmentation des temps de relaxation est inférieure à celle observée pour les farines prélevées en début de mouture (B1, C11 et C1). La mobilité des molécules d'eau, dépend donc du degré de mouture de la farine. Ces résultats confirment ceux obtenus par ATD et montrent que les interactions entre l'eau et la farine dépendent de sa composition.

III.4.2.1. Evolution du temps de relaxation longitudinale, T1

Les valeurs de T1 mesurés à différents états d'hydratation montrent que l'eau est moins mobile dans la fraction **d'amidon endommagé** que dans celle **d'amidon granulaire** (Figure III. 49). Ce résultat confirme les résultats d'ATD, montrant une augmentation des interactions entre l'eau et l'amidon endommagé au cours de l'hydratation, et une diminution dans le cas de l'amidon granulaire. La faible augmentation de T1 mesurée pour le **gluten** au cours de l'hydratation est due aux fortes interactions entre l'eau et les protéines.

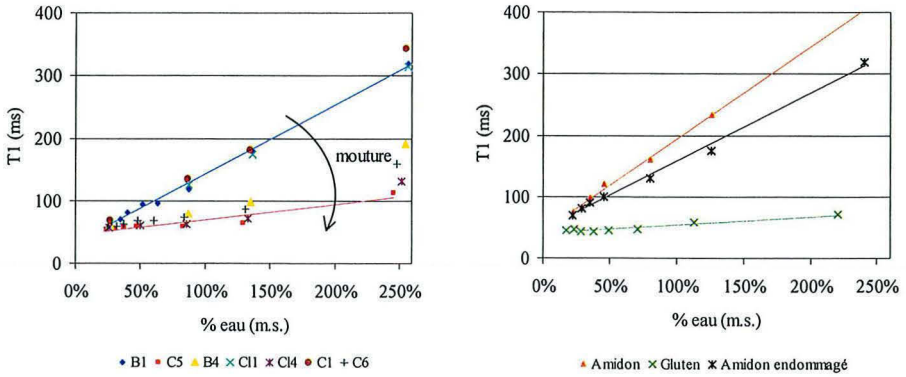


Figure III. 49 : influence du degré d'hydratation des échantillons, sur les temps de relaxation longitudinale, T1 « moyen » du proton, à 20°C (RMN Basse résolution, 20 MHz).

N.b. : à gauche, les farines B1, B4, C11, C14, C1, C5 et C6, et à droite, l'amidon granulaire, l'amidon endommagé et le gluten.

Les valeurs de T1 obtenues pour les **farines de passage**, à différents degrés d'hydratation sont comprises entre celles obtenues pour les fractions d'amidon et celles mesurées pour le gluten. Les farines de début de mouture (B1, C11 et C1) présentent des T1 proches de ceux de l'amidon. Au cours de la mouture, la teneur en protéines des farines augmente, les T1 diminuent et se rapprochent de ceux du gluten. La valeur de T1 est donc très sensible aux interactions entre l'eau et les protéines. Plus la farine est riche en protéines et plus la mobilité des molécules d'eau est faible.

III.4.2.2. Evolution du temps de relaxation transversale, T2

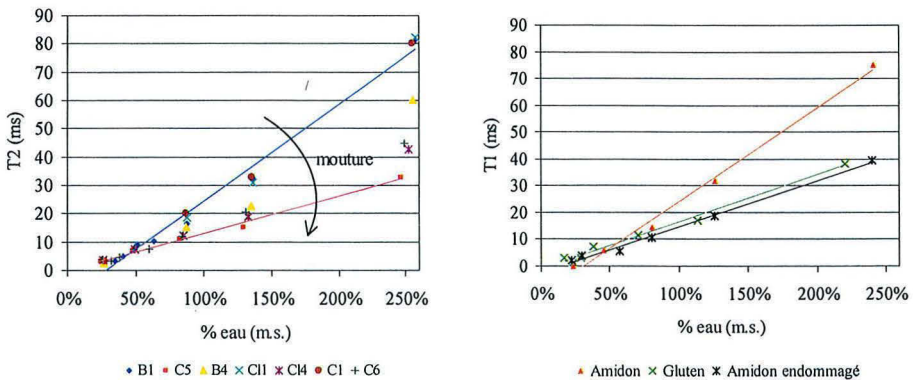


Figure III. 50 : influence du degré d'hydratation des échantillons, sur les temps de relaxation transversale, T2 « moyen » du proton, à 20°C (RMN Basse résolution, 20 MHz).

N.b. : à gauche : les farines B1, B4, C11, C14, C1, C5 et C6, et à droite l'amidon granulaire : l'amidon endommagé et le gluten.

Les évolutions de T2 sont globalement similaires à celles obtenues pour T1. Seuls les T2 obtenus pour l'amidon endommagé diffèrent de ceux de T1. En effet, l'amidon endommagé présente des T2 faibles comparables à ceux du gluten. Ainsi, les T2 mesurés pour les farines de passage à différents degrés d'hydratation, sont compris entre les T2 de l'amidon granulaire et ceux obtenus pour l'amidon endommagé et le gluten. Ainsi, il semble que l'évolution des T2 des farines au cours de leur hydratation soit sensible à la fois à leur teneur en protéines et en amidon endommagé. Les molécules d'eau sont plus restreintes dans les farines de fin de mouture riche en amidon endommagé et en protéines, que dans les farines de début de mouture.

III.4.2.3. Comparaison de l'ATD et de la RMN

Les deux méthodes utilisées sont sensibles à l'état de l'eau dans les pâtes. La comparaison des pentes de la droite « % eau congelable = f (% eau totale) » obtenues à partir de l'ATD, et de la droite « T2 = f (% eau totale) » obtenue par RMN montre que les deux techniques sont en accord (Figure III.51). Dans le cas de l'amidon granulaire et de la farine B1, les analyse thermiques montrent une diminution des interactions entre l'eau et les échantillons lors de l'hydratation. Ce phénomène se traduit en RMN par une forte augmentation des temps de relaxation. Par contre, dans les cas de la farine C5, de l'amidon endommagé et du gluten, les temps de relaxation augmentent plus faiblement, du fait de l'augmentation des interactions des molécules d'eau et les protéines et avec l'amidon endommagé.

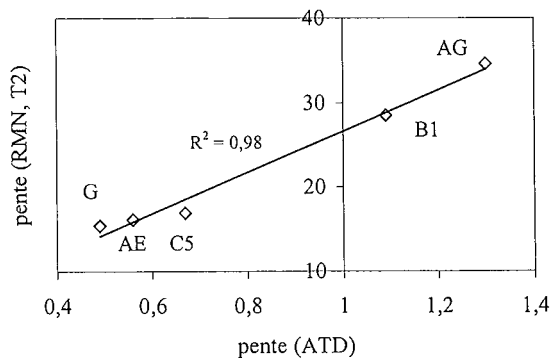


Figure III. 51 : comparaison des pentes de la droite « % eau congelable = f (% eau totales » obtenue à partir des résultats d'analyse thermique différentielle, et de la droite « T2 = f (% eau totales » obtenue par RMN du proton basse résolution (20MHz). Gamme d'hydratation étudiée : 40 – 80 % m.s. d'eau totale.

III.4.3. MESURES DES CAPACITES D'HYDRATATION DE LA FARINE

Dans cette étude, deux méthodes officielles par centrifugation ont été réalisées pour mesurer les **capacités de rétention d'eau (WRC)**, et une méthode d'ascension capillaire pour évaluer les **capacités d'absorption d'eau** des 14 farines de passage et des 4 fractions purifiées de farine. L'évolution des capacités d'hydratation mesurées au cours de chaque cycle de mouture est représentée dans les histogrammes de la figure III.52. Les valeurs et les écarts-type de chaque mesure sont indiqués dans le tableau III.22.

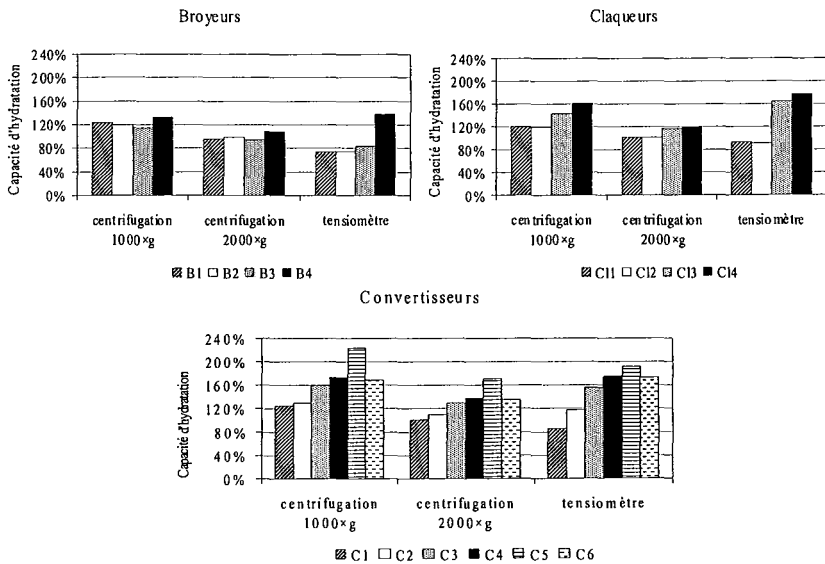


Figure III. 52 : capacités d'hydratation de chaque farine de passage, mesurées suivant les trois méthodes. Les capacités de rétention d'eau ont été mesurées à 1000xg, suivant la méthode AACC 51-61, à 2000xg, suivant la méthode AACC N°88-04. Les capacités d'absorption d'eau ont été mesurées par ascension capillaire à l'aide d'un tensiomètre.

Les capacités d'hydratation mesurées dépendent d'une part de la méthode utilisée, et d'autre part, du degré de mouture de la farine.

Tableau III. 22 : capacités d'hydratation des 14 farines de passage et des 4 fractions purifiées étudiées, mesurées suivant trois techniques. Les capacités de rétention d'eau ont été mesurées à 1000×g, suivant la méthode AACC 51-61 et à 2000×g suivant la méthode AACC N°88-04. Les capacités d'absorption d'eau ont été mesurées par ascension capillaire à l'aide d'un tensiomètre.

N.b. : Pour les farines de passage, les extrema sont signalés en gras.

	WRC 1000×g	WRC 2000×g	Ascension capillaire
B1	123 ± 3	96 ± 1	73 ± 3
B2	119 ± 4	98 ± 1	75 ± 3
B3	114 ± 1	94 ± 1	83 ± 1
B4	132 ± 1	108 ± 1	130 ± 6
C11	120 ± 1	101 ± 1	87 ± 6
C12	119 ± 1	101 ± 1	96 ± 6
C13	143 ± 3	116 ± 1	165 ± 4
C14	161 ± 1	119 ± 1	174 ± 6
C1	124 ± 4	101 ± 1	86 ± 2
C2	129 ± 2	110 ± 1	117 ± 1
C3	159 ± 1	129 ± 1	155 ± 3
C4	173 ± 3	138 ± 2	168 ± 6
C5	224 ± 3	171 ± 2	186 ± 6
C6	169 ± 1	135 ± 1	170 ± 4
A	91 ± 1	85 ± 1	89 ± 1
AE	387 ± 2	331 ± 3	284 ± 8
G	170 ± 2	162 ± 3	269 ± 7
P	-	-	-

III.4.3.1. Comparaison entre les méthodes

Les essais de répétabilité montrent que les coefficients de variation pour les deux méthodes de centrifugation sont compris entre 1 et 4 %. Pour la méthode par ascension capillaire, les coefficients de variation sont légèrement moins bons et compris entre 2 et 8 %.

La différence entre les capacités d'hydratation maximum et minimum, mesurées sur les 14 farines de passage par centrifugation à 2000×g, est de 78 %. Cette technique est moins discriminante puisque pour la méthode à 1000×g et pour l'ascension capillaire, cette différence est respectivement égale à 110 % et 113 %.

RASPER et DE MAN [1980] ont montré que les capacités d'hydratation mesurées par centrifugation sont fonction de la masse de l'échantillon (Figure III.53). Ainsi, les normes officielles fixent une masse d'échantillon standard pour chaque méthode de centrifugation. Les essais réalisés par ascension capillaire montrent au-delà de 180 mg, le mouillage de la farine n'est pas total. On remarque visuellement que le gonflement des granules d'amidon empêche la propagation de l'eau dans l'échantillon et forme un bouchon. Cependant, pour des valeurs comprises entre 40 et 180 mg les valeurs de capacités d'hydratation mesurées sont indépendantes de la masse et du tassement de la farine (Figure III.53). Seule la cinétique d'ascension capillaire dépend de ces deux facteurs.

