

REPUBLIQUE DE COTE D'IVOIRE
Union – Discipline - Travail
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UFR DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES ET BIOLOGIQUES

Année Universitaire : 2012 - 2013

THESE

Doctorat d'Université en Sciences Pharmaceutiques

Option : PHARMACIE GALENIQUE

Par

DALLY Laba Ismaël

**EVALUATION DES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES ET
TEXTURALES D'AMIDONS NATIFS EXTRAITS DE QUATRE
VARIETES D'ESPECES CULTIVEES EN COTE D'IVOIRE :
CAS DE *XANTHOSOMA SAGITTIFOLIUM* (ARACEES)
ET DE *DIOSCOREA CAYENENSIS ROTUNDATA*
(DIOSCOREACEES)**

Soutenue le 09 Décembre 2013

M. ATINDEHOU Eugène, Professeur, Université Félix Houphouët Boigny.....Président

M. TCHORELOFF Pierre, Professeur, Université Paris Sud XI.....Co-directeur

M. KABLAN Brou Jérôme, Professeur, Université Félix Houphouët Boigny.....Co-directeur

M. MALAN KLA Anglade, Professeur, Université Félix Houphouët Boigny.....Rapporteur

M. TOURE Pierre, Professeur, Université de Caen.....Rapporteur

M. KOFFI Armand Angely, Professeur, Université Félix Houphouët Boigny.....Membre

DEDICACE

A mes parents
A Tonton PAULIN
A mon Epouse, Mian Erita
A mes Enfants : Arielle, Séphora, Ephraïm
Au Bishop AMAZOU et au Pasteure Laurette
Communauté Alliance Biblique Missionnaire Côte d'Ivoire (ABMCI)

Remerciements

Le travail consigné dans ce mémoire est non seulement le résultat d'un engagement personnel, mais le fruit de nombreux échanges tant au sein du Laboratoire de Pharmacie galénique qu'à l'extérieur. Ainsi, je souhaite remercier ici l'ensemble des personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

D'abord, je remercie Monsieur **ATINDEHOU EUGENE**, Professeur titulaire de Chimie analytique et de Bromatologie à l'UFR des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Ma gratitude va également vers Messieurs le **Professeur Pierre TOURE** de la Faculté de Pharmacie de l'Université de Caen, le **Professeur MALAN KLA Anglade** du laboratoire de Chimie Analytique et expertise analytique à l'UFR des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université Félix Houphouët Boigny, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Le **Professeur KOFFI Armand** chef du laboratoire de Pharmacie galénique et de Biopharmacie de l'UFR des Sciences Pharmaceutiques de l'Université Félix Houphouët Boigny pour votre concours tant appréciable.

Cette thèse n'a été possible que grâce au **Professeur KABLAN Brou Jérôme** Co- directeur de cette thèse. Je tiens à le remercier de l'intérêt, pour ses conseils et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance au **Professeur Pierre TCHORELOFF**, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire EA 401, Matériaux et Produits de Santé de la Faculté de Pharmacie de Châtenay-Malabry (Université de Paris Sud XI), pour son soutien inlassable et de l'intérêt qu'il a accordé au travail qui resteront pour moi un précieux souvenir

Ces travaux ont pu être réalisés dans un environnement particulièrement favorable. Je pense à **Virginie BUSIGNIES** et à **Vincent MAZEL**, Maitres de Conférences pour leur contribution à la réalisation de ce travail surtout dans l'amélioration des différents protocoles, ainsi qu'à Harona DIARRA avec qui j'ai partagé un bureau. J'adresse également tous mes remerciements à Mme DICHY et à Monsieur MEHREZ qui ont su rendre ces années agréables.

ABREVIATION

LISTE DES ABREVIATIONS

ΔH	:	Variation d'enthalpie
AED	:	Analyse de l'enthalpie différentielle
AFNOR	:	Association Française pour la normalisation
AMRo	:	Amidon de Maïs de la firme Roquette
ATG	:	Analyse Thermogravimétrique
$\text{Cm}^3.\text{g}^{-1}$:	Centimètre cube par gramme
CNRA	:	Centre National de Recherche Agronomique
DCR KP	:	<i>Dioscorea Cayenensis-rotundata</i> (Kponan)
DCR KR	:	<i>Dioscorea Cayenensis-rotundata</i> (Klênglê)
DE	:	Dextrose Equivalent
FAO	:	Fond Alimentaire Mondial
HMT	:	Heat Moisture Treatment
I_2/KI	:	Iode, Iodure de potassium
I_c	:	indice de Carr (%)
J.g^{-1}	:	Joule par gramme
KL	:	cultivar Klênglê
KP	:	cultivar Kponan
M.E.B	:	Microscope Electronique à Balayage
$\mu\text{g/ml}$:	Microgramme par millilitre
MS	:	Matière Sèche
MV_{part}	:	masse volumique particulaire (g.cm^{-3})
NaCl	:	Chlorure de Sodium
NaOH	:	Hydroxyde de Sodium
Nm	:	Nanomètre
OMS	:	Organisation Mondiale de la Santé
QSP	:	Quantité Suffisante Pour
TB	:	Taro cultivar blanc
Tf	:	Température de fusion
Tg	:	Température de gélification
tpm	:	tour par minute
TR	:	Taro cultivar rouge
UB	:	Unité Brabender
XSB	:	<i>Xanthosoma sagittifolium</i> Cultivar Blanc
XSR	:	<i>Xanthosoma sagittifolium</i> Cultivar Rouge

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure 1: (a) tubercules d'igname Kponan et (b) Klênglê (<i>Dioscorea cayenensis-rotundata</i>).Photothèque laboratoire de Pharmacie galénique.....	7
Figure 2 : Tubercules de l'espèce <i>Xanthosoma sagittifolium</i> a)cultivars rouge et b) cultivar blanc (Photothèque laboratoire de galénique, UFR de Pharmacie, Abidjan- Côte d'Ivoire).....	13
Figure 3 : Principales caractéristiques des modifications physiques de l'amidon.....	19
Figure 4 : Viscoamylogramme Brabender d'amidons de maïs natifs ou modifiés physiquement (rouleaux chauffant, cuisson-extrusion).....	20
Figure 5 : Réticulation de l'amidon en présence d'oxychlorure de phosphate et en milieu alcalin à 30-50 °C	22
Figure 6 : Acétylation de l'amidon par l'anhydride acétique en milieu alcalin.....	22
Figure 7 : Estérification de l'amidon par l'orthophosphate.....	23
Figure 8 : Ethérification de l'amidon par un oxyde d'alcène en milieu basique.....	23
Figure 9 : Cationisation de l'amidon par action du chlorure de diéthylaminoéthyl.....	24
Figure 10 : Les principales étapes de l'hydrolyse industrielle de l'amidon.....	25
Figure 11 : Mode d'action d'une hydrolase en transglycosylation.....	27
Figure 12 : Représentation : (a) du site actif d'une cyclodextrine transférase de <i>Bacillus circulans</i> , (b) d'une cyclodextrine.....	27
Figure 13 : Schéma du protocole d'extraction des amidons.....	40
Figure 14 : Rendement de la méthode d'extraction des amidons.....	61
Figure 15 : Perte à la dessiccation des cultivars étudiés.....	63
Figure 16 : Humidité résiduelle des amidons étudiés.....	64
Figure 17 : Microphotographie des grains d'amidon de(a) Kponan et (b) Klênglê observés au microscope optique avec vidéocaméra (Gx40).....	65
Figure 18: Microphotographie des grains d'amidon de Taro blanc (a) et rouge (b) (<i>Xanthosoma sagittifolium</i>) observés au microscope optique avec vidéo caméra (Gx40).....	65
Figure 19 : Histogramme de répartition de la taille des différentes fractions d'amidon étudiées	66
Figure 20 : Vue en MEB des grains d'amidon de TB(a), TR(b) et AMRo(c).....	67
Figure 21 : Vue en MEB des différents grains d'amidon a)KL, b) KP ; c)AMRo.....	68
Figure 22 : Graphes des amidons par radiocristallographie.....	69
Figure 23 : Récapitulatif des courbes d'évolution des pertes de masse des échantillons (48 % HR).....	70
Figure 24 : Répartitions granulométriques en volume des échantillons étudiés au granulomètre laser.....	71
Figure 25 : Ecoulement des amidons étudiés.....	73
Figure 26: Composition chimique des amidons purifiés d'ignames et de taros (% Matière Sèche, P/P : en g pour 100 g d'extrait sec).....	76
Figure 27 : Composition en éléments minéraux des amidons.....	77

Figure 28 : Composition chimique des amidons après cuisson.....	78
Figure 29 : Composition en éléments minéraux après cuisson.....	79
Figure 30: Courbes de la cinétique de dégradation alpha amylasique avec le manioc et le blé comme références.....	80
Figure 31 : Viscoamylogramme des suspensions d'amidons natifs en fonction du temps, concentration en amidon 6 % (p/p), vitesse de rotation 75 tpm, sensibilité 250 µg.	81
Figure 32 : Evolution de la clarté des gels d'amidon au cours de la conservation à 4 °C.....	85
Figure 33 : Taux d'accroissement du volume des grains d'amidon du g. <i>Xanthosoma</i> et de g. <i>Dioscorea</i> observés au microscope polarisant à platine chauffante.....	87
Figure 34 : Evolution comparée de la synérèse des amidons étudiés et des références.....	89
Figure 35 : Evolution de la rétrogradation des gels d'amidon de <i>DCR de XS</i> et de manioc à 4 °C.....	90

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Répartition des zones d'origine des ignames.....	8
Tableau II : Formes de consommation et composition des différentes parties de <i>Xanthosoma sagittifolium</i>	14
Tableau III: Valeur nutritive des taros pour 100 g de poids frais	15
Tableau IV : Répartition de l'amidon chez les végétaux	17
Tableau V : Produits de base et intermédiaires du maïs et du blé.....	29
Tableau VI : Caractérisation de l'aptitude à l'écoulement selon Carr	43
Tableau VII : Protocole de recherche du fer dans les amidons.....	47
Tableau VIII : Résultats d'identifications (n=4).....	62
Tableau IX: Résultats d'acidité (n=4).....	62
Tableau X : Résultats du diamètre moyen des fractions analysées par granulométrie laser....	72
Tableau XI: Masses volumiques particulières des différents amidons étudiés.....	74
Tableau XII: Surfaces spécifiques des échantillons étudiés.....	74
Tableau XIII: Mesures de la viscosité.....	82
Tableau XIV : Caractéristiques physico-chimiques des amidons natifs.....	83
Tableau XV : Résultats des propriétés rhéologiques.....	84
Tableau XVI : Gonflement, solubilité et fraction volumique de la phase dispersée des amidons natifs.....	86
Tableau XVII : Propriétés physicochimiques de quelques amidons natifs et modifiés.....	88
Tableau XVIII : Influence du pH, du cisaillement, de la stérilisation et du froid, sur les hydrogels d'amidon natif au cours du temps.....	91

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE-----	1
PREMIERE PARTIE : GENERALITES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PLANTES DE L'ETUDE ET NOTIONS SUR LES AMIDONS	4
CHAPITRE I : LES IGNAME ET LES TAROS -----	6
I.1. LES IGNAME : KPONAN ET KLENGLE-----	6
I.2. LES TAROS : LES CULTIVARS ROUGE ET BLANC-----	13
CHAPITRE II : LES AMIDONS-----	16
II.1. ORIGINE ET BIOGENESE-----	16
II.2. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES-----	17
II.3. PROPRIETES PHYSIOLOGIQUES-----	28
II.4. UTILISATION DES AMIDONS-----	28
II.5. UTILISATION PHARMACEUTIQUE -----	32
DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE	35
CHAPITRE I : MATERIEL ET METHODES-----	36
I. MATERIEL-----	38
I.1. Amidons d'ignames et de taros-----	38
I.2. Amidons de référence-----	38
I.3. Autres produits-----	38
I.4. Matériel pour l'extraction des amidons-----	39
I.5. Matériel pour l'étude des propriétés texturales-----	39
I.6. Etude physico-chimique-----	39
II. METHODES-----	39
II.1. Extraction des amidons -----	39
II.2. Méthodes d'études texturales-----	40
II.3. Méthodes chimiques -----	44
II.4. Méthodes physico-chimiques -----	46
II.5. Méthode d'étude des propriétés fonctionnelles -----	52
II.6. Méthodes statistiques -----	58
CHAPITRE II : RESULTATS-----	59
I. EVALUATION DE LA METHODE D'EXTRACTION -----	61
II. ESSAIS GENERAUX DE LA PHARMACOPEE SUR LES AMIDONS -----	62
II.1. Identification ou diagnose-----	62
II.2. Acidité-----	62
II.3. Perte à la dessiccation-----	63
II.4. Humidité résiduelle-----	64
II.5. Résultats de la recherche des coliformes-----	64
III. RESULTATS DE L'ANALYSE TEXTURALE-----	65
III.1. La morphologie par microscopie optique-----	65
III.2. Analyse granulométrique des systèmes par granulométrie laser.-----	71

III.3. Mesure des masses volumiques particulières par pycnométrie.-----	73
III.4. Mesures des surfaces spécifiques.-----	74
IV. PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES -----	75
IV.1. Composition chimique des amidons-----	75
IV.2. Effets de la température (cuisson) sur la composition chimique des amidon-----	77
IV.3. Caractéristiques Physico-chimiques des amidons-----	79
IV.4. Mesure de la viscosité-----	81
IV.5. Température et enthalpie de gélification-----	83
V. PROPRIETES FONCTIONNELLES DES AMIDONS ETUDIES-----	84
V.1. Résultats des Propriétés rhéologiques des amidons natifs-----	84
V.2. Clarté des hydrogels des amidons-----	85
V.3. Gonflement, solubilité et fraction volumique de la phase dispersée (Φ) -----	86
V.4. Caractérisation des amidons témoins-----	88
VI. INFLUENCE DES TRAITEMENTS TECHNOLOGIQUES SUR LES HYDROGELS-----	88
VI.1. Etude de la Synérèse des amidons-----	88
VI.2. Evolution de la rétrogradation des gels d'amidons formés-----	90
VI.3. Etude du traitement thermique du pH, et du cisaillement sur la stabilité des gels obtenus au cours du temps-----	91
DISCUSSION-----	92
CONCLUSION GENERALE-----	102
PERSPECTIVES-----	105
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES-----	107

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les ignames et les taros font partie des principales plantes à racines et tubercules amylacés cultivés dans le monde. Elles poussent dans les régions humides tropicales et subtropicales de la Côte d'Ivoire où elles ont une importante culture. Cependant, notre pays, comme quelques pays africains tels que le Burundi, l'Ouganda, le Rwanda utilisent la quasi-totalité du volume de cette production disponible au niveau intérieur à l'alimentation des populations comme culture de subsistance par excellence. Cette situation a conduit à une plus grande présence de produits à base de pomme de terre et de céréales sur le marché international par rapport à ceux des pays africains [3a].

Le genre *Dioscorea* (représenté par les ignames) comprend environ 600 espèces. Selon Martin et Degras [14], 40 à 50 espèces sont cultivées ou font l'objet de cueillette. En Afrique occidentale et centrale, les six espèces et/ou complexe d'espèces cultivées sont *D. alata* L.; *D. cayenensis* Lank et *D. rotundata* Poir ; *D. esculenta* (Lour.) Burk. ; *D. dumetorum* (Knuth) Pax. ; et *D. bulbifera* L. En 2005, la production mondiale des tubercules d'igname a été estimée à 40 millions de tonnes mettant ainsi cette denrée au 4^e rang en importance au niveau mondial parmi les plantes à tubercules et racines. 91 % de cette production provient de l'Afrique de l'ouest, dans la zone comprise entre la Côte d'Ivoire et le Nigeria [3b].

Le genre *Xanthosoma* (représenté par les taros) comprend deux cultivars qui sont les taros (rouge et blanc) et le genre *Colocasia* (taro). En 2005, la production mondiale des tubercules de taros a été estimée à 22 millions de tonnes, ce qui place la culture des taros au 8^e rang en importance au niveau mondial parmi les plantes à tubercules et à racines. 70 % de cette production provient de l'Afrique de l'ouest, dans la zone comprise entre la Côte d'Ivoire et le Nigeria [3b].

Malgré leur rôle économique évident et une forte production d'ignames et de taros observées dans ces pays, ces ressources amylacées ont bénéficié de très peu de travaux. Elles sont peu utilisées pour la production d'amidon de façon industrielle. Elles ne sont exploitées jusque là que pour leur grande qualité nutritive même si quelques préparations à base de différents organes servent dans la médecine traditionnelle [1].

L'industrie de l'amidon a connu un essor considérable ces dernières années. Les applications sont diverses, tant dans le domaine alimentaire que non alimentaire. Le marché mondial d'amidon avoisine 33 à 36 millions de tonnes. Les pays développés (Canada, USA, Europe et Japon) se partagent 77 % de ce marché global. Le secteur alimentaire a utilisé 55 % de cette production dans les domaines de la boisson, du sirop de glucose et des ingrédients alimentaires. 45 % de cet amidon sont allés au secteur non alimentaire dans les industries du papier, du textile, des adhésifs, de la colle et des produits pharmaceutiques [13]. Plus de 70 % de cet amidon provient des céréales (maïs et blé) et moins de 30 % provient de racines et tubercules, principalement : pomme de terre, manioc et patate douce [2,35].

Les principaux amidons habituellement utilisés dans l'industrie pharmaceutique sont les amidons de blé, de maïs, de riz et de pomme de terre [27]. Cependant les ignames, et les taros pour leur richesse en amidon et surtout pour leur grande disponibilité dans les régions tropicales d'Afrique, pourraient constituer une source importante d'amidon.

En Afrique, quelques équipes de chercheurs se sont intéressées aux propriétés physico-chimiques et technologiques d'amidons de divers espèces d'ignames, de taros, au Ghana, au Cameroun et au Nigeria [9]. Tous ces travaux ont été réalisés à partir d'espèces en provenance de différents pays avec des méthodes d'analyse parfois très différentes et uniquement sur une ou quelques variétés présentes dans la zone de culture.

Peu d'informations sont disponibles à ce jour sur certaines propriétés physico-chimiques, texturales et mécaniques sur les amidons extraits de ces espèces. Sont aussi absentes de la littérature certaines propriétés fonctionnelles dont la clarté des hydrogels d'amidon, la viscosité des empois ou le comportement des macromolécules dispersées au cours de la cuisson, du stockage et de la conservation.

Dans le cadre global d'une meilleure valorisation des amidons natifs tropicaux, restent à recueillir des données scientifiques nouvelles et fiables, relatives à la formulation et à la stabilité des hydrogels d'amidons natifs, et susceptibles d'enrichir la pharmacopée africaine et d'aider à la promotion industrielle pharmaceutique des amidons natifs les plus répandues de la zone forestière de la Côte d'Ivoire.

L'objectif général de ce travail est d'évaluer le potentiel réel de ces amidons en tant qu'excipients en particulier dans les formes pharmaceutiques.

Le travail a consisté à caractériser le comportement de ces amidons au plan textural, physicochimique et fonctionnel en particulier lorsqu'ils sont en milieu aqueux.

Le présent travail est organisé en trois parties :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Elle met l'accent sur les plantes à partir desquelles sont extraits les amidons de l'étude et rappelle quelques notions sur les amidons qui sont déjà utilisés en pharmacie.

La partie expérimentale constitue le deuxième chapitre. On y passe en revue les différentes méthodes et matériels utilisés.

Les résultats constituent le troisième chapitre. Chaque résultat est suivi de commentaires

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion qui rassemble les points importants de cette étude et des perspectives.

**PREMIERE PARTIE :
GENERALITES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LES PLANTES DE L'ETUDE ET NOTIONS SUR LES
AMIDONS**

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE-----	1
PREMIERE PARTIE : GENERALITES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PLANTES DE L'ETUDE ET NOTIONS SUR LES AMIDONS	4
CHAPITRE I : LES IGNAME ET LES TAROS -----	6
I.1. LES IGNAME : KPONAN ET KLENGLE-----	6
I.2. LES TAROS : LES CULTIVARS ROUGE ET BLANC-----	13
CHAPITRE II : LES AMIDONS-----	16
II.1. ORIGINE ET BIOGENESE-----	16
II.2. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES-----	17
II.3. PROPRIETES PHYSIOLOGIQUES-----	28
II.4. UTILISATION DES AMIDONS-----	28
II.5. UTILISATION PHARMACEUTIQUE -----	32

CHAPITRE I : LES IGNAMES ET LES TAROS

I.1. LES IGNAMES : KPONAN ET KLENGLE

I.1.1. Botanique et taxonomie des ignames

Les ignames sont des plantes à tubercules qui poussent dans les régions humides tropicales et subtropicales. Elles appartiennent au genre *Dioscorea* de la famille des dioscoréacées.

Le genre le plus important numériquement est le genre *Dioscorea*. En effet, une dizaine des espèces seulement est cultivée [39]. Les *Dioscoréacées* sont généralement des lianes herbacées, rarement ligneuses à tubercules ou à rhizomes ligneux plus ou moins épais. Les feuilles sont alternes ou opposées, entières ou rarement palmatiséquées, cordiformes ou sagittées, généralement palminerves et réticulées, pétiolées.

L'inflorescence est plus ou moins grande, en épis axillaires, en grappes de séries d'épis ou en panicules. Les fleurs sont petites (quelques mm), unisexuées ou bisexuées. Le périanthe souvent verdâtre, campanulé, comprend deux verticilles de trois sépales soudés à la base en tube, auquel adhère l'ovaire chez les fleurs femelles.

Les fleurs mâles à six étamines se présentent en deux verticilles à la base du périanthe. Quant aux fleurs femelles à ovaires infères, elles comportent trois carpelles dont chacune des trois loges renferme deux ovules axillaires. Les fruits sont généralement des capsules à trois valves (triloculaires) ou rarement des baies. Les graines sont souvent ailées par loge et albuminées.

La grande majorité des espèces de *Dioscorea* est annuelle. Les tiges meurent chaque année et le tubercule est renouvelé tous les ans. Cependant quelques espèces sont pérennes. Dans ce cas le système végétatif aérien est alors pérenne (exemple chez *D. minutiflora* .Engl) ou bien fugace ne résistant pas au-delà d'une saison (exemple chez *D. burkillina* J. Miège). Les tubercules sont vivaces, pluriannuels et peuvent prendre des proportions considérables. Le développement de rhizomes reste limité à quelques espèces « primitives » de *Dioscorea* [3].

La majorité des espèces, et en particulier celles cultivées, produisent à leur base soit un seul tubercule souterrain, soit un groupe de plus petits tubercules d'une taille variant fréquemment chez les espèces cultivées entre 30 et 60 cm de longueur. Le tubercule peut peser 2 à 5 kg et se forme à partir de la base complexe de la tige ou « pré-tubercule » [3]. La forme, les dimensions et la couleur de la chair des tubercules dépendent du génotype.

Plusieurs espèces et cultivars portent des tubercules aériens qui apparaissent au niveau d'un nœud toujours en liaison étroite avec les bourgeons axillaires à l'aisselle d'une feuille.

Les *Dioscorea* sont des plantes à tiges volubiles qui s'enroulent d'une façon générale autour d'un tuteur. La tige principale et ses ramifications latérales forment un réseau dense pouvant atteindre facilement 30 cm à 12,5 m de long chez des ignames cultivées [3]. Les feuilles sont alternes ou opposées ou les deux sur la même plante ; les basales sont réduites à l'état d'écaillés. Les ignames sont des plantes dioïques, la monœcie demeurant exceptionnelle. Quelques cultivars fleurissent très rarement.



Figure 1: (a) tubercules d'igname Kponan et (b) Klênglê (*Dioscorea cayenensis-rotundata*). Photothèque laboratoire de Pharmacie galénique

I.1.2 Problématique sur la classification des ignames

La classification des ignames pose un certain nombre de problèmes en grande partie liés au fait que les premières descriptions ont été réalisées de manière isolée et sur du matériel sorti de son milieu [49]. L'ordre des dioscoréales comporte outre la famille des *dioscoréacées*, les familles des *Tricopodacées* et des *stémonacées* [3].

Depuis plus d'un demi-siècle, les chercheurs sont en désaccord sur la position à donner dans la systématique aux cultivars de *D. cayenensis* et de *D. rotundata*. Les chercheurs anglophones, les considèrent comme deux espèces différentes ; Tandis que les francophones et lusophones [49], estiment qu'il faut les regrouper en un complexe d'espèces *D. cayenensis-rotundata*. Nous utiliserons dans ce travail cette dernière dénomination.

I.1.3. Origine et répartition géographique

I.1.3.1. Origine des ignames

Les précurseurs des ignames ont probablement fait partie des premières angiospermes apparues à l'aire secondaire en Asie du sud-est ; ils seraient donc contemporains des mammifères. Bien que leur nombre chromosomique de base soit différent, la similitude des caractéristiques physiologiques des espèces originaires de l'ancien et du nouveau monde laissent supposer que les *proto-dioscorea* se seraient étendus sur l'ensemble des zones tropicales au Jurassique et au Crétacé avant la dérive des continents [3]. Par la suite, l'isolement évolutif des centres de l'Asie, d'Afrique et d'Amérique a probablement été très important.

Depuis la monographie établie par Knuth [26], on admet que le genre regroupe plus de 600 espèces réparties en une cinquantaine de sections.

La distribution géographique des espèces, très large (sur les cinq continents), n'est pas cependant uniforme. Les zones intertropicales et équatoriales sont les plus riches.

Le tableau I présente les zones d'origines et de cultures des principales espèces comestibles au monde. La plupart des auteurs, s'accordent pour reconnaître l'origine Africaine du complexe *D. cayenensis*, *D. rotundata*, *D. dumetorum*, et de *D. bulbifera* [3]; l'origine Asiatique de *D. alata*, et de *D. esculenta* et l'origine Américaine de *D. trifida*.

D'autres espèces ont été introduites et ont fait l'objet d'étude en Afrique de l'Ouest. Le Nigeria et la Côte d'Ivoire viennent en tête pour le nombre de variétés disponibles.

Tableau I : Répartition des zones d'origine des ignames

Espèces	Zone d'origine	Zone de culture
Section		
Enantiophyllum		
D. alata L.	Asie du Sud-est	Intertropicale humide
Complexe D. cayenensis Lamk./		
D. rotundata Poir.	Afrique de l'ouest	Afrique de l'ouest et caraïbes
D. nummularia Lamk.	Indonésie, Océanie	Indonésie, Océanie et Micronésie
Complexe D. opposita Thunb./	Zone tempérée de chine	Zone tempérée de chine
D. japonica Thun.	Corée Taiwan et Japon	Corée Taiwan et Japon
D. transversa Br.	Pacifique sud	Pacifique sud
Section Lasiophyton		
D. dumetorum (Knuth) Pax.	Afrique de l'ouest	Afrique de l'ouest
D. hispida Dennst.	Inde, Chine du sud, Nouvelle Guinée	Inde, Chine du sud, Nouvelle Guinée
D. pentaphylla L.	Himalaya et Océanie	Himalaya et Océanie
Section Combilium		
D. esculenta (Lour.) Burk.	Asie du Sud-est	Zone intertropicale humide
Section Opsophyton		
D. bulbifera L.	Asie du Sud-est et Afrique	Zone intertropicale humide
Section Macrogynodium		
D. trifida L.	Guyane, bassin amazonien	Caraïbes

I.1.3.2. Les ignames comestibles dans le monde

Les ignames sont présentes sur les cinq continents du monde avec une prédominance dans les pays en voie de développement. L'Afrique subsaharienne à elle seule détient 95 % des superficies mondiales cultivées en ignames et intervient pour 95,8 % de la production mondiale dont 90 % assurée par l'Afrique de l'Ouest et principalement la zone comprise entre la Côte d'Ivoire et le Nigeria [38].

En Afrique, le Nigeria est le plus grand producteur suivi de la Côte d'Ivoire, du Bénin et du Ghana. Dans les Caraïbes, la Jamaïque est le premier producteur d'ignames.

I.1.3.2.1. Le complexe *Cayenensis rotundata*

C'est ce complexe qui a été le plus étudié scientifiquement en Côte d'Ivoire. Les observations morphologiques effectuées sur les ignames cultivées dans le pays ont permis d'identifier 19 groupes variétaux qui sont AFOUBESSOU, KROUKPOUPA, BANIAKPA ; LOKPA ; COCOASSIE ; NANDOKA ; FROU ; SAMMANCOU ; GNAN ; SOPERRE ; KANGBA ; WARAGA ; KPOKPOKPOKPO ; YAOBADOU ; KPONAN ; ZREZROU ; KRANDOUFOU ; VINVAN et KRENGLE

Les 19 groupes variétaux ont été secondairement regroupés en six principaux groupes qui sont : le groupe KPONAN, le groupe KRENGLE, le groupe KANGBA, le groupe LOKPA, le groupe SOPERRE et le groupe GNAN. [49]

La plupart des représentants du complexe *Cayenensis-rotundata* sont des ignames précoces à l'exception du Klênglê et du groupe Gnan dont la récolte est tardive.

La culture de ce complexe couvre presque l'étendue du territoire national avec une prédominance dans la moitié Nord. Le Sud-ouest et le Sud sont épargnés. Cependant avec le mouvement des populations, cette cartographie tend à une profonde modification.

I.1.3.2.2. L'espèce *Dioscorea alata*

Cette espèce est représentée par deux grands groupes variétaux en Côte d'Ivoire : le groupe N'za comportant les variétés N'za et Florido, le groupe Bêtê-Bêtê avec le Bêtê-bêtê, le Soglan et le Suidié. Ces variétés sont toutes de récolte tardive mais cette espèce a bénéficié de très peu d'études scientifiques en Côte d'Ivoire. [49]

I.1.3.3. Importance économique

Les ignames revêtent un intérêt économique considérable pour l'homme. En premier lieu, les tubercules d'ignames alimentaires sont la nourriture par excellence de millions de personnes vivant dans la zone intertropicale. En second lieu plusieurs espèces sauvages ont un intérêt pharmaceutique ; elles ont été explorées et exploitées en tant que sources de sapogénines naturelles et notamment de diosgénine. En troisième lieu, de nouveaux débouchés industriels notamment le marché de l'amidon reste une perspective d'avenir pour les ignames. Les applications sont diverses aussi bien dans le domaine alimentaire que non alimentaire. [49]

I.1.3.3.1. Alimentation humaine traditionnelle

La quasi-totalité de la production de l'igname est destinée à la consommation. Les ignames nourrissent plusieurs dizaines de millions d'hommes dans les régions tropicales et surtout en Afrique.

En Côte d'Ivoire, l'igname représente la plus forte production vivrière et aussi la plus consommée par habitant [3]. On note une multiplicité de mets confectionnés à base de l'igname : les pâtes d'ignames (Foutou, fufou ou igname pilée), l'igname bouillie, l'igname braisée, l'igname frite (en morceaux ou sous forme de beignets), la purée d'igname (écrasée en mélange avec de l'huile de palme, de la viande ou du poisson et des épices), le couscous d'igname (des granulés fins qui sont séchés au soleil puis cuits à la vapeur), les cossettes d'ignames (en morceaux cuits à l'eau et séchés au soleil), la farine d'igname.

I.1.3.3.2. Transformation industrielle et semi industrielle

Malgré les fortes productions d'ignames observées dans certains pays, cette ressource amylacée n'est pas utilisée pour la production d'amidon de façon industrielle.

La transformation semi industrielle et industrielle de ces tubercules, bien que moins importante que la transformation artisanale concerne une gamme diversifiée de produits.

I.1.3.3.2.1. Pâtes d'ignames

La technique appliquée reprenait la méthode artisanale jusqu'à l'obtention de la pâte d'igname refroidie et pilée. Celle-ci était séchée, broyée et tamisée. Le produit résultant était une farine de foutou prête à l'emploi qui donnait après reconstitution, la pâte classique de foutou.

I.1.3.3.2.2. Flocons d'ignames

Il s'agit essentiellement de transformation en farine et en flocons. Plusieurs auteurs ont décrit différentes formes de transformations et d'utilisation des ignames en farine. GNAKRI et KAMENAN.[23] préconisent une transformation utilisant le séchage à l'étuve. TRECHE et GUION.[48] proposent un traitement de cuisson (Heat Moisture Treatment). D'autres travaux ont montré que les farines de *D. alata* pouvaient être utilisées en complémentarité à la farine de blé pour la fabrication du pain. En dehors de cette principale transformation, il existe d'autres réalisations à l'échelle industrielle avec l'igname. Ce sont entre autres : La fabrication de frites et chips, la production d'apéritifs (« snacks »), des produits extrudés, des conserves, des hydrolysats et sirops, la production d'igname enrichie en protéine. [23]

I.1.3.3. Aspect médicinal et pharmaceutique

Plusieurs espèces d'ignames sauvages ont un intérêt pharmaceutique ; elles ont été explorées et exploitées en tant que source de sapogénines naturelles et notamment de diosgénine utilisée comme précurseur de la synthèse de la cortisone des hormones sexuelles et des composés contraceptifs. Les principales espèces à forte teneur en sapogénines sont américaines avec *D. composita* Hemsl., *D. spiculiflora* Hemsl., *D. floribunda* Mart. Et Gal., *D. mexicana* Guillem., *D. friedrichsthalii* Knuth et *D. vilosa* L., ou asiatiques avec *D. prazerei* Prain et Bruck., *D. deltoidea* Wall., *D. hispida* Dennst., *D. nipponica* Makino, *D. tokoro* Makino et *D. zingiberensis* ou encore africaines avec *D. sylvatica* [3].

L'igname bénéficie également d'un large usage dans la pharmacopée traditionnelle. Une cinquantaine de recettes médicamenteuses a été répertoriée à partir des diverses espèces d'ignames. Les plus utilisées sont :

Dioscorea bulbifera

C'est l'espèce la plus utilisée dans la pharmacopée traditionnelle avec à elle seule vingt six recettes répertoriées. En Côte d'Ivoire par exemple, les Attiés de la région d'Adzopé utilisent en instillation oculaire, l'extrait des feuilles fraîches pour se tenir en éveil.

