

Matériaux à base de maïs : de la qualité finale à la sélection variétale via le procédé de mise en forme

Laurent Chaunier, Hélène Chanvrier, Guy Della Valle et Denis Lourdin

Institut National de la Recherche Agronomique (INRA). Unité Biopolymères, Interactions et Assemblage (BIA). BP 71627. 44316 Nantes Cedex 03 – France
Email : chaunier@nantes.inra.fr

Résumé :

Que les matériaux à base de maïs soient considérés comme des substituts des matériaux plastiques, ou qu'ils se présentent comme des produits alimentaires expansés (céréales petit-déjeuner, biscuits...), il est important de pouvoir évaluer leurs propriétés mécaniques, pour adapter les conditions de transformation, favoriser la sélection de la matière première et optimiser leur qualité. Par analogie avec le modèle des solides composites, l'analyse thermomécanique dynamique (DMA) montre que le comportement dépend fortement de l'adhésion entre amidon et particules protéiques. Les variations de viscosité élongationnelle avec la teneur en protéines et son lien avec le module élastique E' , pour $T > T_g + 30^\circ\text{C}$, suggèrent que cette morphologie est fonction des mécanismes d'écoulement et d'expansion lors du procédé. En établissant les relations structure-procédé-propriétés, ces travaux ont favorisé la sélection variétale et la conception de produits céréaliers à la texture optimisée.

Abstract :

Corn-based materials may be regarded as substitutes of plastic materials, or expanded foodstuffs (cereals breakfast, biscuits...), in both case it is important to evaluate their mechanical properties, to adapt the processing conditions, to help the selection of the raw materials and to optimize their quality. By analogy with the solid composite model, dynamic thermomechanical analysis (DMA) shows that the behavior strongly depends on the adhesion between starch and protein-particles. The variations of elongational viscosity with the content of proteins and its link with the elastic modulus E' , for $T > T_g + 30^\circ\text{C}$, suggests that this morphology is a function of the mechanisms of flow and expansion during processing. By setting up relationships between structure, process and properties, these results contributed to corns selection and the design of cereal products with optimized texture.

Mots-clefs :

Biopolymères ; propriétés mécaniques ; texture

1. Introduction

La connaissance du comportement mécanique des matériaux à base de biopolymères est indispensable pour leurs propriétés d'usage, alimentaire ou non. Par exemple, le « croustillant » est le principal attribut sensoriel de texture des céréales du petit-déjeuner. Il dépend de leurs propriétés mécaniques et acoustiques à l'écrasement (Duizer, 2001). Dans le cas des corn flakes, l'évaluation de leur texture est essentielle et elle dépend de l'aspect macroscopique des lits de pétales et de leur structure cellulaire à l'échelle mésoscopique (100 μm – 1mm), ainsi que de la morphologie microscopique du matériau dense qui constitue les parois des pétales. Cette dernière dépend de la modification des biopolymères pendant le procédé (Batterman-Azcona *et al.*, 1999). L'obtention de matériaux expansés par extrusion est régie par leurs propriétés d'écoulement à l'état fondu (Dealy et Wissbrun, 1989), qui dépend lui aussi de l'état structural au niveau microscopique.

Le comportement fragile, associé au croustillant, est lié à l'état vitreux (Nicholls *et al.*, 1995). La diminution de la résistance mécanique avec l'augmentation de la teneur en eau des produits à base de céréales (Roudaut *et al.*, 1998) souligne la nécessité de mener les essais à teneur en eau constante. Le but de ce travail est de mieux comprendre les liens entre la structure

des matériaux, leurs propriétés mécaniques et la texture des produits finis en relation avec le procédé de fabrication.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Matières premières et transformation

Pour la fabrication des pétales, des grains de maïs de 10 variétés (notées L1 à L10) ont été fournis par ARVALIS (64, Montardon) et Ulice-Limagrain (63, Riom), puis dégermés et broyés en hominys (partie d'albumen > 4 mm). La variété Argentine « Plata » (notée L8) est une référence pour la fabrication des corn flakes.