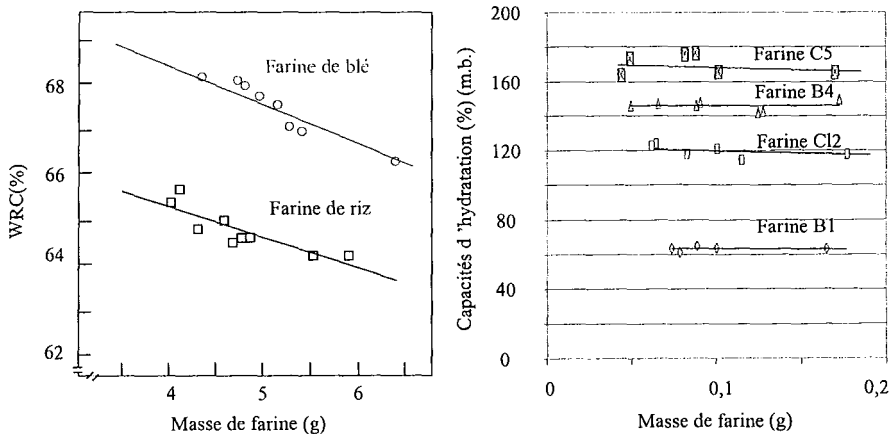


Figure III. 53 : évolution des capacités d'hydratation mesurées suivant les deux méthodes en fonction de la quantité d'échantillon mise en jeu. A gauche, capacités de rétention d'eau en fonction de la masse de farines de blé et de riz d'après RASPER et DE MAN [1980]. A droite, les résultats obtenus par ascension capillaire lors de notre étude.

La mesure de capacités d'hydratation par ascension capillaire par tensiométrie, mise au point lors de cette étude est donc une méthode répétable, et discriminante vis-à-vis des 14 farines de passage. De plus, cette méthode n'est pas affectée par la masse d'échantillon, dans la gamme de poids choisie.

Les WRC mesurées par centrifugation à 1000×g sont en moyenne 1,3 fois supérieures à celles mesurées à 2000×g. Cependant, les WRC mesurées suivant ces deux techniques évoluent linéairement l'une par rapport à l'autre (Figure III.54) ($r^2 = 0,98$; $p < 0,001$). D'après QUINN et PATON [1978], les résultats obtenus suivant la méthode à 2000×g, sans excès d'eau, ne sont pas affectés par la dissolution des espèces solubles. Celle-ci affecte donc peu les capacités de rétention d'eau des farines. Les différences observées entre les deux techniques de centrifugation sont donc uniquement dues aux différents modes opératoires utilisés (vitesse et temps de centrifugation, et masse de farine). Par contre, la figure III.54 montre que les capacités d'hydratation mesurées par ascension capillaire et par centrifugation n'évoluent pas linéairement. Chaque méthode met en jeu des mécanismes d'hydratation spécifiques, les résultats sont donc différents selon les techniques.

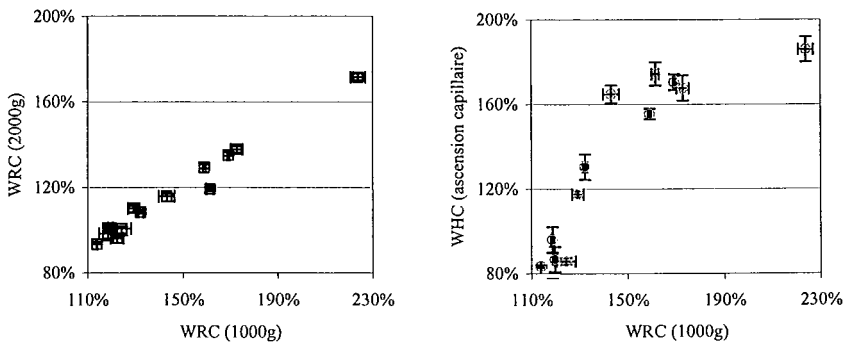


Figure III. 54 : évolution des WRC mesurées à 2000×g (à gauche) et des capacités d'absorption d'eau mesurées par ascension capillaire en fonction des WRC mesurées à 1000×g.

Les coefficients de corrélation (r), entre les capacités d'hydratation, la composition et les propriétés physico-chimiques des farines, ont été calculés afin d'évaluer l'influence de ces facteurs sur les capacités d'hydratation (Tableau III.23). La comparaison entre les coefficients de corrélation, montre que les capacités d'hydratation mesurées par ascension capillaire sont plus sensibles aux propriétés physiques des poudres (d_{90} : $r^2 = 0,73$, $p < 0,001$;

ρ aérée : $r^2 = 0,80$, $p < 0,001$; Comp. : $r^2 = 0,67$, $p < 0,001$), que celles mesurées par centrifugation ($1000\times g$: $d90$: $r^2 = 0,53$, $p < 0,005$; ρ aérée : $r^2 = 0,43$, n.s. ; Comp. : $r^2 = 0,36$, n.s.). Ces résultats, suggèrent que plus les particules sont fines, plus les farines absorbent d'eau par ascension capillaire. On peut faire l'hypothèse que ceci est dû au plus grand nombre d'espaces interparticulaires. Cette hypothèse est confirmée par la corrélation significative entre les capacités d'absorption d'eau mesurée par ascension capillaire et la compressibilité (Comp).

Les différences observées entre les techniques de centrifugation et d'ascension capillaire sont dues aux différents mécanismes d'hydratation mis en jeu. Lors de la centrifugation, les échantillons sont surhydratés, l'hydratation est spontanée, l'eau est en équilibre avec tous les constituants, puis l'excès d'eau est retiré. Alors que pour l'hydratation par ascension capillaire les échantillons secs sont progressivement hydratés. Ainsi, les capacités de rétention dépendent essentiellement de la composition de l'échantillon, alors que les capacités d'absorption dépendent aussi des espaces interparticulaires et donc des propriétés physiques de la poudre (granulométrie et densité vrac). De plus, les modifications structurales provoquées par l'hydratation sont différentes pour les deux techniques.

Tableau III. 23 : coefficients de corrélation (r) entre les capacités d'hydratation, la concentration des principaux constituants, la granulométrie, la densité vrac et la compressibilité des farines de passage.

r	WRC 2000×g	Ascension Capillaire	Protéines	AE	Pentosanes	d10	d50	d90	ρ aérée	ρ tassée	Comp.
WRC 1000×g	0.99*	0.86*	0.52 ^{ns}	0.90*	0.72***	-0.50 ^{ns}	-0.58 ^{ns}	-0.73**	-0.67 ^{ns}	-0.74**	0.62 ^{ns}
WRC 2000×g	-	0.85*	0.46 ^{ns}	0.93*	0.66 ^{ns}	-0.53 ^{ns}	-0.57 ^{ns}	-0.72**	-0.63 ^{ns}	-0.70***	0.58 ^{ns}
Ascension Capillaire		-	0.52 ^{ns}	0.94*	0.79**	-0.75**	-0.75**	-0.85*	-0.84*	-0.81*	0.83*
Protéines			-	0.34 ^{ns}	0.63 ^{ns}	-0.38 ^{ns}	-0.60 ^{ns}	-0.65 ^{ns}	-0.76**	-0.75**	0.71 ^{ns}
AE				-	0.61 ^{ns}	-0.68***	-0.69***	-0.81*	-0.72*	-0.73***	0.68*
Pentosanes					-	-0.61 ^{ns}	-0.51 ^{ns}	-0.55 ^{ns}	-0.66 ^{ns}	-0.58 ^{ns}	0.71***
d10						-	0.67 ^{ns}	0.62 ^{ns}	0.65 ^{ns}	0.48 ^{ns}	-0.75**
d50							-	0.93*	0.93*	0.84*	-0.93*
d90								-	0.94*	0.94*	-0.88*
ρ aérée									-	0.95*	-0.97*
ρ tassée										-	-0.85*

Valeur-p: * : $p < 0,001$; ** : $p < 0,005$; *** : $p < 0,01$; non significatif ($p > 0,01$)

III.4.3.2. Comparaison entre les farines : influence de la mouture

D'une façon générale, les capacités d'hydratation des farines de passage augmentent au cours de la mouture quelque soit la méthode utilisée. Par exemple, les capacités d'hydratation mesurées par ascension capillaire augmentent de 73 à 130 % m.s au cours du broyage, de 96 à 174 % m.s. au cours du claquage, et de 86 à 186 % lors du convertissage. Ainsi, les farines de fin de mouture absorbent environ deux fois plus d'eau que celles de début de broyage (Figure III.55).

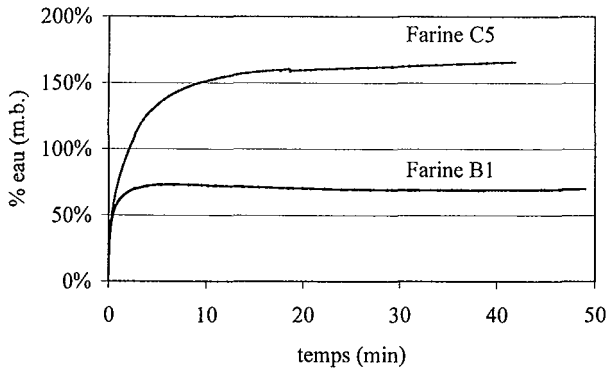


Figure III. 55 : exemple de cinétiques d'hydratation des farines B1 (début de broyage) et C5 (fin de broyage) mesurées par ascension capillaire.

Les coefficients de corrélation indiquent que les capacités d'hydratation des farines sont fortement liées à la teneur en amidon endommagé et ce pour toutes les techniques. ($0,82 < r^2 < 0,88$; $p < 0,001$). Ainsi, il semble que l'augmentation de 6,3 à 26,9 % m.s. soit le principal responsable de l'augmentation des capacités d'hydratation au cours de la mouture. La corrélation entre les capacités d'hydratation et la teneur en protéines est non significative et indépendante de la technique utilisée. L'augmentation de 9,9 à 16,9 % m.s. de la teneur en protéines au cours du process semble donc avoir une influence mineure sur l'évolution des capacités d'hydratation.

La corrélation entre la teneur en pentosanes et les capacités d'hydratation, semble dépendante de la technique mise en œuvre. En effet, les capacités d'absorption d'eau mesurées par ascension capillaire semblent plus sensibles à la concentration en pentosanes ($r^2 = 0,62$; $p < 0,005$) que celles obtenues par centrifugation (Tableau III.23).

III.4.3.3. Capacités d'hydratation des fractions purifiées

Les capacités d'hydratation des fractions purifiées d'amidon granulaire et endommagé, de gluten et de pentosanes ont été mesurées suivant les trois techniques afin de vérifier l'influence de chaque composant sur les propriétés d'hydratation de la farine (Tableau III.22).

Les capacités d'hydratation de l'**amidon endommagé** sont 3 à 4 fois supérieures à celles de l'**amidon granulaire** (Figure III.56). Ces résultats en accord avec la littérature [MULTON *et al.*, 1980], confirment l'influence de la cristallinité sur les capacités d'hydratation de la farine. Plus l'amidon est amorphe, et plus il absorbe d'eau.

Les capacités d'hydratation du **gluten** sont légèrement plus faibles que celle de l'amidon endommagé. En effet, le gluten absorbe entre 1,6 et 2,7 fois son poids en eau.

Les capacités d'hydratation de la fraction de **pentosanes** n'ont pu être déterminées en raison de sa forte solubilité.

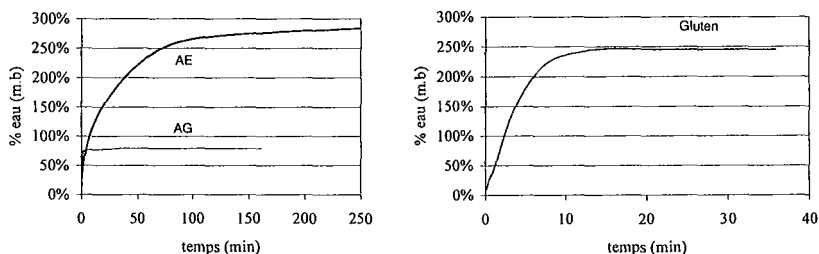


Figure III. 56 : exemple de cinétiques d'hydratation de l'amidon granulaire et de l'amidon endommagé (à gauche), et du gluten (à droite), mesurées par ascension capillaire.