Dioscorea dumetorum

Elle vient en deuxième position avec onze recettes. En Côte d'Ivoire par exemple, l'eau de cuisson de la variété jaune cultivée est employée en breuvage contre l'accès fébrile.

Dioscorea smiliacifolia

Elle vient en troisième position avec une demi-douzaine de recette. Par exemple pour soigner l'épilepsie, on utilise en Côte d'Ivoire, l'extrait des feuilles de la plante en friction sur les tempes du malade.

Dioscorea alata

En Côte d'Ivoire, pour remédier aux piqûres d'insectes, on recommande, en friction, une pâte faite à partir de feuilles fraîches. Les feuilles et les racines pétries donnent une pâte qui est prescrite en application locale sur les hémorroïdes.

Dioscorea sansibarensis

- En Tanzanie, la décoction des racines est prescrite en breuvage contre l'épilepsie.
- A Madagascar, le tubercule est utilisé comme poison d'épreuve.
- En Afrique Centrale, le tubercule est connu comme étant un poison, on l'utilise en tant qu'ichtyotoxique.

Dioscorea cayenensis

- Aux Antilles, contre les coliques intestinales, on donne à boire la décoction des feuilles fraîches.
- Appliquée sur la piqûre de scolopendre, les feuilles fraîches apaisent l'inflammation.

Dioscorea lecardii

Il est utilisé dans certaines régions au Sénégal. Le tubercule cuit avec un poulet, des feuilles et des racines de *Securidaca longepedunculata* (*Polygonacées*) et de *Combretum glutinosum* (*Combrétacées*), constitue un plat anti-ictérique.

Dioscorea minutiflora

En Côte d'Ivoire, le tubercule pilé ou battu, mêlé avec du piment est employé en application locale contre les piqûres de mygale en tant qu'anti venin.

***Dioscorea preussii* :**

Les tubercules servent pour les empoisonnements au bas Congo.

Dioscorea togoensis

Le décocté aqueux des racines en association avec celles d'*Ampelocissus bombycina* (*Vitacées*) est employé en breuvage, au Bénin, dans les cas d'œdèmes.

I.1.3.4. Composition chimique

I.1.3.4.1. Protéines

La teneur en protéines varie chez les ignames de 1 à 13% [48]. Cette variabilité a été aussi constatée chez certains cultivars de *D. alata* par MARTIN [30] qui a relevé une variation significative de 7,11 à 9,98 %. Pour un extrait brut contenant 77,6 % d'azote total chez *D. cayenensis-rotundata*, on distingue 4 fractions protéiques dont 5,1 % d'albumine, 40,4 % de globulines solubles, 5,0 % de globulines insolubles et d'autres types d'azotes dialysables.

Par référence aux normes de la combinaison-type provisoire de la FAO/OMS, l'igname est nettement déficiente en tous les acides aminés essentiels avec la lysine comme facteur limitant, sauf les acides aminés aromatiques [3].

I.1.3.4.2. Lipides

Les teneurs en lipide des tubercules d'ignames sont très faibles, environ 0,25 % de matière sèche [48]. Bien que présente en faible quantité, la fraction lipidique possède des fonctions physiologiques importantes pour la plante.

Selon OSAUGIE et OPUTE cités par AMANI [3], les lipides des tubercules d'igname sont constitués de 8 à 32 % de phospholipides, de 20 à 40 % de glycolipides et de 43 à 61 % de lipides non polaires, en particulier des triglycérides. Selon AMANI ses travaux indiquent une teneur non négligeable de phytostérols avec une teneur variant de 8 à 24 mg pour 100g de matière brute respectivement chez *D. alata* et *D. dumetorum* [3].

I.1.3.4.3. Sels minéraux

Les teneurs en cendres de tubercules d'igname sont variables 2,4 à 3,7 %. La teneur en minéraux varie dans un rapport proposé par TRECHE et GUION [48] : 1 à 41 pour le calcium, 1 à 30 pour le phosphore, 1 à 45 pour le fer, 1 à 8 pour le magnésium, 1 à 18 pour le potassium, 1 à 2,4 pour le zinc, 1 à 8 pour le cuivre, 1 à 230 pour le sodium et 1 à 334 pour le manganèse.

I.1.3.4.4. Glucides

Les glucides des tubercules d'igname sont essentiellement composés d'amidon à raison de 69 à 80 % du poids sec [48], mais aussi de saccharose, de glucose, fructose et maltose, d'arabinose, de galactose, de rhamnose, de xylose et d'acide uronique [3].

I.2. LES TAROS : LES CULTIVARS ROUGE ET BLANC

I.2.1. Description botanique

Deux genres caractérisent les taros : le genre *Colocasia* avec l'espèce *Colocasia esculenta*, et le genre *Xanthosoma* avec l'espèce *Xanthosoma sagittifolium*, tous de la famille des Aracées. Les *Xanthosoma sagittifolium* sont des plantes herbacées à tige dressée, épaisse et tubérisée. La feuille jaune ou violette possède un long pétiole (jusqu'à 2 m) engainant vers la base avec un limbe pelté, cordé ou sagitté ovoïde à la base. Les inflorescences rares ont des pédoncules persistants et le spadice grêle est pourvu d'un appendice fusiforme. Ces plantes ont des spathes pourvues de rétrécissements avec une partie tubulaire persistante. Ces taros possèdent des fleurs unisexuées dont les mâles fertiles possèdent 3 à 6 étamines réunies en synandre avec des thèques s'ouvrant par une fente latérale. Quant aux fleurs femelles, elles présentent un ovaire ovoïde ou oblong uniloculaire poly ovulé avec un stigmate discoïde, sessile ou subsessile. La partie souterraine de ces plantes est composée d'un tubercule comestible qui justifie leur importance dans le monde. [1]



(a)



(b)

Figure 2 : Tubercules de l'espèce *Xanthosoma sagittifolium* a) cultivars rouge et b) cultivar blanc (Photothèque laboratoire de galénique, UFR de Pharmacie, Abidjan- Côte d'Ivoire)

I.2.2. Origine

Xanthosoma sagittifolium implanté depuis plusieurs années en Afrique occidentale y a été importé vraisemblablement au début du siècle. Les taro sont originaires du sud-est asiatique probablement de Birmanie. Cette plante n'aurait pénétré dans la région méditerranéenne qu'au début de notre ère. Elle a été importée par un peuple mégalithique dans les pays du moyen orient et en Egypte où elle aurait constitué un aliment important dans la vallée du Nil 500 ans avant notre ère. C'est véritablement à partir de ce territoire que sa culture se serait étendue au reste de l'Afrique via le Soudan [1]. Il est très probable que ce soit les Portugais qui l'aient diffusé le long des côtes d'Afrique soit à partir de l'Afrique occidentale, soit à partir de l'Inde [38].

I.2.3. Les taros dans le monde

Les taros sont des plantes très connues dans les tropiques humides, surtout en Asie du sud-est, dans la cuvette du Pacifique, en Afrique tropicale, en Egypte, dans les Antilles, et dans certaines régions d'Amérique du sud.

En Afrique, la culture des *Xanthosoma sagittifolium* s'étend dans sa partie occidentale de la Côte d'Ivoire au Cameroun inclus. On les trouve également en Egypte. [38]

En Côte d'Ivoire, on distingue essentiellement 4 secteurs où ces plantes constituent une des cultures principales [1]. Il s'agit du SECTEUR I : Sud-est, Aboisso (Sanwi), du SECTEUR II : Sud, Abidjan (Ebrié), Sassandra (Néyo), du SECTEUR III : Centre, Dimbokro, Yamoussoukro (Baoulé) et du SECTEUR IV : Centre-ouest, Bouaflé (Gouro) et Gagnoa (Bété).

I.2.4. La culture des taros

Il s'agit d'une culture végétative. En effet, ils produisent rarement des fleurs et jamais de graines, ces plantes sont propagées végétativement en enlevant le demi-pouce supérieur du tubercule avec la pousse, ou les plus petits tubercules et en les replantant.

En Côte d'Ivoire, cette culture est rarement faite seule. Ces plantes sont habituellement associées à d'autres productions comme le maïs, le manioc, les ignames, et les bananiers. Les rendements varient fortement en fonction des conditions du sol, du régime hydrique, du cultivar et des techniques agricoles. Ces rendements s'établissent ordinairement entre huit (8) et vingt-huit (28) tonnes par hectare. La production est relativement secondaire en Côte d'Ivoire quand on la compare à celle du manioc ou de l'igname. Aujourd'hui, la culture de *Xanthosoma sagittifolium* a tendance à supplanter celle de *Colocasia esculenta*. Cette préférence tient au fait que leur rendement est supérieur mais aussi semble-t-il au fait que leur résistance aux viroses et à des maladies telles que le mildiou dû au *Phytophthora colocasiae*, est plus grande.

I.2.5. Utilisation des taros

I.2.5.1. Utilisation alimentaire

Environ 10 % de la population du monde utilise les taros rouges et blancs comme agrafe dans l'alimentation, et pour 100 millions de gens, c'est une nourriture journalière importante. En Côte d'Ivoire, les taros sont plus appréciés chez les Dida et chez les Agni. [38]

I.2.5.1.1. Formes de consommation et composition des différentes parties

Tableau II : Formes de consommation et composition des différentes parties de *Xanthosoma sagittifolium* [48]

Partie de la plante	Forme de consommation	Composition
Feuille	Soupe Sauce Comme des épinards	Protéine (4 à 5 %)
		Calcium
		Fer
		Vit B ₁ et B ₂
		Vit C
Tubercule	Bouilli Grillé Braisé Foutou	Phosphore
		Amylose (20-25 %)
		Protéine (1,5-3 %)
		Calcium
		Fer
		Vit B ₁ et B ₂
		Phosphore
		Oxalate de calcium

NB: L'oxalate de calcium est excessivement dangereux car il provoque des dermites par contact et d'importants œdèmes en cas d'ingestion mais il est détruit par la cuisson.

I.2.5.1.2. Valeur nutritive**Tableau III: Valeur nutritive des taros pour 100 g de poids frais [38]**

Eléments nutritifs	Valeur nutritive
Energie calorique	94
protéine (g)	2,2
Calcium (mg)	34
Phosphore (mg)	62
Fer (mg)	1,2
Potassium (µg)	448
Carotéine (Eq)	Traces
Thiamine (mg)	0,12
Riboflavine (mg)	0,04
Vitamine C (mg)	8
Acide folique (µg)	Traces
Niacine (mg)	1

I.2.5.2. Utilisation médicale, diététique et industrielle

Les taros sont à 98,8 % digestibles, parce qu'ils ont des grains d'amidon de très petite taille assez riche en amylose (20-25 %) qui est digéré par la salive humaine. Ce type d'hydrate de carbone est excellent pour les personnes ayant des problèmes digestifs. C'est pour cela qu'il serait utile pour les nourritures du bébé en conserves et surtout pour les enfants présentant des allergies et une intolérance au lactose.

Des recherches récentes indiquent que les plastiques peuvent être faits pour être biodégradables en ajoutant des grains d'amidon de taro.[38]

CHAPITRE II : LES AMIDONS

II.1. ORIGINE ET BIOGENESE

II.1.1. Source

Plus de 70 % des amidons proviennent des céréales (maïs et blé) et moins de 30 % de racines et tubercules, principalement la pomme de terre, le manioc et la patate douce [2,35].

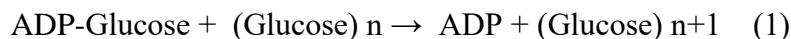
Polymère d'origine naturelle, l'amidon est la principale substance glucidique de réserve synthétisée par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. C'est le polysaccharide le plus abondant dans les produits alimentaires. Il représente environ 60 à 90 % de la matière sèche des tubercules, 30 – 80 % de celle des céréales et environ 25 – 50 % de la fraction pondérale chez de nombreuses légumineuses, graines et fruits [17].

L'amidon est retrouvé dans certains organes végétaux qui en sont riches. Il est présent dans toutes les parties de la plante, mais se rencontre préférentiellement dans les organes de réserves que sont les graines (céréales, légumineuses), les tubercules, les racines et les bulbes. L'amidon est, en effet, l'aliment de réserve de la plante, principale source de réserve glucidique des végétaux. Il constitue, en particulier, la presque totalité des cotylédons de la graine qui serviront à la nutrition du germe. Tous les aliments dérivés des graines (farine, pain, pâtes, etc...) sont donc également très riches en amidons.

II.1.2. Biogenèse

L'amidon est produit par la plante grâce à la fonction chlorophyllienne dans les chloroplastes des feuilles vertes. La synthèse de l'amidon au niveau des organes de réserve est un processus lent (plusieurs semaines) à la différence de celle réalisée par les chloroplastes [51].

La source du carbone est le saccharose provenant des feuilles. Grâce aux interconversions entre oses, il se forme du glucose 6-phosphate, lequel franchit la membrane plastidiale interne par un translocateur de phosphate. Au niveau de l'amyloplaste le glucose 6-phosphate donne du glucose 1-phosphate, lequel est transformé en ADP-glucose par une ADP-glucose pyrophosphorylase. La polymérisation de l'ADPG par une amidon-synthase associée à la paroi interne de l'amyloplaste conduit à l'amylose et à l'amylopectine selon la réaction suivante :



A partir du hile, qui joue un rôle d'amorce, l'amylose et l'amylopectine sont polymérisés simultanément. La ramification de l'amylopectine résulte de l'action d'une transglycosylase spécifique, appelée encore enzyme de ramification ou enzyme Q (1,4- α -glucane : 1,4- α -glucane- α -glucanosyl transférase). La réaction consiste à transférer des segments de 8 à 17 monomères de glucose provenant d'une chaîne non encore ramifiée constituée elle-même d'au moins 40 monomères sur l'extrémité non réductrice d'une autre chaîne de façon qu'il se forme des branchements de type α . Cette réaction se produit préférentiellement sur les chaînes externes de l'amylopectine ; elle est facilitée par la disposition en double hélice des chaînes ou segments « accepteurs » et « donneurs ».

Tableau IV : Répartition de l'amidon chez les végétaux [17]

	Origines botaniques	Amidon (%MS)
Céréales	Avoine vêtue	41,5-43,3
	Avoine nue	63,8-67,0
	Blé	67,2-68,4
	Maïs normal	71,0-74,0
	Mil	68,0-69,6
	Orge vêtue	54,8-59,3
	Orge nue	69,4-68,2
	Riz	74,6-88,0
	Seigle	60,3
Tubercules	Igname	68,5-82,8
	Manioc	85,0-86,6
	Patate douce	69,2-72,0
	Pomme de terre	65,0-85,0
Légumineuses	Arachide	0,9-6,7
	Fève-féverole	30,0-43,0
	Haricot	30,0-35,0
	Lentille	55,0-68,0
	Pois lisse	43,0-48,0
	Pois ridés	32,0-37,0
Fruits	Banane plantain	72,3-74,2
	Banane	70,8-77,5
	Châtaigne	55,0-60,0

II.2. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES

II.2.1. Les amidons natifs

Les amidons fréquemment utilisés en pharmacie sont au nombre de quatre. Ils sont tous inscrits à la pharmacopée française. Ce sont les amidons provenant des graminées ou des légumineuses dont ils constituent la réserve en hydrate de carbone. Il s'agit des amidons de blé, de maïs et de riz et les amidons provenant de tubercules notamment la pomme de terre. [25]

II.2.1.1. L'amidon de blé (*Triticum amyllum*)

Il provient de l'albumen du fruit ou grain (caryopse). Au microscope optique, il se présente sous forme de grains de tailles variées. On distingue des grains de grande taille allant de 10 à 15 µm de diamètre, et qui sont discoïdes ou lenticulaires ; et des grains de petite taille, arrondis de 2 à 10 µm de diamètre.

Les grains comportent un hile central et des stries concentriques peu distinctes. En lumière polarisée les grains présentent le phénomène de la croix noire centrée sur le hile.

II.2.1.2 .L'amidon de maïs (*Mays amylum*)

Il est obtenu à partir de l'albumen du fruit ou grain (caryopse) de *Zea maïs* (graminées). Il se présente sous forme de grains anguleux polyédriques de 2 à 23 µm ou parfois des grains de 25 à 32 µm de diamètre. Les grains comportent un hile central formé par une cavité distincte ou par deux ou cinq fissures étoilées et sont dépourvus de stries concentriques. En lumière polarisée, il présente distinctement le phénomène de croix centré sur le hile.

II.2.1.3. L'amidon de riz (*Oriza amylum*)

Il est extrait du caryopse d'*oriza sativa* (graminées). Il se présente sous forme de grains polyédriques de 2 à 5 µm, isolés ou associés en masse ovoïde de 10 à 12 µm. Les grains comportent un hile central peu apparent et sont dépourvus de stries concentriques.

II.2.1.4. L'amidon de pomme de terre (*Solanum amylum*)

Il provient des tubercules de *solanum tuberosum* (solanacée) et se présente sous forme de grains irrégulièrement ovoïdes, isolés, de 30 à 100 µm et de grains arrondis de 10 à 35 µm de diamètre. Les grains possèdent un hile excentrique et des stries concentriques très apparentes.

II.2.2. Les amidons modifiés.

C'est essentiellement dans le but d'améliorer les propriétés gélifiantes donc la viscosité en solution que l'on a préparé industriellement des amidons modifiés chimiquement. Ces modifications sont effectuées sur une suspension de grains d'amidon appelée « lait d'amidon ». Ces amidons sont obtenus par hydrolyse.

Les modifications de l'amidon doivent être appréhendées à trois niveaux : macromoléculaire, granulaire et cristallin. Elles font appel à un certain nombre de transformations de type physique, chimique et/ou enzymatique modifiant à la base les propriétés physicochimiques, fonctionnelles et nutritionnelles des amidons.

II.2.2.1. Modifications physiques de l'amidon

Les modifications physiques utilisent essentiellement cinq types de traitements thermiques : le traitement de surcuisson, le traitement de récuisson, le traitement d'agréation, le traitement sur cylindre chauffant et le traitement de cuisson-extrusion. Toutes ces modifications se passent dans des conditions de température et d'humidité contrôlées, autour des températures de transition vitreuse (Tg) et de fusion (Tf). Voir **Figure 3**.

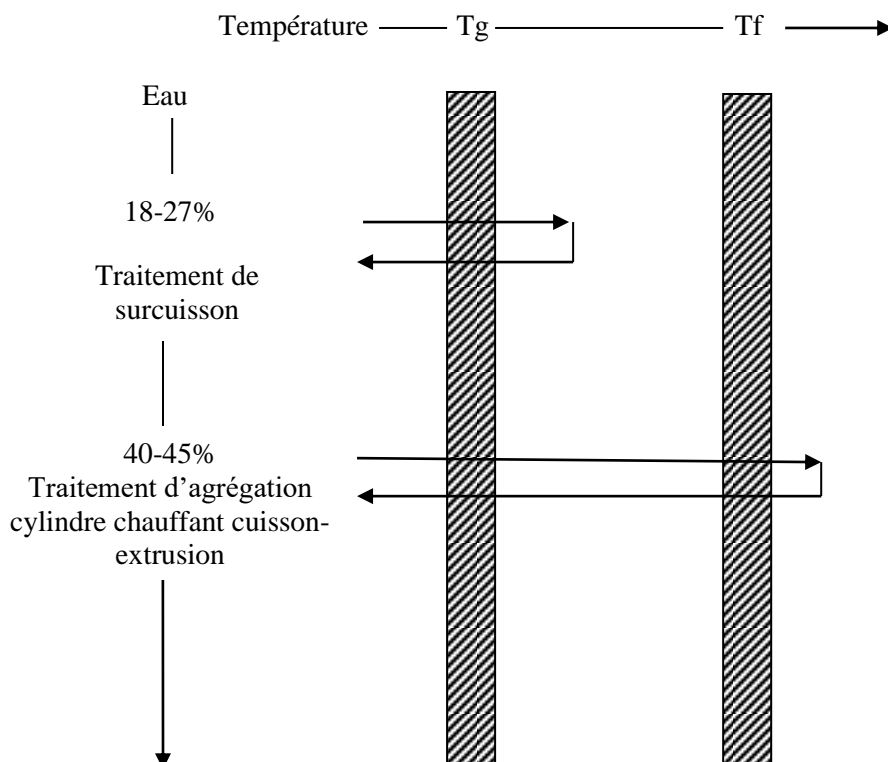


Figure 3 : Principales caractéristiques des modifications physiques de l'amidon [3]

II.2.2.1.1. Traitement de surcuisson (Heat – Moisture -Traitement)

Ce traitement consiste à dépasser la température de transition vitreuse (T_g) tout en se maintenant sous la température de fusion (T_f) des grains d'amidon dans des conditions de faible hygrométrie (18 à 27 %) puis à sécher l'amidon obtenu.

Ce traitement n'altère pas la structure du grain d'amidon (pas de gélatinisation) mais conduit toutefois à une réorganisation moléculaire avec changement de type cristallin ($\beta \rightarrow \alpha$) et augmentation de la température de gélatinisation [47]. Ces amidons présentent une meilleure solubilité à chaud et un pouvoir épaississant plus important.

II.2.2.1.2. Traitement de récuisson ou « annealing »

Il consiste à chauffer 2 à 4 h des suspensions d'amidon (50 à 60% d'eau) à des températures au-dessus de la température de transition vitreuse et inférieure aux températures de gélatinisation [46]. Contrairement au HMT, « l'annealing » ne modifie ni les capacités de sorption, ni le type cristallin des amidons. Elle diminue la consistance des empois, retarde le gonflement et augmente les températures d'empesage [48]. Les modifications des propriétés physiques ne sont donc pas liées à la transition B vers A comme dans HMT, mais à une réorganisation physique de la structure dans le même système cristallin. Selon HUBLIN, le processus de réorganisation des chaînes serait lié à un alignement des chaînes des régions amorphes inter cristallins ou proches des cristallites, rendues mobiles par l'action du couple eau/température [25]. La stabilisation de ces nouveaux alignements de segments moléculaires

aurait lieu par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes intra ou intermoléculaires après refroidissement.

II.2.2.1.3. Traitement d'agrégation

Ce traitement est une gélatinisation complète d'un amidon faiblement hydraté, suivi d'un séchage à haute température pour empêcher le phénomène de rétrogradation. Les agrégats obtenus sont broyés en particules grossières de 0,2 à 0,3 mm (exemple du tapioca). Ces agrégats d'amidon présentent après cuisson une viscosité réduite et un fort gonflement (diamètre des particules 5-10 mm).

II.2.2.1.4. Traitement sur cylindre chauffant

Ce traitement consiste à faire passer rapidement (10-20 s) un empois chaud d'amidon (environ 60 % MS) entre deux rouleaux chauffés à haute température (jusqu'à 180 °C). L'amidon modifié ayant alors subi une gélatinisation complète est séché puis réduit en fines particules. Ces amidons qualifiés d'amidons pré-gélatinisés ont une solubilité à froid (10-35 %) ainsi qu'une texture collante à la réhydratation [3]. Bien que les pouvoirs épaississant et gélifiant soient plus faibles que ceux d'empois fraîchement préparés, cette technologie améliore la valeur nutritionnelle de l'amidon en raison de la destruction de sa structure granulaire. Cet amidon présente une structure fortement dégradée et une température de fusion de l'ordre de 105-110 °C [3].

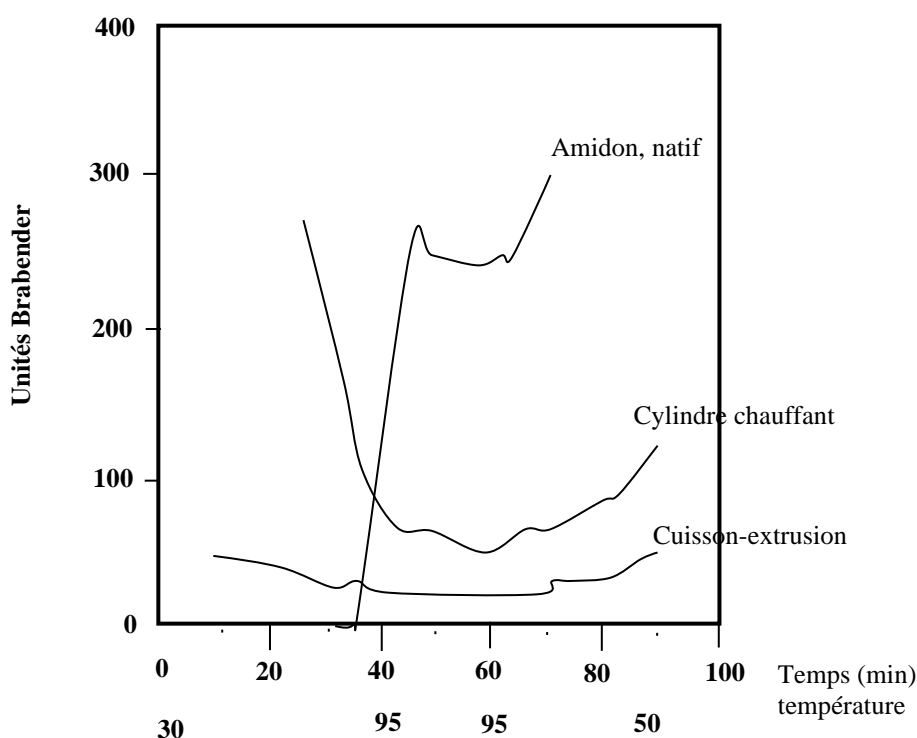


Figure 4 : Viscoamylogramme Brabender d'amidons de maïs natifs ou modifiés physiquement (rouleaux chauffant, cuisson-extrusion). [3]

II.2.2.1.5. Cuisson extrusion

La cuisson extrusion est un traitement rapide (30 secondes à quelques minutes) de l'amidon (60 % MS) à haute température (jusqu'à 250 °C) et à haute pression (jusqu'à 100 bars). La première étape de la cuisson extrusion consiste en l'obtention d'une phase homogène fondue, à partir de l'amidon soumis à l'effet de la température et du cisaillement.

La fusion de l'amidon pendant la cuisson extrusion est accompagnée de la dépolymérisation partielle des chaînes d'amidon ainsi qu'une dégradation totale de la structure granulaire. Ces amidons sont très solubles à froid (75 -98 %) mais ne présentent qu'une viscosité réduite [38] en raison de la dépolymérisation partielle des macromolécules (**figure 4**).

II.2.2.2. Modifications chimiques de l'amidon

Les modifications chimiques regroupent l'ensemble des réactions sélectives ou non qui peuvent engendrer un changement de la structure chimique de certaines unités glycosyles des macromolécules d'amidon : Ce sont les réactions d'oxydation, de réticulation et de substitution. Dans l'industrie les modifications chimiques sont principalement réalisées en phase hétérogène. La catalyse chimique en phase hétérogène sans destruction préalable de la structure granulaire de l'amidon entraîne une localisation des modifications chimiques au niveau des zones amorphes du grain. Il s'en suit des disparités dans la répartition des modifications chimiques le long de la molécule [25].

II.2.2.2.1. Oxydation de l'amidon

L'oxydation des amidons est principalement obtenue par addition de produit chimique comme le peroxyde d'hydrogène, l'acide peracétique, le permanganate de potassium, le périodate, l'hypochlorite de sodium et le persulfate [25]. L'oxydation de l'amidon par l'hypochlorite de sodium (eau de javel) est la plus utilisée dans l'industrie [3]. L'agent oxydant détermine la nature de l'oxydation. Ainsi, l'oxydation avec l'hypochlorite favorise, l'introduction de groupement carbonyle de manière non spécifique, tandis que l'acide périodique oxyde uniquement les groupements carbonyles du C₂ et C₃ en groupement aldéhyde, conduisant à l'amidon aldéhyde qui contient plus de 97% de carbonyles. L'oxydation conduit à une dépolymérisation de l'amidon, l'augmentation de la température de gélatinisation, la réduction de la viscosité d'empois et l'augmentation de la solubilité à 95 °C. Les amidons oxydés présentent l'inconvénient majeur de brunir à chaud en raison des fonctions aldéhydiques. Ils sont utilisés essentiellement (80–85%) dans le domaine non alimentaire notamment en papeterie et cartonnerie comme agent de couchage, pour la fixation des chaînes flottantes de cellulose, augmentation de la résistance de surface, diminution de la porosité et pour améliorer l'imprimabilité des papiers.

II.2.2.2.2. Réticulation des molécules d'amidon

La réticulation consiste à créer des ponts entre les molécules d'amidon et conduit globalement à une augmentation du degré de polymérisation des molécules. Elle implique deux fonctions hydroxyles de deux chaînes d' α -glucane et un regroupement multifonctionnel assurant le pontage (**figure 5**). Les agents réticulant les plus souvent utilisés sont : l'épichlorhydrine, oxychlorure de phosphate, le trimétaphosphate de sodium, le formol, l'anhydride acétique et l'acide adipique [3]. La réticulation conduit à une réorganisation du réseau macromoléculaire et renforce la cohésion du grain d'amidon [25]. Elle accroît sa résistance aux températures

élevées (appertisation, stérilisation), aux cisaillements mécaniques, aux pH acides ainsi que sa stabilité au cours des cycles de congélation-décongélation [3].

Les principales applications des amidons réticulés sont dans le domaine alimentaire. Toutefois, seuls les adipates d'amidon (E 1422) et les diphosphates d'amidon (E 1411) sont réglementairement autorisés. La formation de matrices grâce à des agents réticulant aux propriétés particulières (hydrophobicité, chélatantes, anioniques/cationiques) permet de développer de nouvelles utilisations (super absorbants, micro encapsulation, piègeur de métaux lourds...).

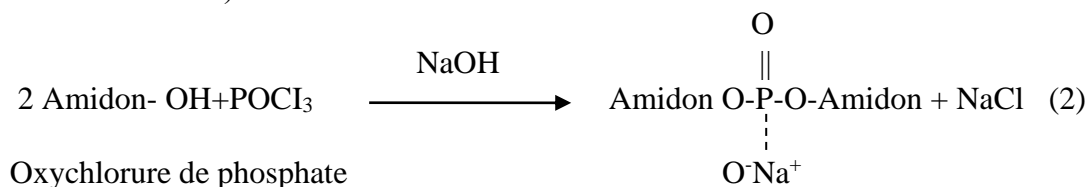


Figure 5 : Réticulation de l'amidon en présence d'oxychlorure de phosphate et en milieu alcalin à 30-50 °C [3].

II.2.2.2.3. Substitution de l'amidon

Les substitutions de l'amidon portent sur les **groupements hydroxyles libres de l'amidon** et permettent de greffer sur la chaîne d'amidon des groupements aux propriétés nouvelles. Il existe deux groupes d'amidons substitués : les **esters** d'amidon et les **éthers** d'amidon. Les amidons substitués présentent les caractéristiques suivantes : réduction de la température d'hydratation, augmentation de la viscosité, amélioration de la clarté, réduction de la synérèse et accroissement de la résistance au cycle de congélation-décongélation.

II.2.2.2.3.1. Esters d'amidon

On distingue essentiellement les acétates d'amidon et les phosphates d'amidon.

L'acétylation utilise divers réactifs qui sont : l'acide acétique, l'acétate de vinyle et l'anhydride acétique (**figure 6**), pour donner des acétates d'amidon (E1421). Ils sont industriellement utilisés dans le domaine alimentaire jusqu'à 2,5 % [25], où en association à la réticulation ils concourent à la stabilisation et au maintien de la texture notamment dans les produits à longue conservation (conserves, surgelés, aliments déshydratés).

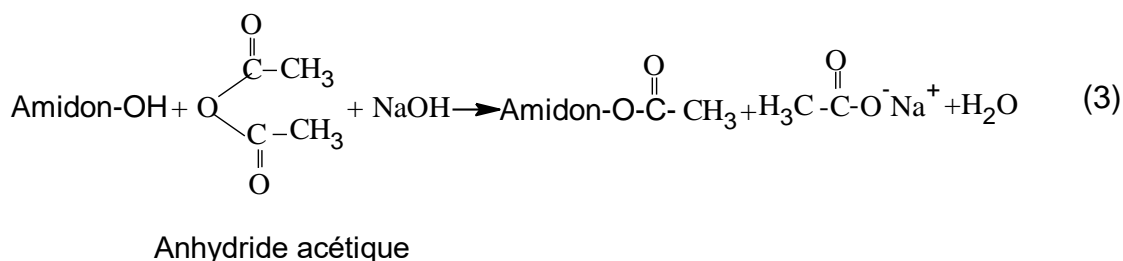


Figure 6 : Acétylation de l'amidon par l'anhydride acétique en milieu alcalin [3].

La seconde classe d'esters d'amidon est constituée des phosphates d'amidon, obtenus par condensation dans des conditions ménagées de l'amidon avec des ortho phosphates ou des acides tri ou n tétraphosphoriques (**figure 7**).

Les phosphates d'amidon sont utilisés dans l'industrie alimentaire comme agent émulsifiant (E 1410), dans la papeterie (agent de surface), dans le textile (agent de couchage), dans les colles et adhésifs.

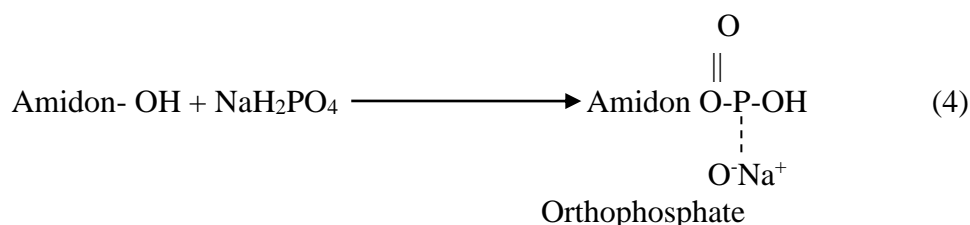


Figure 7 : Estérification de l'amidon par l'orthophosphate [3].

II.2.2.3.2. Ethers d'amidon

L'éthérification procède généralement par substitution nucléophile et nécessite une étape d'activation chimique de l'amidon par un alcali. On distingue deux groupes d'éthers d'amidon : les amidons hydroxyalkylés et les amidons cationiques.