Les farines et hominys ont été extrudés ($MC_{\text{initiale}}=26\%$, $T_{\text{filière}}=130^{\circ}\text{C}$, $EMS<200\text{J.g}^{-1}$), ou cuits à la vapeur ($MC=45\%$, $T=100^{\circ}\text{C}$, 50min), après formulation. Suite au séchage et au grillage-IR (1500 W.m^{-2}), des corn flakes ont été obtenus (Fast et Caldwell, 1990). Des rubans denses ($0.5 \times 100 \times 30\text{ mm}^3$) ont également été extrudés (et équilibrés pour obtenir $MC_{\text{finale}}=8$ à 9% , wb), afin de reproduire le matériel pariétal des alvéoles des pétales (Chaunier *et al.*, 2006).

Des mélanges modèles amidon/zéine ont été extrudés dans des conditions semblables aux produits formulés, mais avec $EMS < 400\text{J.g}^{-1}$ et préparés par thermomoulage (20 MPa , 140°C , 10mn) comme décrit par Chanvrier *et al.* (2005). Leur capacité d'expansion a été évaluée après chauffage par micro-ondes (20 s, 1kW). Indépendamment des échantillons commerciaux de corn flakes utilisés pour mettre au point la méthode d'évaluation de texture, les échantillons ont été stockés à $aW=0.59$, pour laquelle la teneur en eau est de 7% (wb) pour la zéine, proche de 12% (wb) pour les échantillons à base d'amidon ou de farine, et de 8 à 9 % (wb) pour les pétales.

2.2. Mesures des propriétés mécaniques et acoustiques

Un système couplé de mesures mécaniques et acoustiques basé sur une cellule de cisaillement de Kramer a été mis au point pour enregistrer simultanément la résistance et le bruit émis d'un lit de pétales (20 mm d'épaisseur, environ 10g) soumis à une compression. À partir de la courbe force-déplacement, des variables ont été sélectionnées en raison de leur pertinence après comparaison avec l'analyse sensorielle (Chaunier *et al.*, 2005 ; Courcoux *et al.*, 2005) : la pente initiale, SI_{min} (N/mm) et la force maximale F_{max} (N), tandis que le signal acoustique a été analysé (domaine temporel et spectral).

Les propriétés mécaniques des rubans extrudés et des échantillons thermomoulés ont été déterminées par un essai de flexion 3 points jusqu'à la rupture du matériau. Le calcul des propriétés à la rupture (contrainte σ (Pa) et déformation ε (%)), ainsi que du module de flexion E (Pa) ont été décrits par Chanvrier *et al.* (2005).

2.3. Structures des matériaux et rhéologie

La structure alvéolaire des pétales a été déterminée par microtomographie-RX à l'ESRF (38, Grenoble), avec une résolution spatiale de $15\ \mu\text{m}$. La morphologie des matériaux pariétaux a été étudiée par microscopie confocale à balayage Laser (MCBL). Pour les matériaux modèles, chaque image a été analysée, afin de déterminer le volume V_p de particules protéiques dans l'échantillon.

Le module de stockage et la température de relaxation des échantillons ont été déterminés par analyse thermomécanique dynamique (DMTA Mk IV, Rheometric scientifique, US), en mode dual-cantilever (0.2Hz, déformation=0.05%, $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Les propriétés rhéologiques des matériaux à l'état fondu ont été mesurées avec un rhéomètre capillaire à pré-cisaillement (Rheoplast®), qui reproduit de manière contrôlée les conditions d'extrusion.

3. Résultats et Discussion

3.1. Texture des corn flakes

Les échantillons commerciaux jugés les plus croustillants sont caractérisés par des attributs sensoriels tels que « légers » et « craquants ». Ils présentent une résistance mécanique modérée à la compression (Fig.1) et émettent des bruits d'amplitudes élevées.