Les capacités d'hydratation mesurées permettent d'établir un classement des échantillons. Ce classement dépend de la technique utilisée :

Par centrifugation :

Amidon endommagé > Gluten > Farine C5 > Farines B1 > Amidon granulaire

Par ascension capillaire :

Amidon endommagé > Gluten > Farine C5 > Amidon granulaire > Farines B1

III.4.3.4. Evaluation des capacités d'hydratation de la farine

III.4.3.4.1. Additivité des constituants

Comme dans le cas des capacités de sorption de vapeur d'eau, les capacités d'hydratation des farines ont été calculées en supposant qu'il y a additivité des capacités d'hydratation, de chaque constituant de la farine. Les capacités d'hydratation des fractions purifiées ont été calculées en tenant compte de la pureté et de la composition de chaque fraction, suivant les équations III.1, III.2, III.3 et III.4 (p151) précédemment utilisées (sans tenir compte des pentosanes).

Tableau III. 24 : capacités d'hydratation des fractions purifiées, calculées en prenant en compte leurs degrés de pureté.

	Ascension capillaire	Centrifugation 1000×g	Centrifugation 2000×g
AG	90%	92%	86%
AE	290%	395%	338%
Gluten	320%	195%	186%
B1	122%	117%	108%

Les capacités d'hydratation de la farine B1, calculées en tenant compte uniquement de la contribution du gluten et de l'amidon (granulaire ou endommagé) sont 3 à 60 % supérieures aux résultats expérimentaux. Or, ce calcul ne tient pas compte des propriétés d'hydratation des pentosanes. Conformément aux travaux de SOLLARS [1973], les capacités d'hydratation calculées sont donc surévaluées par rapport aux résultats expérimentaux. Il n'y a donc pas additivité des capacités d'hydratation de chaque constituant de la farine. Ces résultats confirment que les liaisons entre les différents constituants, modifient leurs propriétés d'hydratation, au sein même des particules de farine.

III.4.3.4.2. Modélisation

Les capacités d'hydratation mesurées ont été modélisées par Régression à Composante Principale (RCP). Cette combinaison de l'Analyse à Composante Principale (ACP) et de la Régression Linéaire Multiple (RLM), permet théoriquement de réaliser des corrélations linéaires multiples à partir de valeurs liées les unes aux autres.

Dans un premier temps nous avons modélisé les capacités d'hydratation de la farine en fonction de la teneur en amidon granulaire, en amidon endommagé, en protéines et en pentosanes. Les résultats obtenus donnaient des capacités d'hydratation de l'amidon négatives. Ce résultat mathématique, incohérent physiquement, provient de la forte évolution de la teneur en amidon granulaire au cours de la mouture. En effet, lors de la mouture, la teneur en amidon granulaire diminue de 33 %, alors que les teneurs en protéines, pentosanes, et amidon endommagé, augmentent respectivement de 7 %, 3 % et 20 %. Pour ne pas masquer l'influence des composants « mineurs » (Pentosanes, gluten, amidon endommagé), mais présentant des capacités d'hydratation importantes, nous avons fait le choix de modéliser les capacités d'hydratation uniquement en fonction des teneurs en amidon endommagé, en protéines et en pentosanes. Les résultats obtenus pour les capacités d'hydratation mesurées suivant les trois méthodes proposées sont donnés par les équations, III.5, III.6, III.7.

$$\text{WHC (ascention capillaire)} = 5 \times \%_{\text{Protéines}} + 2,6 \times \%_{\text{AE}} + 17,3 \times \%_{\text{Pentosanes}} - 0,2 \quad (\text{III.5})$$

$(r^2 = 0,98)$

$$\text{WRC (1000} \times \text{g)} = 3,5 \times \%_{\text{Protéines}} + 1,8 \times \%_{\text{AE}} + 11,3 \times \%_{\text{Pentosanes}} - 0,42 \quad (\text{III.6})$$

$(r^2 = 0,86)$

$$\text{WRC (2000} \times \text{g)} = 2,3 \times \%_{\text{Protéines}} + 1,4 \times \%_{\text{AE}} + 7,6 \times \%_{\text{Pentosanes}} - 0,45 \quad (\text{III.7})$$

$(r^2 = 0,90)$

Ce modèle mathématique ne tient pas compte de l'eau absorbée par l'amidon et des propriétés physiques des farines. Cependant l'ordre de grandeur des capacités d'hydratation de chaque constituant est en accord avec la gamme de capacités d'hydratation proposée par la littérature. Il semble d'après ces valeurs, que les protéines absorberaient plus d'eau que l'amidon endommagé. De plus, le modèle obtenu confirme les fortes capacités d'hydratation des pentosanes, présentées dans la littérature. En effet, les pentosanes absorberaient entre 8 et 17 fois leur poids en eau. Ce modèle permet donc de classer les échantillons selon leurs capacités d'hydratation calculée :

Pentosanes >> Protéines > Amidon endommagé

III.4.3.5. Conclusion

Les trois techniques utilisées montrent que la capacité d'hydratation de la farine ne peut être prise comme une valeur absolue, caractéristique de l'échantillon. En effet, les valeurs obtenues dépendent des processus d'hydratation mis en jeu.

On observe une forte augmentation des capacités d'hydratation des farines de passage au cours de la mouture. L'analyse des coefficients de corrélation montre que l'augmentation de la teneur en amidon endommagé est le principal responsable de cette évolution. Les mesures réalisées sur les fractions purifiées ont permis d'établir un classement des principaux constituants de la farine en fonction de leurs capacités d'hydratation. Ainsi, quelque soit la technique utilisée, les capacités d'hydratation de l'amidon endommagé sont supérieures à celles des protéines, elles-même supérieures à celles de l'amidon granulaire. Cependant, il n'y a pas additivité des capacités d'hydratation des constituants de la farine. Pour cette raison, nous avons évalué l'influence de chaque composant par régression linéaire principale. Les résultats obtenus sont en accord avec les données de la littérature et confirment les fortes capacités d'hydratation des pentosanes.

DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALES

DISCUSSION ET CONCLUSION GÉNÉRALES

Les principaux objectifs de ce travail étaient de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes d'hydratation de la farine de blé et de mieux appréhender l'influence des caractéristiques physico-chimiques des farines sur leurs propriétés d'hydratation. La démarche choisie était d'étudier les propriétés d'hydratation de farines de caractéristiques variables, et de fractions purifiées de leurs principaux composants hydrophiles (amidon granulaire, amidon endommagé, gluten et pentosanes). Les propriétés d'hydratation ont été étudiées pour des gammes d'hydratation comprises entre l'état sec (≈ 0 % m.s. d'eau) et la farine « totalement » hydratée à différentes échelles d'observation (macroscopique, microscopique, et moléculaire)

Nous avons choisi d'étudier des farines issues de chaque étape de la mouture. Nous avons mis en évidence des différences de composition et de propriétés physiques entre les farines, beaucoup plus importantes que celles habituellement observées dans la littérature. Schématiquement, on peut distinguer deux types de farines de passage, les farines de début et de fin de mouture. Les farines de début de mouture, sont essentiellement constituées de gros fragments d'albumen composés principalement d'amidon granulaire (80 % m.s.) et de protéines (10 % m.s.). Les farines de fin de mouture sont surtout constituées de petits fragments d'albumen, dans lesquelles les granules d'amidon sont fortement endommagés (27 % m.s. d'amidon endommagé). De plus, ces farines sont plus riches en protéines (16% m.s.), en pentosanes (4 % m.s.), et en cendres (2 % m.s.) que les farines de début de mouture. Les deux principaux facteurs responsables des différences observées sont : le mode d'extraction de la farine dans les différentes zones histologiques du grain de blé et la conduite du procédé de mouture.

Les analyses chimiques des fractions, d'amidon mécaniquement endommagé et des fractions commerciales d'amidon granulaire, de gluten et de pentosanes ont montré que celles-ci ne sont pas totalement pures. Néanmoins, nous avons considéré que les propriétés de ces fractions sont essentiellement dues à leur composant majoritaire. Ainsi, en comparant les spectres de diffractions des rayons X des farines et des fractions purifiées d'amidon, nous avons confirmé que l'amidon granulaire est d'avantage cristallin que l'amidon endommagé.

L'étude spectroscopique par **RMN du proton** et par spectroscopie infrarouge des échantillons bruts a permis de comprendre l'influence de la composition des farines sur les valeurs des temps de relaxation T1 et T2 des protons, et sur l'allure des spectres infrarouges. Les mesures de temps de relaxation ont mis en évidence des différences de mobilité des protons entre les farines de passage. Les temps de relaxation T1 et T2 sont des paramètres complexes qui ne reflètent pas seulement la mobilité des molécules d'eau, mais la mobilité moyenne de l'ensemble des protons présents dans les farines. Néanmoins, l'étude de farines sèches et délipidées a permis de montrer que le temps de relaxation T2 des protons des farines brutes reflétaient essentiellement la mobilité des lipides et des molécules d'eau. Ainsi, la mesure de T2 a permis de discriminer deux types d'échantillons en fonction de leur teneur en lipides : les farines de début de broyage et les fractions de polysaccharides (amidon granulaire, amidon endommagé et pentosanes) d'une part, et les farines de fin de mouture et la fraction de gluten d'autre part. Dans le cas des échantillons les plus pauvres en lipides, T2 reflète essentiellement la mobilité des molécules d'eau, alors que pour les échantillons riches en lipides, T2 est principalement caractéristique de la mobilité des lipides.

L'indexation des **spectres FTIR** de la farine et des fractions purifiées a montré que l'allure des spectres dépendait essentiellement de deux composants prépondérants, l'amidon et les protéines, mais aussi des molécules d'eau. La spectroscopie infrarouge informe sur la conformation de l'amidon et des protéines, et sur les états vibrationnels des molécules d'eau. Cependant, la comparaison des spectres FTIR des farines de début et de fin de mouture n'a pas révélé de différences significatives entre les deux farines.

Après avoir caractérisé les propriétés physico-chimiques, et spectroscopiques des échantillons bruts, nous avons suivi l'influence de ces caractéristiques sur les propriétés d'hydratation. Nous avons choisi d'étudier les propriétés d'hydratation pour une gamme de teneurs en eau comprises entre 0 et 250 % m.s. et correspondant à des activités d'eau comprises entre 0 et 0,99.. . Entre 0 et 0,95 , la teneur en eau des farines a été contrôlée par équilibre « farine vapeur d'eau ». Entre 0,95 et 0,99.. , la teneur en eau a été fixée par immersion (Figure 3). Les résultats obtenus par les deux méthodes peuvent donc être regroupés et interprétés par rapport à la teneur en eau de la farine (Figure 5).

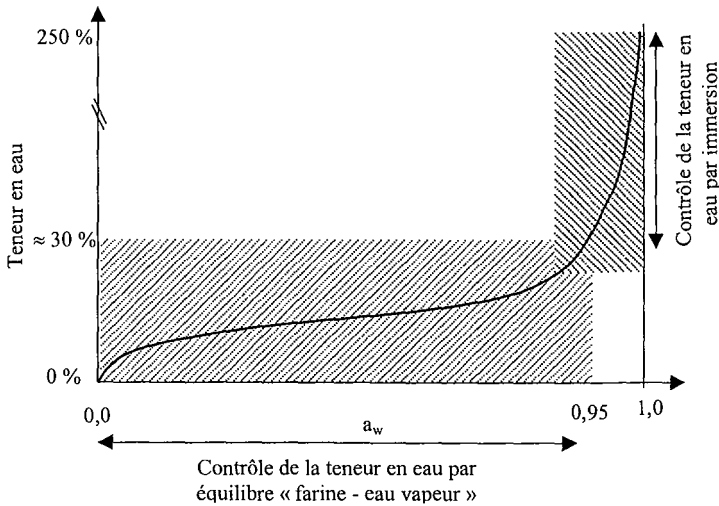


Figure 3: représentation schématique de la gamme d'hydratation étudiée.