Les amidons hydroxyalkylés constituent la première classe des éthers d'amidon. Ils sont obtenus par l'action d'oxyde d'alcène sur l'amidon soit en phase sèche soit en phase aqueuse (**figure 8**). Les principales applications de ces amidons sont la papeterie (agent de couchage) et l'industrie alimentaire.

Dans ce dernier domaine ils sont appréciés pour leurs propriétés de stabilisant et de rétention d'eau aux faibles températures (dans les surgelés).

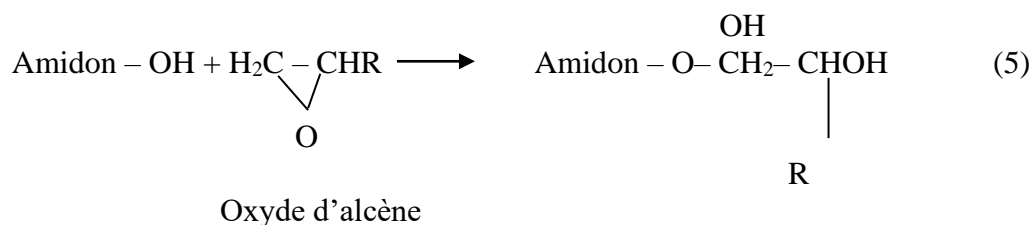


Figure 8 : Ethérification de l'amidon par un oxyde d'alcène en milieu basique [39]

La cationisation de l'amidon consiste à greffer sur la molécule d'amidon des groupements chargés, et plus particulièrement des fonctions amines tertiaires ou des groupements ammoniums (**figure 9**). Ils sont préparés à partir d'halogénures de dialkylamine et des époxydes. Les amidons cationiques sont des dérivés commercialement importants et largement utilisés en papeterie où ils assurent de multiples fonctions. Ils sont utilisés comme liant de couchage, mais aussi dans la masse et en surface pour augmenter la rigidité et les caractéristiques de surface de nombreux types de papier (papier à imprimer, carton...). Ils sont aussi utilisés comme flocculant et permettent une séparation sélective de particules organiques et inorganiques en suspension (argiles, charbon, fer, aluminium...).

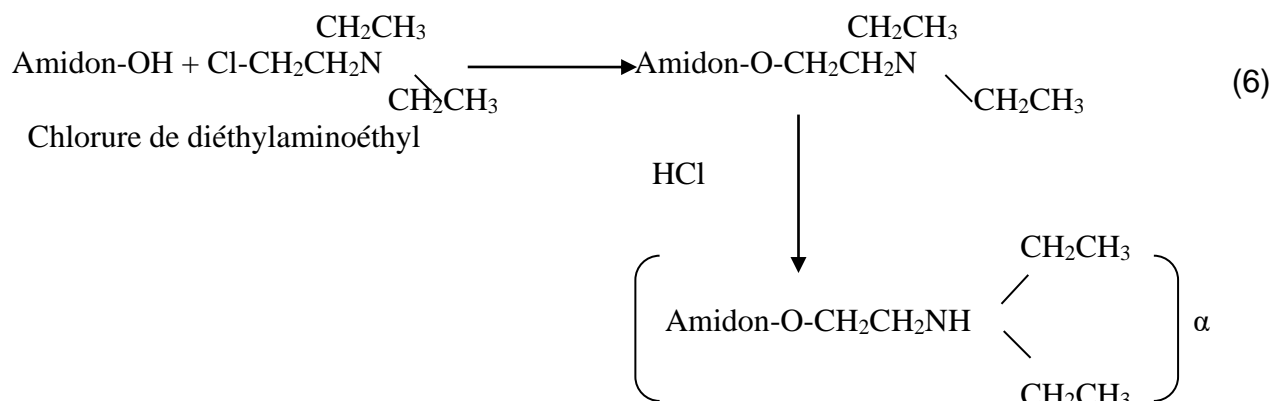


Figure 9 : Cationisation de l'amidon par action du chlorure de diéthylaminoéthyl [3]

II.2.2.3. Modifications et dégradations enzymatiques de l'amidon

Les modifications de l'amidon catalysées par des enzymes se divisent en trois sous-groupes : les réactions de dépolymérisation de l'amidon qui utilisent des enzymes amylolytiques, les réactions de synthèse impliquant des transférases, des trans-hydrolases ou encore des enzymes cyclisantes, et la réaction d'isomérisation. Cette dernière consiste à transformer le glucose en fructose.

II.2.2.3.1. Hydrolyse industrielle de l'amidon

L'utilisation à l'échelle industrielle des différents enzymes amylolytiques sur les substrats amylacés a permis la production de sirops dont les propriétés et les caractéristiques sont fonction des enzymes utilisées [47]. *L'hydrolyse industrielle de l'amidon comprend trois étapes successives* : la liquéfaction ou dextrinisation (production de dextrine), la saccharification (production de sirop de glucose) et l'isomérisation ou production de fructose (**figure 10**).

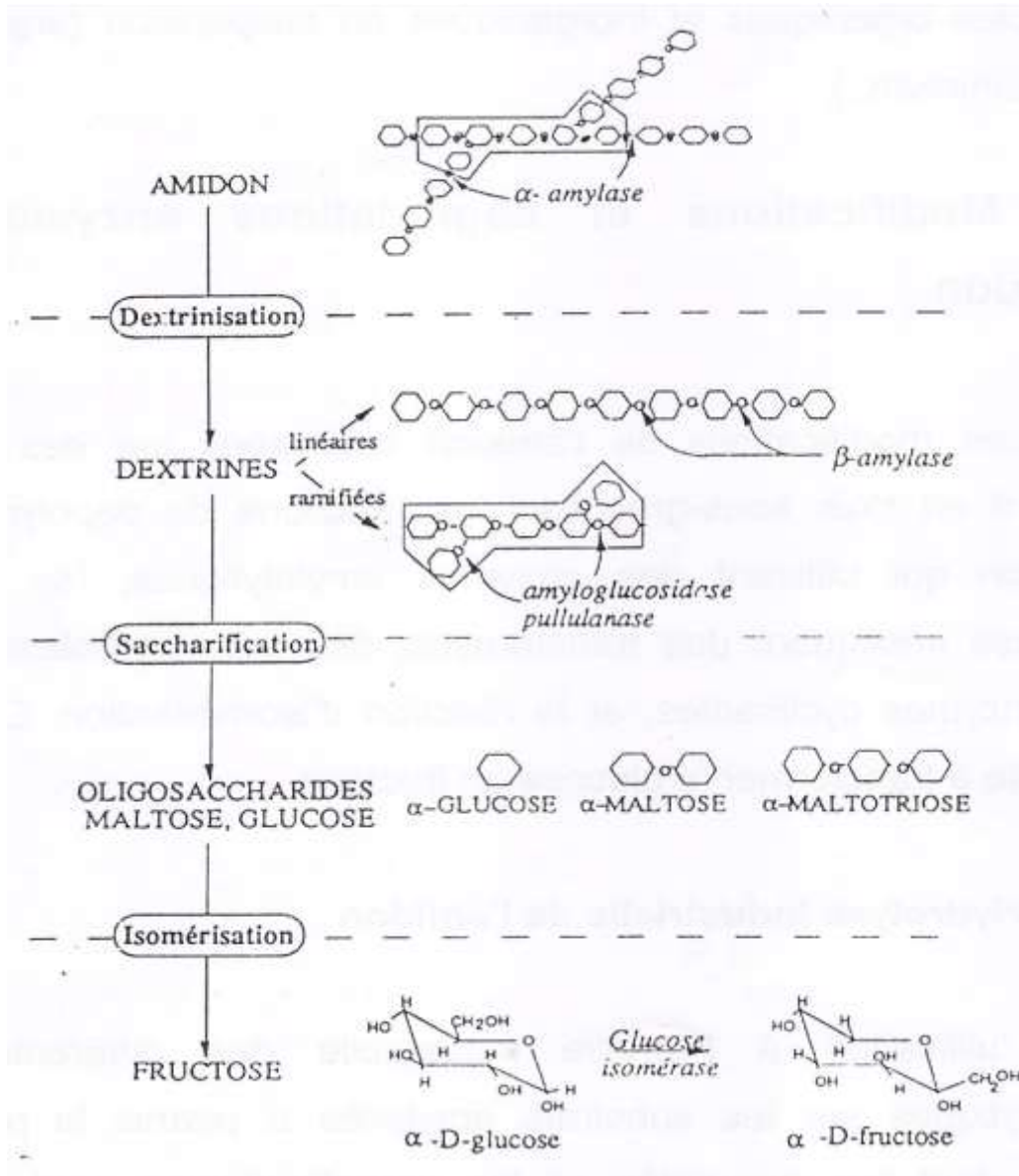


Figure 10 : Les principales étapes de l'hydrolyse industrielle de l'amidon [3]

II.2.2.3.1.1. Liquéfaction de l'amidon

La liquéfaction de l'amidon débute par une solubilisation des molécules d'amylose et d'amylopectine à la suite d'un traitement hydrothermique ($T = 100\text{ °C}$). Ces solutions sont hydrolysées à haute température par ($T > 80\text{ °C}$) par l' α -amylase thermostable de *Bacillus licheniformis*. Les produits d'hydrolyse correspondent à des oligosaccharides linéaires ou ramifiés de 5 à 10 unités glucoses ou maltodextrine (**figure 10**). Cette étape de dextrinisation vise principalement à améliorer le facteur de solubilité des molécules natives d'amylose et d'amylopectine et à augmenter la stabilité des solutions obtenues aux températures modérées ($T < 60\text{ °C}$).

II.2.2.3.1.2. Saccharification

Le terme de saccharification s'applique à l'opération d'hydrolyse permettant de transformer les maltodextrines en petits oligosaccharides du type glucose, maltose et

maltotriose. Selon le degré final d'hydrolyse, la dextrinisation conduit soit à des sirops de glucose soit à des hydrolysats (**figure 10**). L'utilisation d'une amyloglucosidase conduit à des produits riches en glucose, alors que l'action combinée de la β -amylase et d'une enzyme débranchant conduit à un hydrolysat enrichi en maltose (jusqu'à 90 %).

II.2.2.3.1.3. Propriétés physicochimiques des produits d'hydrolyse de l'amidon

Les produits d'hydrolyse de l'amidon sont caractérisés par leur dextrose équivalent (DE), paramètre correspondant à la teneur en sucres réducteurs par rapport à la quantité totale d'oligosaccharides. La DE des maltodextrines est inférieure à 20, celle des sirops de glucose comprise entre 20 et 97 et celle des hydrolysats supérieure à 97. Cette définition n'apporte cependant pas de renseignement quant à la composition en oligosaccharides [3]. La dépolymérisation partielle ou totale de l'amidon améliore avant tout, la solubilité des α -glucanes obtenus. On distingue selon Dziedzic et Kearsley, [18], deux grands groupes de propriétés des produits d'hydrolyse en fonction de leur DE :

- Les propriétés résultant d'une structure macromoléculaire résiduelle telles que les pouvoirs épaississant et gélifiant, la capacité de rétention d'eau et le pouvoir anti cristallisant. Ces propriétés sont largement utilisées dans l'industrie alimentaire où elles contribuent à l'élaboration de la texture des aliments.
- Les propriétés résultant de la structure d'oligomère de glucose (2 à 3 unités glucose) telles que le pouvoir sucrant, le caractère plastifiant, le rôle de régulateur de pression osmotique, la fermentescibilité. Ce sont les propriétés des sirops de glucose et des hydrolysats. Elles sont utilisées dans la conception d'aliments divers (confiserie, pâtisserie, biscuiterie, confiture...), dans les industries des fermentations (brasserie...), chimique et pharmaceutique (antibiotique...).

II.2.2.3.2. Réactions enzymatiques de synthèse

Il existe trois types de réactions de synthèse qui sont, les réactions : de réversion, de trans-hydrolyse et de transfert. Ces réactions consistent, à greffer, grâce à des synthétases, des mono ou oligosaccharides à l'extrémité non réductrice d'accepteur polysaccharidique (amidon).

II.2.2.3.2.1. Réactions de réversion

Cette approche est fondée sur la possibilité de déplacer en sens inverse l'équilibre de la réaction d'hydrolyse par élimination continue de produit final (extraction, précipitation, modification chimique), par augmentation de la concentration de substrat ou encore par diminution de l'activité de l'eau. Cette réaction utilise des dépolymérases qui fonctionnent en sens inverse selon la réaction suivante :



Cette méthode permet d'obtenir des β -disaccharides à partir du glucose et de β -glucosidase.

II.2.2.3.2.2. Réactions de trans-hydrolyse

Des trans-hydrolases sont susceptibles de transférer une partie de la chaîne d' α -glucane sur un accepteur spécifique, dans des conditions non conventionnelles (faible activité en eau, milieu solvant, accepteurs spécifiques) (**figure 11**).

Des polymères de masses moléculaires élevées sont ainsi obtenus. En raison de leur inertie par rapport aux enzymes endogènes du tube digestif, ils sont utilisés comme agent de charge calorifique en nutrition humaine et sont considérés comme des fibres alimentaires [3].

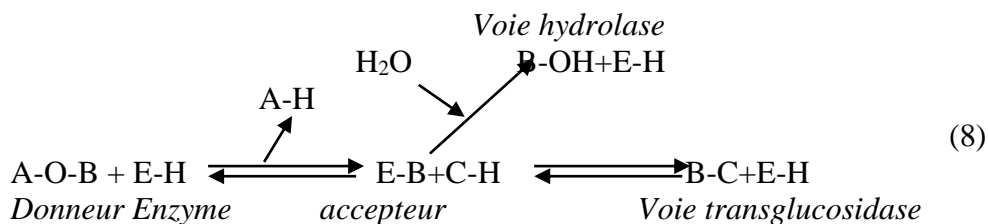


Figure 11 : Mode d'action d'une hydrolase en transglycosylation.

II.2.2.3.2.3. Réactions de transfert ou de cyclisation

Les réactions de cyclisation sont des cas particuliers de réactions de transfert. Dans ce cas l'accepteur est également le donneur. Elles sont catalysées par la cyclomaltodextrine transférase (CGTase). Les cyclodextrines sont produites par conversion d' α -glucane à la suite d'une première étape de polymérisation et d'une seconde étape de transglucosidation intramoléculaire sur le glucosyl terminal non réducteur (cyclisation) [3] (**figure 12**).

Les cyclodextrines permettent de stabiliser de nombreuses molécules, notamment les substances volatiles, de modifier la réactivité de la molécule invitée (résistance à l'oxydation, encapsulation), de modifier les propriétés physicochimiques de certains composés (dispersibilité, solubilité).

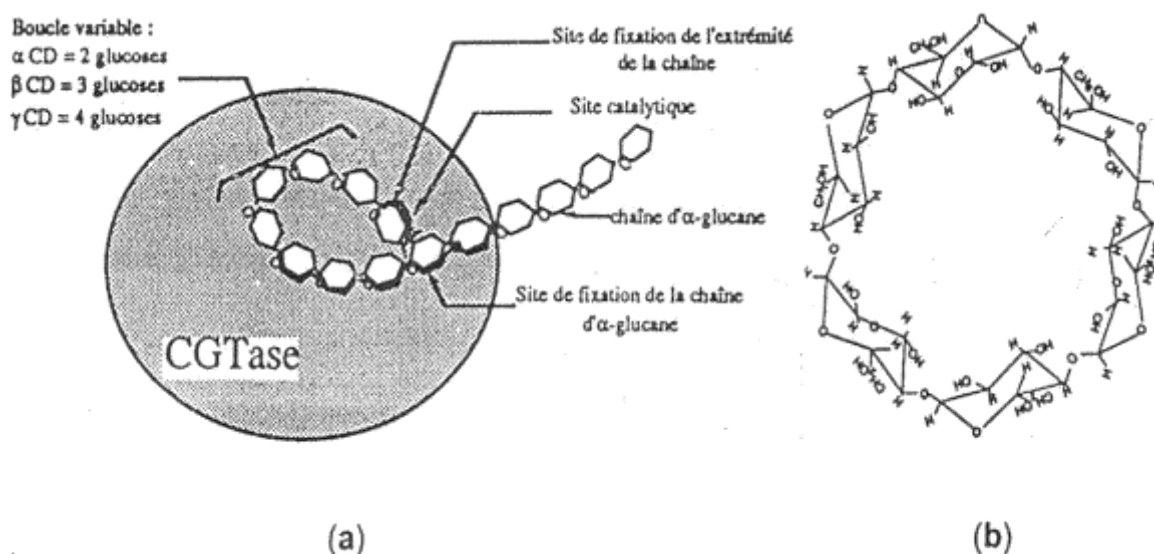


Figure 12 : Représentation : (a) du site actif d'une cyclodextrine transférase de *Bacillus circulans*, (b) d'une cyclodextrine [3].

Les cyclodextrines sont déjà utilisées dans de nombreux domaines : industrie alimentaire (stabilisant des arômes, colorants, vitamines, graisses,...), industrie chimique et agrochimique (détergents, catalyseurs, pesticides, fongicides, herbicides,...), industrie pharmaceutique et parapharmaceutique (complexation des stéroïdes, des barbituriques, anti-inflammatoires, huiles, parfums,...).

Dans les domaines alimentaire et pharmaceutique, la dose autorisée est de 3 % en raison de la toxicité de ses produits d'hydrolyse.

II.3. PROPRIETES PHYSIOLOGIQUES

Ces essais sont indispensables pour la mise au point d'une nouvelle formule car la résorption du principe actif dépend de sa propre nature et de celle de l'excipient. Les propriétés physiologiques sont essentiellement des essais réalisés sur les animaux. Il s'agit de la détermination du pouvoir de résorption du ou des principes, des tests de biodisponibilité ou de diffusion réalisés par le dosage du principe actif dans le sang ou dans l'urine ou encore l'observation des effets thérapeutiques recherchés et la vérification de la bonne tolérance ou de la toxicité des excipients sur la peau et sur certaines muqueuses. Le pouvoir hypoallergisant est déterminé après des administrations répétées sur la peau d'un animal et on vérifie que la peau ou les muqueuses restent absolument saines.

Les amidons natifs peuvent être employés comme excipients dans différentes formes pharmaceutiques.

Comme excipients, on les utilise sous forme de poudre ou sous forme d'empois. Ces excipients risquent peu d'être toxiques mais ils peuvent être plus ou moins bien tolérés par certaines muqueuses.

Les hydrogels ou excipients hydratés sont bien tolérés par la peau et les muqueuses car ne renfermant d'agents toxiques chimiques ou biologiques dans leur composition. Ils sont par conséquent non toxiques et « hypo allergisants ». Ces gels aqueux ou gels de substances organiques ont un pouvoir pénétrant nul à travers la peau et les muqueuses. Il ne peut s'agir que des muqueuses proches des orifices du corps (œil, lèvres, nez, vagin, et rectum) et non des muqueuses gastriques, urétrales, vésicales, trachéo-pulmonaire et intestinales : un gel destiné à la protection de la muqueuse gastrique, par exemple ne rentre pas dans le cadre de cette monographie.[12]

II.4. UTILISATION DES AMIDONS

II.4.1. Usages industriels

L'amidon, source renouvelable d'écoproduits de substitution à certaines matières chimiques actuellement employées. On note une production d'environ 22 millions de tonnes/an de produits de base tirés des amidons. Les amidons, matières premières renouvelables en chimie :

- complètent les matières de base pour l'approvisionnement ;
- augmentent la souplesse dans le choix des matières premières ;
- offrent un potentiel d'innovation supplémentaire de nouveaux produits et de nouveaux procédés.

Ils sont utilisés dans les matériaux d'emballage, les matières plastiques, le papier, le carton ondulé, les lessives, les biotechnologies en général et les biocarburants en particulier les détergents. La cellulose est utilisée en industrie textile et autres applications telles que les filtres, les explosifs et les celluloïdes.

Tableau V : Produits de base et intermédiaires du maïs et du blé [49]

Base renouvelable	Produits de base	Produits intermédiaires
- Maïs	- Sucre	- Sorbitol
- Blé etc...	- Amidon	- Glycerol
		- Furfural
		- Acide Citrique
		- Alcools... (C12-C14)

Les amidons sont utilisés dans plusieurs domaines. Ce sont :

II.4.1.1. La papeterie

L'amidon est une matière première renouvelable, un auxiliaire organique précieux de recyclage performant des fibres recyclées et le plus employé en papeterie. Il permet aussi de maintenir le renouvellement des fibres de cellulose et d'assurer, en quelque sorte, la survie du papier d'emballage. L'amidon possède une structure chimique proche de celle de la cellulose. C'est comme la cellulose, un polyoside. Il possède de nombreux groupements hydroxyles c'est ce qui en fait un liant susceptible d'augmenter la cohésion du matelas fibreux qui constitue la feuille de papier.

La cationisation de l'amidon obtenue par greffage d'un groupement ammonium quaternaire, parfois d'une amine tertiaire, permet sa fixation sur les fibres anioniques par attraction électrostatique et donc sa propre rétention dans la feuille de papier. Elle permet également de créer des ponts cationiques qui constituent la composition de fabrication, améliorant la rétention sur toile et la vitesse d'égouttage, elle permet par ailleurs des cadences de fabrication plus élevées. De nouveaux développements d'amidons cationiques en papeterie ont été proposés. Il s'agit de :

- papiers d'emballage à haute résistance ;
- papiers pour listing d'ordinateurs ;
- papiers offset ;
- chèques bancaires ;
- cartes géographiques ;
- papiers cannelure et couverture pour la fabrication des caisses carton.[16]

II.4.1.2. L'industrie chimique

Le propanediol est un intermédiaire pour de nombreuses applications telles que les polymères. L'industrie existe par la synthèse du propylène, un produit dérivé du pétrole. Une nouvelle voie conduit au propanediol en s'appuyant sur des ressources renouvelables telles que les amidons. L'hydrogénation sélective de l'amidon en présence d'un catalyseur à haute pression et à température élevée produit un mélange de diol. Ce procédé fournit du propanediol en une seule étape, mais l'éthylène glycol, l'hexanediol et de l'eau résultent de cette production.[16]

II.4.1.3. Dans les plastiques biodégradables

L'amidon en mousse et pressé : de teneur en eau supérieure à 20 %, extrudé, avec production de mousse alors que l'eau se convertit en vapeur. Il permet l'obtention de matériaux biodégradables en amidon gaufré : des plateaux et des assiettes.

Ce sont des matériaux sensibles à l'humidité, fragiles, de courte durée de vie. Ils ne remplacent pas les plastiques conventionnels d'origine pétrochimique.

L'amidon thermoplastique : exemple de l'amidon de maïs déstructuré associé avec de l'alcool polyvinylique (PVA) et de la glycérine, dans une matrice polymérisée.

Ces matériaux sont moins sensibles à l'eau, non stables dans leur emploi. Ils peuvent être extrudés, moulés par injection, transformés en films transparents et thermoformés.

Dans les biopolymères : sous l'influence des microorganismes capables de convertir une gamme variée de substrats hydrocarbonés, le glucose provenant de l'amidon est converti par un procédé de fermentation en polymère polyhydroxybutyrate (PHB). La voie fermentaire est probablement la voie la plus prometteuse pour le développement futur des plastiques biodégradables ; les catalyseurs biologiques peuvent transformer une série de substrats hydrocarbonés en polymères ayant une gamme variée de propriétés.

Dans les polymères, l'amidon peut être utilisé à la place d'émulgateurs dans la production de dispersion de polymères. L'avantage de ces dispersions stabilisées d'amidon sont la rigidité, les propriétés hydrophiles, la fonctionnalité et enfin mais non le moindre, la biodégradabilité. Les utilisations séduisantes de cette dispersion d'amidon se trouvent dans le domaine du papier et du taffetas gommé (textile encollé).[25]

II.4.1.5. Dans les fermentations

Les amidons à l'instar des saccharides et des huiles peuvent être utilisés par des procédés biotechnologiques comme matières premières et source carbonée en fermentation pour la production d'une très large gamme de produits tels que les acides aminés et organiques, les alcools (éthanol), les matériaux polymérisés, les antibiotiques, les lipides et les enzymes

II.4.1.6. En chimie fine

Les amidons à l'instar des huiles végétales sont utilisés dans la fabrication de la vitamine B2 selon un procédé biotechnologique en une seule étape. La vitamine B2 dotée d'une structure complexe est utilisée en alimentation animale, humaine et dans le secteur pharmaceutique.

II.4.1.7. Dans les détergents

Le potentiel de substitution totale des ingrédients actuels par des dérivés de l'amidon se situe entre 50 et 60 % pour les détergents en poudre, et entre 65 et 75 % pour les détergents liquides. La quantité d'ingrédients naturels peut encore être augmentée si la partie lipophile des tensio-actifs provient d'huiles ou graisses naturelles. Les amidons, ressources renouvelables sont utilisés pour le recouvrement des surfaces utilisant des huiles végétales comme solvant (huile de lin, huile de coprah) à cause de leur teneur en acide linoléique.

Agents tensio-actifs ou émulsifiants : les produits dérivés de l'amidon peuvent être utilisés pour la détergence.

Les alkylpolyglucosides (APG) produits à base d'hydrates de carbone sont des tensio-actifs non ioniques, doublement naturel. Le profil de leurs propriétés est toutefois quelque peu différent de celui des non ioniques classiques dérivés de la pétrochimie. Les APG se biodégradent facilement dans les conditions tant aérobies qu'anaérobies, sans conduire à un quelconque métabolite toxique. Il est possible de les rendre anioniques, ou même cationiques par une chimie simple, et encore de les estérifier par un acide gras suivant un procédé entièrement biologique. Ainsi peuvent être variés presque à l'infini les profils d'application des APG et APG modifiés.

Les avantages des *APG de type C₁₂-C₁₄ 1.5 glucoside* sont : pas de limitation de ressources (naturelles), non ioniques sans oxyde d'éthylène (pas de risque de dioxane), rapport prix/performances intéressant, compatibilité avec l'environnement (biodégradabilité élevée > 80 % ; dégradabilité anaérobie > 96 %), contribution à la lutte anti-pollution (20 % de moins en tensioactif donc diminution des rejets dans les rivières), compatibilité avec la peau (classé peu irritant en solution), faible toxicité (DL 50 > 2 000 mg / kg), très large éventail d'applications potentielles industrielles (liquides vaisselle, détergents, savons liquides, nettoyeurs divers, shampoings, cosmétiques, adjuvants pour l'agriculture, mousses anti-feu).

Builders et co-builders : ce sont des détergents en poudre qui ont pour rôle de séquestrer, complexer les ions calcium et magnésium responsables de la dureté de l'eau, et qui ont un effet négatif sur l'action des tensio-actifs anioniques, donnent un touché raide désagréable aux tissus et provoquent des incrustations dans les machines à laver.

Les acides carboxyliques dérivés de l'amidon peuvent être utilisés comme agent de complexation. Aussi, l'acide gluconique et l'acide citrique, obtenus par procédés biologiques à partir du glucose issu d'amidon sont utilisés dans les produits de nettoyage et anticorrosion ainsi que dans la détergence ménagère.

Activateurs de blanchiment : cette application est actuellement monopolisée par l'éthylène diamine tétra acétylée (EDTA). Mais le glucose penta acétylé qui est un dérivé acétylé de polyols, ainsi que les dérivés acétylés de polyols, en particulier sorbitol et mannitol, présentent une meilleure efficacité et une meilleure stabilité au stockage. Ils présentent donc des avantages par rapport à l'EDTA communément utilisée.

II.4.1.8. Industrie alimentaire et textile

Dans ce domaine, les amidons sont utilisés pour la fabrication des sauces, assaisonnements (arômes), produits lactés ; dans la brasserie etc...et pour le parage, l'encollage, la finition des tissus.

II.4.1.9. Domaines divers

Pour la fabrication d'adhésifs, de pâtes de peinture et d'encre, également dans la fabrication de produits d'entretien et de matières plastiques, agents de protection des cultures, teintures naturelles.

II.5. UTILISATION PHARMACEUTIQUE

Les amidons ont une large utilisation dans les domaines pharmaceutique et cosmétique. Sous forme native ou sous forme modifiée en cosmétique, Ils sont utilisés dans la fabrication des formes médicamenteuses externes.

Dans le domaine pharmaceutique, les amidons sont utilisés dans la fabrication de diverses formes galéniques notamment dans la fabrication des formes solides externes (poudres dermatologiques) comme absorbant des matières grasses et comme succédané des talcs. Dans les pommades et les pâtes dermiques (amidon absorbant mis au contact d'une petite quantité d'eau à froid) comme adoucissant, émollient, épaississant. Dans les formes comprimés secs et orodispersibles et les gélules comme diluants, désintégrants, liants et lubrifiants.[7]

**DEUXIEME PARTIE :
ETUDE EXPERIMENTALE**

CHAPITRE I : MATERIEL ET METHODES

SOMMAIRE

DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE	35
CHAPITRE I : MATERIEL ET METHODES-----	36
I. MATERIEL-----	38
I.1. Amidons d'ignames et de taros-----	38
I.2. Amidons de référence-----	38
I.3. Autres produits-----	38
I.4. Matériel pour l'extraction des amidons-----	38
I.5. Matériel pour l'étude des propriétés texturales-----	38
I.6. Etude physico-chimique-----	38
II. METHODES-----	39
II.1. Extraction des amidons -----	39
II.2. Méthodes d'études texturales-----	40
II.3. Méthodes chimiques -----	44
II.4. Méthodes physico-chimiques -----	46
II.5. Méthode d'étude des propriétés fonctionnelles -----	52
II.6. Méthodes statistiques -----	58

MATÉRIEL ET MÉTHODES

I. MATERIEL

I.1. Echantillons d'amidons

L'étude a porté sur 4 cultivars de Côte d'Ivoire appartenant à 2 espèces, l'espèce *Xanthosoma sagittifolium*, et un complexe d'espèces de *Dioscorea cayenensis-rotundata*. Les tubercules d'ignames, de taros, que nous avons utilisés sont cultivés dans différentes régions de la Côte d'Ivoire. Les tubercules ont été récoltés 10 mois après la plantation puis stockés à la température ambiante avant l'extraction. Ils sont ensuite séparés en quatre groupes selon l'espèce ou la coloration de la pulpe, en cultivars (cv) : Kponan (DCRKP), Klènglè (DCRKR) rouge (XSR), blanc (XSB).

I.2. Amidons de référence

Dans la perspective d'études comparatives, des amidons de référence d'origine commerciale ou non ont été sélectionnés.

I.2.1. Amidons de référence natifs

Nous avons sélectionné des amidons natifs d'origine commerciale : les amidons de maïs normal (*Zea maïs*), de pomme de terre (*Solanum tuberosum*) et l'amidon de blé (*Triticum aestivum*) provenant tous de la société National Starch and Chemical company (U.K, CNRA), l'amidon de maïs cireux contenant 0 % d'amylose (National Starch and Chemical company, U.K, CNRA) et enfin l'amidon de maïs de la firme Roquette (AMR₀) utilisé comme référence dans cette étude.

I.2.2. Amidons de référence modifiés

Quatre échantillons commerciaux ont été retenus, dont deux amidons modifiés chimiquement (ACM) à partir du maïs cireux : il s'agit du Colfo 67 : obtenu par réticulation/stabilisation (E 1422) (National Starch and Chemical company, U.K, CNRA) du Purity HPC obtenu par réticulation/stabilisation (E 1422) (National Starch and Chemical company, U.K, CNRA) et deux amidons modifiés physiquement (APM). Ce sont le Novation 2300 obtenu à partir du maïs cireux et le Novation 3300 de National Starch and Chemical company (U.K, CNRA).

I.2.3. Autres produits

L'eau millipore (ultra pure) débarrassée des matières organiques et minérales dissoutes, des microorganismes et des particules. Les solutions aqueuses utilisées pour l'étude de la viscosité apparente (RVA), sont préparées à partir de solutions tampon phosphate, 2 M (pH7) et de tampon citrate-phosphate, 2 M (pH3).

I.3. Matériel pour l'extraction des amidons

Il est constitué des éléments suivants : une balance SARTORIUS type 2462 à affichage digital avec une précision de 0,01g, un appareil de broyage type Moulinex, une Etuve

MEMMERT (1000WATTS), des bassines en plastique de 30 litres et du papier filtre absorbant.

I.4. Matériel pour l'étude des propriétés texturales

Le matériel utilisé pour cette partie de l'étude est constitué par un microscope CETI Belgium pilotée par un ordinateur via un logiciel KAPPA qui permet des prises de photos, un microscope électronique MEB JSM 840, un thermo gravimètre (ATG de modèle Q₅₀₀ V6.4), un granulomètre laser MALVERNE (Modèle MS 2000, n° MAL 1021449), un pycnomètre à gaz ACCUPYC 1330® (Micromeritics) et enfin un appareil de type MICROMERITICS (ASAP 2020 V3.01G) pour la surface spécifique des échantillons.

I.5. Matériel et réactifs pour l'étude physico-chimique

I.5.1. Les essais généraux de la pharmacopée

Il s'agit essentiellement d'une balance de précision SARTORIUS type 2462 à affichage digital avec une précision de 0,01g, des tubes à essai, des béchers, des fioles coniques et des réactifs de Laboratoire (Iode à 0,01N, Hydroxyde de sodium à 0,01 N, de la Phénophtaléine)

I.5.2. L'étude physico-chimique

Il est constitué d'un calorimètre Perkin Elmer DSC 7 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA), d'un module viscosimètre doté d'une tête de détection optique et sur lequel est adapté un tube de type Ubbelohde, thermostaté à 35 °C, d'un viscoamylographe BRABENDER à l'échelle de sensibilité de 250 microgramme.

II. METHODES

II.1. Extraction des amidons

L'extraction des amidons est faite selon une méthode simple et reproductible dans les conditions de travail au laboratoire et facilement réalisable en industrie.

Les amidons sont extraits par voie humide selon la méthode décrite par BANKS et GREENWOOD et modifiée par AMANI [3]. Les tubercules sont épluchés, lavés soigneusement, et découpés en tranches puis trempées dans une solution de bisulfite de sodium (0,1 %, P/V) pendant 24 h afin d'éviter toute oxydation de l'amidon. Les tranches sont broyées dans un mixeur de cuisine (WARING) et laissées séjourner dans de l'eau pendant un jour.