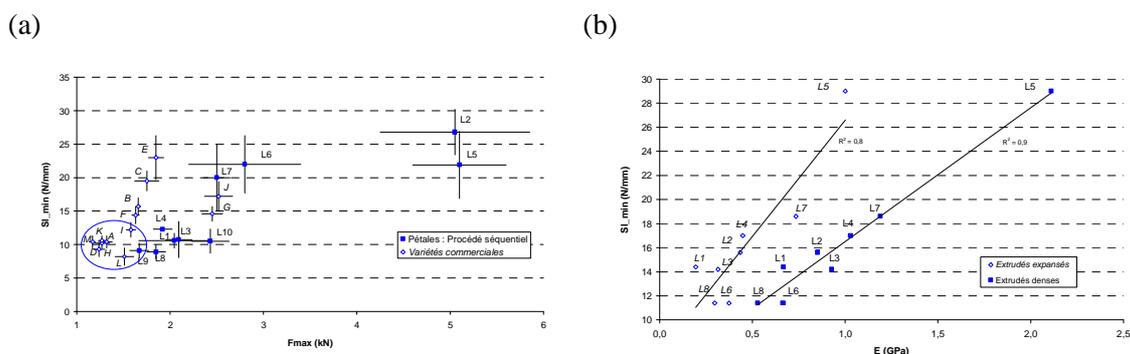


FIG. 1 Propriétés mécaniques de lits de pétales. *Les produits commerciaux croustillants sont entourés sur les graphes (a). Variations des propriétés mécaniques des lits de pétales extrudés (SI_{min}) et des modules de flexion (b), extrudés denses, $r^2 = 0.82$ et expansés, $r^2 = 0.97$.*

Les propriétés mécaniques des échantillons fabriqués au laboratoire sont du même ordre que celles des produits commerciaux. Les flocons fabriqués à partir de la variété Plata (L8) mènent aux résultats proches des produits commerciaux les plus croustillants et un classement similaire est obtenu sur les pétales extrudés.

Les propriétés mécaniques des rubans extrudés déterminées en flexion 3 points (Fig. 2b) sont corrélées à celles des lits de pétales et des matériaux pariétaux ($r^2 > 0.9$, Fig.1b). Ce résultat suggère que le mécanisme de rupture de la matrice dense, constitutive des parois de la structure expansée, a un rôle déterminant sur la texture et plus important que la structure expansée.

3.2. Matériaux modèles denses

L'étude de systèmes amidon-protéine de maïs (zéine), modèle des matériaux pariétaux, montre que la résistance mécanique des biopolymères seuls est plus élevée que celle de leurs mélanges, présentant un comportement fragile (Fig.2a).

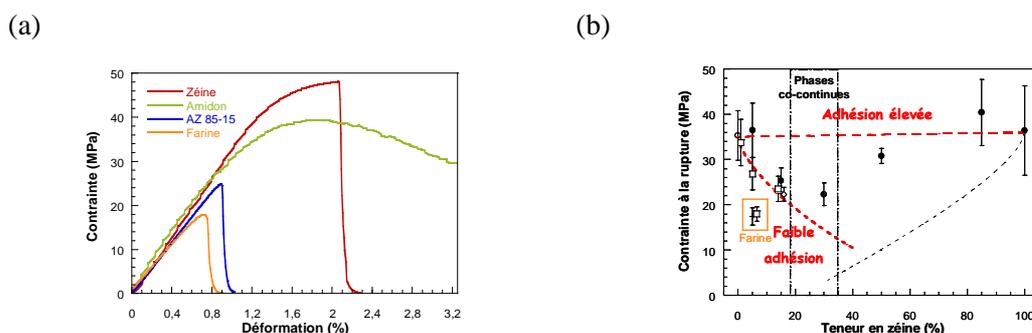


FIG. 2 Courbes contrainte/déformation pour les matériaux denses(a). Variations de la contrainte à la rupture (ou maximale) avec la teneur en zéine (b). *Les symboles ouverts et pleins représentent les extrudés et moulés, resp. Les lignes en pointillé représentent le modèle des solides-composites pour une adhésion faible ou élevée, $\sigma = f(V_p)$*

La contrainte à la rupture σ diminue avec la teneur en zéine (Z), dans la mesure où $Z < 30\%$, quelque soit le procédé thermomécanique de mise en forme (moulage et extrusion). Pour la même teneur en zéine, les matériaux issus de la farine sont plus fragiles (Fig.2b). Une

inversion de phase a lieu pour $Z > 50 \%$, caractérisé par l'amidon dispersé dans une matrice continue de protéine. Les valeurs des contraintes à la rupture σ sont alors augmentées (Fig.2b).