- **Etude des mécanismes d'hydratation par la vapeur d'eau**

L'étude conjointe des isothermes de sorption de vapeur d'eau et des courbes de calorimétrie d'immersion a permis de mieux comprendre les mécanismes d'hydratation mis en jeu. Ainsi, le calcul des surfaces spécifiques à l'eau à partir de la monocouche GAB, a confirmé l'hydratation des sites internes aux particules de farine. En effet, les surfaces spécifiques à l'eau apparaissaient 1500 à 3000 fois supérieures aux surfaces des particules mesurées par physisorption de krypton. Seule une hydratation de l'ensemble des sites hydrophiles à l'intérieur et à la surface des particules de farines peut expliquer une telle différence. La calorimétrie d'immersion a permis de déterminer les enthalpies de sorption d'eau par la farine en fonction de l' a_w et confirme que l'hydratation de la farine par la vapeur d'eau se déroule en trois étapes :

- Dans la première partie de l'isotherme correspondant à la **monocouche**, les enthalpies de sorption de vapeur d'eau sont en moyenne de 15 kJ. mol^{-1} . Les molécules d'eau se fixent donc par liaisons H aux sites les plus hydrophiles internes aux particules. Cette étape se traduit sur les spectres infrarouges par un « blue shift » de la bande amide II, très sensible aux liaisons hydrogène.

- L'hydratation supplémentaire, **au-delà de la monocouche** met en jeu des liaisons plus faibles de type Van-der-Waals (en moyenne 1 kJ. mol^{-1}), caractéristiques de l'hydratation de sites moins polaires. Pour cette gamme d'hydratation, la bande amide II est peu affectée par l'hydratation.
- **Au-delà d'une a_w de 0,8**, les énergies de sorption, correspondent essentiellement au mouillage de la surface des particules et à la rétention par capillarité. La surface des particules étant très faible, les énergies mises en jeu sont très faibles.

Cette étude a donc confirmé les mécanismes d'**hydratation par sites** proposés par la littérature, dans le cas de la farine [RIGANAKOS *et al.*, 1989]. Par la suite, des études complémentaires sur la farine C5 et les fractions purifiées de gluten, d'amidon et de pentosanes permettraient de suivre l'influence de la composition sur les mécanismes d'hydratation.

- **Capacités d'hydratation des farines**

Les processus d'hydratation de la farine par la vapeur d'eau sont indépendants de sa surface spécifique, et dépendent essentiellement de sa composition. La comparaison des **capacités de sorption de vapeur d'eau** (CSVE) de la farine montre que pour des a_w inférieures à 0,76, la sorption de vapeur d'eau est principalement régie par l'amidon. En effet, l'amidon est le constituant majoritaire de la farine, il présente le plus grand nombre de sites hydrophiles. Pour des a_w supérieures à 0,76, la CSVE dépend des teneurs en pentosanes et en protéines. Ainsi, pour cette gamme d'hydratation, les fractions de pentosanes et de gluten sorbent plus de vapeur d'eau que l'amidon. Cependant, les calculs des CSVE fondés sur le principe d'additivité montrent que pour les fortes a_w , les CSVE dépendent aussi de la structure des farines, en particulier dans le cas de la farine de fin de mouture. Il apparaît donc que les modifications de structure induites par la mouture, modifient les propriétés d'hydratation des farines. Par contre, aucune différence n'a été observée entre l'amidon et l'amidon endommagé dans le cas d'équilibre « amidon – vapeur d'eau », quelle que soit la technique utilisée (RMN, FTIR, isotherme). La cristallinité et l'endommagement de l'amidon, n'influent donc pas sur les propriétés d'hydratation de l'amidon par la vapeur d'eau.

Les isothermes de désorption, les mesures de couleur des poudres et de taille des particules ont montré que les échantillons les plus riches en protéines tendent à s'agglomérer

pour des a_w supérieures à 0,8. On peut supposer que le mottage des particules provoque des modifications de texture et influe sur les propriétés d'hydratation de la farine de fin de mouture.

Lors de cette étude, les isothermes ont été réalisées par la méthode de l'équilibrage avec des solutions salines saturées. Cette technique présente l'inconvénient de ne pas pouvoir suivre l'hydratation en continu et conduit au risque de ne pas observer tous les événements. Par la suite, il serait intéressant de travailler par hydratation progressive de la poudre (système type Dynamique de Sorption de Vapeurs), afin de vérifier les interpolations réalisées entre chaque point correspondant aux solutions salines. De plus, ce système permettrait suivre les cinétiques d'hydratation des farines en fonction de leur composition. En effet, on peut supposer que la vitesse d'hydratation diffère selon les constituants.

Les mesures réalisées par microscopie optique n'ont pas permis de montrer un éventuel gonflement partiel des particules lors de l'hydratation par la vapeur d'eau. Une étude morphologique in situ des particules serait nécessaire pour suivre ce gonflement. Il serait intéressant à ce sujet de mettre à profit les récents progrès en microscopie environnementale à balayage électronique, à pression de vapeur d'eau contrôlé. En effet, cette technique permet de suivre l'évolution la taille et de la forme de quelques particules au cours de leur hydratation. De même, l'étude des isothermes de sorption sur un lit fluidisé permettrait d'individualiser les particules et d'éviter leur agglomération.

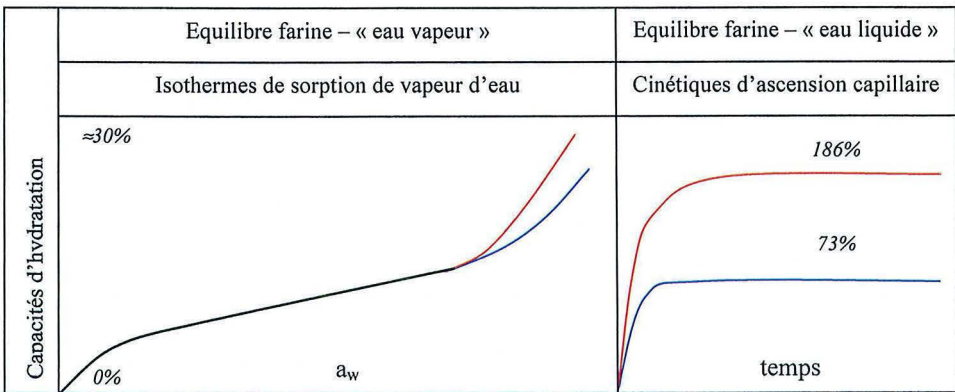


Figure 4 : représentation schématique des capacités d'hydratation des farines B1 (début de mouture) et C5 (fin de mouture), en fonction de leur niveau d'hydratation. — Farine B1 et — Farine C5.

Les trois techniques utilisées pour mesurer les **capacités d'absorption et de rétention** d'eau « liquide », confirment les différences de CSVE observées entre les deux farines pour des a_w supérieures à 0,8 (Figure 4). De la même façon, les analyses statistiques et les mesures réalisées sur les fractions purifiées confirment l'importance des pentosanes et des protéines. Par contre, contrairement aux isothermes de sorption, les mesures de capacités d'hydratation (eau liquide) des fractions d'amidon ont mis en évidence des différences notables entre les deux fractions. Ainsi, l'amidon endommagé (amorphe) absorbe entre 3 et 4 fois plus d'eau « liquide » que l'amidon granulaire (semi-cristallin). Ces mesures ont permis de confirmer l'influence de la cristallinité sur les propriétés d'hydratation de l'amidon [MULTON et al. 1980]. Ainsi, la forte augmentation des capacités d'hydratation des farines de passage au cours de la mouture a pu être essentiellement attribuée à l'augmentation de la teneur en amidon endommagé.

La solubilité des pentosanes commerciales n'a pas permis d'étudier leur hydratation par l'eau liquide. Or, un calcul par régression linéaire principale a amené à évaluer des capacités d'absorption d'eau variant de 700 à 1700 %. Ces valeurs conformes à la littérature confirment le rôle essentiel des pentosanes sur les propriétés d'hydratation des farines. Il serait donc intéressant par la suite, d'étudier une fraction de pentosanes insolubles dans l'eau.

En conclusion, l'influence de chaque composant de la farine sur ses capacités d'hydratation dépend des degrés d'hydratation, mais aussi du processus d'hydratation mis en jeu.

- **Etats de l'eau dans la farine hydratée**

La spectroscopie infrarouge, l'ATD, et la RMN ont respectivement permis de suivre les **états vibrationnels, thermodynamiques et dynamiques des molécules d'eau** au cours de l'hydratation (Figure 5). D'après les analyses thermiques réalisées, la totalité de l'eau de la farine est non congelable quelle que soit l' a_w . Ces résultats semblent en contradiction avec les énergies de sorption très faibles, mesurées par calorimétrie d'immersion pour des a_w supérieures à 0,8. Cependant, on peut supposer que pour ces a_w , les molécules d'eau soient piégées par capillarité, rendant leur mobilité trop faible pour être mesurées par ATD.

Les mesures des temps de relaxation, T1 et T2 par RMN basse résolution ont donné des informations sur l'évolution de la mobilité « moyenne » des protons de la farine au cours de

l'hydratation. Les évolutions des T2 courts, montrent une augmentation de la mobilité des molécules d'eau lors de l'hydratation. Cette technique n'a pas permis de différencier les molécules d'eau liées par liaisons H et par liaisons de Van-der-Waals.

Cependant, les valeurs des temps de relaxation mesurés pour les premiers états d'hydratation de la farine sont très faibles, et à la limite de la résolution de l'appareil. Seule une étude par RMN du solide adaptée à la mesure de temps de relaxation très faibles, permettrait de différencier ces deux types de molécules d'eau [DESBOIS, 1992]. Les points d'inflexions observés pour des a_w aux alentours de 0,76, ont été attribués à l'apparition d'eau plus mobile. Cette hypothèse est confirmée par les énergies de sorption très faibles calculées pour cette gamme d'hydratation par calorimétrie d'immersion. L'évolution de T1 pour des a_w supérieures à 0,76 montre que l'eau est moins mobile dans les échantillons les plus riches en protéines (Gluten et farine de fin de mouture).

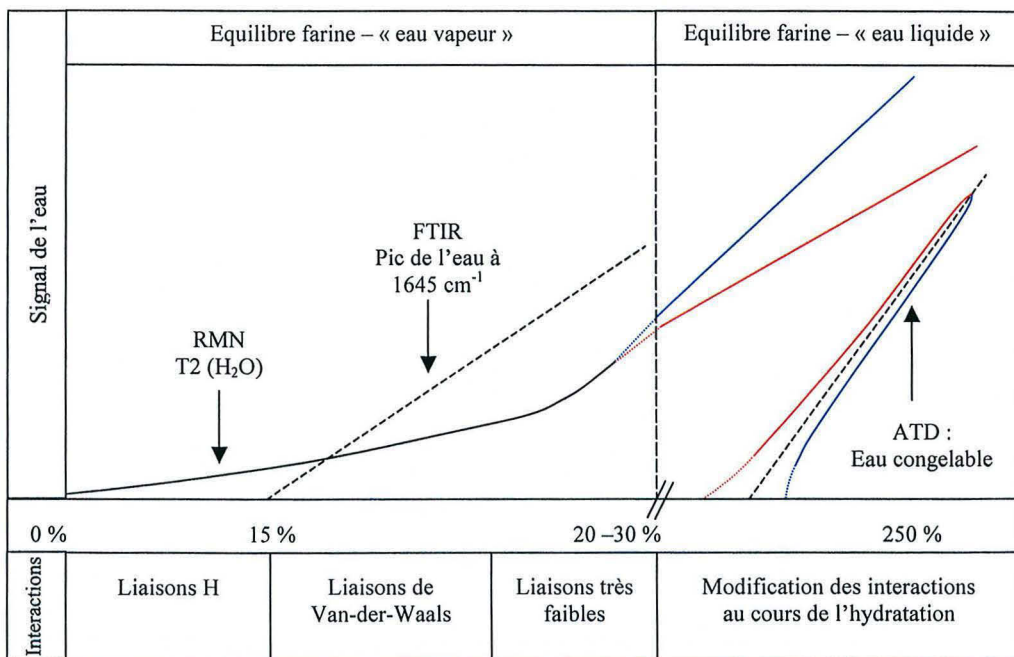


Figure 5 : représentation schématique du signal de l'eau obtenu par ATD, RMN et FTIR, dans les farines B1 (début de mouture) et C5 (fin de mouture), en fonction de leur niveau d'hydratation.

— Farine B1 et — Farine C5.

N.b. les échelles ne sont pas respectées pour faciliter la lecture de la figure.