Les extractions sont faites à l'eau à pH basique (9-10). Le lait obtenu est ensuite repris dans une solution de NaCl à 4 %, P/V afin de séparer les protéines de l'amidon puis passé à travers une série de tamis (PROLABO) dont les mailles sont respectivement de 0,315 µm, 0,2 µm, 0,125 µm de diamètre. Le lait d'amidon obtenu subit une alternance de décantation lavage (4 fois au moins). Le surnageant est versé et le dépôt obtenu est étalé sur du papier aluminium puis séché dans une étuve (MEMMERT 1000WATTS) dont la température est maintenue à 45 °C pendant 48 heures. Après séchage, le produit sec est trituré dans un mortier à l'aide d'un pilon pour obtenir la poudre d'amidon qui est conditionnée en boîte par la suite.[38]

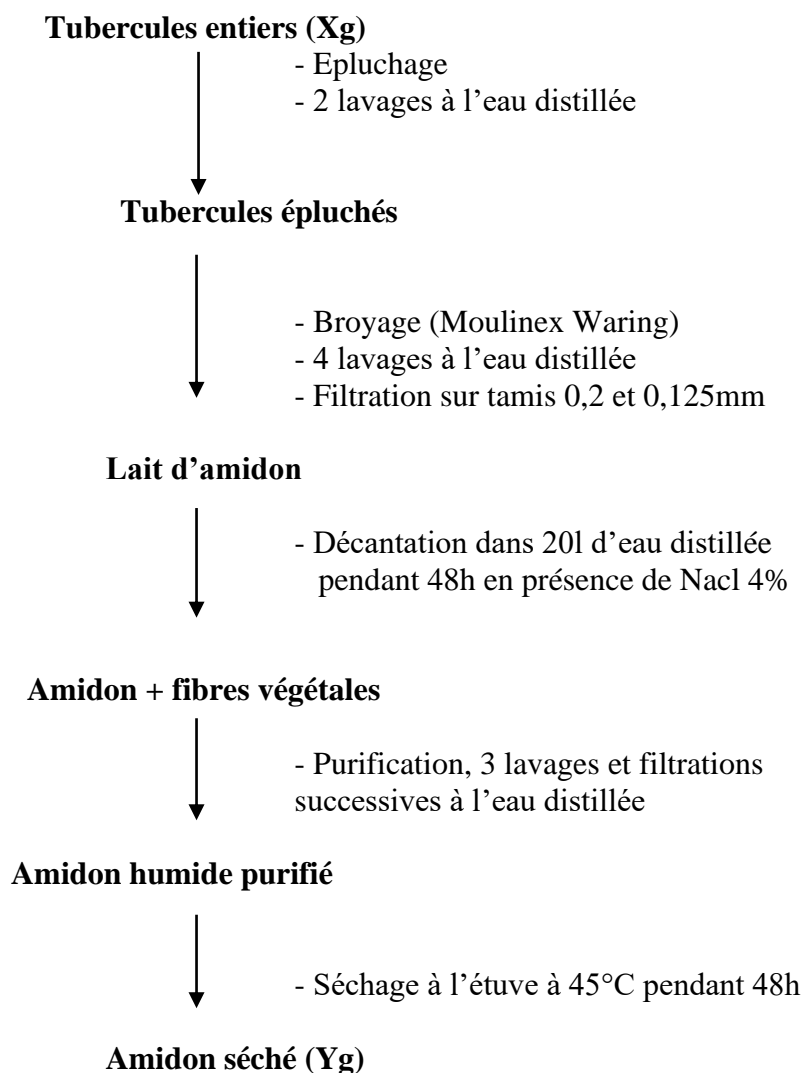


Figure 13 : Schéma du protocole d'extraction des amidons [39]

Pour le calcul du rendement, les tubercules sont pesés avant le broyage et la poudre obtenue après séchage à l'étuve à 45 °C pendant 48 heures est également pesée.

II.2. Méthodes d'études texturales

Nous avons choisi quatre échantillons de poudres pour cette étude : deux cultivars de l'espèce *Xanthosoma sagittifolium* (taro) qui sont le taro rouge (TR) et le taro blanc (TB) et deux cultivars de l'espèce *Dioscorea cayenensis – rotundata* (DCR, igname) qui sont le Kponan (KP) et le Klênglê (KL). Nous avons aussi utilisé l'amidon de maïs fourni par la firme Roquette et qui est déjà utilisé dans le domaine pharmaceutique comme excipient. Tous les amidons recueillis de ces espèces à tubercules sont naturellement de couleur blanche, crissant entre les doigts à la différence de ceux de DCR qui se dispersent plus facilement entre les doigts, contrairement à ceux de XS qui ont une tendance à la prise en masse. Pour

l'ensemble de l'étude, nous avons travaillé sur une fraction tamisée granulométrique de 0,315 mm pour le cultivar KP et 0,200 mm pour les cultivars KL TB et TR pour limiter l'influence que peuvent avoir les tailles des particules au cours de la manipulation. La granulométrie a été obtenue grâce à une colonne de tamis superposés de norme AFNOR (Prolabo France). Tous les amidons ont été manipulés dans leur état naturel sans ajout de substances extérieures.

II.2.1.Détermination de la texture par microscopie

II.2.1.1. Microscopie optique

Les systèmes utilisés sont observés à l'aide d'un microscope CETI Belgium pilotée par un ordinateur via un logiciel KAPPA qui permet des prises de photos. Les échantillons sont au préalable délayés dans de l'huile de cèdre sur lame porte objet et recouverts d'une lamelle pour optimiser la clarté des images. Par la suite, pour chaque cultivar, nous avons procédé à la mesure de la taille (diamètre) de 1000 grains d'amidon de chaque cultivar étudié.

II.2.1.2.Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage fournit de bonnes informations sous forme d'images lumineuses qui résultent de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il permet de mieux définir la forme des particules et d'observer leur état de surface.

II.2.1.2.1. Le principe de la mesure

Le principe est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement est basé sur l'utilisation du canon thermo-électronique. Un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de Tungstène ou d'une cathode d'Hexa-borure de Lanthane. Il est attiré par une anode et accéléré par une tension d'accélération pour venir, après avoir traversé des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices, percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant deux axes perpendiculaires. Au contact du faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergies différentes. Ces signaux analysés fournissent des renseignements sur la topographie, la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.

II.2.1.2.2. Conditions de réalisation

Nous avons observé nos échantillons au moyen d'un microscope MEB JSM 840. Ils ont été placés sur des porte-échantillons métalliques et conservés au préalable pendant 72 heures au moins dans un espace clos sous 20% d'humidité relative.

II.2.2. Analyse thermique

Cette étude a été réalisée simultanément sur les quatre échantillons d'amidons natifs utilisés comme modèle d'étude grâce à un calorimètre de type Q₁₀₀₀ (TA Instruments) et un thermo gravimètre (ATG de modèle Q₅₀₀ V6.4). Ces échantillons ont préalablement séjournés dans une cloche en atmosphère théorique de 10, 30 et 48 % d'humidité relative. Les conditions d'expérimentation de la salle étaient de 23°C pour la température. Pour ces études, 10mg d'échantillons de chaque système simple ainsi que la référence AMRo ont été utilisés. Soit 15 échantillons pour cette analyse thermique. [28]

Les méthodes d'étude utilisées pour cette étude sont basées sur les différences des énergies absorbées ou dégagées par l'échantillon et la référence.

II.2.3. Analyse par granulométrie laser

II.2.3.1.Principe de la mesure

La granulométrie laser est une technique de détermination de la taille des particules élémentaires constituant une poudre et la fréquence statistique des différentes tailles des particules peut être déterminée par exploitation des principes de diffraction et/ou de diffusion d'un faisceau lumineux (ici c'est un faisceau monochromatique). Deux théories sont généralement appliquées : la théorie de Fraunhofer (diffraction) et la théorie de Mie (diffusion).

Le modèle mathématique utilisé pour analyser nos échantillons est basé sur la théorie de Fraunhofer. En effet, nous avons considéré que les particules sont pratiquement toutes sphériques et de tailles supérieures au micron. Ainsi l'apparition de franges dont les motifs de diffraction alternent entre claire et sombre permet d'apprécier l'intensité du rayon de lumière diffracté et de caractériser l'angle de diffraction

II.2.3.2.Conditions de la mesure

L'analyse granulométrique des différentes fractions a été effectuée au moyen d'un granulomètre laser MALVERNE (Modèle MS 2000, n° MAL 1021449) par voie sèche. Le faisceau d'onde électromagnétique (faisceau laser) traverse la cellule d'analyse qui contient l'échantillon en suspension dans l'air. La lumière diffractée par les particules est collectée au niveau d'une lentille de Fourier qui renvoi l'image sur des photodétecteurs. Dans ce dispositif, la répartition de l'intensité de lumière au cours de la diffraction dépend de la taille des particules et non de leurs positions.

II.2.4. Aptitude au tassement [9]

Carr en 1965 a proposé une méthode qui permet d'évaluer plus facilement l'aptitude au réarrangement des particules, c'est-à-dire estimer la capacité des particules à se disposer côte à côte dans une chambre de compression par exemple. La relation mathématique qui est établie par Carr est la suivante :

$$I_c = 100x \frac{D_{NT} - D_T}{D_{NT}} \quad (9)$$

Avec comme paramètres

I_c : indice de Carr

D_{NT} : la densité non tassée

D_T : la densité après tassement

Par la suite, Castel a corrélié dans des travaux réalisés en 1995 les valeurs de l'indice de Carr (qui permet de comparer l'aptitude au tassement et au réarrangement de différents systèmes) au phénomène d'écoulement observé sur les particules solides d'un mélange pulvérulent. Ces travaux ont ainsi permis de pouvoir caractériser le comportement d'une poudre à l'écoulement. (**Tableau VI**)

Tableau VI : Caractérisation de l'aptitude à l'écoulement selon Carr

<i>Indice de Carr</i>	<i>Type d'écoulement</i>
5 – 15	Excellent
15 – 18	Bon
18 – 22	Mauvais
22 – 35	Très mauvais
35 – 40	Faible
> 40	Exécration

II.2.5. Mesure des masses volumiques par pycnométrie

La pycnométrie à gaz permet la mesure de la masse volumique particulière d'un matériau.

II.2.5.1.Principe de la mesure

Le principe de la mesure utilise la loi des gaz parfaits. Le gaz le plus souvent utilisé reste l'hélium pour sa capacité à pénétrer dans les microporosités du grain et son aptitude à s'adsorber très peu sur la surface de l'échantillon à la température ambiante.

II.2.5.2. Conduite de l'expérience

Afin d'éliminer les gaz et la vapeur d'eau fixée à la surface des particules, les échantillons sont préalablement dégazés (50°C pendant 800 minutes sous vide). L'échantillon dégazé est alors introduit dans l'appareil et la mesure est réalisée grâce à un pycnomètre à gaz ACCUPYC 1330® (Micromeritics). La masse nécessaire à la mesure est d'environ 40 mg pour l'amidon AMRo et l'amidon TR, 60 mg pour l'amidon KP enfin respectivement 45 mg et 20 mg pour les amidons TB et KL. La masse volumique particulière recherchée exprimée en g.cm⁻³ est obtenue en rapportant la masse de l'échantillon à son volume selon la formule suivante.

$$\text{Masse volumique particulière : } \rho = M_{\text{échantillon}} / V_{\text{échantillon}} \quad (10)$$

Avec $M_{\text{échantillon}}$: la masse initiale engagée (g)

$V_{\text{échantillon}}$: le volume correspondant mesuré en pycnométrie (cm³)

II.2.6. Mesures des surfaces spécifiques

La surface spécifique exprime la surface totale par unité de masse des particules et est caractéristique d'un produit ou d'une poudre.

II.2.6.1.Principe de la détermination

Le principe de détermination est basé sur l'adsorption d'un gaz à basse température sur la surface d'un solide. Cette technique a été mise au point par les chercheurs Brunauer, Emmett et Teller en 1938 : c'est la méthode dite de B.E.T.

La préparation de l'échantillon procède d'un dégazage pendant 800 minutes à 50°C. Cette technique permet de déterminer expérimentalement l'isotherme d'adsorption et de calculer l'aire d'un gaz adsorbé en monocouche complète donc de la surface spécifique de la poudre à analyser.

L'équation pour expliquer ce procédé dite équation de B.E.T. permettra ainsi de déterminer ce volume adsorbé en monocouche V_m . Sur la base de ce paramètre on pourra ainsi déterminer la surface spécifique de l'échantillon par la relation suivante:

$$S = \frac{1}{m} \cdot N_A \cdot a_s \cdot \frac{V_m}{V_M} \cdot \left(\frac{m^2}{g} \right) \quad (11)$$

S : surface spécifique de l'échantillon en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

m : masse de l'échantillon (g)

N_A : constante d'Avogadro (mol^{-1})

a_s : aire effectivement occupée par une molécule d'adsorbat

V_M : volume moléculaire de l'adsorbat (ml)

II.2.6.2. Conditions opératoires

Les surfaces spécifiques de nos échantillons ont été analysées selon la méthode de B.E.T grâce à un appareil de type MICROMERITICS (ASAP 2020 V3.01G). La mesure de la sensibilité de l'échantillon préalablement dégazé est réalisée à la température de l'azote liquide (-196°C). L'azote est utilisé comme gaz de mesure. L'essai est répété trois fois sur des échantillons différents.

II.3. Méthodes chimiques [12]

II.3.1. Analyse chimique de la fraction non amylacée

II.3.1.1. Teneur en eau

Elle a été déterminée par dessiccation à 130°C pendant 2h. Le taux d'humidité se détermine par la formule :

$$\% \text{ d'humidité} = \frac{(M - M_E)}{M - M_0} \times 100 \quad (12)$$

Avec

M_0 = masse du creuset vide (g)

M = masse du creuset + masse de l'échantillon (g)

M_E = masse du creuset après étuvage ou séchage (g)

II.3.1.2. Matière sèche

La prise d'essai de 1 à 2 g est déposée dans un creuset préalablement séché et taré et mise à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. L'échantillon est retiré, séché et pesé. La matière sèche a été déterminée par différence. Le résultat est exprimé par la relation suivante :

$$MS = 100 - Ph \quad (13)$$

Avec MS : matière sèche en Pourcentage

Ph : pourcentage d'humidité

II.3.1.3. Teneur en lipides

Les lipides sont obtenus à l'appareil de soxhlet par extraction à l'hexane, pendant 6 h.

II.3.1.4. Les cendres

Les cendres sont obtenues par incinération à 550 °C selon la méthode AOAC, [5]. Par différence de masse, on calcule le pourcentage de cendres du produit.

$$\rho = \frac{(M_2 - M_0)}{(M_1 - M_0)} \times 100 \quad (14)$$

ρ = % des cendres

M_0 = masse du creuset (g)

M_1 = masse du creuset vide + échantillon (g)

M_2 = masse du creuset + cendres (g)

$M_1 - M_0$ = masse de l'échantillon (g)

$M_2 - M_0$ = masse des cendres (g)

II.3.1.5. La teneur en protéine brute

Elle a été déterminée à partir de l'azote total ($N \times 6,25$) obtenu par la méthode de KJELDHAL [5].

II.3.1.6. La cellulose brute

Elle a été déterminée par la méthode décrite par WEENDE [5].

II.3.1.7. Dosage du phosphore

Le dosage est fait selon la méthode de TAUSSKY dont le principe est que le phosphore inorganique se lie au molybdène et au vanadate pour former un complexe jaune qui absorbe à 410 nm.

II.3.1.8. Dosage des sels minéraux

La teneur est déterminée par la méthode de BIPEA [8]. une analyse quantitative des cendres ou des empois d'amidons par la méthode des automates permet également de connaître la teneur en sodium et calcium.

II.3.2. Dosage chimique des polysaccharides [48]

La teneur en polysaccharides est déterminée par la méthode à l'orcinol sulfurique [37], qui consiste à hydrolyser à chaud (105 °C) les chaînes d' α -glucanes. Les oses neutres libérés sont transformés en dérivés furfuriques (5-hydroxyméthylfurfural), qui développent une coloration jaune en présence d'orcinol. La détermination des concentrations en équivalent glucose est réalisée par spectroscopie à 420 nm entre 0 et 50 $\mu\text{g/ml}$ à l'aide d'une chaîne à flux continu.

II.4. Méthodes physico-chimiques [4]

II.4.1. Les essais généraux de la pharmacopée

II.4.1.1. L'identification ou diagnose

L'identification de l'amidon se fait par coloration à l'iode. Le test se fait par ajout d'une goutte d'une solution d'iode à 0,01N à 1ml d'empois d'amidon. L'empois est obtenu en dissolvant 1g d'amidon dans 50ml d'eau distillée qu'on chauffe jusqu'à ébullition.

II.4.1.2. Acidité

Il s'agit d'introduire dans une fiole conique de 250ml à col rodé 100 ml d'alcool éthylique à 70° puis de neutraliser par la soude 0,01N en présence de phénolphthaléine.

Soit V le volume d'hydroxyde de sodium au virage de l'indicateur coloré et E (ml) la quantité de NaOH par essai pour 100 g.

$$E = 4V \quad (15)$$

E en (ml)

Selon la Pharmacopée, E ne doit pas être supérieur à 2ml.

II.4.1.3. Perte à la dessiccation

Il s'agit de sécher un cristalliseur de 150 ml vide à l'étuve, de le laisser refroidir et de le peser à 0,01g près grâce à une balance SARTORIUS et de noter la masse M_0 vide. On pèse ensuite dans le cristalliseur 1g d'amidon et puis on note le poids total M_1 . Dessécher l'ensemble à l'étuve à 70°C jusqu'à une masse constante M_n . La perte à la dessiccation est donnée par la formule :

$$P = \frac{(M_1 - M_n)}{(M_1 - M_0)} \times 100 \quad (16)$$

P : perte à la dessiccation (%)

M_0 : masse du cristalliseur (g)

M_1 : masse du cristalliseur plus 1g de poudre d'amidon (g)

M_n : masse de l'ensemble cristalliseur plus poudre après dessiccation. (g)

II.4.1.4. Humidité résiduelle

La mesure de l'humidité résiduelle permet de prévoir l'aptitude des amidons à être conservés car l'humidité est un facteur de dégradation. La technique utilisée pour la mesure de l'humidité résiduelle est la méthode gravimétrique (perte à la dessiccation). Cette méthode consiste à placer 20 g de poudre d'amidon (M_0) pesé à 0,01 g près dans une étuve MEMMERT (1000W) maintenue à 50°C et à la repeser 24 heures plus tard par une balance et noter le poids M_1 .

Humidité résiduelle :

$$H = M_0 - M_1 \quad (17)$$

Avec H : humidité résiduelle (g)

M₀ : masse initiale (g)

M₁ : masse après 24 heures (g)

II.4.2 Recherche du fer

Elle consiste à agiter 1,5 g d'amidon en présence de 15 ml d'acide chlorhydrique dilué (R) puis filtrer. Le filtrat doit satisfaire à l'essai limite du fer (10 ppm). L'étude est effectuée selon le protocole suivant :

Tableau VII : Protocole de recherche du fer dans les amidons

	Essai	Témoin
- Solution essai	X	-
- Solution à 10 ppm de fer (ml)	-	8
- Acide sulfurique dilué (R) ml	-	1ml
- Thio cyanate de potassium à 10 % (m/v)	10	10
- Eau distillée (ml) QSP	50	50

NB : X désigne la quantité utilisée comme prise d'essai pour chaque échantillon soumis à l'étude.

II.4.3. Contamination bactérienne

Elle est appréciée en faisant le dénombrement de germes aérobies viables totaux sur plaques de gélose. L'amidon doit satisfaire également à l'essai d'*Escherichia coli*.

II.4.3.1. Dénombrement des germes aérobies viables totaux

La solution à examiner est préparée en pesant 10 g d'amidon dans une fiole conique de 250 ml stérile contenant 200ml de solution tampon peptonée au chlorure de sodium pH 7,0. Le tout bouché avec du coton cardé.

Le dénombrement des bactéries se fait après avoir déposé la solution dans des boîtes de pétrie à raison de 2 ml de la suspension diluée au 1/10^e à l'aide d'une nouvelle pipette stérile. L'ajout de 15 ml de milieu gélosé aux peptones de Caséine Soja Stérile dans chaque boîte permet à la gélose de se prendre en masse à température ambiante après avoir retourné les boîtes constamment à l'étuve à (33 ± 1) °C pendant 5 jours. Le nombre de bactéries est compté matin et soir pendant les cinq jours. La norme est ≤ 5.10³ germes/g.

Pour le dénombrement des levures et moisissures, nous avons procédé de la même manière que précédemment en remplaçant le milieu gélosé aux peptones de Caséine Soja stérile par un milieu gélose Sabouraud glucosé. Le tout est maintenu à la température de (23 ± 2) °C pendant 5 jours. La norme est ≤ 5. 10² germes/g.

II.4.3.2. Recherche de coliformes

La solution à examiner est préparée en pesant 10 g d'amidon dans une fiole conique stérile de 250 ml bouchée avec du coton cardé selon le même protocole que celui décrit précédemment. Pour la lecture : on doit avoir une absence de culture

II.4.4. Solubilisation de l'amidon au cours de l'hydrolyse acide ménagée

La solubilisation de l'amidon au cours de l'hydrolyse acide ménagée est étudiée selon la méthode décrite par ROBIN et rapportée par KOUASSI [27] dans l'HCl 2,2 N à une température de 35 °C pendant 40 jours. Les sucres solubilisés sont dosés par la méthode manuelle à l'orcinol sulfurique décrite par KOUASSI [27]. A 0,2 ml de la solution sucrée on ajoute 0,5 ml d'une solution d'orcinol sulfurique (100 ml d'acide sulfurique à 30 % plus 1,5 g d'orcinol) et 3 ml d'acide sulfurique à 60 %. Après 20 minutes au bain-marie bouillant et 45 minutes à l'obscurité, le dosage s'effectue en spectrométrie à 510 nm contre une gamme étalon de glucose.

II.4.5. Sensibilité à l'alpha amylase

La sensibilité des amidons à une alpha-amylase d'origine pancréatique de porc avec une activité spécifique de 1120 UI (Produit SIGMA), déterminée par la méthode de BJORCK reprise par OKOU [36], pendant 240 minutes. : Une suspension à 2,5 % en bs est additionnée de 20 % (proportion rapportée à la masse pondérale d'amidon sec) d'alpha-amylase (de la firme N.B.C) en tampon phosphate 0,005 M. Un prélèvement, en fonction du temps, des glucides alcool-solubles libérés (surnageant) sont ensuite dosés par une méthode à l'anthrone et exprimés en mg de maltose par g d'amidon initial. La réaction enzymatique est arrêtée par le réactif cupro alcalin de SOMOGLY.

II.4.6. Analyse enthalpique différentielle

II.4.6.1. Principe

L'analyse enthalpique différentielle permet de mesurer les températures et les enthalpies des changements d'état d'un échantillon soumis à un traitement thermique. La différence d'énergie calorifique instantanée (dQ) à fournir entre les capsules contenant la référence et l'échantillon est mesurée chaque instant au cours du chauffage. Cette technique différentielle présente l'avantage d'éliminer les oscillations résiduelles dues à la régulation thermique.

A chaque instant, l'énergie thermique Dq est reliée à l'enthalpie de l'échantillon par :

$$dH = dQ + VdP \approx dQ \quad (18)$$

En l'absence de transitions de phase :

$$dQ = C_p dT \quad (19)$$

Où C_p représente les différences de capacité calorifique entre l'échantillon et la référence.

Si une transition a lieu entre les températures T_1 et T_2 :

$$dQ = dH + C_p dT \quad (20)$$

ce qui donne ΔH , l'enthalpie de transition de phase, pour cette plage de température (T_1 , T_2) :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} dQ - \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (21)$$

Connaissant la cinétique de chauffage, l'enthalpie peut être reliée au temps. La mesure à chaque instant de dQ permet calculer l'enthalpie du phénomène. L'appareil mesure le flux thermique différentiel entre les capsules, échantillon et référence. L'enthalpie est proportionnelle à l'aire située sous la courbe du signal calorifique. On réalise un thermogramme d'amidon en présence de l'eau en excès, le flux endothermique est représenté en fonction de la température.

II.4.6.2. Mode opératoire

L'analyse de l'enthalpie différentielle (AED) a été effectuée avec un calorimètre Perkin Elmer DSC 7 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA). 10 à 11 mg d'amidon et 50 ml de lyso-phospholipide à 2 % sont placés dans une capsule d'aluminium inox et fermée hermétiquement. Les échantillons sont préparés 30 min avant la mesure de manière à permettre une réhydratation homogène du produit. Une capsule de référence contenant 50 ml d'eau ultra pure est sertie dans les mêmes conditions. Les deux capsules (référence et échantillon) sont placées dans deux compartiments identiques du four de l'appareil. Le four est programmé pour une cinétique de chauffage linéaire de 10 °C/min de 25°C à 160 °C, puis maintenu constant à 160°C pendant 2 min et enfin refroidi jusqu'à 60 °C à 10°C/min.

La variation d'enthalpie ou enthalpie de gélatinisation (ΔH) et la température de gélatinisation ou « on set température » (T_o) de chaque échantillon ont été déterminée sur les thermogrammes. La teneur en amylose est mesurée, à partir de la variation d'enthalpie obtenue au cours de la formation du complexe amylose/lyso-phospholipide au refroidissement, selon la méthode de Mestres et al. [32]. Toutes les analyses ont été dupliquées et les moyennes ont été calculées.

II.4.7. Mesure de la viscosité

La viscosité permet d'obtenir une grandeur représentative de la taille des macromolécules en solution ; sa valeur dépend de la masse moléculaire, de la structure linéaire ou ramifiée et des interactions avec le solvant.

II.4.7.1. Principe

La viscosité d'un fluide résulte des forces qui s'exercent entre les molécules voisines et qui s'opposent aux mouvements relatifs de ces molécules les unes par rapport aux autres suivant les axes ci-dessous.

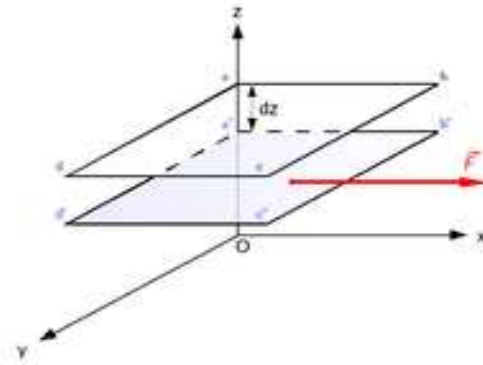


Schéma montrant la force qui s'exerce sur un fluide

Et la force appliquée est donnée par la relation suivante :

$$F = \eta S (dv/dz) \quad (22)$$

F : force par unité de surface

dv/dz : gradient de vitesse dans le plan perpendiculaire à l'écoulement

η : coefficient de viscosité du fluide (viscosité dynamique) en $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$

A partir de la viscosité dynamique, sont définies :

$$\text{- La viscosité relative : } \eta_{\text{rel}} = \eta_{\text{solution}} / \eta_{\text{solvant}} \quad (23)$$

η_{rel} : viscosité réelle

η_{solution} : viscosité de la solution

η_{solvant} : viscosité du solvant

$$\text{- La viscosité spécifique : } \eta_{\text{spé}} = (\eta_{\text{solution}} - \eta_{\text{solvant}}) / \eta_{\text{solvant}} \quad (24)$$

$$\text{- La viscosité réduite : } \eta_{\text{red}} = \eta_{\text{spé}} / C \quad (25)$$

où C est la concentration en macromolécules

$$\text{- La viscosité intrinsèque : } [\eta] = \lim_{(C \rightarrow 0)} \eta_{\text{red}} \quad (26)$$

La viscosité intrinsèque est déterminée à l'aide de la relation de HUGGINGS par extrapolation de la concentration nulle de la droite

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + \lambda_H [\eta]^2 C \quad (27)$$

où λ_H est le coefficient de HUGGINGS.

II.4.7.2. Mode opératoire

II.4.7.2.1. Viscosité intrinsèque

La viscosité intrinsèque est déterminée selon la procédure précédemment décrite par MESTRES et ROUAN [33], en utilisant un système de mesure comprenant, un module de

comptage et de commande, équipé d'une horloge à quartz, un module viscosimètre, doté d'une tête de détection optique et sur lequel est adapté un tube de type Ubbelohde, thermostaté à 35 °C.

Les échantillons d'amidon (50 à 60 mg de matière sèche) sont solubilisés dans 2 ml de KOH (1M) sous agitation constante à 20 °C pendant 6 jours. Puis 8 ml d'eau ultra pure sont ajoutés en prolongeant l'agitation pendant 24 heures. La solution est filtrée sur filtre (Durapore Membrane filter, Ireland) de 5 µm de diamètre. Les solutions sont ensuite diluées avec du KOH (0,2 M) aux concentrations suivantes : solution mère (1C), 3/4 C, C/2 et C/4 avant d'être introduites dans le tube du viscosimètre thermostaté à 35 °C. La viscosité intrinsèque est déterminée par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite et la viscosité inhérente.

II.4.7.2.2. Viscosité apparente

La viscosité des amidons en fonction de la température est suivie au moyen d'un viscoamylographe BRABENDER à l'échelle de sensibilité de 250 µg ; une concentration en amidon de 6 % (P/P) et une vitesse de rotation de l'appareil à 75 tpm. La montée de la température de 30 à 95 °C a lieu en 44 minutes, puis reste constante à 95 °C pendant 15 minutes avant de redescendre pour atteindre 50 °C en 30 minutes.

II.5. Méthode d'étude des propriétés fonctionnelles [5]

II.5.1. Stabilité de l'hydrogel d'amidon au froid

II.5.1.1. Evaluation de la synérèse des hydrogels d'amidon

II.5.1.1.1. Principe

La définition physique de la synérèse est la séparation spontanée de liquide à partir de suspension de gel ou colloïde causé par contraction du gel [38]. La synérèse nette se définit selon ZHENG et SOSULKI [50] comme étant l'expulsion d'une partie de la phase soluble hors du gel. Elle est définie par la formule suivante :

$$S_n = (E_{ex} + E_{ab}) - E_{lib} \quad (28)$$

S_n : synérèse nette (%)

E_{ex} : eau expulsée. C'est l'eau relâchée par le gel après réfrigération ou traitement de congélation-décongélation et enlevée par décantation puis mesurée

E_{ab} : eau absorbée. C'est l'eau enlevée par centrifugation après élimination d'eau expulsée.

E_{lib} : eau libre. C'est l'eau séparée par centrifugation de gel fraîchement préparé.

Cependant, les tests de synérèse utilisant la centrifugation, comme proposée par SCHOCH, [44], mesurant la totalité de l'eau expulsée et de l'eau absorbée par le gel.

II.5.1.1.2. Mode opératoire

II.5.1.1.2.1. Préparation et traitement des hydrogels d'amidon

La préparation des gels est faite selon la méthode décrite par PINGAULT [39] avec 4 % (C) (P/P) d'amidon en base sèche. Pour se faire, 8 g (X) d'amidon sur la base sèche sont pesés puis la masse est complétée à 200 g (M) avec de l'eau distillée. La solution est chauffée sous agitation minimum pendant 15 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant (AGIMATIC-M) préalablement réchauffé. Le gel ainsi préparé est distribué dans des tubes à centrifuger à raison de $(10 \pm 0,5)$ g par tube. Deux tubes sont laissés à refroidir à la température du laboratoire $(26 \pm 1^\circ)\text{C}$ pendant 20 minutes puis ils sont centrifugés à 2660 tpm à 20°C pendant 30 minutes à l'aide d'une centrifugeuse réfrigérée (ALRESA) ; après la centrifugation, le surnageant est recueilli et pesé. La synérèse est déterminée selon la formule :

$$S(\%) = \frac{L_{sep}}{M_{ech}} \times 100 \quad (29)$$

S : Synérèse (%) ,

L_{sep} : liquide séparé (g)

M_{ech} : Masse totale de l'échantillon (g).

La moyenne de la synérèse est calculée et ceci constitue la synérèse à la semaine 0. Le reste des tubes est reparti en deux (2) groupes dont l'un est mis à congeler à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans un congélateur (ELECTROLUX MEDICAL, France) et l'autre est mis à réfrigérer à $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans une étuve réfrigérée (HOTCOLD-S, Selecta, Espagne) pendant 8 semaines. Chaque semaine, deux tubes par variété et par groupe sont retirés. Les tubes congelés ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) sont décongelés pendant (90 ± 5) minutes dans un bain-marie (UNITRONIC 320 OR) réglé à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Au bout du temps requis, les tubes sont portés à centrifuger dans les mêmes conditions que précédemment. Ceci constitue la synérèse après congélation-décongélation.

Quant aux tubes réfrigérés ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$), ils sont laissés à la température du laboratoire pendant 60 ± 5 minutes puis portés à centrifuger comme précédemment. Ceci constitue la synérèse après réfrigération.

$$X : \text{prise d'essai de l'amidon en gramme (g)} = \frac{C \times M}{MS} \quad (30)$$

P/P : poids pour poids

C : concentration du gel en base sèche (%)

M : masse finale requise (g)

MS : masse sèche (g) C x M

II.5.1.1.2.2. Mesure de la synérèse

La synérèse est mesurée selon la méthode de SCHUCH décrite par Eliasson et KIM [19] puis par ZHENG et SOSULKI, [50]. Après la centrifugation, le surnageant est recueilli et pesé. La synérèse est déterminée par le rapport de la masse (g) d'eau séparée par la masse (g) de l'échantillon selon la formule :

$$S(\%) = \frac{L_{\text{sep}}}{M_{\text{éch}}} \times 100 \quad (31)$$

S : Synérèse (%) ,

L_{sep} : liquide séparé (g)

$M_{\text{éch}}$: Masse totale de l'échantillon (g).

II.5.1.2. Détermination de la clarté des hydrogels d'amidon (1 % p/p) ou pourcentage de transmittance (%T) et influence de la conservation au froid ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$)

La préparation des gels 1 % (p/p) et l'étude de la clarté sont faites selon la méthode décrite par CRAIG et al.[13] et ZHENG et al. [50]. Pour ce faire, 0,1g d'amidon en base sèche sont pesés dans un bécher (pyrex) ; la masse est complétée à 10 g avec de l'eau distillée.