Lorsque $Z < 20 \%$, les variations de σ suivent une tendance en accord avec le modèle des solides-composites dans le cas d'une adhésion faible (Nicolais et Nicodemo, 1974), avec une diminution des propriétés mécaniques lorsque le volume de particules dans le mélange est accru. Ce résultat suggère que la rupture fragile est due à la faible adhésion entre la matrice d'amidon et les particules protéiques et qu'elle est initiée par une décohésion aux interfaces.

3.3. Expansion et propriétés rhéologiques

Afin de tester le comportement de mousses solides basées sur ces milieux modèles, les matériaux denses ont été expansés par micro-ondes et la structure cellulaire ainsi obtenue observée par microtomographie-RX (Fig.3).

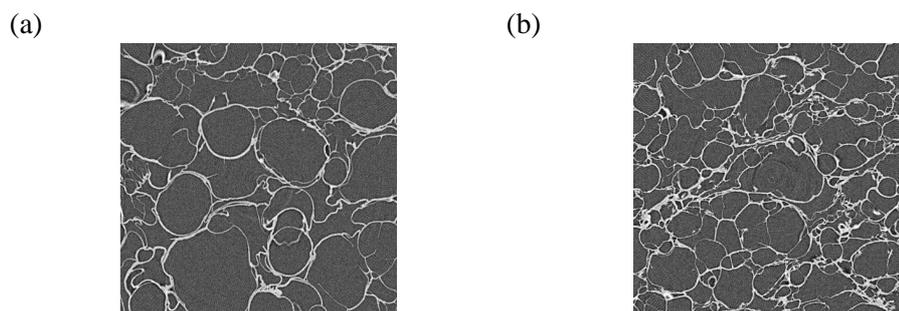


FIG. 3 Microstructure en tomographie-RX (ESRF, Grenoble) après expansion par micro-ondes. Amidon, $D_{\text{image}}=0.12$ (a). Farine de maïs, $D_{\text{image}}=0.16$ (b)

Ces produits présentent des différences de densité relative et de comportement mécanique significatives, au moins en terme de contrainte à la rupture, qui sont correctement prises en compte par le modèle de Gibson & Ashby pour les solides cellulaires (Fig.4), les valeurs de σ_s pour le matériau dense ayant été déterminées précédemment (3.2).

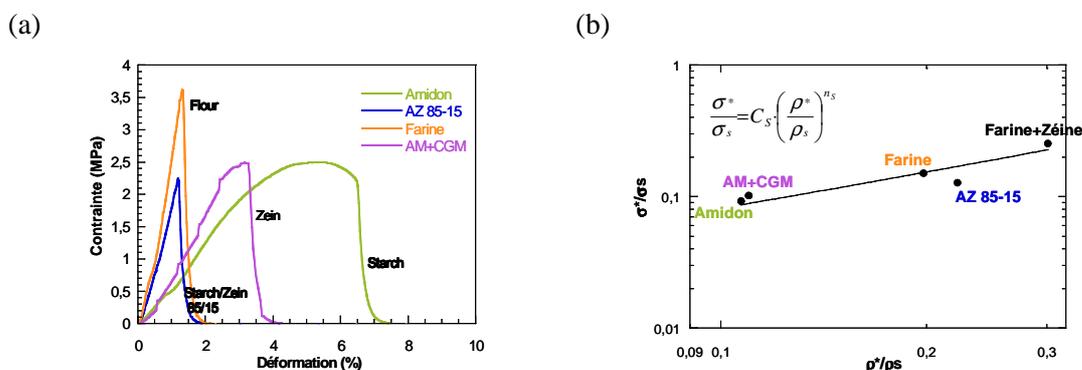


FIG. 4 Courbes contrainte/déformation des matériaux expansés par micro-ondes (a). Variations des contraintes à la rupture (ou maximale) normalisées avec la densité relative & Modèle Gibson-Ashby (b), * matériel expansé, S matériel dense. La relation est tracée pour $n_s=1.5$

En phase fondue, tous les matériaux étudiés au Rheoplast® ont un comportement non newtonien pseudo-plastique, suivant une loi-puissance avec K proche de $30 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}^n$ et $n \approx 0.2$ (Fig.5a). Aucune différence significative n'est trouvée pour la viscosité en cisaillement. Dans la gamme étudiée, les protéines n'affectent pas le comportement en cisaillement de l'amidon fondu. Par contre, des valeurs plus élevées de la viscosité élongationnelle, calculée grâce aux corrections d'entrée, sont obtenues pour des matériaux contenant des protéines (Fig.5b). Ce

résultat pourrait être expliqué par la dissipation d'énergie à l'interface entre l'amidon fondu et les agrégats protéiques.