L'étude par spectroscopie infrarouge a mis en évidence la présence d'un pic caractéristique des vibrations de déformation de l'eau, à 1645 cm^{-1} , pour des a_w supérieures à environ 0,5. Ces molécules d'eau ont des propriétés vibrationnelles proches de celles de l'eau liquide. La spectroscopie infrarouge n'a pas montré de différence notable entre les farines de début et de fin de mouture.

Les trois techniques utilisées pour suivre les états des molécules d'eau au cours de l'hydratation nécessitent que l'eau soit suffisamment mobile pour être observée. Cependant, la « mobilité minimale » dépend de la technique utilisée. Ainsi, la RMN permet d'évaluer la mobilité des molécules d'eau quelle que soit l' a_w , la FTIR est sensible aux molécules d'eau les plus faiblement liées (par liaison de Van-der-Waals et par capillarité), alors que l'eau n'est pas suffisamment mobile pour être détectée par congélation quelle que soit l' a_w . Le signal de l'eau congelable apparaît seulement lors d'ajout « d'eau liquide » pour des teneurs en eau totales de l'ordre de 40% m.s.

L'étude de l'évolution de la teneur en eau congelable en fonction du niveau d'hydratation a mis en évidence deux comportements. Lors de l'hydratation de la farine de début de mouture et de la fraction d'amidon granulaire, on observe une diminution des interactions avec les molécules d'eau. Alors que pour la farine de fin de mouture, le gluten et l'amidon endommagé, les ATD montrent une augmentation des interactions entre l'eau et ses constituants lors de l'hydratation. Ces observations confirmées par les mesures de T1 et T2 au cours de l'hydratation, ont été attribuées à des modifications structurales liées à l'hydratation. Cette étude met en évidence l'influence de la composition de la farine sur les interactions avec les molécules d'eau. En effet, l'hydratation semble augmenter l'affinité du gluten et de l'amidon endommagé pour l'eau.

On peut noter que d'autres techniques telles que la spectroscopie diélectrique et la Résonance Paramagnétique Electronique permettent aussi d'étudier la mobilité des molécules d'eau. Il serait intéressant par la suite de vérifier avec ces techniques les évolutions obtenues lors de notre étude.

- **Modifications structurales lors de l'hydratation**

La RMN et la *spectroscopie infrarouge* ont mis en évidence des modifications de structures à l'échelle moléculaire au cours de l'hydratation. Ainsi, la décomposition du signal RMN, T2 a mis en évidence la baisse de la mobilité des lipides.

Ce phénomène a été attribué à l'augmentation des interactions hydrophobes entre les lipides et les autres constituants de la farine lors de l'hydratation.

L'étude réalisée par *spectroscopie infrarouge* a permis de suivre l'évolution de la structure secondaire des protéines au cours de l'hydratation. Cette étude a montré que l'hydratation favorisait une structure en feuillets β des protéines au détriment des hélices α . Ce phénomène est identique à ceux présentés par la littérature pour des protéines purifiées. Il apparaît donc que l'environnement des protéines dans la farine influe peu sur leurs modifications structurales, au cours de l'hydratation. Par contre, à l'échelle d'observation de la spectroscopie infrarouge, l'hydratation ne semble pas affecter la conformation des polymères de l'amidon. Des mesures complémentaires, par des techniques non perturbées par le signal des molécules d'eau seraient nécessaires pour confirmer les résultats observés. Une étude par spectroscopie infrarouge de farines hydratées par du D₂O ou des mesures par spectroscopie Raman seraient des pistes intéressantes.

Par la suite, l'étude des modifications structurales des protéines et de l'amidon après immersion, par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X seraient nécessaires pour mieux comprendre les modifications d'interactions « eau – farine » observées par ATD. De la même façon, l'étude de la température de transition vitreuse (T_g) de l'amidon et du gluten, permettrait de suivre l'effet plastifiant de l'eau au cours de l'hydratation.

Notre étude a donc permis de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes d'hydratation de la farine de blé après sorption de vapeur d'eau et immersion. Ainsi, nous avons montré que les propriétés d'hydratation des farines (capacités d'hydratation, états de l'eau) dépendaient à la fois des caractéristiques physico-chimiques des farines mais aussi de leur niveau d'hydratation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AACC [1990] AACC approved methods. American Association of Cereal Chemists, 8^{ème} édition, St Paul, Minnesota, USA.
- ABDULLAH E.C. and GELDART D. [1999] The use of bulk density measurement as flowability indicators. *Powder Technology*, **Vol. 102**, 151 – 165.
- ABECASSIS J., BIZOT H., BULEON A., COLONNA P., DELLA VALLE G., GUILBERT S., LOURDIN D. [1999]. L'eau dans les produits céréaliers secs : ingrédient, additif ou agent technologique ?. Onzième rencontres Agoral, Nantes. Edition Tec&Doc, Paris.11 – 33.
- AMEMIYA J.I. and MENJIVAR J.A. [1992] Comparison of small and large deformation measurements to characterize the rheology of wheat flour doughs. *Journal of Food Engineering*. **Vol.16**, 91-108.
- ANDERSON B. [1946] Modification of the Brunauer, Emmett and Teller equation. *Journal of the American Chemical Society*. **Vol. 68**, 686-691.
- ANDREW [1985] N.m.r of solid biopolymers. *Polymer*, **Vol. 26**, 190 – 192.
- ANDRIEU J., SAMATOPOULOS A. and ZAFIROPOULOS M. [1985] Equation for fitting desorption isotherms of durum wheat pasta. *Journal of Food Technology*. **Vol. 20**, 651-657.
- AOAC [1995] Official methods of analysis. Association of Official Analysis Chemists, Washington, USA.
- ATKINS [1990] Physical – chemistry. 5^{ème} édition, Oxford University Press.
- BALTSAVIAS A., JURGENS A. and VAN VLIET T. [1999] Fracture properties of short – dough biscuit : effect of composition. *Journal of Cereal Science*. **Vol. 29**, 235-244.
- BARTOLUCCI J.C. [1987] Comportement rhéologique des pâtes et qualité des farines de blé tendres français en panification et en biscuiterie. Thèses, Paris VII, 300p.
- BARTON et al. [1999] Tailored porous materials. *Chem. Mater.*, **Vol. 11**, 2633 – 2656.
- BAUMANN H. [1966] Apparatur nach Baumann zur Bestimmung der Flüssigkeitsaufnahme von pulvirgen Substanzen. *Fette Seifen Anstrichmittel*. **Vol. 9**, 741-743.
- BELTON [1990] Can Nuclear Magnetic Resonance give useful information about stat of water in food study. Comment, *Agric & Food Chemistry*, **Vol. 2** (3), 179 – 209.
- BELTON [1994] NMR studies of protein hydration. *Prog. Biophys. Molec. Biol*, **Vol. 61**, 61 – 79.
- BELTON P. S, BOGRACHEVA T., CSERHALMI Z., CZUKOR B., GRANT A., LAMBERT N. and WELLNER N. [1997] NMR and FTIR studies of hydrated pea proteins. *Food Hydrocolloids*, **Vol. 11** (4), 485 - 491.
- BELTON P. S, OLQUHOUB I.J., FIELD J.M., GRANT A., SHEWRY P.R. and TATHAM A.S. [1994] 1H and 2H NMR relaxation studies of high Mr subunit of wheat glutenin comparison with elastin. *Journal of Cereal Science*, **Vol. 19**, 115-121.
- BELTON P. S., COLQUHOUN I. J., GRANT A., WELLNER N., FIELD J.M., SHEWRY P.R. and TATHAM A.S. [1995] FTIR and NMR studies on the hydration of a high-Mr subunit of glutenin, *International Journal of Biological Macromolecules*, **Vol. 17** (2), 74-80.
- BELTON P. S., GIL A. M., GRANT A., ALBERTI E. and TATHAM A. S. [1998] Proton and carbon NMR measurements of the effects of hydration on the wheat protein ω gliadin, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **Vol. 54**, (7), 955-966.
- BERTON B., SCHER J., HARDY J. [2001] Évolution des propriétés physico-chimiques d'une farine de blé au cours de son procédé technologique de fabrication, *Récents Progrès en Génie de Procédés*, **Vol. 77**, 539-544.
- BERTON B., SCHER J., VILLIERAS F. and HARDY J. [2002] Measurement of hydration capacity of wheat flour influence of composition and physical characteristics. *Powder technology*, **Vol. 128** (2-3) 326-331.

- BETTGE A.D. and MORRIS C.F. [2000] Relationships among grain hardness, pentosan fraction, and end-use quality of wheat. *Cereal Chemistry*. Vol. 77 (2), 241-247.
- BIZOT H. [1983] Using the "G.A.B." model to construct sorption isotherms. In : *Physical Properties of Foods*, p 43-54. Applied Science Publisher, London-New York.
- BLOEMBERGEN N., PURCELL E.M. and POUND R.V. [1948] Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption, *Physical Review*, Vol. 73 (7) 679-712.
- BOMBARA N., ANON M.C. and PILOSOFF A.M.R. [1997] Functional properties of modified wheat flours. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*. Vol. 30, 441-447.
- BROSIO E., ALTOBELLI G., SHI YUN YU and DI NOLA A. [1983] A pulsed low resolution NMR study of water binding to powdered milk. *Journal of Food Technology*. Vol. 18, 15-22.
- BROSIO E., ALTOBELLI G., and DI NOLA A. [1984] A pulsed low resolution NMR study of water binding to milk proteins. *Journal of Food Technology*. Vol. 19, 103-108.
- BRUNAUER S., EMMETT P.H. and TELLER E. [1938] Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 60, 309-319.
- BULEON A., COLONNA P., LELOUP V. [1990] Les amidons et leurs dérivés dans les industries des Céréales. *IAA*, 515 – 532.
- BULÉON A., COLONNA P., PLANCHOT V. and BALL S. [1998] Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 23 (2) 85-112.
- BURE J.[1975] Techniques meunières : du blé à la farine. *Economie et Médecine Animale*, Vol. 16, 27-42.
- BURE J.[1980] La pâte de la farine de blé, dans chimie du blé. Collection Promo6-ENSIA, édition S.E.P.A.I.C.
- BUSHUK W. and WINKLER C.A. [1957] Sorption of water vapour on wheat flour starch and gluten. *Cereal Chemistry*. Vol. 34 (2), 73-86.
- BUSHUK W. [1966] Distribution of water in dough and bread. *The Bakers Digest*. Vol. 40 (5), 38-40.
- BUSHUK W. and HILNKA I. [1964] Water as a constituent of flour, dough, and bread. *The Bakers Digest*. Vol. 37, 43-46, 92.
- BUSHUK W. and MEROTRA V.K. [1977 a] Studies of water binding by differential thermal analysis. I. Dough studies using the boiling mode. *Cereal Chemistry*. Vol. 54 (2), 311-320.
- BUSHUK W. and MEROTRA V.K. [1977 b] Studies of water binding by differential thermal analysis. II. Dough study using the melting mode. *Cereal Chemistry*. Vol. 54 (2), 320-325.
- BUSHUK W. and MEROTRA V.K. [1977 c] Studies of water binding by differential thermal analysis. III. Bread study using the melting mode. *Cereal Chemistry*. Vol. 54 (2), 326-332.
- BUSHUK W. [1993] Wheat flour proteins : composition, structure and functionality in breadmaking. *Polish Journal of food and nutrition sciences*. Vol. 2/43 (4), 5-23.
- CARR R.L. [1965] Evaluating flow properties of solids. *Chemical Engineering*, Vol. 18, 163 – 168.
- CASE J.M et FRANÇOIS M [1982] Etude des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces. *Agronomie*, Vol. 2 (10), 931-938.
- CHARPIN [1989] Les applications de la technique RMN basse résolution à l'analyse des jus sucrés. *Thèse Nantes*.
- CHEETHAM N.W.H. and TAO L. [1998] Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 36, 277-284.
- CHEN J.Y., PIVA M. and LABUZA T.P. [1984] Evolution of water binding capacity (WBC) of food fibres sources. *Journal of Food Science*. Vol. 49, 59-63.