La suspension aqueuse d'amidon (1 % de MS) bien homogénéisée, est chauffée à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 minutes sur plaque magnétique chauffante sous agitation constante minimale.

Le gel ainsi obtenu est laissé refroidir à la température du laboratoire ($26 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) et la clarté est lue en transmittance (% T) au spectrophotomètre (spectronic 20 D +), à 620 nm contre un blanc contenant de l'eau distillée.

Les tubes contenant les gels d'amidon ont été stockés au réfrigérateur (ELECTROLUX MEDICAL, Selecta France) à 4 °C pendant 4 semaines. Chaque semaine le pourcentage de transmittance est déterminé sur deux tubes.

II.5.1.3. Etude de la rétrogradation

Cette étude est faite par le suivi de la synérèse et de la clarté des gels d'amidon sur une période de 28 jours. La synérèse est exprimée par la proportion (%) d'eau surnageant après centrifugation du gel (4 % p/p) selon la formule :

$$S(\%) = \frac{L_{sep}}{M_{gel}} \times 100 \quad (32)$$

S : Synérèse (%) ,
Lsep : liquide séparé (g)
Mgel : Masse du gel(g).

La clarté quant à elle consiste à lire à 620 nm, la densité optique des gels (1 % p/p) d'amidon exprimée en transmittance (% T) contre un blanc représenté par l'eau distillée.

II.5.2. Influence de la longueur d'onde sur la clarté des hydrogels d'amidon (1 % p/p)

Le gel ainsi préparé et refroidi, la clarté est lue en faisant varier la longueur d'onde de 400 à 700 nm au spectrophotomètre.

II.5.3. Influence de la concentration en amidon de l'hydrogel sur la clarté de l'hydrogel

Les gels sont préparés à des concentrations allant de 0,5 % à 5 % (p/p). Pour ce faire, dix (10) tubes à vis sont utilisés. Dans chacun d'eux sont pesés 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3 ; 0,35 ; 0,4 ; 0,45 et 0,5 g d'amidon en base sèche. La masse est complétée à 10g avec de l'eau distillée puis homogénéisée et chauffée à 100 °C pendant 30 minutes sur plaque magnétique chauffante sous agitation constante minimale. Le gel ainsi obtenu est laissé à refroidir à la température du laboratoire (26 ± 1)°C et la clarté est lue en transmittance (% T) au spectrophotomètre (spectronic 20 D +), à 620 nm contre un blanc contenant de l'eau distillée.

II.5.4 .Influence des sels et sucres sur la clarté de l'hydrogel d'amidon (1 % p/p)

Cette étude a été menée selon la méthode décrite par BELLO-PEREZ et PAREDEZ-LOPEZ [6]. Les gels sont à 5, 10 et 20 % de NaCl et 10, 20 et 30 % de saccharose. Pour cela, les gels sont préparés comme précédemment puis repartis dans des béchers (pyrex) à raison de 10g par bécher. Laisser refroidir et dissoudre 0,5 ; 1 et 2g de NaCl dans chaque bécher et 1 ; 2 et 3 g de saccharose et bien homogénéiser. la clarté (%T) est lue à 620 nm contre un blanc contenant de l'eau distillée.

II.5.5. Influence du pH de formation des gels (1 % p/p) sur la clarté des hydrogels

Les gels sont préparés dans des tampons à pH 2 ; pH 4,5 ; pH neutre ; pH 9 et pH 10,3. Pour ce faire, 0,1g d'amidon en base sèche sont pesés dans un tube à vis en quartz ; la masse est complétée à 10 g avec le tampon correspondant. Le tube fermé et son contenu bien homogénéisé, est chauffé pendant 30 minutes à 100 °C sur plaque magnétique chauffante sous agitation minimale. Le gel ainsi obtenu est laissé refroidir à la température du laboratoire (26 ± 1 °C) et la clarté est lue en transmittance (% T) au spectrophotomètre (spectronic 20 D +), à 620 nm contre un blanc contenant de l'eau distillée.

II.5.6. Estimation de la proportion d'amylose

II.5.6.1. Principe

L'état de l'amidon au cours de la cuisson est caractérisé par un spectre à l'iode selon la méthode de GARCIA et LAJOLO [22]. Le rapport amylose / amylopectine est estimé par le rapport des densités optiques (DO) à 630 et 540 nm (DO_{630} / DO_{540}) correspondant respectivement aux longueurs d'ondes d'absorption maximale de l'amylose et de l'amylopectine.

II.5.6.2. Mode opératoire

Après préparation des gels et centrifugation à 2083xg, on recueille le surnageant. A 0,2 ml de ce surnageant, on ajoute 0,208 ml de lugol (I_2/KI en proportion 0,2 % / 2 % ; P / V) puis on complète le volume à 10 ml avec de l'eau distillée. La lecture des DO est faite au spectrophotomètre spectronic Genesis 5 à 540 et à 630 nm après 20 minutes contre un témoin ne contenant uniquement que 0,208 ml de lugol complété à 10 ml avec de l'eau distillée. Le rapport DO_{630} / DO_{540} peut être alors calculé et la proportion d'amylose estimée.

II.5.7. Méthode d'étude du comportement en gélatinisation

II.5.7.1. Observation de la cinétique de gélatinisation au microscope polarisant à platine chauffante

Le gonflement des grains d'amidon ainsi que la disparition des croix de biréfringence en fonction de la température ont été suivis au microscope polarisant Leica CML (Leica Microsystems Wetzlar, Allemagne), équipé d'une platine chauffante (Mettler Toledo FP 82 HT, Suisse) et d'une vidéocaméra. Un aliquote d'une suspension de 1 % d'amidon est monté entre lame et lamelle sur la platine chauffante réglée à une cinétique de cuisson de 6 °par minute de 30 à 90 °C. La prise de vue est faite au grossissement 40, avec une acquisition d'image de 1photo/sec. Le traitement des images est réalisé après impression.

L'accroissement du volume des grains d'amidon est déterminé à l'aide d'une table graphique digitalisée Océ Graphics (version Océ G6421), muni d'un logiciel de calcul des volumes Design-cad version 4:2.

II.5.7.2. Analyse des propriétés d'empesage

Les propriétés d'empesage des amidons ont été déterminées sur une suspension à 4 % MS (p/p) à l'analyseur rapide de viscosité (RVA).

II.5.7.2.1. Principe

Le viscoamylographe RVA enregistre en continu la consistance d'un produit subissant une cinétique de chauffage / refroidissement contrôlée. Il permet l'étude globale de l'évolution des caractéristiques rhéologiques (propriétés épaississantes) des empois d'amidon en fonction de la température.

II.5.7.2.2. Mode opératoire

28 g d'une suspension d'amidon à 4 % (P/P), dans l'eau distillée (pH₇) sont analysés au RVA, model 3D (Newport Scientific, Narrabeen, Australie), selon le profil suivant : Préchauffage à 30 °C pendant 1 minute, cuisson de 30 °C à 90 °C à 6 °C/min, maintien constant à 90 °C pendant 5 min, et refroidissement jusqu'à 50 °C, à 6 °C/min à une agitation constante de 160 tours/minute. Trois paramètres sont mesurés au Viscoamylogrammes : La température d'empesage (PT), la viscosité au début du plateau à 90°C (12 min V₉₀), et la viscosité finale à 50 °C (23 min V_f).

II.5.7.3. Solubilité – Gonflement – Fraction volumique de la phase

dispersée (Φ)

II.5.7.3.1. Principe

Le principe est simple et permet d'évaluer la solubilité (S) par la quantité de matière dissoute dans l'eau après un temps donné et à une température donnée et le gonflement (G) par la quantité d'eau retenue par l'échantillon après centrifugation. Il est exprimé en grammes d'eau absorbée par gramme d'amidon insoluble tandis que la solubilité elle est exprimée en pourcentage d'amidon solubilisé.

II.5.7.3.2. Mode opératoire

Le gonflement ou pouvoir gonflant, la solubilité ou index de solubilisation et la fraction volumique de la phase dispersée appelée phi (Φ), ont été déterminés par la méthode décrite par MESTRES et al. [33]. Une suspension à 4 % (MS, P/P) d'amidon dans l'eau, est mise à cuisson au RVA, selon le profil de cuisson décrit précédemment à l'analyse des propriétés d'empesage.

L'expérience est stoppée après 12 minutes (début du plateau à 90 °C) ou 23 minutes à la fin de l'expérience (à 50 °C). L'empois est immédiatement transféré dans des tubes à centrifuger de 50 cm³. Après 5 minutes de centrifugation à 5000 x g à 25 °C, le surnageant et le culot sont collectés et pesés (P_{su} et P_{cu} respectivement). Ils sont ensuite séchés à 100 °C pendant 24 heures pour le surnageant et 48 heures pour le culot, puis les masses sèches déterminées respectivement (MS_{su} et MS_{cu}). Trois paramètres ont été calculés selon la méthode précédemment décrite par MESTRES et al. : la concentration en matériel solubilisé dans le surnageant (solubilité), la quantité d'eau absorbée par le culot (gonflement) et la fraction de volume occupée par la phase dispersée (Φ), selon les formules respectives :

$$\text{Solubilité (g.dm}^{-3}\text{)} = \text{MS}_{\text{su}} / (\text{MS}_{\text{su}} - \text{MS}_{\text{cu}}) \quad (33)$$

$$\text{Gonflement (g d'eau/g de MS)} = (\text{M}_{\text{cu}} - \text{M}_{\text{scu}}) / \text{M}_{\text{scu}} \quad (34)$$

$$\Phi = (27,625 - (M_{su} - M_{ssu}))/27,625 \quad (35)$$

où 27,625 représente le volume total (cm³) de l'empois, sachant que la densité de l'amidon est égale à 1,5 g.cm³.

$$S (\%) = 100 \times E_{su} / X_i \quad (36)$$

$$G (g/g) = M_{cu} - E_{cu} / E_{cu} \quad (37)$$

$$\Phi = [M - (M_{su} - E_{su})] / M \quad (38)$$

Avec : M : masse total du gel (g)

M_{su} : masse de creuset + surnageant (g)

E_{su} : masse de creuset + surnageant après étuvage (g)

M_{cu} : masse de creuset + culot (g)

E_{cu} : masse de creuset + culot après étuvage (g)

X_i : prise d'essai de l'amidon (g)

II.5.8. Détermination de la stabilité de l'hydrogel d'amidon en milieu acide

7 % d'amidon (P/P, MS), sont dispersés soit dans un tampon phosphate 2 M (pH7) soit dans un tampon citrate-phosphate, 2 M (pH3), puis analysés au RVA, model 3D (Newport Scientific, Narrabeen, Australie), selon le profil de cuisson décrit précédemment à l'analyse des propriétés d'empesage. Deux paramètres sont mesurés sur le viscoamylogramme : la viscosité finale à pH₃ (VpH₃) et la viscosité finale à pH7 (VpH₇). La stabilité en milieu acide est déterminée par la formule suivante :

$$V_{pH_3} / V_{pH_7} \quad (39)$$

II.5.9. Détermination de la stabilité de l'hydrogel d'amidon au cisaillement

La stabilité des gels d'amidon au cisaillement mécanique a été évaluée au RVA sur une suspension aqueuse d'amidon à 7 % (MS, P/P, pH7), selon le profil de cuisson standard. Deux paramètres ont été déterminés : la viscosité finale (V_{160tpm}) obtenue dans les conditions standards de cisaillement (à 160 tpm) et la viscosité finale (V_{960tpm}) obtenue à partir d'un cisaillement maximum au plateau à 90 °C (5 min à 960 tpm), sur le profil standard. La résistance au cisaillement des gels d'amidon a été calculée selon la formule suivante :

$$R = V_{960tpm} / V_{160tpm} \quad (40)$$

II.5.10. Détermination de la stabilité de l'hydrogel d'amidon au traitement thermique

Un échantillon de 28 g de gel est préparé au RVA à partir d'une suspension à 4 % d'amidon (MS, P/P, pH7). L'expérience est stoppée après 12 minutes à 90 °C comme précédemment décrit dans Solubilité – Gonflement – Phi. L'empois est aussitôt autoclavé à 121 °C pendant 1 heure, puis refroidi jusqu'à 30 °C. Les viscosités du gel autoclavé (V_{121°C}) et d'un gel non autoclavé (V₃₀) ramené directement à 30 °C après empesage à 90 °C sont mesurées au

viscosimètre Haake VT-550 (Allemagne) avec une contrainte de cisaillement de 140 s⁻¹ en utilisant un module NV. Le degré de résistance à la température est calculé par la formule suivante :

$$T = V_{121^{\circ}} / V_{30^{\circ}} \quad (41)$$

II.6. Méthodes statistiques [4,45]

L'interprétation statistique des différents résultats a été faite au moyen d'analyses de variance (ANOVA) à $p < 0,05$, des moyennes et des écart-types (EXCEL 2000 de Microsoft); les analyses en composante principale (ACP) ainsi que les régressions multiples ont été réalisées à l'aide des logiciels de statigraphics (version 2.1) et de Statitic (Boigneville, France), SPSS version 6.0. Les comparaisons ont été réalisées grâce au test de Newman et de Keuls.

CHAPITRE II : RESULTATS

SOMMAIRE

CHAPITRE II : RESULTATS-----	59
I. EVALUATION DE LA METHODE D'EXTRACTION -----	61
II. ESSAIS GENERAUX DE LA PHARMACOPÉE SUR LES AMIDONS -----	62
II.1. Identification ou diagnose-----	62
II.2. Acidité-----	62
II.3. Perte à la dessiccation-----	63
II.4. Humidité résiduelle-----	64
II.5. Résultats de la recherche des coliformes-----	64
III. RESULTATS DE L'ANALYSE TEXTURALE-----	65
III.1. La morphologie par microscopie optique-----	65
III.2. Analyse granulométrique des systèmes par granulométrie laser.-----	71
III.3. Mesure des masses volumiques particulières par pycnométrie.-----	73
III.4. Mesures des surfaces spécifiques.-----	74
IV. PROPRIÉTÉS PHYSICO - CHIMIQUES -----	75
IV.1. Composition chimique des amidons-----	75
IV.2. Effets de la température (cuisson) sur la composition chimique des amidons-----	77
IV.3. Caractéristiques Physico-chimiques des amidons-----	79
IV.4. Mesure de la viscosité-----	81
IV.5. Température et enthalpie de gélatinisation-----	83
V. PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES DES AMIDONS ETUDIÉS-----	84
V.1. Résultats des Propriétés rhéologiques des amidons natifs-----	84
V.2. Clarté des hydrogels des amidons-----	85
V.3. Gonflement, solubilité et fraction volumique de la phase dispersée (Φ) -----	86
V.4. Caractérisation des amidons témoins-----	88
VI. INFLUENCE DES TRAITEMENTS TECHNOLOGIQUES SUR LES HYDROGELS-----	88
VI.1. Etude de la Synérèse des amidons-----	88
VI.2. Evolution de la rétrogradation des gels d'amidons formés-----	90
VI.3. Etude du traitement thermique du pH, et du cisaillement sur la stabilité des gels obtenus au cours du temps-----	91
DISCUSSION-----	92
CONCLUSION GENERALE-----	102
PERSPECTIVES-----	105
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES-----	107

I. EVALUATION DE LA METHODE D'EXTRACTION

Les résultats de l'extraction des amidons pour l'étude sont consignés dans la figure 14 suivante :

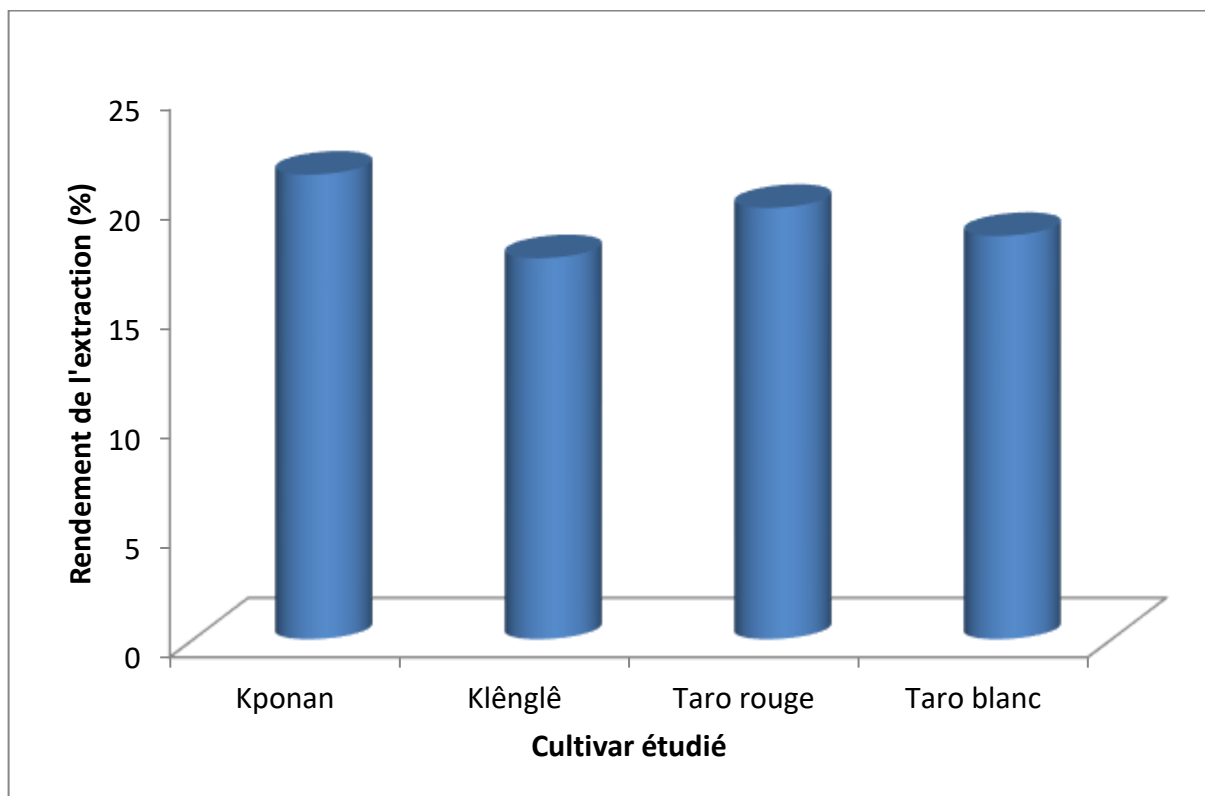


Figure 14 : Rendement de la méthode d'extraction des amidons

Selon DEGRAS [15], les teneurs en hydrates de carbone de *Dioscorea cayenensis-rotundata* varie de 15 à 23 % et pour *Xanthosoma sagittifolium* 20 et 25 % par rapport à la matière fraîche; les hydrates de carbone étant constitués essentiellement par l'amidon.

La méthode utilisée nous a permis d'obtenir respectivement des rendements de 17 à 20 % et 18 à 19 % pour *Dioscorea cayenensis-rotundata* et *Xanthosoma sagittifolium*

Les rendements obtenus par la méthode d'extraction utilisée sont moindres par rapport aux limites fixées dans les études de DEGRAS. Elle reste cependant une méthode facile à mettre en pratique pour extraire les amidons.

II. ESSAIS GENERAUX DE LA PHARMACOPÉE SUR LES AMIDONS

II.1. Identification ou diagnose

Le tableau VIII donne les résultats des essais d'identification des amidons

Tableau VIII : Résultats d'identifications (n=4)

	Kponan	Klênglê	Taro rouge	Taro blanc
Quantité d'empois	1ml	1ml	1ml	1ml
Coloration	bleu-foncé	bleu-foncé	bleu-foncé	bleu-foncé

Dans chacun des quatre essais, l'apparition de la coloration bleu-foncé qui disparaît par chauffage et réapparaît par refroidissement indique bien la présence d'amidon.

II.2. Acidité

Les résultats de l'acidité sont regroupés dans le tableau ci-dessous

Tableau IX: Résultats d'acidité (n=4)

	Kponan	Klênglê	Taro rouge	Taro blanc
Solution d'amidon (ml)	50	50	50	50
Concentration NaOH (ml)	0,01N	0,01N	0,01N	0,01N
Indicateur (2 gouttes)	PP	PP	PP	PP
Chute de burette (ml)	0,36	0,37	0,36	0,35
E (ml)	1,44 ± 0,025	1,48 ± 0,032	1,44 ± 0,025	1,40 ± 0,028

Dans la pharmacopée l'acidité E doit être inférieure à 2 ml. Dans notre étude, E est égal à 1,44 ml en moyenne. Nous pouvons donc dire que les amidons d'ignames et de taros étudiés possèdent une acidité acceptable.

II.3. Perte à la dessiccation

Le pourcentage de perte de masse des échantillons est donné par la **figure 15** : Ainsi,

Les pertes à la dessiccation de nos amidons sont de 10,63 % pour le Kponan, de 17,7 % pour le Klênglê, de 10,41 % pour le taro rouge, de 8 % pour le taro blanc. Ces valeurs se situent dans la limite fixée par la pharmacopée qui est de 20 %. Nos amidons ont donc une perte à la dessiccation acceptable.

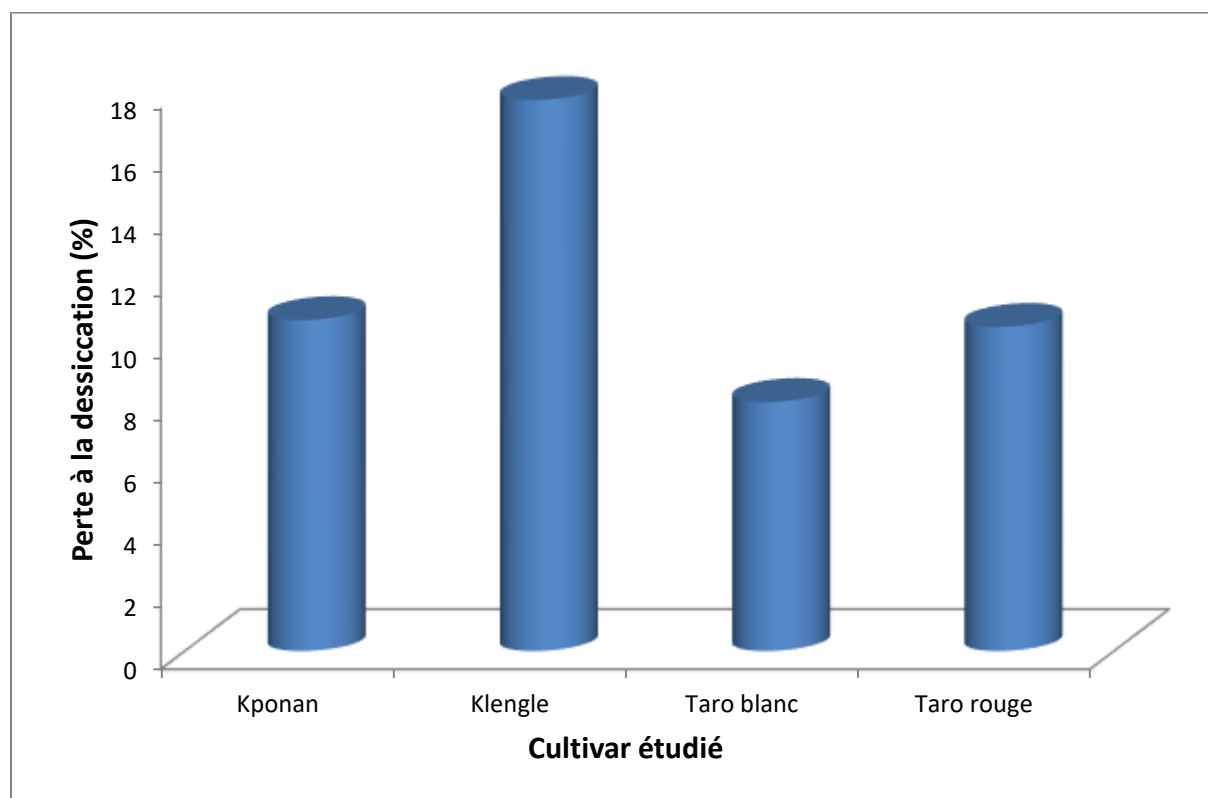


Figure 15 : Perte à la dessiccation des cultivars étudiés

Exemple de calcul :

$$\text{Pour le Kponan : } \frac{1,53 - 1,48}{1,53 - 2,00} \times 100 = 10,63$$

II.4. Humidité résiduelle

Les résultats sont donnés par la **figure 16** et permet de faire les commentaires suivants

Les valeurs obtenues pour les humidités résiduelles respectivement pour les poudres d'amidon d'ignames et de taros sont relativement faibles : 0,25 g pour le Kponan, 0,37 g pour le Klênglê, 0,31 g pour le taro rouge, de 0,24 g pour le taro blanc. Ces poudres peuvent donc se conserver sans grande difficulté et sans crainte d'une véritable dégradation (valeurs inférieures à 1).

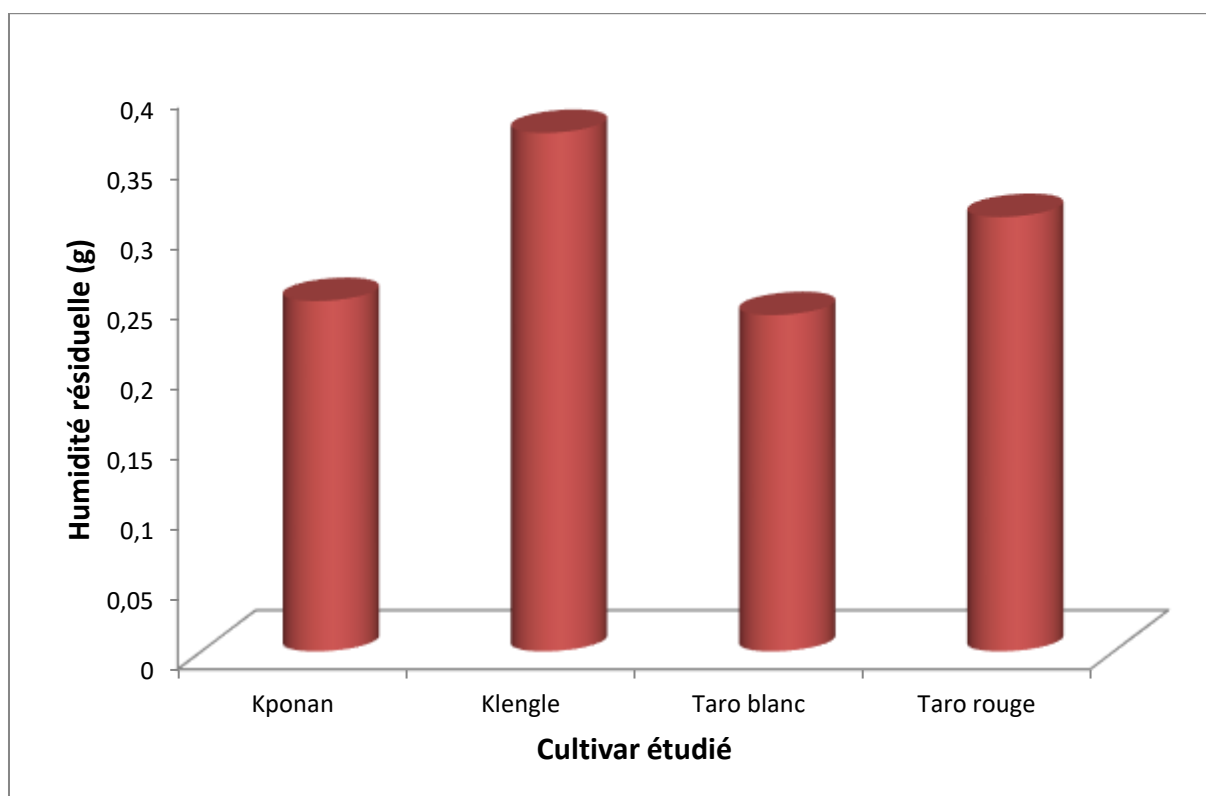


Figure 16 : Humidité résiduelle des amidons étudiés

II.5. Résultats de la recherche des coliformes

Pour les bactéries, le dénombrement a donné le nombre de 3500 germes/g (norme $\leq 5.10^3$ germes/g), et pour les levures et moisissures un nombre de 6880 germes/g (norme : $\leq 5.10^6$ germes/g). Nous pouvons affirmer que les résultats sont satisfaisants.

Les échantillons sont donc aptes à être utilisés dans la suite des travaux.

Pour *Escherichia coli*, l'observation a montré la présence de colonies rouges, non muqueuses entourées d'une zone de précipitation rougeâtre caractéristique de la présence de coliformes.

Le résultat n'est donc pas satisfaisant quant à la présence de coliformes dans les échantillons.

III. RESULTATS DE L'ANALYSE TEXTURALE

III.1. La morphologie par microscopie optique

III.1.1. Les observations en microscopie optique

Les microphotographies des grains d'amidon d'ignames et de taros observés au microscope optique (Gx40) avec vidéo caméra montrent des formes variables en fonction des cultivars.

Les observations microscopiques des quatre échantillons étudiés (**Figure 17 et 18**) mettent en évidence des différences de morphologies entre ces constituants mais dans leur majorité, ils ont une morphologie relativement sphérique.

L'étude micrographique des grains d'amidons de KP et KL montre des grains qui sont de tailles variables. Ils sont ovoïdes, plus ou moins aplatis, ellipsoïdes ou polygonaux (**figures 17a et 17b**).

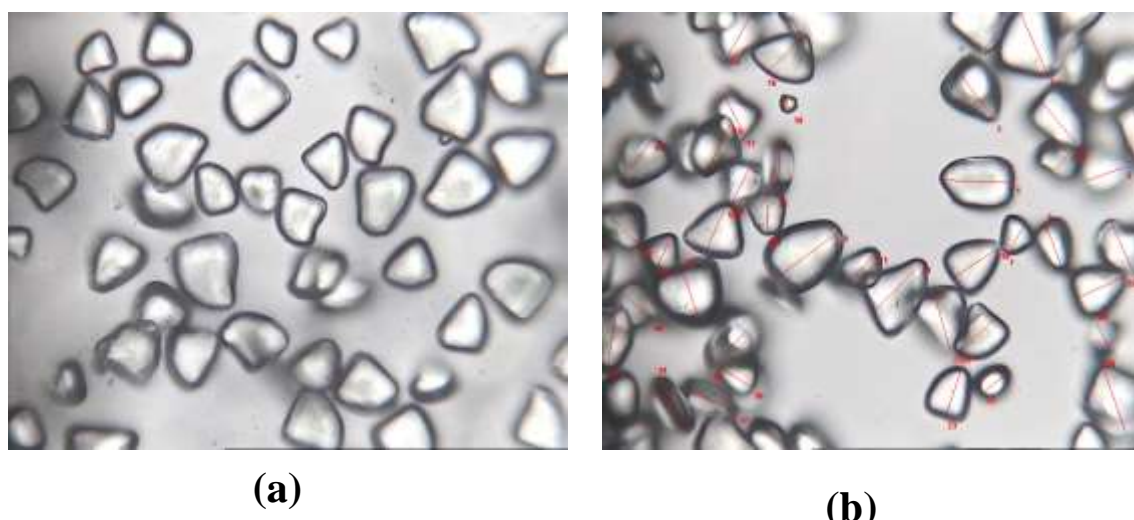


Figure 17 : microphotographie des grains d'amidon de (a) Kponan et (b) Klènglê observés au microscope optique avec vidéocaméra (Gx40)

L'observation des microphotographies des cultivars TB et TR, montre des grains sphériques ou hémisphériques avec une prédominance des grains de petites tailles (**figures 18a et 18b**).

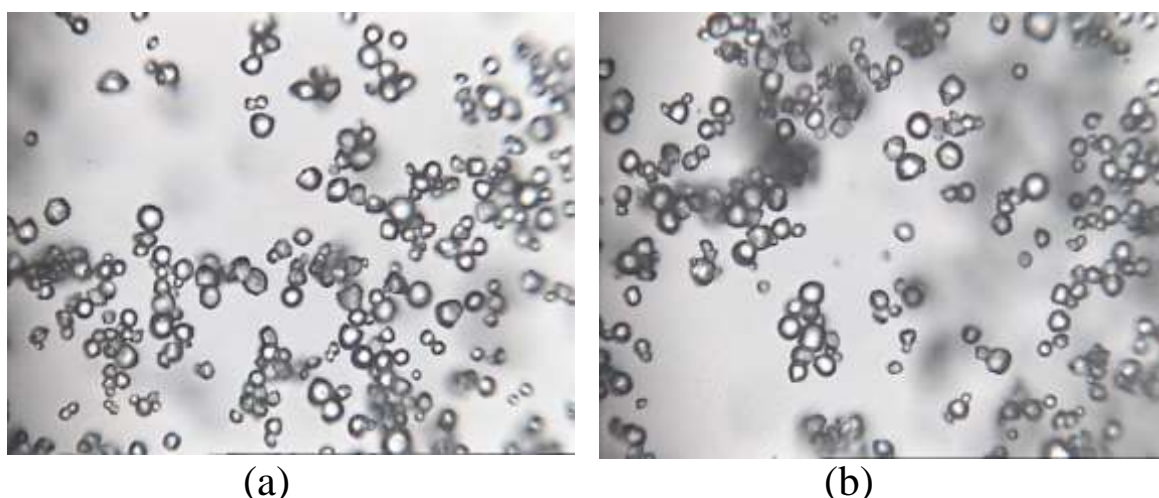


Figure 18 : Microphotographie des grains d'amidon de Taro blanc (a) et rouge (b) (*Xanthosoma sagittifolium*) observés au microscope optique avec vidéo caméra (Gx40)

III.1.1.2. Analyse granulométrique des fractions d'amidons étudiées

Selon la **figure 19**, La distribution de fréquence du diamètre des granules est très variable et fonction de l'espèce. On distingue pour *Dioscorea cayenensis-rotundata* des valeurs qui oscillent entre 10-60 μm tandis que pour *Xanthosoma sagittifolium* les valeurs se situent entre 3-28 μm de diamètre.