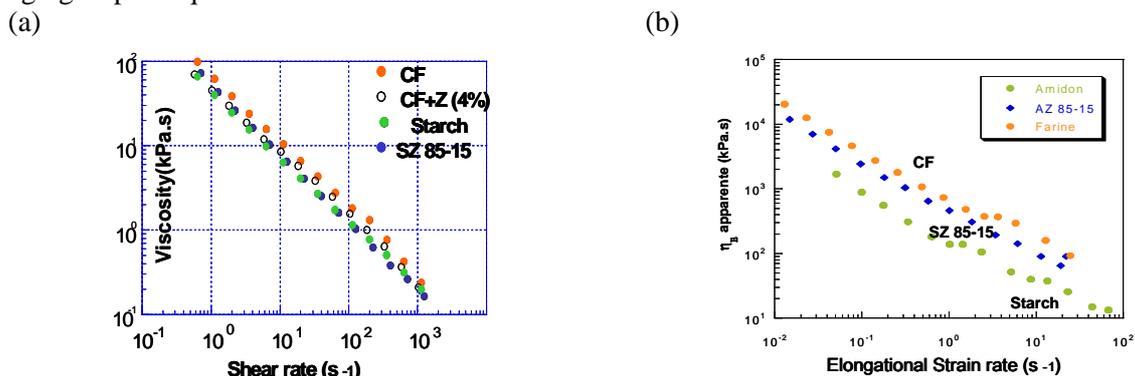


FIG. 5 Courbes d'écoulement de matériaux amylicés (MC=26%, CF=farine de maïs) mesuré au Rheoplast® (100rpm, 15sec, 126°C). (a) cisaillement simple, (b) élongation uniaxiale

L'analogie avec les solides composites, suggérée pour les propriétés mécaniques de ces matériaux, est confirmée par la dépendance à la température de leurs propriétés viscoélastiques, mesurées par DMA. La température de relaxation principale $T\alpha$, déterminée par le maximum du $\tan\delta$, change peu avec la composition, et l'amplitude du pic de $\tan\delta$, est inversement corrélée à leur teneur en particules (Chanvrier *et al.*, 2006). Ce résultat peut également être représenté par la variation du module E' avec la température (Fig.6a) : le graphe montre que, pour $T > T\alpha$, les valeurs de E' se classent selon la teneur en particules des échantillons, comme les valeurs de viscosité élongationnelle.

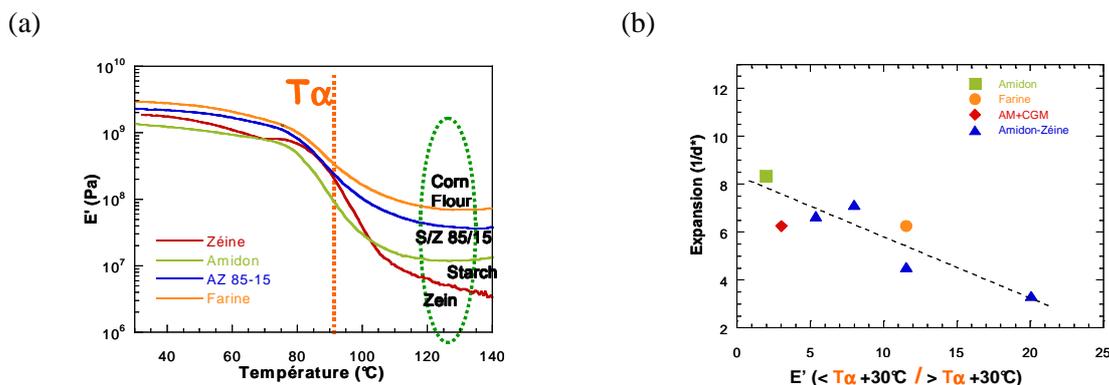


FIG. 6 Thermogrammes des matériaux moulés (MC=12%) mesurés en DMTA (0.2Hz, 0.05%, 3°C/min) (a). Variations de l'indice d'expansion (1/densité) avec les valeurs normalisées du module E' dans le domaine caoutchoutique (b)

La différence de densité des matériaux expansés par micro-ondes est expliquée par la viscosité élongationnelle qui limite l'expansion. Sa relation avec E' permet d'employer la DMTA comme outil prédictif de l'expansion, comme illustré par ses variations avec l'indice d'expansion (Fig.6b). L'importance des particules dans la matrice amylicée amorphe affecte non seulement la fragilité et donc la texture des matériaux à base de maïs, mais également l'expansion et donc la structure cellulaire finale.