- CHERIAN G. and CHINACHOTI P. [1997] Action of oxidants on water sorption, ^2H nuclear magnetic resonance mobility, and glass transition of gluten. *Bakers Digest*. **Vol. 74** (3), 312-317.
- CHIRIFE J. and IGLESIAS H.A. [1983] Equation for fitting water sorption isotherms of foods. Part 1 – a review. *Journal of Food Technology*. **Vol. 13**, 159-174.
- CLEEMPUT G., ROELS S.P., VAN OORT M., GROBET P.J. and DELCOUR J.A. [1993] Heterogeneity in the structure of water-soluble arabinoxylans in European wheat flours of variable bread making quality. *Cereal Chemistry*. **Vol. 70** (3), 324-329.
- COLONNA P., DELLA VALLE G., MABILLE F., ABECASSIS J. CUQ B. (2002) Procédés de création des produits céréaliers, dans « L'eau dans l'aliment », LE MESTE M., LORIENT D. et SIMATOS D., Editions Tec & Doc, Paris, 447 – 495.
- CUQ B., ROMAIN-GUTIERREZ A., FEILLET P. and ABECASSIS J. [1999] Influence des caractéristiques physiques et de la composition sur l'hydratation des farines. *Colloque Compiègne : Récents Progrès en Génie des Procédés : matériaux divisés et poudres alimentaires*. **Vol. 13**, 1
- CZEPIRSKI L., KOMOROWSKA – CZEPIRSKA E. and SZYMÓŃSKA J. [2002] Fitting different models for vapour sorption on potato starch granules, *Applied Surface Science*, **Vol. 7833**, 1-4.
- D'APPOLONIA L. [1971] Role of pentosans in bread and dough-A review. *Bakers Digest*. **Vol. 45** (6), 20-23, 63.
- D'APPOLONIA L. and KIM S.K. [1976] Wheat flour pentosans. *Bakers Digest*. **Vol. 50** (3), 45-49, 53-54.
- DA COSTA - CORREIA J.M. [1997] Contribution à l'étude des propriétés rhéologiques des farines de blé : Influence de la composition, de l'hydratation et de la distribution granulométrique des particules. *Thèse I.N.P.L.*, 174p.
- DANIELS N.W.R. [1974] Some effects of water in wheat flour doughs in Food Science and Technology, Edited by DUCKWORTH, Academic Press, London. 573 – 586.
- DAVID D. et CAPLAIN [1988] Mesures usuelles de caractérisation des surfaces, Thèse Paris Eyrrolles.
- DAVIES R.J. and WEBB T. [1969] Methods, apparatus : new product research, process development and design. *Chemistry and Industry*. (2), 1138-1139.
- DAVIES R.J., DANIELS N.W.R. AND Greenshields R.N. [1969] *Journal of Food Technology*, **Vol. 4**, 117.
- DE BOER J.H. [1953] *The dynamic character of adsorption* (second ed.), Clarendon Press, Oxford, UK.
- DE BOER J.H., LINSSEN B.G., and OSINGA TH. J. [1964] Studies on pore systems in catalysis. VI. The universal curve. *J. Catalysis*, **Vol. 4**, 643 – 648
- DE BOER J.H., LIPPENS B.C., LINSSEN B.G., BROKHOFF J.C.P., VAN DER HEUVEL A; and OSINGA TH. J [1966] The t-curve of multimolecular N₂ adsorption. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, **Vol. 21**, 405 – 414.
- DE KANTEREWICZ R.J., ELIZALDE B.E., PILOSOV A.M.R. and BARTHOLOMAI G.B. [1987] Water – oil absorption index (WOAI) : a simple method for predicting the emulsifying capacity of food proteins. *Journal of Food Science*. **Vol. 52** (5), 1381-1383.
- DELCOUR J.A., VAN WIN H. and GROBET P.J. [1999] Distribution and structural variation of arabinoxylans in common wheat mill streams. *Journal of Agriculture Food Chemistry*. **Vol. 47**, 27-275.
- DELWICHE S.R. and WEAVER G. [1994] Bread quality of wheat flour by near – infrared spectrophotometry : feasibility of modelling. *Journal of Food Science*. **Vol. 59** (2), 410-415.

- DELWICHE S.R., GRAYBOSCH R.A. and PETERSON C.J. [1994] Predicting protein composition, biochemical properties, and dough – handling. Properties of hard red winter wheat flour by near – infrared reflectance. *Cereal Chemistry*. Vol. 75 (4), 412-416.
- DENANTE I. [1987] Incidence de la mouture sur la production d'amidon endommagé. Conséquence sur la qualité de la farine. Principes de dosages *Industries des Céréales*. Vol. 46, 23-27.
- DEMIATE I.M., DUPUY N., HUVENNE J.P., CEREDA M.P. and WOSIACKI G. [2000] Relationship between baking behavior of modified cassava starch and chemical structure determined by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 42, 149-158.
- DESBOIS P. [1992] Répartition, mobilité et états de l'eau dans les produits céréalier de cuisson par résonance magnétique nucléaire. Thèse Université de Nantes, 170p.
- DEVAUX M.F., LE DESCHAULT DE MONREDON F., GUILBERT D., NOVALES B. and ABECASSIS J. [1998] Particle size distribution of break, sizing and middling wheat flours by laser diffraction. *Journal Science Food Agriculture*, Vol. 78, 237 – 244.
- DI NOLA A. and BROSIO E. [1983] Bound and free water determination by pulsed nuclear magnetic resonance. *Journal of Food Technology* Vol. 18, 125 – 128.
- DOUGLAS S.G. [1981] A rapid, method for the determination of pentosans in wheat flour. *Food Chemistry*. Vol. 7, 139-145.
- DOUSSEAU F., THERIEN M. and PEZOLET M. [1989] On the spectral subtraction of water from FTIR spectra of aqueous solutions of proteins. *Appl. Spectrosc.* Vol. 43, pp. 538-542.
- DRAPON R. [1985] Enzyme activity as a function of water activity, dans *Properties of water in foods*, SIMATOS D. and MULTON J.L. Edition Martinus Nijhoff Publisher, Dordrecht, Boston, Lancaster, 171 -190.
- DUBE R., INDRANI D., LEELAVATHI K. and SIDHU J.S. [1987] Flour mill steams. I. Physico-chemical and rheological characteristics. *Indians Millers*, Vol. 1, 17-34.
- DUMOULIN Y., ALEX S., SZABO P., CARTILIER L. and MATEESCU M. A. [1998] Cross-linked amylose as matrix for drug controlled release. X-ray and FT-IR structural analysis, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 37, (4) 361-370.
- DURAL N.H. and HINES A. [1993] Absorption of water on cereal – bread type dietary fibbers. *Journal of Food Engineering*. Vol. 20, 17-43.
- ELIASSON A.C., SILVERIO J. and TJERNELD, E. [1991] Surface properties of wheat flour-milling streams and rheological and thermal properties after hydration. *Journal of cereal science*. Vol. 13 (1), 27-39
- ELIZALDE B.E., PILOSOFF A.M.R. and BARTHOLOMAI G.B. [1996] Empirical model for water uptake and hydration rate of food powders by sorption and Baumann methods. *Journal of Food Science*. Vol. 61 (2), 407-409.
- ESCANYE L. [1984] Etude du temps de relaxation longitudinale des protons de l'eau dans les tissus biologiques. *Thèse Nancy 1*.
- FANNI J. [1987] Étude de l'hydratation de la β -lactoglobuline en présence de chlorure de sodium. *Thèse INPL*.
- FANNI J., Canet D., Elbayed K. and Hardy J. [1989] ^1H and ^{23}Na NMR relaxation studies of the NaCl/ β -lactoglobulin system equilibrated at various water activities. *Journal of Food Science*, Vol 54 (4), 909 – 916.
- FEILLET P. [2000] Le grain de blé : composition et utilisation. INRA Editions, Paris, 312p.
- GHORBEL D. and LAUNAY B. [1999] Adhesion properties of wheat flour doughs: description and application of an improved instrumental method. *Sciences des Aliments*. Vol. 19 (5), 559-578.

- GRACZA R. and GREENBERG S.I. [1963] The specific surface of flour and starch granules in a hard winter wheat flour and in its five subsieve-size fractions, *Cereal Chemistry*, Vol. 40, 51.
- GRANDVOINNET P. [1991] Composition biochimique des céréales, dans *Les Industries de Première Transformation des Céréales*, Godon B. et Willm C., éditions Tech & Doc, Lavoisier, Paris, p 221 – 234.
- GRANT A., BELTON P.S., COLQUHOUN I.J., PARKER M.L., PLIJTER J.J., SHEWRY P.R., TATHAM A.S., and WELLNER N. [1999] Effects of temperature on sorption of water by wheat gluten determined using deuterium nuclear magnetic resonance, *Cereal Chemistry*. Vol. 76 (2), 219 – 226.
- GREENSPAN [1977] Humidity Fixed Points of binary saturated aqueous solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A Physique and Chemistry*. Vol. 81, 89 – 93.
- GREER E.N. and STEWART B.A. [1959] The water absorption of wheat flour : relative effects of protein and starch. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. Vol. 10, 248-252.
- GUGGENHEIM E.A. [1966]. Applications of statistical mechanics, Clarendon Press, Oxford, UK.
- GUTTIERI M.J., BROWN D., GANNON D., O'BRIEN K. and SOUZA E. [2001] Solvent retention capacities of irrigated soft white spring wheat flours. *Corp. Sci.*, Vol. 41, 1054 – 1061.
- HARDY J. [1983] Diffusion et distribution du chlorure de sodium dans les fromages. Influence sur l'activité de l'eau et les propriétés de sorption d'eau. *Thèse INPL*, Nancy, 175p.
- HARDY J. [1999] Interactions de l'eau avec les constituants et propriétés d'hydratation des aliments : une introduction, dans les produits alimentaires et l'eau. Onzième rencontres Agoral, Nantes. Etdition Tec&Doc, Paris.11 – 33.
- HARDY and STEINBERG [1984] Interaction between sodium chloride and paracasein as determined by water sorption. *Journal of Food Science*, Vol. 49 (1) 127 – 131, 136.
- HEBRARD A., OULAHNA D., GALET L., CUQ B., ABECASSIS J., and FAGES J. [2001] Hydration properties of wheat durum semolina : influence of granulometry and temperature. *7^{ème} International Symposium on Agglomeration, Albi*, 853 – 864.
- HERMANSON A.M. [1972] Functional properties of food for foods-swelling. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*. Vol. 5 (1), 24-29.
- HONG J.H., IKEDA K., KREFT I. and YASUMOTO K. [1996] Near-infrared diffuse reflectance spectroscopic analysis of the amounts of moisture, protein, starch, amylose and tannin in buckwheat flours. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*. Vol. 42 (4), 359-366.
- HOSENEY R.C. and BROWN R.A. [1983] Mixograph study. V. Effect of pH. *Cereal Chemistry*. Vol. 60 (2) 124-34.
- IMBERTY A., BULÉON A., TRAN V. and PÉREZ S. [1991] Recent advances in knowledge of starch structure, *Starch / Stärke*, Vol. 43 (10), 375-384.
- INDRANI D. and VENKATESWARA RAO G. [2000] Effect of chemical composition of wheat flour and functional properties of dough on the quality of south Indian parotta. *Food Research International*, Vol. 33, (10), 875-881.
- ISPAS-SZABO P., RAVENELLE F., HASSAN I., PREDÁ M. and MATEESCU M. A. [2000] Structure-properties relationship in cross-linked high-amylose starch for use in controlled drug release, *Carbohydrate Research*, Vol. 323, (1-4) 163-175.
- JACQUOT M. [2002] Encapsulation des systèmes enzymatiques d'intérêt alimentaire. Thèse INPL, Nancy, 214p.
- JELACA S.L. and Hlynka I. [1971] Water-binding capacity of wheat flour crude pentosans and their relation to mixing characteristics of dough. *Cereal Chemistry*. Vol. 48, 211-222.