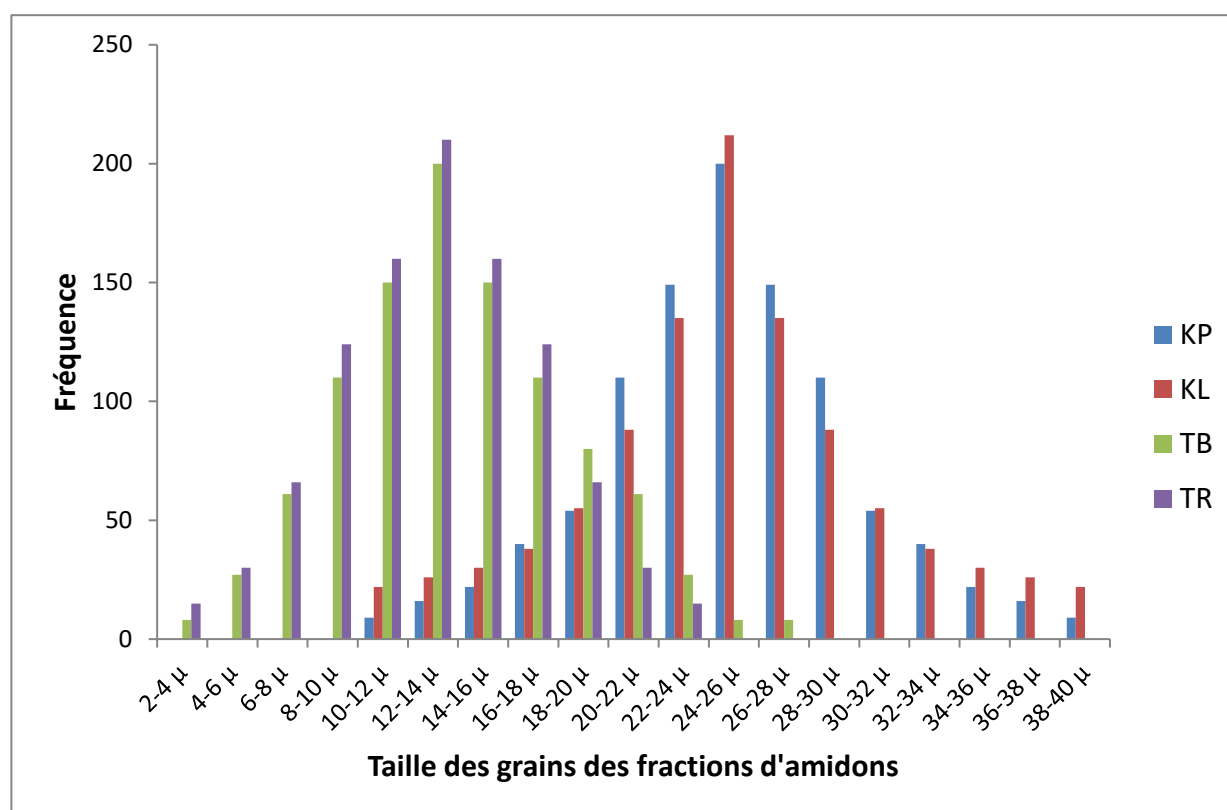


Figure 19 : Histogramme de répartition de la taille des différentes fractions d'amidon étudiées

On peut aussi remarquer une certaine hétérogénéité entre les cultivars de diamètres moyens différents, ainsi on distingue dans l'ordre décroissant : Klénglê (28,8 μm), Kponan (27,02 μm), Taro (blanc et rouge ~ 10,7 μm). Cependant les grains d'amidon de Klénglê possèdent une meilleure répartition que les autres grains.

III.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les résultats des images des cultivars observés au MEB à donné les photographies suivantes :

Les photographies au MEB permettent de constater une différence dans les états de surface des particules : Ces grains d'amidon des cultivars TB et TR, ils sont polyédriques, sphériques, ovoïdes ou ellipsoïdes, avec une prédominance des particules de taille plus petites que l'amidon de maïs.(figure 20)

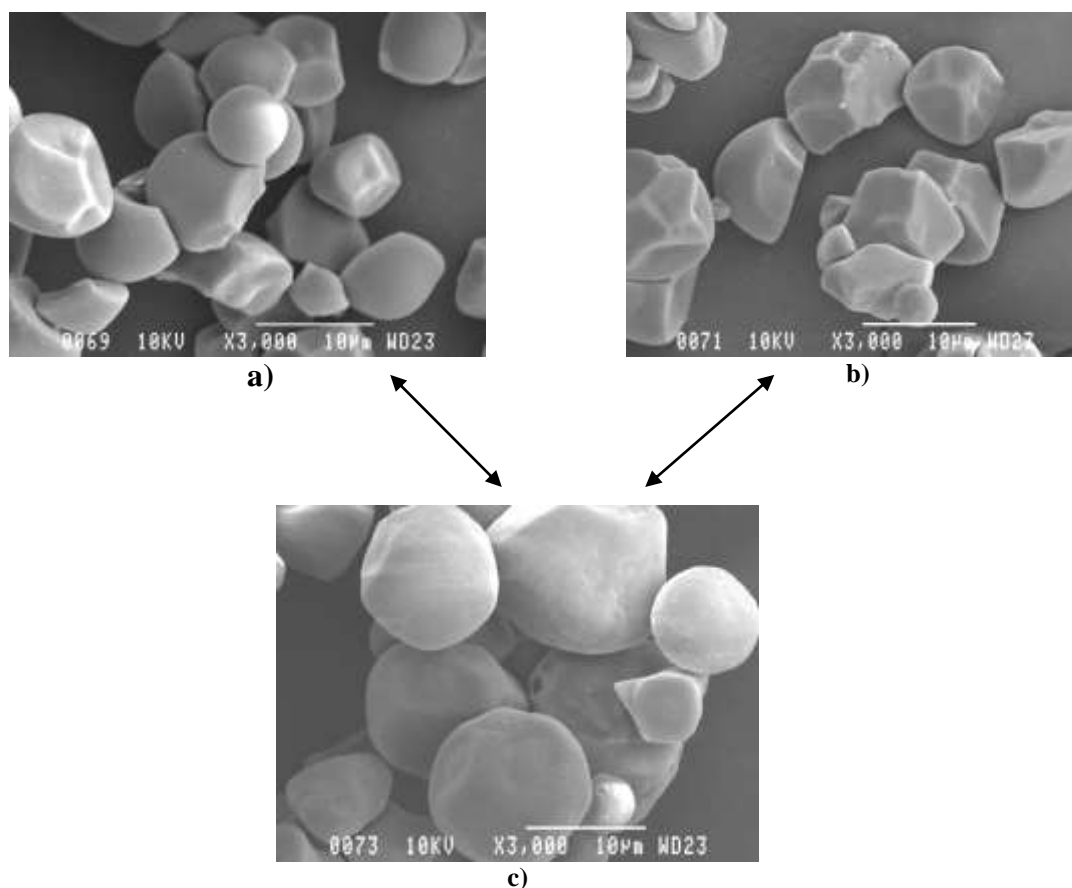


Figure 20 : Vue en MEB des grains d'amidon de TB(a), TR(b) et AMRo(c)

En outre l'observation des grains des amidons d'igname a aussi permis d'obtenir les images et susciter les commentaires suivants :

L'amidon de maïs, déjà référencé à la pharmacopée possède des particules majoritairement sphériques avec une prédominance des granules de petite taille.

Les agglomérats de KP et KL qui sont de la même espèce botanique présentent des surfaces granulaires lisses avec une forme plus ou moins sphérique ou hémisphérique et une prédominance des granules de grande taille, certaines particules sont même plus allongées ou ovales. (**Figure 21**)

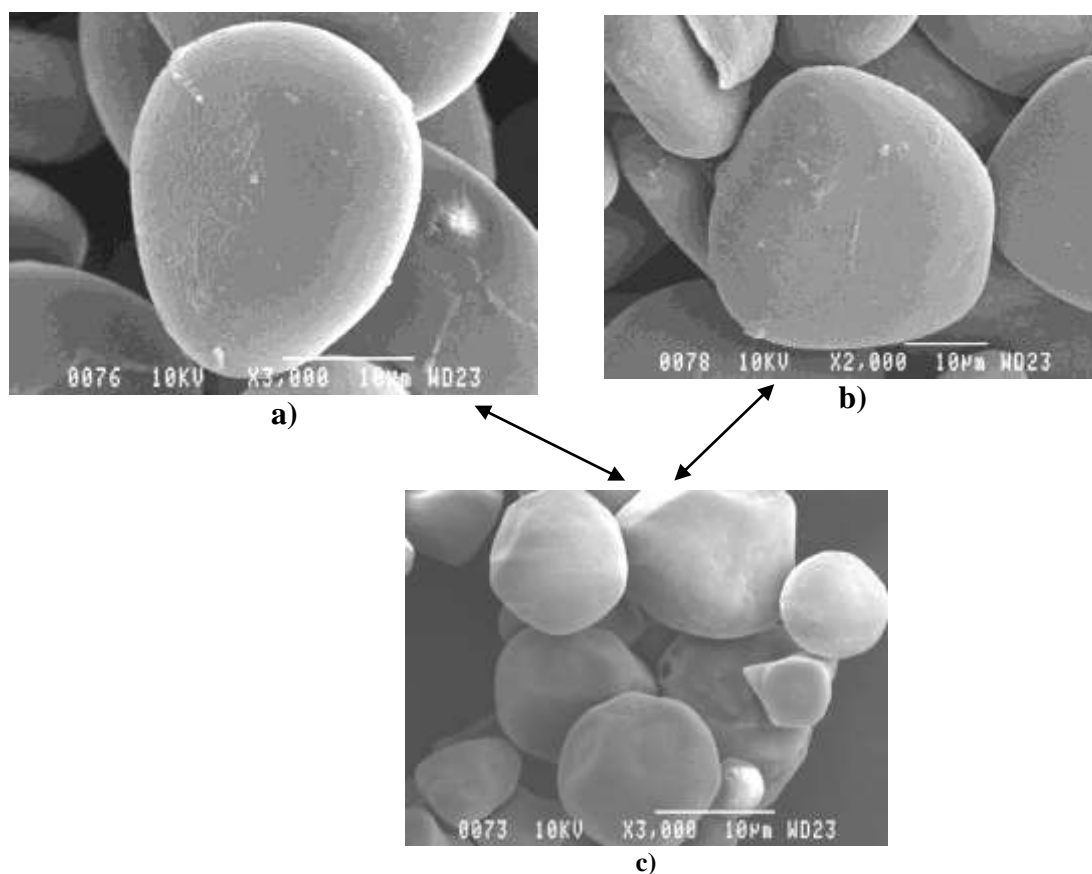


Figure 21 : Vue en MEB des différents grains d'amidon a)KL, b) KP ; c)AMRo

III.1.3.2. Résultats de l'étude radio cristallographique (R-X)

Les résultats des études sont représentés sur les tracés ci-dessous (Figure 22). Ces tracés permettent de dire que les courbes obtenues pour tous les amidons présentent une allure non régulière en général pour la même programmation de température avec un maximum à 95°C. Mais sans transition particulièrement notable et bien identifiée.

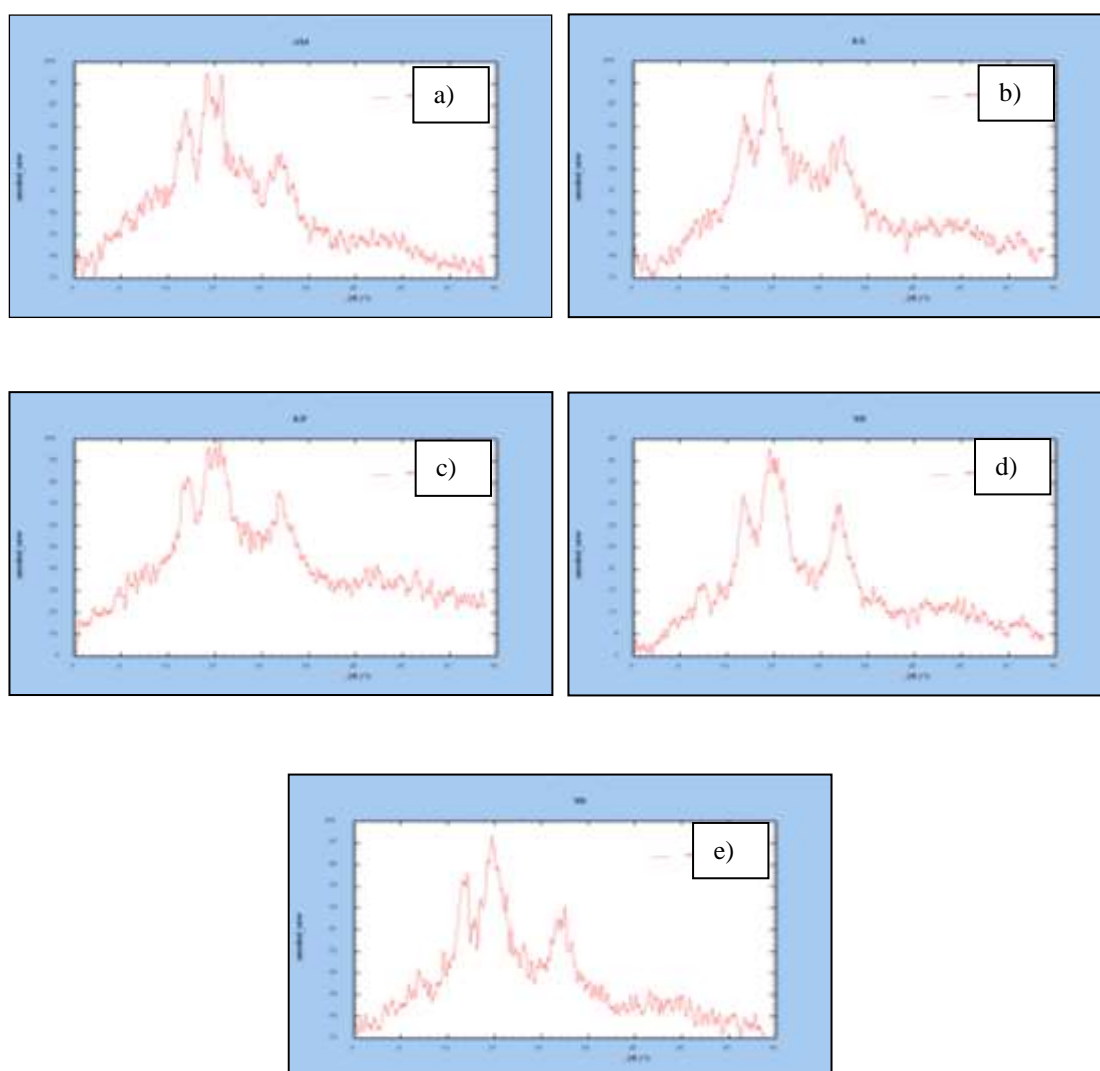


Figure 22 : graphes des amidons par radiocristallographie

a)AMR0 ; b) KL ; c) KP; d) TB; e) TR

II.1.3.2. Résultats de la caractérisation par Analyse Thermogravimétrie

La figure 23 donne le pourcentage de perte de masse moyen des quatre échantillons étudiés après conservation à une humidité relative de 48 % .

L'analyse du thermogramme de nos échantillons nous permet de constater que pour tous ces échantillons étudiés la perte de masse évolue lorsque la température augmente. Cette perte de masse atteint 15% de la masse initiale quand la température dépasse même les 100°C. Aussi, Toutes les pertes obtenues sont voisines à 1,5 % près. Cependant KP est le seul cultivar dont la perte de masse est faible par rapport aux autres échantillons (12,21%). (**Figure 23**)

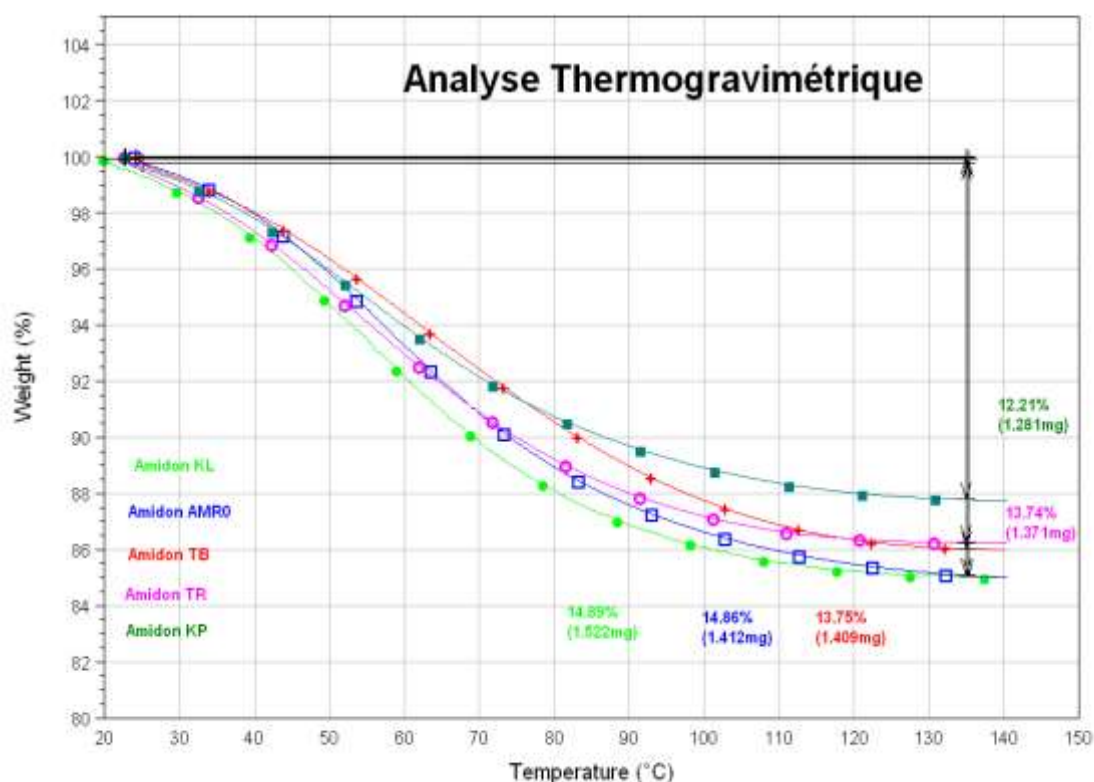


Figure 23 : Récapitulatif des courbes d'évolution des pertes de masse des échantillons (48 % HR)

III.2. Analyse granulométrique des systèmes par granulométrie laser.

Les résultats sont regroupés dans la **Figure 24** suivante.

La **figure 24** montre que l'allure des distributions granulométriques en volume pour les différents systèmes est très variable. Elles sont réparties en fonction des espèces. En effet, les cultivars blanc et rouge de l'espèce *Xanthosoma sagittifolium* (TR et TB) ont une distribution granulométrique (en volume) monomodale et centrée autour de 10 μm , valeur proche de celle de l'AMRo utilisé comme référence pour cette étude. Les cultivars de l'espèce *Dioscorea cayenensis rotundata* (KP et KL) présentent des distributions différenciées : la distribution granulométrique du KL est comparable à celle de TB et TR mais centrée en volume autour de 30 μm . Pour KP, la distribution apparaît bimodale et centrée autour de 600 μm . Malgré tous les efforts réalisés pour jouer sur les paramètres de mesure (en particulier la pression) les grains de KP restent agglomérés et la distribution ne peut pas être interprétée. Pour l'amidon de maïs, la distribution est monomodale en volume cependant elle est centrée autour de 40 μm et excentrée par rapport à celles de TB et TR.

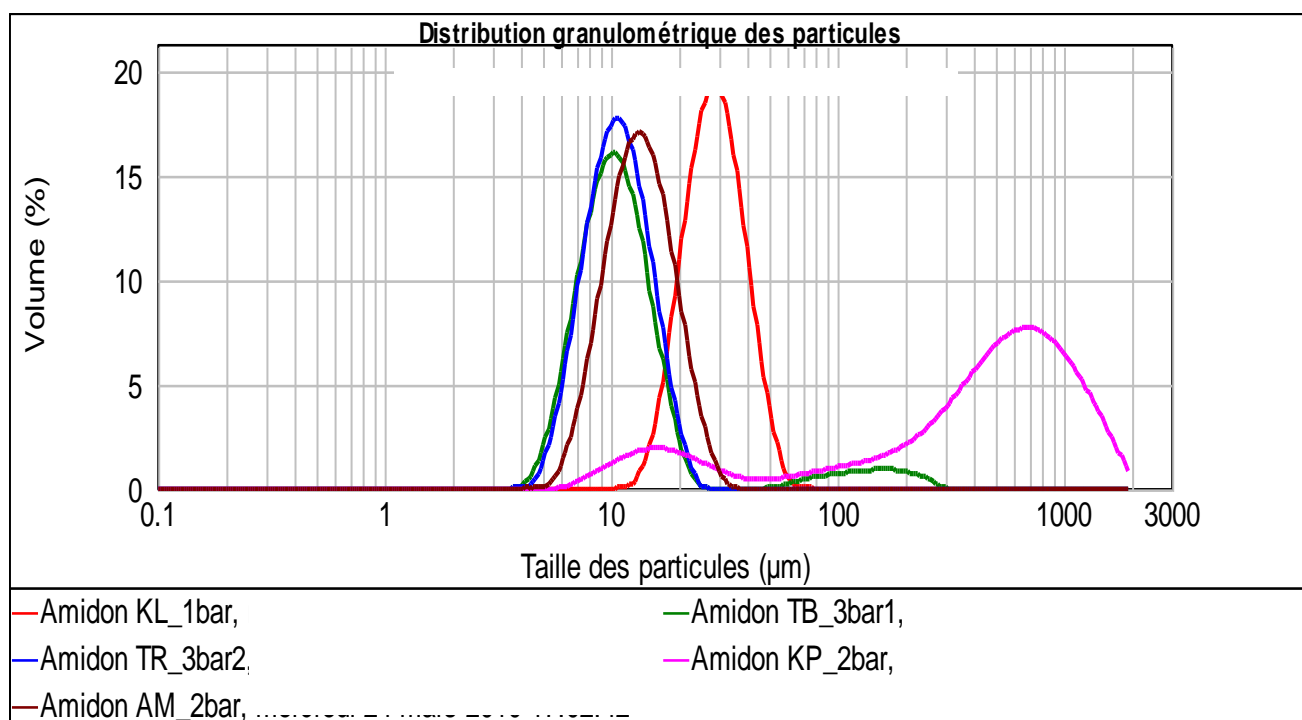


Figure 24 : Répartitions granulométriques en volume des échantillons étudiés au granulomètre laser

Les résultats des mesures de diamètres des systèmes étudiés sont reportés dans le **tableau X**.

Les résultats permettent d'observer que les écarts sont relativement étroits en général avec des particules de taille inférieure à 50 μm pour les cultivars KL, TB, TR ainsi que pour l'amidon de maïs AMRo. Cependant, pour KP, la taille des agglomérats est comprise entre 500 et 1000 μm . Tous ces résultats montrent effectivement que la taille des grains du genre Dioscorea est plus élevée que celle des cultivars du genre Xanthosoma.

Tableau X : Résultats du diamètre moyen des fractions analysées par granulométrie laser

Amidons	Diamètre moyen en (μm) (Moyennes sur trois déterminations)
KP	587 \pm 84 (agglomérats)
KL	30 \pm 16
TB	10 \pm 6
TR	11 \pm 7
AMRo	14 \pm 9

Les résultats sur le comportement des poudres sont consignés sur la **Figure 25** ci- dessous.

L'analyse de nos résultats nous permet de distinguer deux types de comportements à l'écoulement pour nos quatre échantillons.

Sur la base des études réalisées par Carr, les amidons TR et TB possèdent un bon écoulement ($15 < I_c < 18$). Par contre, les amidons KP et KL ainsi que l'amidon AMRo de référence ont tous une mauvaise coulabilité pourtant TB et TR présentent des distributions granulométriques centrées sur de plus faibles diamètres. Plusieurs paramètres peuvent malgré tout expliquer ce résultat de tassement :

- des distributions granulométriques plus serrées pour TB et TR que pour les autres amidons
- les rugosités de surface différentes
- et surtout des pertes à la dessiccation plus faibles pour TB et TR que pour les autres amidons et en particulier que pour KL et KP qui présentent un écoulement très mauvais.

Ces résultats pourraient présager donc d'une difficulté au cours du remplissage de la chambre de compression pour ces amidons. Nous constatons donc que les amidons de taro (TB et TR) sont moins compressibles comparés aux amidons d'ignames (KP, KL) et de l'amidon de maïs (AMRo).

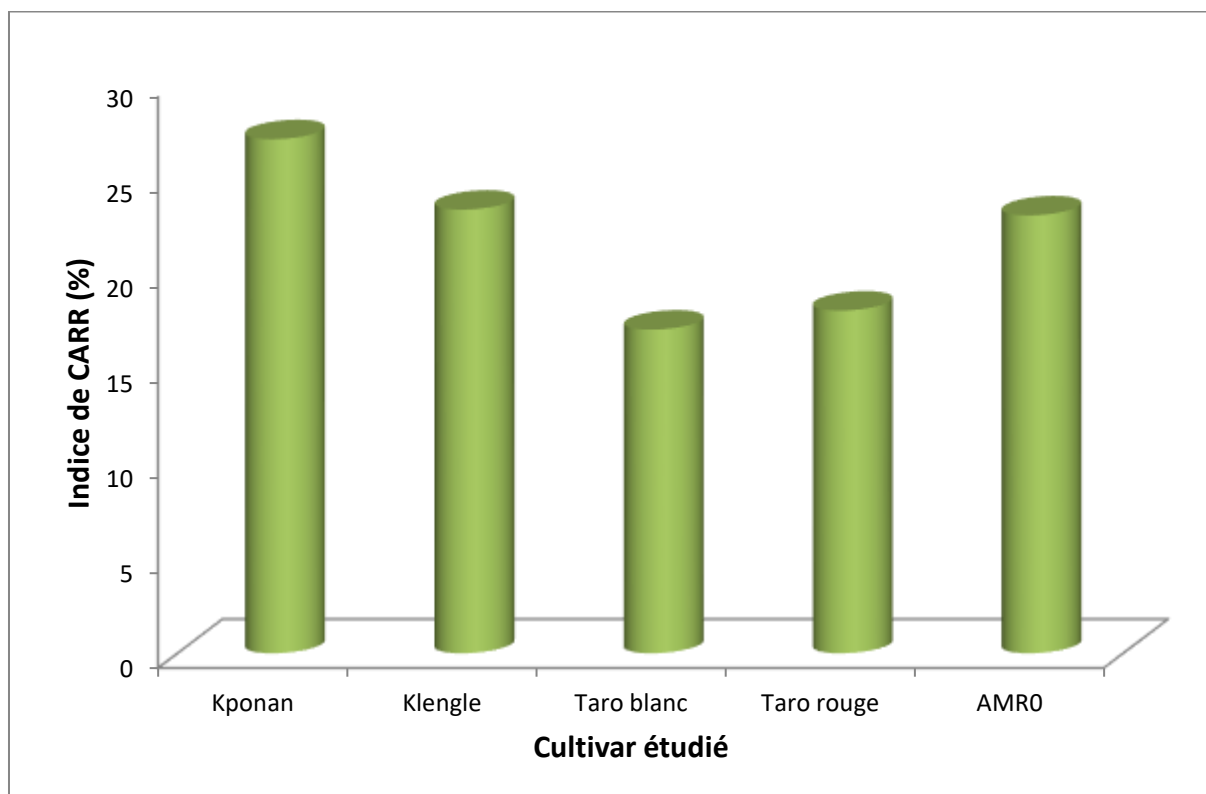


Figure 25 : Ecoulement des amidons étudiés

Exemple de calcul :

D'après la relation
$$I_c = \frac{D_{NT} - D_T}{D_{NT}} \times 100$$

On peut calculer pour l'amidon KL l'indice de CARR. Cela donne alors

$$I_c = \frac{(150 - 115) \times 100}{150} = 23,33 \%$$

III.3. Mesure des masses volumiques particulières par pycnométrie.

Le tableau XI donne les résultats des masses volumiques des différentes fractions étudiées.

Les masses volumiques particulières sont différentes d'une espèce à l'autre mais ces valeurs sont relativement proches d'un cultivar à un autre. Les amidons de l'espèce *Xanthosoma sagittifolium* possèdent des masses volumiques particulières plus élevées que celles des cultivars du genre *Dioscorea* (KP, KL), elles mêmes plus élevées que pour l'amidon de maïs. Cependant l'amidon TB qui est de la même famille botanique que TR possède la masse volumique particulière la plus élevée. Ces différences sont certainement à rechercher dans les différences de compositions chimiques de ces amidons et l'arrangement des chaînes polysodiques dans les grains.

Tableau XI: Masses volumiques particulières des différents amidons étudiés

Amidons	Masse volumique particulière (g.cm ⁻³) (moyenne de dix essais)
KP	1,50530 ± 0,00045
KL	1,50290 ± 0,0003
TB	1,52290 ± 0,00053
TR	1,50940 ± 0,00035
AMRo	1,50250 ± 0,0073

III.4. Mesures des surfaces spécifiques.

Les surfaces spécifiques obtenues des quatre fractions granulométriques et de l'amidon de maïs AMRo utilisé comme référence sont consignés dans le **tableau XII**.

Les valeurs obtenues pour les surfaces spécifiques sont relativement faibles pour les fractions KP et KL de *Dioscorea cayenensis rotundata* par rapport aux deux cultivars TB et TR (0,6235 et 0,7549 m².g⁻¹) pour l'espèce *Xanthosoma sagittifolium*. Cependant ces valeurs restent proches de la valeur d'AMRo utilisé comme modèle d'étude.

Tableau XII: Surfaces spécifiques des échantillons étudiés

	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) (n=3)
Amidon KP	0,6233 ± 0,0100
Amidon KL	0,5318 ± 0,0050
Amidon TB	0,6235 ± 0,0027
Amidon TR	0,7549 ± 0,0083
Amidon AMRo	0,5760 ± 0,0031

Si on considère que les particules sont des sphères :

Pour TR et TB $d = 10 \mu\text{m}$

Pour KP on a $d' = 30 \mu\text{m}$ soit $d' = 3d$

Surface latérale de la sphère = $4 \pi (D/2)^2 = 4 \pi r^2$ (52)

$$S_{KP} = 4 \pi d'^2 / 4 = 4 \pi \cdot 9 \cdot d / 4 \quad (53)$$

S_{KP} devrait être 9 fois plus faible que S_{TR} ou S_{TB} , ce qui n'est pas du tout le cas. Ils sont presque du même ordre de grandeur. Donc KP et KL développent une aire de surface spécifique par rapport à leur taille, ce qui peut être mis en relation avec le résultat de l'indice de Carr.

IV. PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES

IV.1. Composition chimique des amidons

IV.1.1. Composition chimique des amidons

Les résultats de la composition chimique des amidons sont consignés dans la **figure 26** et nous amènent aux remarques suivantes :

- Les amidons dits « normaux » contiennent de 15 à 25 % d'amylose (manioc, novation 3300, pomme de terre, taros, Ignames) alors que les amidons cireux (waxy maize, novation 2300) riches en Amylopectine ont moins de 1 % d'amylose. Les amidons dont la teneur est supérieure à 40 % sont considérés comme riches en amylose (riz) [49].
 - L'analyse chimique de l'amidon extrait des différents tubercules d'ignames et de taro montre globalement (**Figure 26**) des teneurs très faibles (< 0,3 % en base sèche) en composés résiduels non amylacés (cendres, fibres, protéines, lipides).
 - Les teneurs résiduelles en cendres varient de 0,07 % à 0,12 % en base sèche chez les amidons du complexe *Dioscorea cayenensis-rotundata*, de 0,23 % à 0,46 % pour les amidons de *Xanthosoma sagittifolium*.
 - Les teneurs en cellulose brute restent globalement les plus élevées : en moyenne de 0,37 % chez le complexe *Dioscorea cayenensis-rotundata*, de 0,73 % à 0,86 % pour les amidons de *Xanthosoma sagittifolium*.
 - Les teneurs résiduelles en protéine brute des amidons sont variables. La teneur la plus faible (0,15 % en base sèche) est obtenue chez le complexe *Dioscorea cayenensis rotundata*.
 - La teneur résiduelle en matière grasse reste très faible, en moyenne de 0,10 % chez *Dioscorea cayenensis-rotundata*, de 0,07 % à 0,2 % chez *Xanthosoma sagittifolium*.
- La technique d'extraction utilisée a ainsi permis d'obtenir des échantillons d'amidon d'ignames et de taros avec une moyenne de 98 % de pureté.