4. Conclusions

Ce travail montre que, à teneur en eau constante, la texture des pétales de maïs est gouvernée par les propriétés mécaniques des matériaux denses constitutifs de leur paroi. Ce

résultat a contribué à la sélection de variétés de maïs européennes prometteuses pour l'obtention de pétales à la texture recherchée.

Les propriétés élongationnelles des matériaux amylicés à l'état fondu sont liées à leur composition, ce qui doit être pris en compte dans la conduite du procédé, et le cas échéant dans la modélisation de l'expansion par cuisson-extrusion.

Le comportement mécanique des matériaux a pu être interprété grâce à un modèle matrice/particules, qui suggère des défauts d'adhésion entre amidon et protéines. Ce résultat peut être étendu à d'autres types de particules (*e.g.* fragments d'amidon, fibres), afin de tenir compte de compositions plus complexes et d'applications différentes de ces matériaux. À terme, les mécanismes de rupture à l'interface entre les biopolymères devraient être étudiés plus en détail, notamment au moyen de dispositifs couplés de microscopie-mécanique.

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un programme AQS du ministère français de la recherche et la technologie, avec les sociétés ARVALIS-Insitut du Végétal, DAILYCER, ULICE-Limagrain et ADRIANT. Les auteurs tiennent à remercier R. Dendievel et P. Babin (CNRS-GPM2, Grenoble, France), le personnel de l'ESRF, ainsi que R. Désirest et A-L. Réguerre (INRA-BIA, Nantes) pour leur assistance technique.

Références

- Batterman-Azcona SJ, Lawton JW, Hamaker BR, (1999). Effect of specific mechanical energy on protein bodies and alpha-zeins in corn flour extrudates. *Cereal Chem.*, 76: 316-320.
- Chanvrier H, Colonna P, Della Valle G, Lourdin D, (2005). Structure and mechanical behaviour of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state. *Carb. Polymers*, 59: 109-119.
- Chanvrier H, Della Valle G, Lourdin D, (2006). Mechanical behaviour of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state: a matrix-particle response. *Carb. Polymers*, in Press.
- Chaunier L, Courcoux P, Della Valle G, Lourdin D, (2005). Physical and sensory evaluation of cornflakes. *J. Texture Studies*, 36: 93-118.
- Chaunier L, Della Valle G, Lourdin D, (2006). Relationships between texture, mechanical properties and structure of cornflakes. *Food Research Int.*, In press.
- Courcoux P, Chaunier L, Della Valle G, Lourdin D, Semenu M, (2005). Paired comparisons for the evaluation of crispness of cereal flakes. *J. Chemometrics*, 19: 129-137.
- Dealy JM, Wissbrun KF, (1989). *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing*. 665p., Van Nostrand Reinhold, New York.
- Duizer L, (2001). A review of acoustic research for studying the sensory perception of crisp, crunchy and crackly textures. *Trends in Food Science and Technology*, 12 : 17-24.
- Fast RB, Caldwell EF, (1990). *Breakfast cereals and how they are made*. American Association of Cereal Chemists. St-Paul, MN (US).
- Nicolais L, Nicodemo L, (1974). Effect of particle shape on tensile properties of glassy thermoplastic composites. *International Journal of Polymeric Materials*, 3 : 229-243.
- Nicholls RJ, Appelqvist AM, Davies AP, Ingman SJ, Lillford, PJ, (1995). Glass transitions and the fracture behaviour of gluten and starches within the glassy state. *J Cereal Sci.*, 21 : 25-36.
- Roudaut G, Dacremont C, Le Meste M, (1998). Influence of water on the crispness of cereal-based foods : acoustic, mechanical, and sensory studies. *J. of Texture Studies*, 29 : 199-213.