- JELACA S.L. and HLYNKA I. [1972] Effect of wheat – flour pentosans in dough, gluten, and bread. *Cereal Chemistry*. Vol. 49, 489-491.
- KNEIFEL W., ALBERT T., and LUF W. [1990] Influence of preheating skim milk on water-holding of sodium salts of caseinates and coprecipitates. *Journal of Food Science*, Vol. 55, 879.
- KNEIFEL W., PAQUIN T., ABERT T. and RICHARD J.P. [1991] Water-holding capacity of proteins with special regard to milk proteins and methodological aspect – A review. *Journal of Dairy Science*. Vol. 74 (4), 2027-2041.
- KRIMM S. [2002] Interpreting infrared Spectra of Peptides and Proteins, in ...
- KULP K [1972] Physicochemical properties of starches of wheat and flours, *Cereal Chemistry*, Vol. 49, 697.
- KUSUNOSE C., NOGUCHI S., YAMAGISHI T. and SEGUCHI M. [2002] Binding starch to tailings fraction by proteins in stored wheat flour. *Food Hydrocolloids*, Vol. 6 (1) 73-77.
- LABUZA T.P. and LEWICKI P.P. [1978] Measurement of gel water – binding capacity by capillary suction potential. *Journal of Food Science*. Vol. 43, 1269-1273.
- LABUZA T.P. and BUSK C.G. [1979] An analysis of the water binding in gels. *Journal of Food Science*. Vol. 44, 1379-1385.
- LABUZA T.P. [1985] Water binding of humectants in SIMATOS D. and MULTON J.L. : Properties of Water in food. *Edition Martinus Nijhoff Publishers*. Dordrecht, Boston, Lancaster.
- LABUZA T.P., KAAANANE A. and CHEN J.Y. [1985] Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of tow dehydrated foods. *Journal of Food Science*. Vol. 50, 385-391.
- LAMIOT E., POULIOT M., LEBEUF Y. and PAQUIN P. [1998] Hydration of whey powders as determined by different methods. *Journal of Food Science*. Vol. 44, 789-792.
- LANGMUIR [1918] The adsorption of gas on plane surfaces glass and mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 40, 1361 – 3165.
- LARSEN N.G., BARUCH D.W. and HUMPHREY-TAYLOR V.J. [1989] The effect of laboratory and commercial milling on lipids and other physicochemical factors affecting the breadmaking quality of wheat flour. *Journal of Cereal Science*. Vol. 9 (2), 139-148.
- LARSEN R.A. [1964] Hydration as factor in bread quality. *Cereal Chemistry*. Vol. 41, 181-187.
- LASZTITY R. [1984]. Maize proteins. The chemistry of cereal proteins. *CRC. Press*, 203p.
- LE BOTLAN D.J. and OUGUERRAM L. [1997] Spin-spin relaxation time determination of intermediate states in heterogeneous products from free induction decay NMR signals. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 349, (1-3), 339-347
- LE BOTLAN D., RUGRAFF Y., MARTIN C. and COLONNA P. [1998] Quantitative determination of bound water in wheat starch by time domain NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, Vol. 308, (1-2), 29-36.
- LE MESTE M. et CHIOTELLI E. [2002] Interactions entre l'eau et les autres constituants alimentaires – Rôles dans la conformation, l'état d'association, la stabilité et la fonctionnalité des molécules. dans « L'eau dans l'aliment », LE MESTE M., LORIENT D. et SIMATOS D., Editions Tec & Doc, Paris, 447 – 495.
- LE MESTE M., LORIENT D. et SIMATOS D. [2002] L'eau dans l'aliment, Editions Tec & Doc, Paris, 659p.
- LEE D.C., HARRIS P.I., CHAPMAN D. and MITCHELL R.C. [1990] *Biochemistry*, Vol.29, 9185-9193
- LEE F.A. [1970] The effects of « bound » and « available » water on enzymatic processes in wheat flour doughs. *Food Technology in Australia*, Vol. 22 (9), 516 – 520.

- LETANG C., PIAU M. and VERDIER C. [1999] Characterisation of wheat flour-water doughs. Part I : Rheometry and microstructure. *Journal of Food Engineering*. **Vol. 20** (4), 121-132.
- LEUNG H.K., STEINBERG M.P., WEI L.S. and NELSON A.I. [1976] Water binding of macromolecules determined by pulsed NMR. *Journal of Food Science*. **Vol. 41**, 297-300.
- LEUNG H.K. and STEINBERG M.P. [1979] Water binding of food constituents as determined by NMR, freezing, sorption and dehydration. *Journal of Food Science*. **Vol. 44**, 1212-1216, 1220.
- LEUNG H.K., MAGNUSON J.A. and BRUINSMA B.L. [1979] Pulsed nuclear magnetic resonance study in flour doughs. *Journal of Food Science*. **Vol. 44**, 1408-1411.
- LEUNG H.K., MAGNUSON J.A. and BRUINSMA B.L. [1983] Water binding of wheat flour doughs and breads as studied by deuterium relaxation. *Journal of Food Science*. **Vol. 48**, 95-99.
- LEWICKI P.P. [2000] Raoult's law based food water sorption isotherm. *Journal of Food Engineering*. **Vol. 43**, 31-40.
- LINDSAY M.P. and SKERRITT J.H. [1999] The glutenin macropolymer of wheat flour doughs : structure-function perspectives in *Trends in Food Science and Technology*. **Vol. 10** (8), 247-253.
- LIU Q., CHARLET G., YELLE S. and ARUL J. [2002] Phase transition in potato starch – water system I. Starch gelatinization at high moisture level, Food Research International, **Vol. 35**, 397-407.
- LONCHAMP P. [2001] Physico-chimie des interactions triacylglycérols – matériaux poreux en filtration hydrophobe : approche thermodynamique et spectroscopique. Thèse INPL, 162p
- MAACHE – REZZOUG Z. [1995] Contribution à l'étude de l'aptitude technologique des pâtes biscuitières. Thèse UT Compiègne, 161p.
- MADENE A. [2002] Contribution à l'Etude des Propriétés Rhéologiques des Farines de Blé : Influence de la Mouture. DEA ENSAIA INPL,
- MALVERN [2001] Guide de la granulométrie LASER.
- MANGAVEL C., CARRE P., SANCHEZ A.C., BARBOT J., POPINEAU Y. and GUEGUEN J. [1999] Film formation from wheat gluten proteins : a Fourier Transformation Infrared Spectroscopic study. *Biopolymer Science : Food and Non Food Application, les colloques INRA*, **Vol. 91**, 257-261.
- MARIETTE F. [1992] Etude RMN de produits laitiers. Interprétations des phénomènes de relaxation et applications analytiques. *Thèse Nantes*.
- MAZERAND C. et PILON R. [1974] Etude des facteurs d'endommagement de l'amidon au cours de la mouture sur cylindres. *Industrie Meunière*, 12 – 20.
- MCCIRNACK G., PONOZZO G. and MACRITCHIE F. [1991] Contribution to bread making of inherent variations in lipid content and composition of wheat cultivators. II. Fractionation and reconstitution study. *Journal of Cereal Science*, **Vol. 13**, 263 – 274.
- MEIBOOM S. and GILL D. [1958] *Rev. Sci. Instr.*, **Vol. 29**, 6881.
- MERDITH P. [1969] Water adsorption in Wheat flour. *Bakers Digest*, **Vol. 43** (4), 42-47.
- MERRITT P.P. and STAMBERG O.E. [1941] Some studies on flour absorption. *Cereal Chemistry*. **Vol. 18**, 632-639.
- MIKHAYLENKO G.G., CZUCHAJOWSKA Z., BAIK B.K. and KIDWELL K.K. [2000] Environmental influence on flour composition, dough rheology, and baking quality of spring wheat. *Cereal Chemistry*, **Vol. 77** (4), 507-511.
- MILLER B.S. and KASLOW D. [1963] Determination of moisture by nuclear magnetic resonance and oven methods in wheat, flours and doughs. *Food Technology*, **Vol. 17**, 142-145.
- MILLER H. [1968] A micro centrifuge to determine water – retention properties of wheat flour. *Cereal Chemistry*. **Vol. 45**, 109-114.

- MORRISON [1978] Cereal lipids, in Pomeranz Y., *Advance in Cereal Science and Technology (Vol. 2)*, Edition AACC, St Paul MN, USA, p 221-348.
- MOUSSERI J., STEINBREG M.P., NIELSON A.I. and WEI L.S. [1974] Bound water capacity of corn starch and its derivatives by NMR. *Journal of Food Science*. **Vol. 39**, 114-116.
- MULTON J.L., BIZOT H. ET MARTIN G. [1980] Eau (teneur, activité, absorption, propriétés fonctionnelles) – humidité relative, dans « introduction à la biochimie et la technologie de l'aliment » CHEFTEL J.L. et CHEFTEL H., **Vol. 1**, *Techniques et Documentation*, Paris.
- NORME AFNOR NF X 11-630 [1983] Granulométrie – vocabulaire. Terme de langage pour la granulométrie.
- OSBORNE [1907] The protéins of wheat kernel. Publication N°84, *Carnegie Institute Washington D.C.*
- OVERLOOP K. and VAN GERVEN L. [1993] Exchange and cross-relaxation in adsorbed water. *Journal of Magnetic resonance, Series A*, **Vol. 101**, 147 – 156.
- OVERLOOP K. and VAN GERVEN L. [1993] Freezing phenomena in adsorbed water as studied by NMR. *Journal of Magnetic resonance, Series A*, **Vol. 101**, 179 – 187.
- PELLETIER M. [1999] Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces : Le cas des phyllosilicates. Thèse INPL, Nancy, 375 p.
- PEZOLET M., BONENFANY S., DOUSSEAU F. and POPINEAU Y. [1992] Conformation of wheat gluten proteins: Comparison between functional and solution states as determined by infrared spectroscopy, *Federation of European Biochemical Societies*, **Vol. 299**, 247-250.
- PILOSOV A.M.R., BOQUET R. and BARTHOLOMAI G.B. [1985] Kinetics of water uptake by food powders. *Journal of Food Science*. **Vol. 50**, 278-279, 282.
- PONS M.N., VIVIER H. and DOODS J.A. [1997] Particle shape characterization using morphological descriptors. *Particles Size Systems Characterization*, **Vol. 17**, (77) 272.
- POPINEAU Y., BONNEFANT S., CORNEC M. and PEZOLET M. [1994] A study by infrared spectroscopy of the conformation of gluten proteins differing in their gliadin and glutenin compositions. *Journal of Cereal Science*, **Vol. 20**, 15-22.
- POULIQUEN D., GROOS D., LEHMANN V., DUCOURNAU S., DEMILY D. and LÉCHAPPÉ J. [1997] Study of water and oil bodies in seeds by nuclear magnetic resonance. *C.R. Acad. Sci. Paris, Science de la vie*, **Vol. 320**, 131 – 138.
- PRABHASANKAR P., SUDHA M.L. and HARIDAS RAO P. [2000 b] Quality characteristics of wheat flour milled streams, *Food Research International*, **Vol. 33** (5), 381-386.
- PRABHASANKAR P., VIJAYA KUMAR M., LOKESH B. R. and HARIDAS RAO P. [2000 a] Distribution of free lipids and their fractions in wheat flour milled streams. *Food Chemistry*, **Vol. 71** (1) 97-103
- PRELOT [2001] Thèse INPL, Nancy
- PRELOT B., CHARMAS R., ZAIZICHY P., THOMAS F., VILLIERAS F., PIASECHI W. and RUDZINSKI W. [2003] Application of theoretical pK for analysing proton adsorption isochem derivation on heterogenous oxide surface. *J. Phys. Chem. B*. (sous press)
- QUINN J.R. and PATON D. [1979] A practical measurement of water hydration capacity of protein materials. *Cereal Chemistry*. **Vol. 56** (1), 38-40.
- RASPER V.F. and DEMAN J.M. [1980] Measurement of hydration capacity of wheat flour / starch mixtures. *Cereal Chemistry*. **Vol. 57**, 27-31.
- RICHARDSON S.J., BAIANU I.C. and STEINBERG M.P. [1985] Relation between oxygen-17 NMR and reological characteristics of flour suspensions. *Journal of Food Science*. **Vol. 50**, 1148-1151.