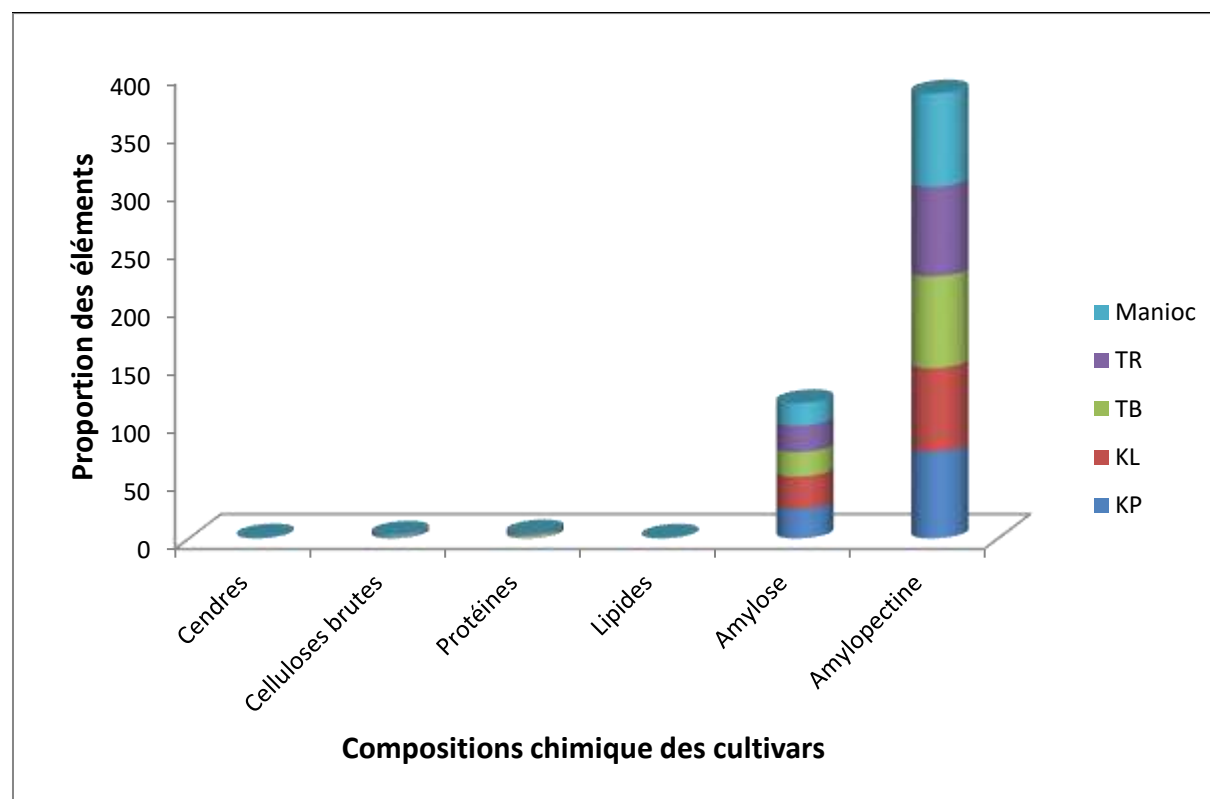


Figure 26: Composition chimique des amidons purifiés d’ignames et de taros
(% Matière Sèche, P/P : en g pour 100 g d’extrait sec)

IV.1.2. Composition en éléments minéraux et sucres solubles des échantillons d’ amidons

L’étude chimique des amidons a permis de trouver un certain nombre de minéraux regroupés dans la **figure 27** ci – dessous. Nous constatons que :

- la teneur en matières sèches chez les cultivars du genre *Xanthosoma* (TR et TB) est beaucoup plus élevée que la teneur chez le genre *Dioscorea*
- au contraire, la teneur résiduelle moyenne en calcium est plus faible chez les *Dioscorea* (0,07 %) que chez les *Xanthosoma* (0,10 %).
- il en est de même pour les teneurs en phosphore. On note plutôt une tendance inverse pour le potassium et des proportions très faibles pour le sodium.

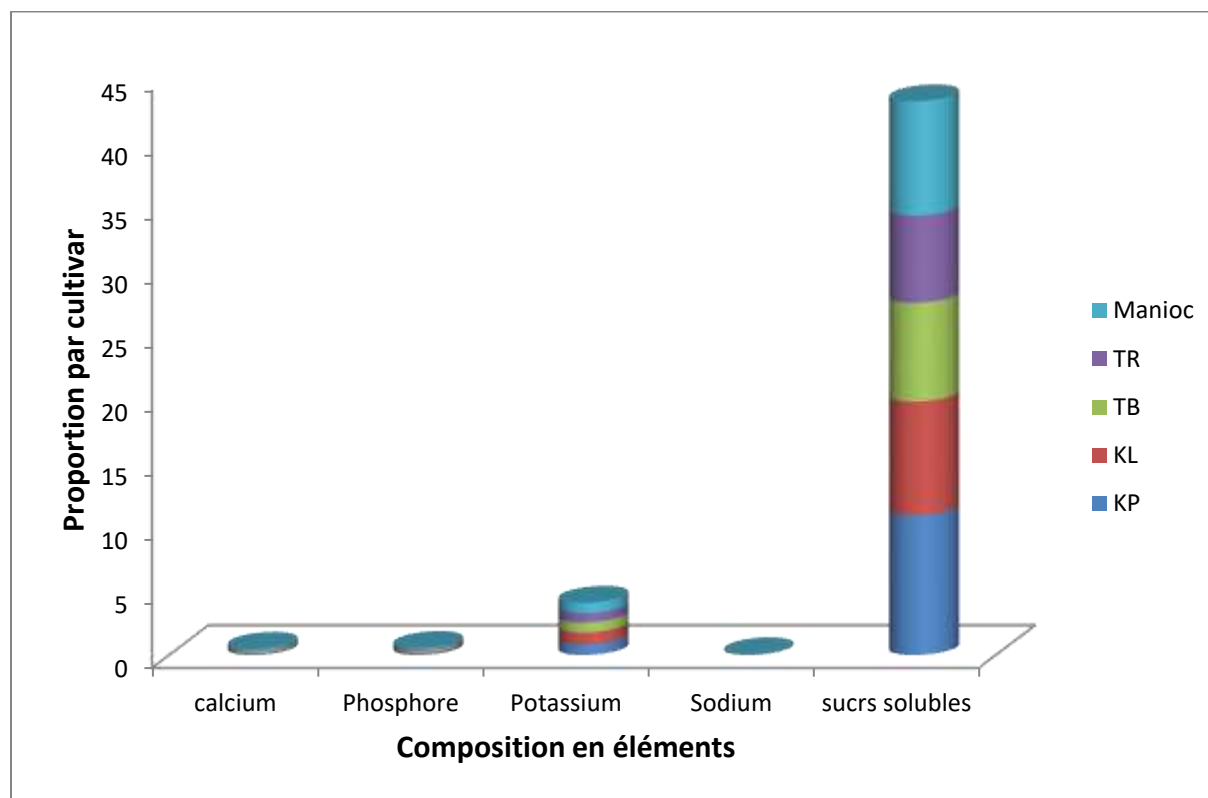


Figure 27 : Composition en éléments minéraux des amidons

IV.2. Effets de la température (cuisson) sur la composition chimique des amidons

IV.2.1. Composition chimique après cuisson

Les résultats sont présentés par la **figure 28**. Les remarques sont les suivantes :

Les teneurs en sucres sont plus élevées chez les cultivars du genre *Dioscorea* (en moyenne 10,5%) que chez le genre *Xanthosoma* (9,3 % en moyenne). Ce qui signifie que l'hydrolyse qui a cours de la cuisson produit beaucoup plus de sucres

On constate que les teneurs de la fraction non amylacée après traitement à température élevée restent relativement constantes.

- les teneurs en ces fractions (cendres, cellulose brute, protéines et lipides) restent plus élevées pour les cultivars du genre *Xanthosoma* par rapport à celles du genre *Dioscorea*
- les proportions en amylose et amylopectine déterminées après cuisson restent très élevées, cependant ces valeurs restent élevées chez le genre *Dioscorea* (27 %) par rapport au genre *Xanthosoma* (25 %)

Les résultats de l'analyse chimique montrent bien une différence de teneur en sucres entre les amidons crus et précuits. Les variations du taux de sucres, d'amidon et de la composition chimique globale lors de ce traitement hydro thermique sont pratiquement du même ordre.

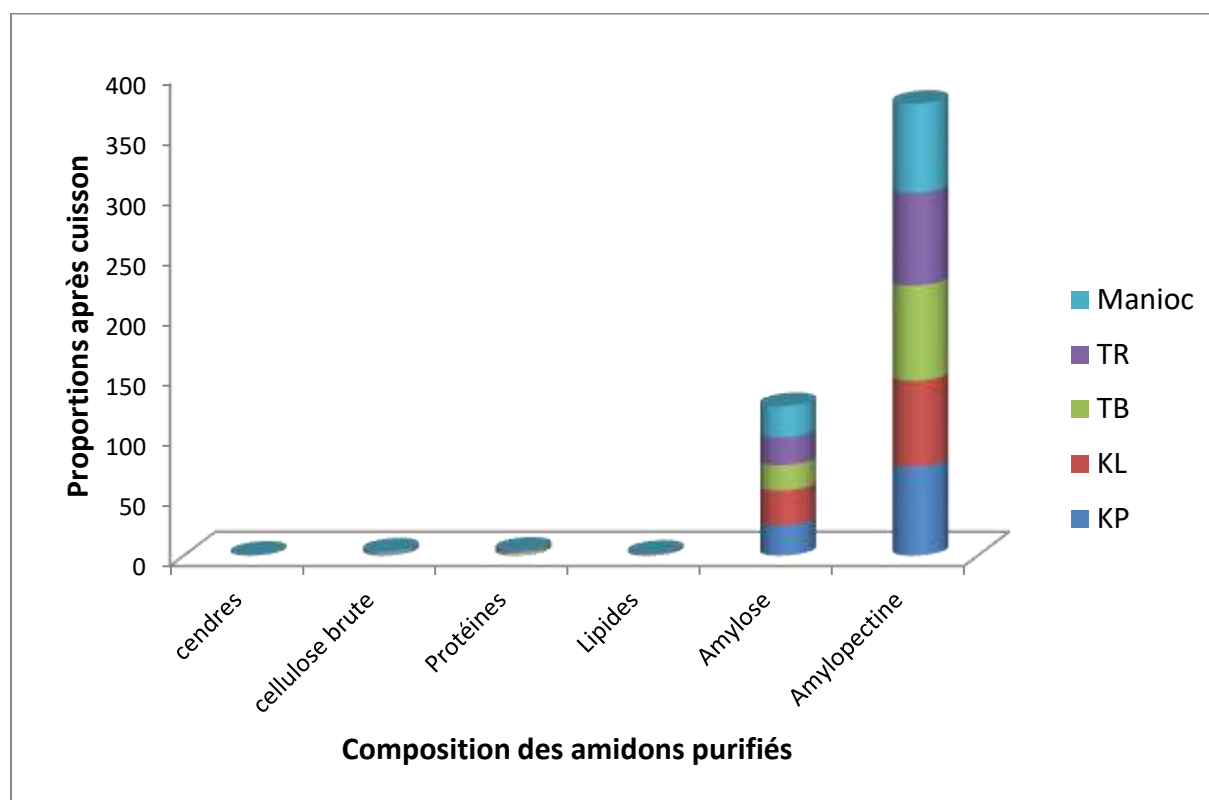


Figure 28 : Composition chimique des amidons après cuisson

IV.2.2. Composition en éléments minéraux après cuisson

La **figure 29** donne les résultats de la composition en éléments minéraux des amidons après le traitement à la chaleur

Les résultats de l'analyse chimique montrent bien une différence de teneur en sucres entre les amidons crus et précuits. Les variations du taux de sucres, d'amidon et de la composition chimique globale lors de ce traitement hydro thermique sont pratiquement du même ordre.

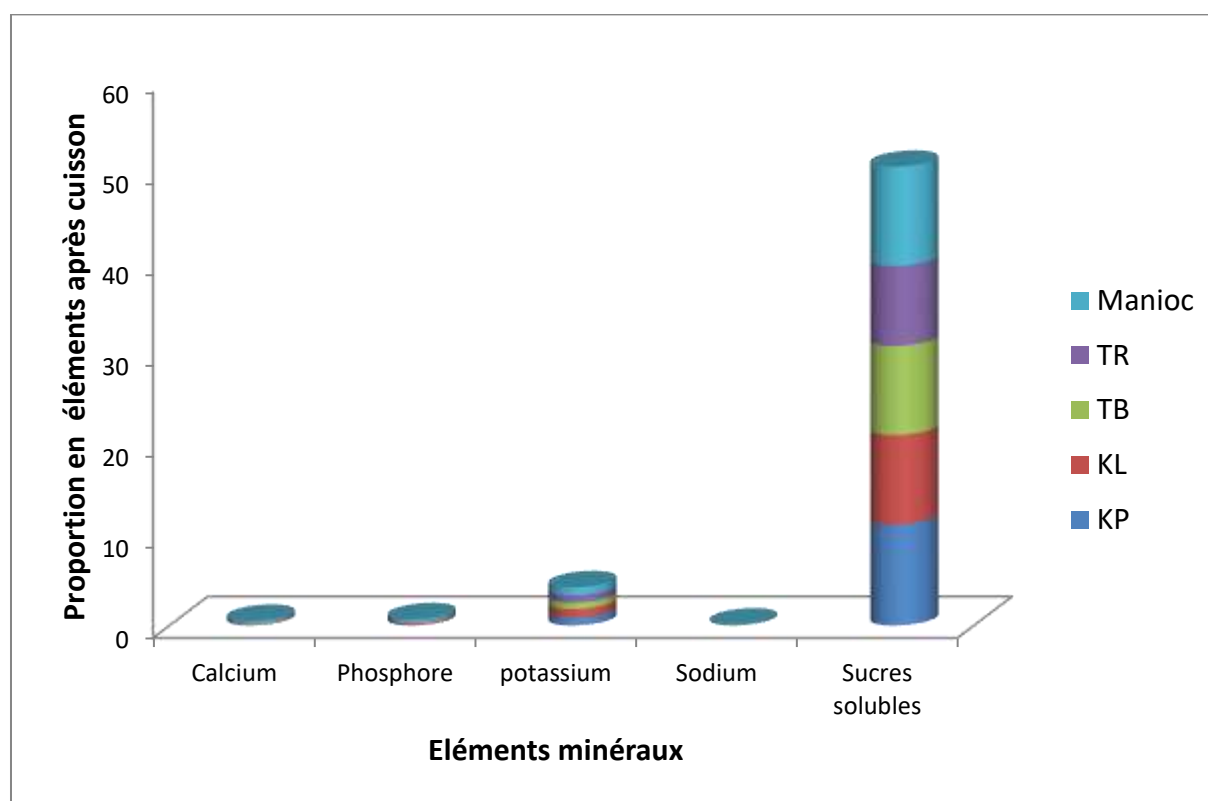


Figure 29 : Composition en éléments minéraux après cuisson

IV.3. Caractéristiques Physico-chimiques des amidons

IV.3.1. Résultats de l'étude de la sensibilité à l'hydrolyse alpha-amylasique

Les résultats s'expriment sous forme de cinétique de dégradation.

Cette cinétique exprime la quantité de sucre libérée au cours du temps pour chacun des échantillons. La **figure 30** présente l'évolution de l'hydrolyse au cours du temps.

Nos amidons ont des sensibilités différentes à l'action de l'alpha-amylase pancréatique de porc.

- Les cultivars TR et TB possèdent une vitesse de libération qui croît et reste plus élevée dans le milieu par rapport aux cultivars KP et KL. Cette quantité reste plus élevée par rapport à celle de la pomme de terre utilisée en tant que référence (amidon de tubercule)
 - le tracé qui compare à un amidon de céréale (le blé), nous permet de distinguer une phase de croissance lente avant 30 minutes d'hydrolyse phase au-delà de laquelle, l'amidon de blé rentre dans une phase de croissance brutale de dégradation rapide par rapport aux cultivars TR et TB.
 - Les amidons des espèces *Dioscorea cayenensis-rotundata* tous à spectre (70 % B et 30 % A), sont très difficilement hydrolysables par l'alpha-amylase
- L'amidon de « Kponan » (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) est le plus résistant à l'alpha amylase pancréatique. (**Figure 30**)

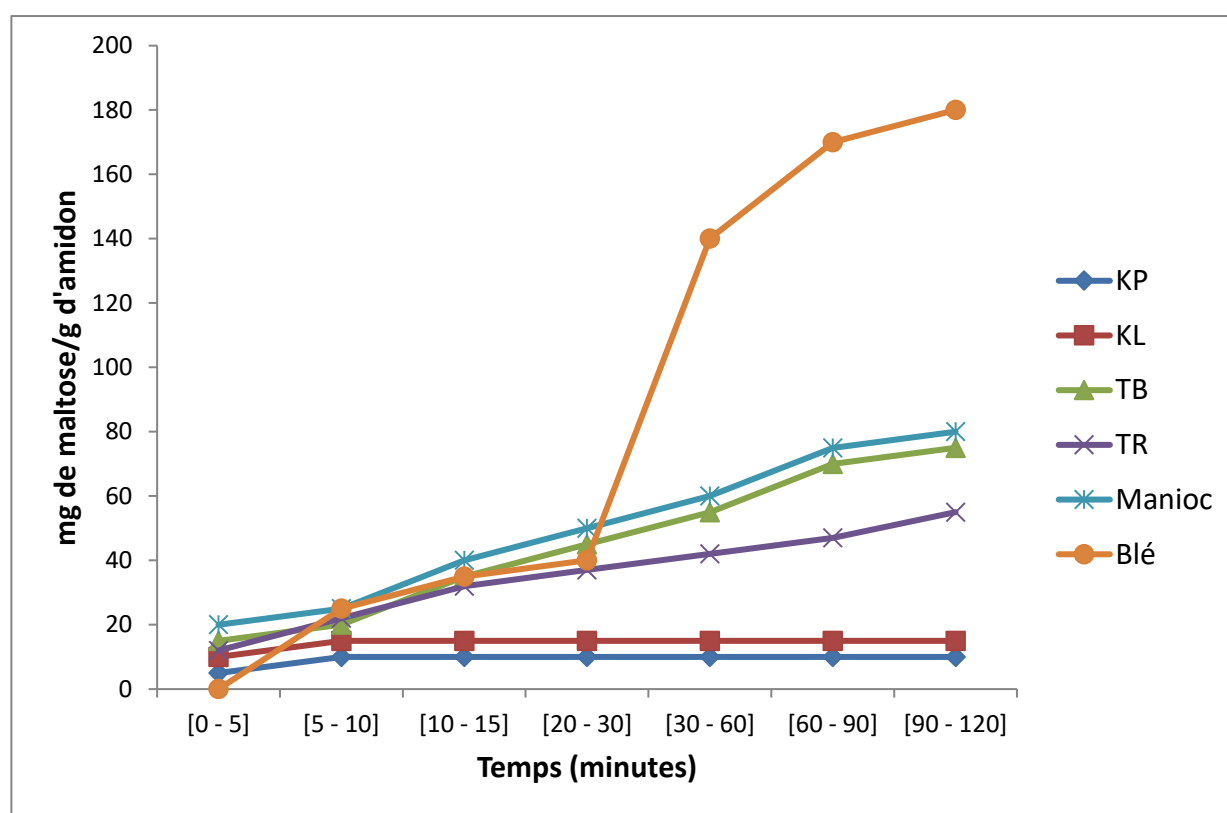


Figure 30: Courbes de la cinétique de dégradation alpha amylasique avec le manioc et le blé comme références

IV.4. Mesure de la viscosité

IV.4.1. Analyseur Rapide de Viscosité (RVA)

L'étude de nos échantillons dans l'analyseur rapide de viscosité a permis le tracé des courbes de ces échantillons en fonction du temps.

Les tracés de la **Figure 31** montrent que les viscoamylogrammes évoluent dans le même sens (l'allure est pratiquement confondue).

- Au fur et à mesure que le temps augmente, la viscosité croît pour les amidons KP et KL jusqu'à 40 minutes. Au-delà de ce temps, la viscosité diminue de façon conséquente. Cependant les valeurs restent élevées pour les amidons KP et KL par rapport à la référence (amidon de pomme de terre).
- On constate pour les cultivars TR et TB, une légère régression des valeurs de la viscosité à mesure que le temps augmente (40 minutes), cependant les valeurs restent plus élevées que celles de la référence qui connaît une phase de chute brutale.

L'étude a révélé que l'allure des Viscoamylogrammes est presque la même à l'intérieur du même genre botanique. Deux étapes se distinguent de ces tracés. Une première indiquant une augmentation considérable de la viscosité pour tous les cultivars à mesure que la température augmente jusqu'à 83 °C pour KP et KL et une phase constante tandis que pour TR et TB la phase de constance débute à 95° C. (**Figure 31**)

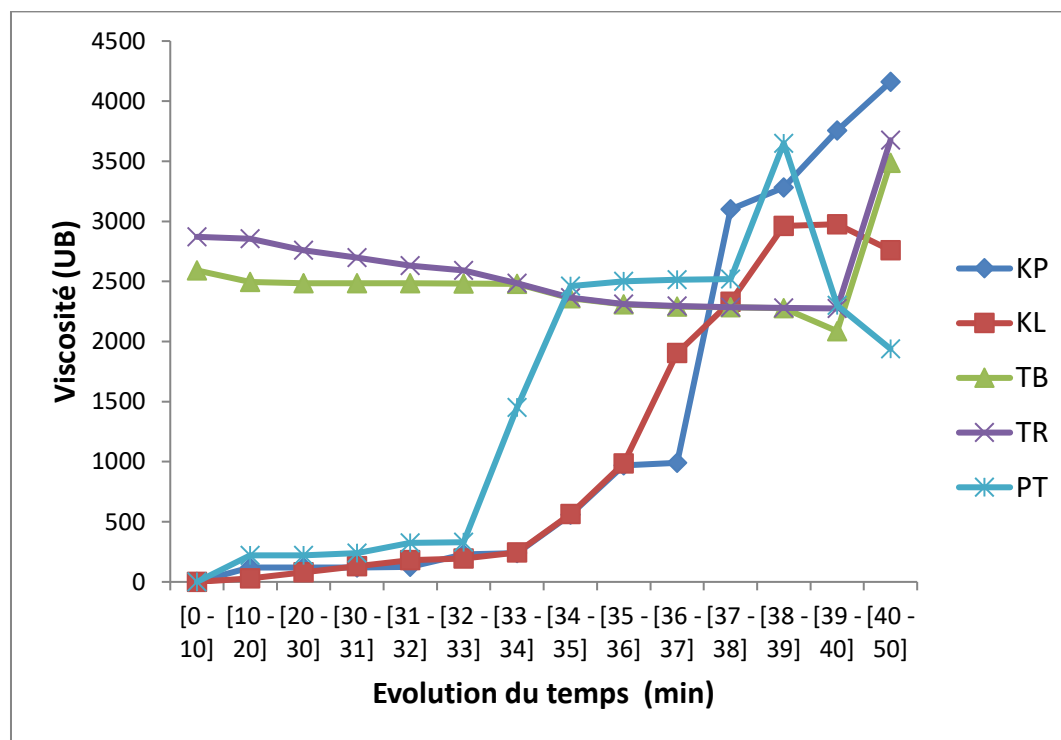


Figure 31 : Viscoamylogramme des suspensions d'amidons natifs en fonction du temps, concentration en amidon 6 % (p/p), vitesse de rotation 75 tpm, sensibilité 250 µg.

IV.4.2. Etude de la viscosité au viscosimètre Brabender

Les résultats de l'étude de la viscosité apparente sont consignés dans le **tableau XIII** suivant :

A l'analyse des résultats de la viscosité, on distingue deux grands groupes significativement différents ($p < 0,05$). D'une part, l'amidon des différents cultivars du complexe *D. cayenensis-rotundata* présente des viscosités intrinsèques les plus élevées (en moyenne $207 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). D'autre part, les viscosités intrinsèques moyennes observées chez les cultivars de *Xanthosoma sagittifolium* sont de l'ordre de $151 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.

Tableau XIII: Mesures de la viscosité

Cultivars (6 % en amidon bs)	Tg (°C)	Vm (pic) (U.B)	Vr (U.B)	Ve (U.B)	pH de formation des gels à 25 °C	Vm- Vr (U.B)	Ve-Vr (U.B)	Viscosité réelle (mPa.s)
Kponan	73,4	2961	2976	4732	6,14	-	1756	232
Klênglê	69,9	3281	3756	1986	7,32	475	976	311
Taro rouge	78,6	2870	2275	4690	6,47	595	2415	192
Taro blanc	78,0	2590	2086	4620	6,37	504	2534	151
Pomme de terre	60	3650	2300	750	4,54	40	430	229

Tg : Température de gélification

Vm : Viscosité maximale (apparente)

Vr : Viscosité après 15 minutes à 95 °C

Ve : Viscosité à 50 °C après refroidissement

Vm-Vr: Chute de la viscosité

Ve-Vr : Indice de gélification

IV.5. Température et enthalpie de gélatinisation

Les résultats de l'enthalpie de gélatinisation sont consignés dans le **tableau XIV** suivant. On constate que la variation d'enthalpie (ΔH), est faible pour les différents amidons natifs : *Dioscorea cayenensis-rotundata* (13,7 à 14,9 Joule/g) avec une moyenne de 14,3 J.g⁻¹ (tableau XIV), *Xanthosoma sagittifolium* (12,9 à 13,2 Joule/g) avec une moyenne de 13,1 J.g⁻¹. Chaque groupe est assez homogène avec un écart type résiduel de 1 J.g⁻¹. Cependant, ces valeurs restent plus faibles pour les cultivars TR et TB par rapport à KP et KL. (

Tableau XIV : caractéristiques physico-chimiques des amidons natifs

Espèces	Cultivars	Amylose (%)	T _i (°C)	T _g (°C)	(ΔH) (J.g ⁻¹)
<i>D. cayenensis-rotundata</i>	Kponan	25,4	27	73,4	13,7
	Klênglê	28,8	27	69,9	14,9
<i>X.sagittifolium</i>	Rouge	22,8	28	78,6	12,9
	Blanc	26,6	29	78,0	13,2

V. PROPRIETES FONCTIONNELLES DES AMIDONS ETUDIES

V.1. Résultats des Propriétés rhéologiques des amidons natifs

La température d'empesage (PT) des amidons pour des suspensions aqueuses à 4 % d'amidon est voisine de $(79,7 \pm 3,3)$ °C pour les amidons d'ignames, de $(78,3 \pm 2,8)$ °C pour les amidons de taro. Les températures d'empesage des amidons natifs sont de 82,9 °C pour le « Kponan », 80,4 °C pour le « Klênglê » (*Dioscorea cayenensis-rotundata*), de 80,1 °C pour le « taro rouge », de 78,8 °C pour le « taro blanc » (*Xanthosoma sagittifolium*), (tableau XV).

L'analyse de variance montre que les amidons développent des viscosités apparentes (mesurées au RVA) significativement différentes. Les hydrogels obtenus à partir des amidons du complexe *D. cayenensis-rotundata* sont les plus visqueux ($V_{90} = 35,75$ UB en moyenne), alors que ceux du groupe composé de *Xanthosoma sagittifolium* sont de viscosités moyennes 20,65 U.B à 90 °C (tableau XV).

Au refroidissement, les viscosités apparentes des amidons d'ignames augmentent au-delà de 40 % pour atteindre une valeur moyenne de viscosité finale (V_f) de l'ordre de 42,4 U.B, tandis que celles d'amidons de taros augmente de 34 % pour atteindre des valeurs moyennes de viscosités finales (V_f) de 26,75 RVU.

Les hydrogels d'amidon de *D. cayenensis-rotundata* sont les plus visqueux (271,5 mPa.s en moyenne) et ceux de *X. sagittifolium* les moins visqueux (223 mPa.s) (tableau XV).

On observe également une forte variabilité des viscosités des hydrogels entre les espèces. Au sein du complexe *D. cayenensis-rotundata* où l'on trouve des hydrogels de viscosités élevées, notamment pour « Klênglê », et « Kponan » (311 et 232 mPa.s, respectivement) et au sein de *X. sagittifolium* où l'on trouve des amidons de viscosités « taro rouge » (229 mPa.s), « taro blanc » (217 mPa.s) (Tableau XV).

Tableau XV : Résultats des propriétés rhéologiques

Espèces	Cultivars	PT [°C]	V_{90} Viscosité RVA à 12 min [RVU] (viscosité apparente)	V_f à 50 °C Viscosité RVA à 23 min [RVU] (viscosité apparente)	Viscosité Haake [mPa*s] (viscosité réelle)
<i>D. cayenensis-rotundata</i>	Kponan	82,9	33,5	42,9	232
	Klênglê	80,4	38,0	41,9	311
<i>X. sagittifolium</i>	Rouge	80,1	22,8	39,2	229
	Blanc	78,8	18,5	35	217

V.2. Clarté des hydrogels des amidons

V.2.1. Résultats de l'étude de la clarté des hydrogels et de l'influence de la conservation au froid

Les résultats de l'étude de la clarté des hydrogels sont dans La figure 32 ci-dessous

Les gels obtenus avec les cultivars KP et KL sont plus clairs (surtout moins pour KL qui se différencie très nettement) que les gels obtenus avec les cultivars TR et TB.

Les résultats de l'étude de l'influence du froid sur les hydrogels sont présentés dans le graphique suivant.

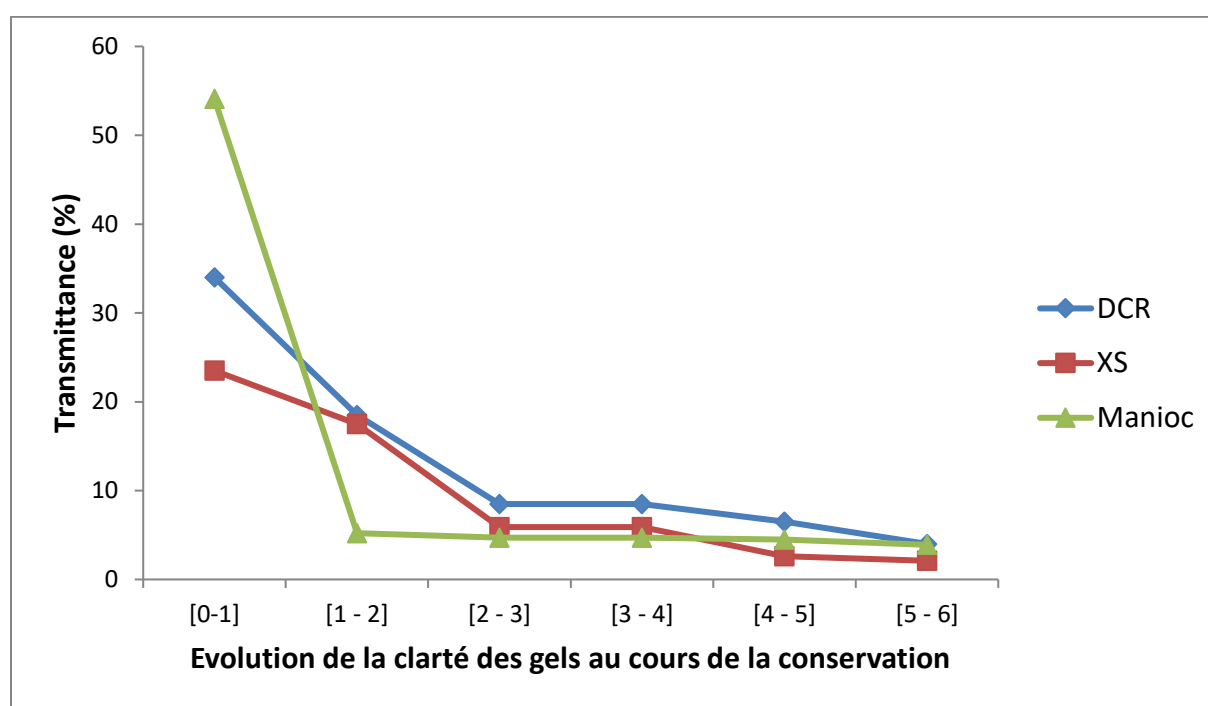


Figure 32 : Evolution de la clarté des gels d'amidon au cours de la conservation à 4 °C

Stockée à 4 °C, la clarté des gels de *Dioscorea cayenensis-rotundata* et de *Xanthosoma sagittifolium* chute brutalement au cours de la première semaine, puis lentement au-delà ; la transmittance est inférieure à 10 % dès la deuxième semaine de stockage (**figure 32**). Par contre la clarté du gel d'amidon de manioc initialement élevée (54 % de transmittance) baisse lentement jusqu'à la troisième semaine de stockage (50 % de transmittance). Elle atteint une valeur inférieure à 40 % après 4 semaines de conservation à 4 °C (**figure 32**).

Le maïs cireux naturel ou chimiquement modifié (purity HPC) présente une cinétique d'obscurcissement identique aux amidons de *Dioscorea cayenensis-rotundata* et de *Xanthosoma sagittifolium*, à la première semaine, cependant cette clarté est plus stable au-delà de la première semaine.

V.3. Gonflement, solubilité et fraction volumique de la phase dispersée (Φ) (Pouvoir de gonflement et de solubilité)

V.3.1. Etude du pouvoir de gonflement

L'analyse de la variance ne met pas en évidence de différence significative entre espèces (**Tableau XVI**) pour le gonflement, la solubilité et la fraction du volume occupée par la phase dispersée (Φ) au cours de la cuisson.

Chez les amidons du complexe *Dioscorea cayenensis-rotundata*, à 90 °C, sur des gels à 40 g.dm⁻³ d'amidon d'ignames, ces amidons absorbent en moyenne 15,8 g d'eau par gramme de matière sèche, pour une solubilité de 10,7 g.dm⁻³ de matières solubilisées occupant en moyenne 78 % du volume de la suspension.

Après refroidissement jusqu'à 50 °C (23 min sur le profil RVA), on constate un léger accroissement de 8 % du pouvoir de gonflement moyen, ainsi qu'une augmentation de la solubilité moyenne qui passe de 10,7 à 19,2 g.dm⁻³ de matières solubilisées (**tableau XVI**). Soit une augmentation de la solubilité moyenne de 39,8 % au cours du cycle.

Par contre les hydrogels d'amidon des cultivars « taro rouge et taro blanc » appartenant à *Xanthosoma sagittifolium*, et « Klênglê et Kponan » appartenant au complexe *Dioscorea cayenensis-rotundata* présentent à 12 minutes les plus faibles gonflements (16,4 ; 15,2 g d'eau/g de MS respectivement), les plus faibles solubilisations (11,4 ; 10,0 g de matières solubilisées par dm⁻³ respectivement) et les plus faibles valeurs de Φ (0,86 ; 0,77 respectivement). Le phénomène est le même à 23 minutes (**tableau XVI**).