- RICHARDSON S.J., BAIANU I.C. and STEINBERG M.P. [1986] Mobility of water in wheat flour suspension as studied by proton and oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance. *Journal Agric. Food Chem.*, **Vol. 34**, 17-23.
- RIGANAKOS K.A., DEMERTIZIS P.G. and KONTOMINAS M.G. [1989] Gas chromatographic study of water sorption by wheat flour. *Journal of Cereal Science*. **Vol. 9**, 261-271.
- RIGANAKOS K.A., DEMERTIZIS P.G. and KONTOMINAS M.G. [1994] Water sorption by wheat and soy flour : comparison of three methods. *Journal of Cereal Science*. **Vol. 20**, 101-106.
- RIGANAKOS K.A. and KONTOMINAS M.G. [1994] GC study of the effect of specific heat treatment on water sorption by wheat and soy flour. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*. **Vol. 198** (1), 47-51.
- RINDLAV A., HULLEMAN S.H.D and GATENHOLM P. [1997] Formation of starch films with varying crystallinity, *Carbohydrate Polymers*, **Vol. 34**, 25-30.
- ROBERTSON A.R. [1977] The CIE 1976 color-difference formulae. *Color Research and Application*. **Vol. 2** (1), 7-11.
- ROJAS J.A., ROSELL C.M., and BENEDITO DE BARBER C. [1999] Pasting properties of different wheat flour-hydrocolloid systems. *Food Hydrocolloids*. **Vol.13**, 27-33.
- ROMAN – GUTIERREZ A., ABECASSIS J. and CUQ B. [1999] Facteurs physico-chimiques des propriétés d'hydratation des farines. *Industries des Céréales*. **Vol. 114**, 11-14
- ROMAN – GUTIERREZ A., GUILBERT S. and CUQ B. [2002] Distribution between wheat flour components : a dynamic water vapour adsorption study. *Journal of Cereal science*, **Vol. 36**, 347-355.
- ROMAN – GUTIERREZ A., GUILBERT S., CUQ B., SABATHIER J. and GALET L. [2001] Caractérisation des propriétés de mouillage des farines de blé et leurs principaux constituants par la méthode de la goutte posée. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, **Vol. 15**, 417-422.
- ROMAN-GUTIERREZ A. D., GUILBERT S. and CUQ B. [2002] Frozen and Unfrozen Water Contents of Wheat Flours and Their Components. *Cereal Chemistry*, Vol.
- ROUAU X [1996] Les hemicellulases en panification. *Industries des Céréales*. **Vol.** Janvier – février-mars, 13-19.
- ROUDAUT G., VAN DUSSCHOTEN D., VAN AS H., HEMMINGA M. A. and LE MESTE M. [1998] Mobility of lipids in low moisture bread as studied by NMR, *Journal of Cereal Science*, **Vol. 28** (2) 147-155.
- RUBENS P., SNAUWAERT J., HEREMANS K. and STUTE R. [1999] In situ observation of pressure-induced gelation of starches studied with FTIR in the diamond anvil cell. *Carbohydrate Polymers*, **Vol. 39** (3) 231-235.
- RÜCKOLD S., GROBECKER K.H., ISENGARD H.D. [2001] The effects of drying on biological matrices for reference materials. *Food Control*, **Vol. 12**, 401 – 407.
- RUGRAFF Y.L., DESBOIS P. and LE BOTLAN D.J. [1996] Quantitative analysis of wheat starch-water suspensions by pulsed NMR spectroscopy measurements. *Carbohydrate Research*, **Vol. 295**, 185-194
- SCHER J., DA COSTA J. M. C. et HARDY J. [1998]. Influence de la granulométrie sur les propriétés d'écoulement de farine de blé. *2^{ème} colloque Solide Divisé*, Lyon. 291 - 298.
- SEGUCHI M., HAYASHI M. and MATSUMOTO H. [1997] Effect of wheat protein on pH-dependent water binding capacity and viscosity of wheat tailings fractions. *Cereal Chemistry*. **Vol. 74** (4), 384-388.
- SHANBHAG S., STEINBERG M.P. and NELSON A.I. [1970] Bound water defined and determined at constant temperature by wide-line NMR. *Journal of Food Science*. **Vol. 35** (5), 612-615.

- SHEWRY P. R., POPINEAU Y., LAFIANDRA D. and BELTON P. [2000] Wheat glutenin subunits and dough elasticity: findings of the EUROWHEAT project. *Trends in Food Science & Technology*, **Vol. 11**, 433-441.
- SHOGREN M.D., HASHIMOTO S. and POMERANZ Y. [1987] Cereal pentosans : their estimation and significance. II. Pentosans and breadmaking characteristics of hard red winter wheat flours. *Cereal Chemistry*. **Vol. 64** (1) 35-38.
- SIMATOS D. [2002] Propriétés de l'eau dans les produits alimentaires : activité de l'eau, diagramme de phase et d'états, dans, « L'eau dans l'aliment », LE MESTE M., LORIENT D. et SIMATOS D., Editions Tec & Doc, Paris, 49 – 79.
- SOEST J.J.G., TOURNOIS H., DIC DE WIT and VLIEGENTHART J.F.G. [1995] Short - range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier - transform IR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, **Vol. 279**, 201-214.
- SOLLARS W.F. [1972] Relation of distilled – water retention to alkaline – water retention, water – adsorption, and baking properties of wheat flours. *Cereal Chemistry*. **Vol. 49**, 168-172.
- SOLLARS W.F. [1973 a] Fractionation and reconstitution techniques for studying water – retention properties of wheat flours. *Cereal Chemistry*. **Vol. 50**, 708-716.
- SOLLARS W.F. [1973 b] Water – retention properties of wheat flour fractions. *Cereal Chemistry*. **Vol.50**, 717-722.
- STEINBERG M.P., and LEUNG H. [1975] Some application of wide-line and pulsed NMR in investigation of water in food, in *Water relations of foods*, by DUKWORTH R.B., Academic Press, 333-348.
- TIMMERMAN E.O., CHIRIFE J. and IGLESIAS H.A. [2001] Water sorption isotherms of foods and foodstuffs : BET or GAB parameters. *Journal of Food Engineering*. **Vol. 48**, 19-31.
- TORGENSEN H. and TOLEDO R.T. [1977] Physical properties of protein preparations related to their functional characteristics in comminuted meat system. *Journal of Food Science*. **Vol. 42** (6), 1615-1620, 1645.
- UNVER E. and MC DONALD C.E. [1976] Water absorption of flour and flour fractions from spring wheat. *Bakers Digest*. **Vol. 50**, 19-23.
- VAN MILTENBURG and CUEVAS – DIARTE [1989] The influence of sample mass, heating rate and transfer coefficient on from of DSC curve. *Thermochimica Acta*, **Vol. 156**, 291 – 297.
- VAN SOEST J. J. G., TOURNOIS H., DE WIT D. and VLIEGENTHART J. F. G. [1995] Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy, *Carbohydrate Research*, **Vol. 279**, 201-214
- VILLIERAS F. [1993] Etude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique. Thèse INPL.
- VIOT D. [1992] Amidon endommagé ni trop, ni trop peu. *Industrie des Céréales*. **Vol.** Mars avril, 25-28.
- WALLINGFORD L. and LABUZA T.P. [1983] Evolution of the water binding properties of food hydrocolloids by physical/chemical methods and in low fat meat emulsion. *Journal of Food Science*. **Vol. 48**, 1-5.
- WASHBURN E.W. [1921] *Physical Revue*, **Vol. 17**, 445
- WELLNER N., BELTON P. S, and TATHAM A.S. [1996] Fourier transform IR spectroscopy study of hydration-induced structure changes in the solid state of ω -gliadins. *Biochemical Journal*, **Vol. 319**, 741-747.
- WESLEY I.J., LARSEN N., OSBORNE B.G. and SKERRITT J.H. [1998] Non invasive monitoring of dough mixing by near infrared spectroscopy. *Journal of Cereal Science*. **Vol. 27**, 61-69.

- WILLM C.I. [1990] Farine d'antan, farine d'aujourd'hui : comparaison des farines de meules et des farines de cylindres. *Industries des Céréales*. **Vol. 66**, 7-16.
- WILLM C.I. [1995] Comportement en mouture de 9 variétés de blé tendre. I. Influence de la dureté et de l'apport d'azote. *Industries des Céréales*. **Vol. 92**, 18-29.
- WILLM C.I. [2001] Etude du diagramme de 200 t / 24 h pour blé remdre. *Industries des Céréales*. **Vol. 123**, 4-10.
- WILSON R. H. and BELTON P. S. [1988] A Fourier-transform infrared study of wheat starch gels. *Carbohydrate Research*, **Vol. 180** (2) 339-344.
- WILSON R. H., KALICHEVSKY M. T., RING S. G. and BELTON P. S. [1987] A fourier-transform infrared study of the gelation and retrogradation of waxy-maize starch. *Carbohydrate Research*, **Vol. 166**,(1) 162-165.
- WURSTER D.E, PECK G.E, and KILDSIG D.O. [1984] A thermodynamic study of the starch – water surface intercation. *Sarch / Stärke*, **Vol. 36** (9) 294 – 299.
- YAMAZAKY W.T. [1953] An alkaline water retention capacity test for the evolution of cookie baking potentialities of soft winter wheat flours. *Cereal Chemistry*. **Vol. 30**, 242-246.
- YAMAZAKY W.T. [1955] The concentration of factor in soft wheat flours affecting cookie quality. *Cereal Chemistry*. **Vol. 32**, 26-37.
- YOO S.H. and JANE J. [2002] Structural and physical characteristics of waxy and other wheat starches. *Carbohydrate Polymers*, **Vol. 49** (3) 297-305.
- ZANG D. and MOORE W.R. [1997] Effect of wheat particle size on dough rheological properties. *Journal of Science Food and Agriculture*. **Vol. 74**, 490-49
- ZIMMERMAN J.R. and BRITTIN W.E. [1957] Nuclear magnetic resonance studies in multiple phase systems : lifetime of water molecule in adsorbing phase on silica gel. *Journal of Physic Chemistry*, **Vol. 61**, 1328-1333.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur ABECASSIS Joël, Ingénieur de recherche, ENSAM-INRA, Montpellier
Madame LE MESTE Martine, Professeur, ENSBANA, Dijon

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BERTON Benjamin

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

«Hydratation par adsorption de vapeur d'eau ou par immersion des farines de blé et de leurs constituants».

en vue de l'obtention du titre de :

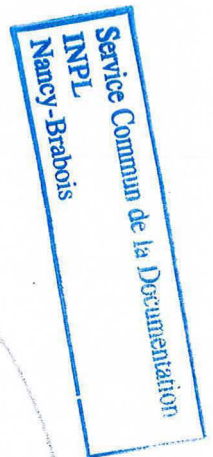
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **«PROCEDES BIOTECHNOLOGIQUES & ALIMENTAIRES»**

Fait à Vandoeuvre le, 9 décembre 2002

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANCEUVRE CEDEX

114778 11/01/2003 14:00:00

RESUME :

L'étude des propriétés d'hydratation de la farine de blé par sorption de vapeur d'eau (0 – 30 % d'eau m.s.) et par immersion (25 – 250 % d'eau m.s.) de farines issues de chaque étape de la mouture ont permis de mieux comprendre les processus d'hydratation de la farine. Les études de sorption de vapeur d'eau à différentes échelles d'observation ont mis en évidence un mécanisme d'hydratation par sites hydrophiles internes aux particules. Ainsi, les propriétés d'hydratation de la farine par la vapeur d'eau dépendent essentiellement de sa composition. Pour des a_w inférieures à 0,8, l'hydratation est essentiellement régie par l'amidon. Pour des a_w supérieures à 0,8 les capacités de sorption de vapeur d'eau dépendent des teneurs en protéines et en pentosanes, mais aussi de la structure de la farine. Les mesures de capacités d'hydratation par immersion confirment cette observation. De plus, ces mesures mettent en évidence l'influence supplémentaire de l'amidon endommagé dans le cas de l'immersion. L'étude des états physiques de l'eau par RMN et par ATD a confirmé l'affinité de ces composants pour l'eau. Plus la farine est riche en protéines ($a_w > 0,8$ et immersion) et en amidon endommagé (immersion), moins les molécules d'eau sont mobiles. De plus, ces études ont montré que les interactions entre l'eau et la farine évoluent au cours de l'hydratation. Les spectres FTIR ont montrés des modifications structurales des protéines lors de l'hydratation. Par contre, aucune modification n'a été observée pour l'amidon.

ABSTRACT :

The hydration capacities of different wheat flours (resulting from each milling process stage) determined by water sorption (0 – 30 % d.b.) and by immersion (25 – 250 % d.b.), permitted to understand the flour hydration process. Studies of sorption with different observation levels revealed an hydration mechanism by hydrophilic sites inside particles. So, the flour hydration properties by water sorption mainly depend on the flour composition. At $a_w < 0,8$, hydration was essentially connected with starch. Whereas, at $a_w > 0,8$, sorption capacities depended on proteins and pentosanes contents, and also on structural properties of flour. This observation was confirmed by immersion measurements. In addition, these measurements showed even the damaged starch influence during immersion. Studies of water physical characteristics by NMR and DSC confirmed the affinity of these components with water. More flour is rich in proteins ($a_w > 0,8$ and immersion) and damaged starch (immersion), less the water molecules are movable. Moreover, interactions between water and flour evolved during hydration. FTIR spectrum showed structural modifications of proteins during hydration. On the other hand, any change was observed for starch.