Tableau XVI : gonflement, solubilité et fraction volumique de la phase dispersée des amidons natifs

Espèces	Cultivars	Gel RVA à 12 min (90 °C)			Gel RVA à 23 min (50 °C)		
		Gonflement [g.g ⁻¹]	Solubilité [g.dm ⁻³]	Φ	Gonflement [g.g ⁻¹]	Solubilité [g.dm ⁻³]	Φ
D. cayenensis-rotundata	Kponan	15,2	10,0	0,77	15,4	15,1	0,78
	Klênglê	16,4	11,4	0,86	16,7	23,2	0,87
X.sagittifolium	Rouge	20	12,9	0,91	22	23,6	0,92
	Blanc	25	13,9	0,93	31,3	19,2	0,94

V.3.2. Cinétique de gonflement des amidons natifs

Le gonflement des grains d'amidon d'ignames et de taros en fonction de la température observée au microscope optique à platine chauffante a permis de déterminer un taux de gonflement (volume du grain gonflé/volume initial) en fonction de la température de chauffage. La représentation du taux de gonflement en fonction de la température met en évidence des vitesses d'hydratation et de gonflement des grains similaires (pentes identiques) pour une même espèce quelle que soit la température de début de gonflement des grains. Par contre d'une espèce à l'autre les taux de gonflement sont différents.

La **figure 33** donne le taux d'accroissement en volume de grains des échantillons

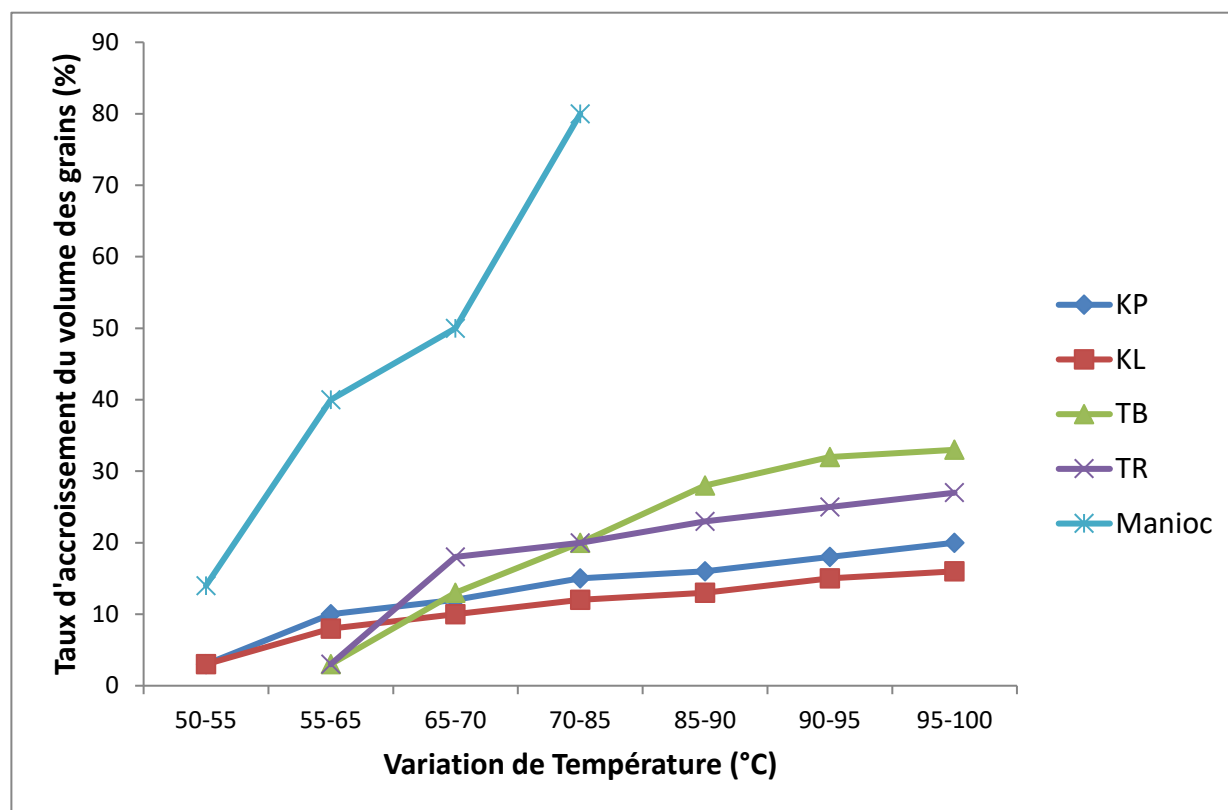


Figure 33 : Taux d'accroissement du volume des grains d'amidon du g. *Xanthosoma* et de g. *Dioscorea* observés au microscope polarisant à platine chauffante.

Chez les cultivars de *Dioscorea cayenensis-rotundata* « Klênglê et Kponan » on observe un gonflement très rapide des grains d'amidon de grande taille entre 76 et 84 °C, pour se stabiliser au-delà de 86 °C ; à la différence des grains d'amidon de petite taille des cultivars de *Xanthosoma sagittifolium* « Taros rouge et blanc » qui gonflent lentement mais régulièrement de 74 à 90 °C (**figure 33**).

V.4. Caractérisation des amidons témoins

Le **tableau XVII** donne les résultats des propriétés physicochimiques de quelques amidons témoins.

Les amidons témoins sont regroupés en témoins naturels à teneur élevée en amylose (~ 26 %) sauf le maïs cireux (0 %) et le manioc (19 %) ; et en témoins modifiés à teneur nulle en amylose excepté la « novation 3300 » (**tableau XVII**). Ils sont caractérisés par une enthalpie de gélatinisation uniforme d'environ 15 J.g⁻¹, et une température de gélatinisation de 62 °C en moyenne.

Les gels d'amidon naturel de la pomme de terre, du maïs cireux et du manioc sont très clairs (96,1 ; 60,0 ; et 54,1 % de transmittance respectivement), alors que les amidons de maïs sont les moins clairs avec (~ 26 % de transmittance). Les amidons modifiés ont une mauvaise clarté avec des transmittances variant de 16,8 à 20,2 %. (**Tableau XVII**).

Tableau XVII : Propriétés physicochimiques de quelques amidons natifs et modifiés

Espèces	Amidons	Amylose (%)	Tg (°C)	ΔH (joule.g ⁻¹)	Clarté (% T)
<i>Zea mays</i>	Maïs	27,2	65,3	11,9	27
	Maïs cireux	0,0	61,6	16,0	60,0
<i>S. tuberosum</i>	Pomme de terre	23,1	60,0	16,3	96,1
<i>M. esculenta</i>	Manioc	19,5	64,3	16,2	54,1
ACM	Colflo 67	0,0	62,4	15,0	21,0
ACM	Purity HPC	0,0	64,0	15,5	16,8
APM	Novation 2300	0,0	60,3	15,5	19,2
APM	Novation 3300	21,4	62,3	14,0	20,2

VI. INFLUENCE DES TRAITEMENTS TECHNOLOGIQUES SUR LES HYDROGELS

VI.1. Etude de la Synérèse des amidons

La **Figure 34** donne l'évolution comparée de la synérèse des échantillons étudiés avec les références. Ce graphe permet de faire les observations suivantes :

La synérèse est très forte entre zéro (0) et une semaine puis se stabilise de la première à la 8^e semaine, ce qui nous permet de calculer la moyenne de synérèse entre 1 et 8 semaines.

Les amidons naturels de référence à faible teneur en amylose (manioc et maïs cireux) se montrent les plus résistants à la synérèse après réfrigération ou congélation avec des valeurs variant entre 0 et 4 % de synérèse (**Figure 34**).

Les deux amidons témoins modifiés chimiquement (colflo 67, et Purity HPC) présentent peu de synérèse avec des moyennes respectives de 20 % et 35 %.

Les amidons modifiés physiquement (Novation 2300 et Novation 3300) sont les moins résistants à la synérèse après réfrigération et congélation-décongélation (~ 44 % de synérèse), parmi les témoins commerciaux (**Figure 34**).

- Les gels d'amidon de *Dioscorea cayenensis-rotundata* ont un comportement légèrement différent entre la réfrigération et la congélation. A 4 °C ils présentent un taux moyen de synérèse de (32 ± 11) % (**Figure 34**). Ceux de *Xanthosoma sagittifolium* présentent un comportement différent entre la réfrigération et la congélation. A 4 °C ils présentent un taux moyen de synérèse de 44,5 % supérieur au taux moyen de synérèse des *Dioscorea cayenensis-rotundata* (42,5 %).

L'analyse de la variance ne montre aucune différence significative entre les espèces de *Dioscorea cayenensis-rotundata* et de *Xanthosoma sagittifolium*. Cependant on trouve des écarts considérables entre les cultivars. Le gel d'amidon du cultivar « Kponan » (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) est le plus résistant à la réfrigération avec 34 % de synérèse.

Après congélation les gels d'amidon de *Dioscorea cayenensis-rotundata* présentent une synérèse moyenne de (29 ± 10) %, plus faible qu'à la réfrigération. Ceux de *Xanthosoma sagittifolium* ont une synérèse de 41 %.

L'analyse de la variance donne deux groupes homogènes significativement différents à $p < 0,05$. Le groupe des synérèses élevées (~ 41 %), représenté par les amidons de *Xanthosoma sagittifolium* et le groupe des faibles synérèses (~ 38,5 %), représenté par les amidons de *Dioscorea cayenensis-rotundata*.

Le cultivar « Klênglê » (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) est le plus résistant à la congélation (32 % de synérèse).

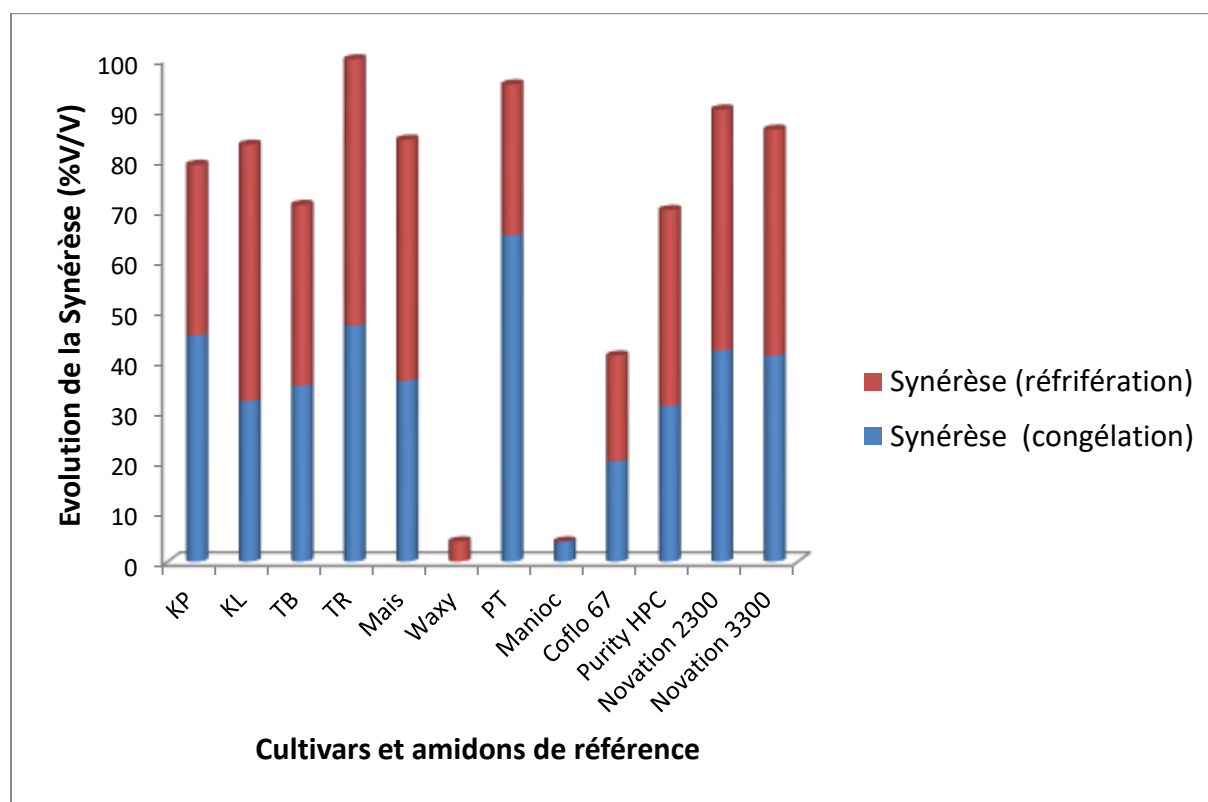


Figure 34 : Evolution comparée de la synérèse des amidons étudiés et des références

VI.2. Evolution de la rétrogradation des gels d'amidons formés

Les résultats des études de la rétrogradation sont reproduits sous forme de tracés à la **figure 35**

L'évolution de la rétrogradation des gels d'amidons étudiés conservés à 4 °C en fonction de la synérèse et de la clarté a donné les résultats suivants :

Pour les amidons de *Dioscorea cayenensis-rotundata*, de *Xanthosoma sagittifolium*, la synérèse est de 43 % ; 45 % à J₀ respectivement croît jusqu'à 47% ; 50 % à J₂ respectivement puis se stabilise par la suite avec une légère augmentation jusqu'à 51 % ; 54 % le 28^e jour respectivement.

La clarté quant à elle est de 34 % ; 23,5 % ; à J₀ respectivement et décroît jusqu'à 8,5 % ; 5,9 % à J₂ respectivement puis se stabilise par la suite avec une légère diminution jusqu'à 4 % ; 2,6 % le 28^e jour respectivement. (**Figure 35**)

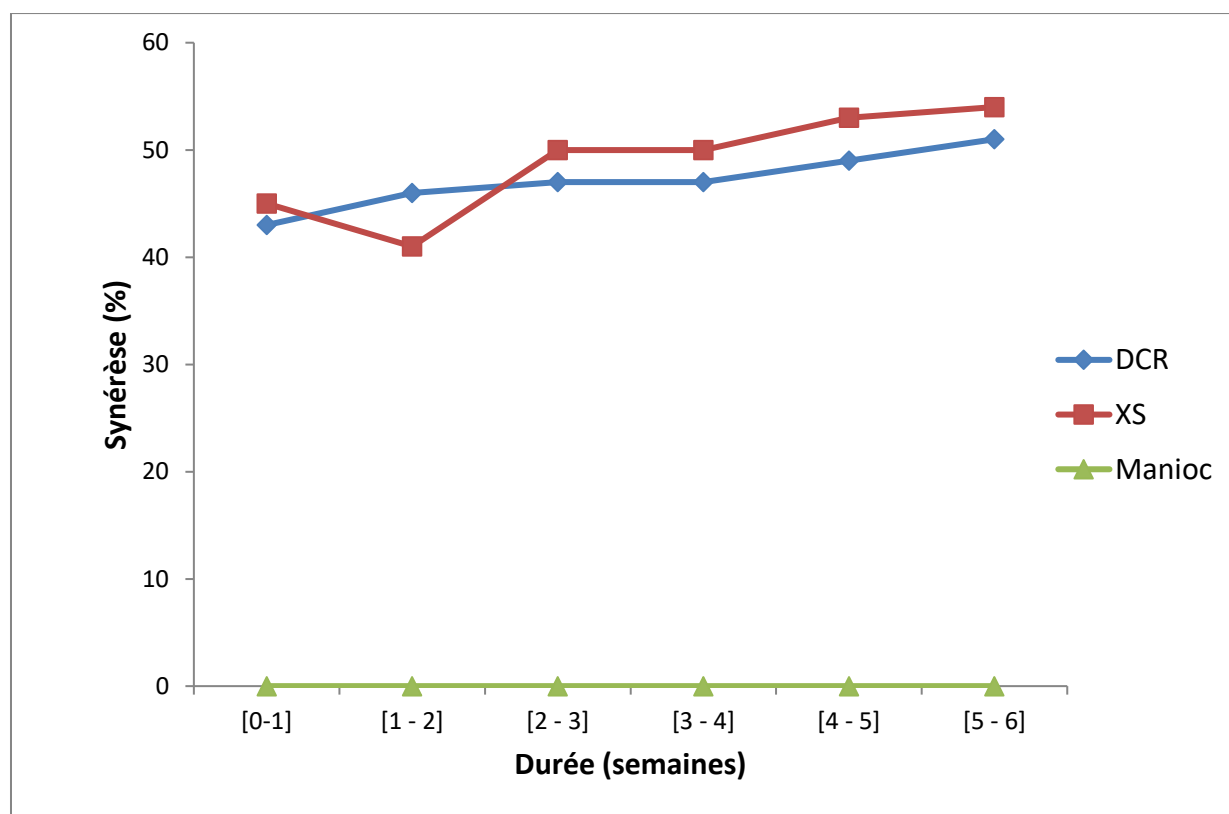


Figure 35 : Evolution de la rétrogradation des gels d'amidon de DCR de XS et de manioc à 4 °C.

VI.3. Etude du traitement thermique du pH, et du cisaillement sur la stabilité des gels obtenus au cours du temps

Les résultats sont consignés dans le **tableau XIX** suivant :

Tableau XVIII : Influence du pH, du cisaillement, de la stérilisation et du froid, sur les hydrogels d'amidon natif au cours du temps

Cultivars	Espèces	Vf RVA pH 7 (RVU)	Vf RVA pH 3 (RVU)	Effet pH	Vf RVA cisaillement	Effet cisaillement	Viscosité avant stérilisation (mPa.s)	Viscosité après stérilisation (mPa.s)	Effet température
Kponan	<i>Dioscorea cayenensis-rotundata</i>	289	191	0,66	107	0,37	232	341	1,47
Klênglê		246	166	0,68	94	0,38	311	261	-0,84
Taro rouge	<i>Xanthosoma sagittifolium</i>	232	169	0,73	67	0,52	229	159	-0,69
Taro blanc		225	158	0,70	57	0,54	217	189	-0,87
Maïs	<i>Zea mais</i>	96	77	0,81	89	0,93	88	222	2,53
Waxy maïs	<i>Zea mais</i>	84	60	0,71	42	0,50	300	60	-0,20
Pomme de terre	<i>Solanum tuberosum</i>	205	137	0,67	126	0,61	851	324	-0,38
Manioc	<i>Manihot esculenta</i>	125	96	0,77	100	0,80	363	214	-0,59
Colflo 67	284	251	0,88	245	0,86	219	274	1,25
Purity HPC	259	218	0,84	245	0,95	103	305	2,98
Novation 2300	211	156	0,74	179	0,85	36	170	4,70
Novation 3300	51	72	1,41	49	0,96	11	100	9,11

- **Influence du traitement thermique sur la stabilité des gels d'amidons natifs au cours du temps**

Les gels d'amidon de *Dioscorea cayenensis-rotundata* présentent en général une augmentation de viscosité au cours de la stérilisation, qui passe en moyenne de 272 mPa.s à 301 mPa.s après stérilisation, soit un facteur d'augmentation de 1,2. Tandis que les gels d'amidon de *Xanthosoma sagittifolium* présentent en général une augmentation de viscosité au cours de la stérilisation, qui passe en moyenne de 223 mPa.s à 174 mPa.s après stérilisation, soit un facteur de diminution de -0,8.

L'analyse de variance entre les espèces ne montre aucune différence significative quant à l'effet de la température. Cependant les cultivars les plus thermostables se rencontrent chez l'espèce de *Dioscorea cayenensis-rotundata* (**tableau XVIII**). Le cultivar « taro rouge » (*Xanthosoma sagittifolium*) est le cultivar le moins résistant avec un taux de - 0,7 (**tableau XVIII**).

Parmi les témoins naturels, le plus résistant à la température est le gel d'amidon de maïs (taux d'augmentation de 1,53) alors qu'à l'opposé le maïs cireux chute de cinq (5) de viscosité (300 mPa.s à 60 mPa.s) après traitement thermique (**tableau XVIII**).

Tous les témoins modifiés sont résistants à la température. Le « novation 3300 » vient en première position, suivi du « novation 2300 » et de « purity HPC » (**tableau XVIII**).

Cependant parmi les gels qui gardent une forte viscosité après traitement thermique, se classent d'abord les amidons d'igname du complexe *D. cayenensis-rotundata*, notamment le « kponan » 341 mPa.s. Il y a également les témoins naturels, l'amidon de pomme de terre (324 mPa.s) et purity HPC (305 mPa.s) parmi les témoins modifiés (**tableau XVIII**).

- **Effet du pH sur la stabilité des gels d'amidons natifs au cours du temps**

Les gels d'amidon de *Dioscorea cayenensis-rotundata* sont sensibles au pH acide. La baisse de viscosité à pH3 est de l'ordre de 33 % en moyenne. Ceux des amidons de *Xanthosoma sagittifolium* sont également sensibles au pH acide. La baisse de la viscosité à pH3 est de l'ordre de 28 % en moyenne. On distingue deux groupes homogènes à $p < 0,05$: les gels de forte stabilité en milieu acide (~ 86 % de stabilité et ~ 72 % de stabilité) regroupant respectivement les gels d'amidon de *Xanthosoma sagittifolium*, et les gels moins résistants (~ 67 % de stabilité), qui sont les gels d'amidon de *Dioscorea cayenensis-rotundata* (**tableau XVIII**). Parmi les témoins naturels, l'amidon de maïs est le plus résistant à l'acide avec un taux de stabilité de 0,81 soit 19 % de baisse de viscosité en milieu acide. Par contre, parmi les témoins modifiés, tous résistants à l'acide, on note une augmentation de la viscosité en milieu acide de l'ordre de 41 % chez novation 3300 (**tableau XVIII**).

DISCUSSION

DISCUSSION

I. EXTRACTION ET OBTENTION DES AMIDONS POUR L'ETUDE

Les amidons utilisés pour cette étude sont extraits à partir de quatre cultivars appartenant à deux espèces botaniques (*Xanthosoma sagittifolium* et *Dioscorea cayenensis rotundata*), toutes originaires de la Côte d'Ivoire, selon une technique décrite par AMANI et al. [3] qui est facile d'adaptation en laboratoire.

Par cette méthode, nous avons obtenu des taux de rendement meilleurs au niveau de l'extraction des amidons soit 15 à 23 % en moyenne pour le genre *Dioscorea* et 20 à 25 % pour le genre *Xanthosoma* selon les travaux de DEGRAS [15].

Les essais généraux de la pharmacopée pratiqués sur les prélèvements ont démontré que nos amidons respectent les normes sur les essais physicochimiques. Cependant au niveau microbiologique, on note une prolifération de champignons (levures et moisissures) bien au-delà de la norme ainsi qu'une présence d'*Escherichia coli*.

Le stockage prolongé dans l'eau lors de la purification a favorisé probablement la prolifération des moisissures. Aussi, la forte attaque fongique que subissent nos amidons peut s'expliquer par une contamination préalable des pulpes d'où sont extraits nos amidons.

II. ANALYSE GRANULOMETRIQUE

L'analyse de la variance des diamètres moyens confirme les deux différents types d'amidon. La distribution de fréquence des diamètres moyens des granules montre que la taille des grains d'amidon varie en fonction de l'espèce. Dans l'ordre décroissant, on distingue pour *Dioscorea cayenensis-rotundata* (27,9 μm), pour *Xanthosoma sagittifolium* (10,7 μm)

Cette distribution de la taille des granules de *Dioscorea cayenensis-rotundata* (10-60 μm) est inférieure (en moyenne) à celle de la pomme de terre (*Solanum tuberosum* 15-100 μm), mais proche de celle du maïs (5-10 μm), si on se réfère à l'étude de DUPRAT et al.[17]

Chez les taros la distribution de la fréquence des diamètres montre que le cultivar rouge présente les grains de plus petites tailles (2,5 à 23,75 μm). Leur diamètre moyen est de 10,73 $\mu\text{m} \pm 0,40 \mu\text{m}$ (différence significative pour $p < 0,05$).

Par comparaison avec les travaux de GALLANT et al. [21], DUPRAT et al. [17] GNAKRI et KAMENAN [23], et DELPEUCH et al.[16], les granules de taros (*Xanthosoma sagittifolium* 2,5-23,75 μm) sont de petites tailles que celles d'ignames (*Dioscorea cayenensis-rotundata* 10-60 μm), de la pomme de terre (*Solanum tuberosum* 15-100 μm).

Par contre les grains d'amidon de *Xanthosoma sagittifolium* seraient de grandes tailles que celles de certaines céréales comme le riz (3-8 μm), l'avoine (5-15 μm) et ceux de *Colocasia esculenta* (1-4 μm).

III. CARACTERISATION CHIMIQUE ET PHYSICOCHIMIQUE DES AMIDONS

III.1. Caractérisation de la fraction non amyliacée et dosage chimique des polysaccharides

La teneur en amylose varie en fonction de l'espèce. L'analyse de variance à $p < 0,05$ permet de distinguer deux groupes : le premier à teneur élevée en amylose et regroupant les amidons du complexe *Dioscorea cayenensis-rotundata* avec une moyenne proche de 26,6 % en base sèche ; le second à teneur moyenne en amylose composé des amidons de *Xanthosoma sagittifolium* (20,3 % en base sèche).

Chez les cultivars de *Xanthosoma sagittifolium* le degré de purification des amidons varie de 96,8 à 97,7 %. Ce qui est dans le même ordre de grandeur que celui de PACHECO cité par AMANI et al. [4] qui obtient 95,5 % en utilisant une extraction simple à 33 °C à pH7. DELPEUCH et al. [16] qui ont utilisé une purification au toluène et au chlorure de sodium dans un rapport 1/9 (V/V) obtiennent un amidon purifié de l'ordre de 98,1 à 98,5 %.

Pour les cultivars de *Dioscorea cayenensis-rotundata* les teneurs en amylose élevées (autour de 25 % en base sèche) sont en accord avec de nombreuses études antérieures [2].

Chez les cultivars de *Xanthosoma sagittifolium* la composition chimique est semblable d'un cultivar à l'autre, à l'exception de la teneur en lipides plus élevée dans le cultivar rouge 0,21 %. AMANI et al. [3a] montrent que l'essentiel des lipides se trouverait dans l'amidon chez le cultivar rouge.

III.2. Méthodes de caractérisations physicochimiques

Les différences observées au niveau de l'étude de la sensibilité des amidons à l'action de l'alpha-amylase pancréatique de porc pourraient avoir plusieurs origines possibles. Elles pourraient être liées soit à la dimension des grains, à la présence éventuelle en surface d'une couche de nature protéique ou lipidique ou encore à la teneur en amylose/Amylopectine. Certains auteurs comme CHRISTIANE MERCIER [31] considèrent selon des travaux antérieurs réalisés que les amidons à teneur en amylose supérieure à 40 % pourraient en partie expliquer cette différence de comportement sous l'action des amylases. Cependant, l'état de cristallinité conditionne également une plus ou moins grande facilité d'amylolyse.

En effet, l'amidon de manioc (tubercule, type C), l'amidon de banane (type B), les amidons de *Dioscorea cayenensis-rotundata* sont un mélange de types cristallins proche du type B à 70 % en moyenne, contre 30 % de type A (facilement hydrolysable) et sont riches en amylose. Ils appartiennent au groupe des amidons très susceptibles aux enzymes. C'est donc l'organisation physique du grain qui serait responsable de cette résistance à la dégradation enzymatique, laquelle pourrait être levée par les divers traitements technologiques.

La sensibilité à l'hydrolyse alpha-amylasique apparaît très variable en fonction du genre botanique, mais aussi de l'espèce et parfois des cultivars.

En général, il semble que les amidons à petits grains et à faible teneur en amylose sont plus sensibles à l'action de l'alpha-amylase que les autres amidons et possèdent les vitesses de solubilisation les plus faibles par rapport aux vitesses de gonflement.

Les amidons des espèces *Dioscorea cayenensis-rotundata* sont très difficilement hydrolysables par l'alpha-amylase, comme l'amidon de pomme de terre pris en référence qui possède un spectre de diffraction de type B. Ainsi, L'amidon de « Kponan » (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) est le plus résistant à l'alpha amylase pancréatique.

Les résultats précédents montrent que les caractéristiques physico-chimiques des amidons d'amylacés tropicaux varient en fonction du genre botanique, mais aussi de l'espèce et parfois des cultivars. Chez les différents cultivars, la variabilité notable des grains d'amidon, des teneurs en amylose, des sensibilités à l'alpha-amylase et des propriétés de gonflement dans l'eau, permettent de discuter des relations éventuelles entre ces différents paramètres.

Dans l'ordre décroissant de leur résistance à l'hydrolyse, DELPEUCH et col.[16] proposent la classification suivante des amidons qu'il a examinés : Pomme de terre > manioc > Maïs > taros

Les amidons des taros dans notre expérimentation présentent des vitesses finales d'amylolyse et des quantités d'amidon dégradé au bout de 2 heures inférieures à celles de l'amidon de manioc, ils ont par contre des vitesses initiales d'amylolyse sensiblement supérieures, ce qui rejoint les résultats de RASPER [40]. Pour cet auteur, cette sensibilité accrue à l'action de

l'enzyme serait due pour l'essentiel à la petite taille des grains. Au contraire, pour LEACH et SCHUCH [29] et pour MERCIER [31], il n'existerait pas de corrélation véritable entre la taille ou la surface des grains d'amidon et la sensibilité à l'alpha-amylase ; par contre, l'origine botanique d'un amidon et sa teneur en amylose seraient impliquées dans les différences de sensibilité à l'alpha-amylase. Ces travaux ont montré aussi que, pour le maïs, la vitesse et l'importance de l'hydrolyse enzymatique diminuent avec l'augmentation de la teneur en amylose.

Dans les travaux de BADENHUIZEN rapportés par MERCIER [31], l'amylopectine est préférentiellement dégradée par les amylases. On pourrait penser que le rapport amylose/amylopectine a effectivement une influence sur l'alpha-amylolyse. Pourtant cette hypothèse ne se vérifie pas avec tous les genres botaniques puisque, pour *Artocarpus*, l'hydrolyse de l'amidon de la variété *seminifera* (21,8 % d'amylolyse) est aussi importante que celle de l'amidon de l'*A. apyrena* (9,2 % d'amylose).

L'hypothèse d'une corrélation entre le type du grain d'amidon, donc de son organisation cristalline et l'alpha-amylolyse a été avancée par certains auteurs. LEACH et SCHUCH [29] observent que les amidons à diffractogramme type A sont plus facilement attaqués par les amylases et se solubilisent plus rapidement dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) que les amidons à diffractogramme de type B. Pour ces auteurs, ceci confirme l'existence d'une structure granulaire plus homogène chez les amidons à diffractogramme de type B. Cette hypothèse serait en accord avec le fait que les résidus d'hydrolyse acide de ces amidons sont à diffractogramme B, alors que ceux des amidons de blé et de manioc n'ont plus tout à fait le même diffractogramme A que les amidons natifs [17]. Nos résultats, ainsi que ceux de BEWA [7] sur le *canna* ne vérifient pas cette hypothèse puisqu'ils mettent en évidence que pour l'amidon de *D. esculenta*, à diffractogramme très voisin du type B, et celui de *canna* à diffractogramme de type B, l'alpha-amylolyse est importante.

Ils montrent par ailleurs que, à l'intérieur d'un même genre botanique, deux amidons à diffractogrammes différents, ceux de *D. dumetorum* et de *D. esculenta*, présentent des sensibilités voisines et relativement élevées à l'action de l'alpha-amylase. Il semble donc que l'influence de l'organisation cristalline du grain d'amidon sur la sensibilité à l'alpha-amylase ne soit pas prépondérante.

En définitive, l'alpha-amylolyse importante des amidons à petits grains et à faible teneur en amylose indique que ces deux paramètres interviennent très probablement mais qu'il convient de rechercher ailleurs l'explication des différences de sensibilité entre les amidons.

MERCIER et col. [31] attribuent les variations de sensibilité des amidons aux amylases à l'existence de couches concentriques, autour du grain d'amidon, présentant des résistances différentes à la pénétration et à l'attaque enzymatique ; l'organisation cristalline et/ou la teneur en amylose n'interviendraient que comme facteur secondaire. On pourrait ainsi proposer pour les grains d'amidons d'ignames et de taros que le modèle est identique à celui des grains d'amidon de pomme de terre avec une couche externe assez résistante limitant le processus d'alpha-amylolyse.

La température de gélatinisation varie peu d'une espèce à l'autre. L'analyse de variance donne un groupe plus ou moins homogène, composé de *Xanthosoma sagittifolium* et de *Dioscorea cayenensis-rotundata* avec des valeurs moyennes qui sont respectivement de 78,3 ; 71,7 °C.

En microscopie optique (lumière polarisée), la croix de biréfringence est très difficilement visible pour les grains de petite taille (*Xanthosoma sagittifolium*). Ce qui rend difficile le suivi de la cinétique de gélatinisation. Par contre, pour les grains de grande taille, la perte de la croix de biréfringence commence pour les premiers grains aux environs de 70,4 °C chez le

cultivar « Kponan » (*D. cayenensis-rotundata*), et 67,4 °C chez le cultivar « Klènglê » (*D. cayenensis-rotundata*). La plage de température dans laquelle on trouve des grains gélatinisés en mélange avec des grains natifs montrant la croix de biréfringence est relativement étendue : 5 °C pour « Kponan » de 70 à 75 °C et 3 °C pour « Klènglê » de 67,4 à 70,4 °C. On observe que la disparition totale de la croix de biréfringence survient alors que le grain a déjà plus que doublé de volume.

La moyenne des températures de disparition des croix est de $73,4 \pm 1,1$ °C pour « Kponan » (sur 9 grains mesurés) et de $69,9 \pm 2,0$ °C, pour Klènglê (sur 7 grains mesurés). Ces valeurs sont conformes à celles obtenues par analyse enthalpique différentielle.

Dans l'ordre décroissant de viscosité résiduelle à froid on a Ignames (Kponan) > Taros (rouge et blanc). Les viscosités du « Klènglê » et de la « pomme de terre » diminuent au refroidissement. Chez les amidons de *Xanthosoma sagittifolium*, les viscoamylogrammes des amidons natifs (cv rouge et cv blanc) sont presque confondus. Leurs caractéristiques ne montrent aucune différence significative entre les deux cultivars.

A partir de 78 °C correspondant à la température du début de gélatinisation il y a accroissement de la viscosité de l'empois pour atteindre trois (3) minutes après un maximum 2970 U.B (Brabender) avant de redescendre jusqu'aux environs de 2275 et 2086 Unités Brabender après 15 minutes à 95 °C ; soit une baisse de 504 à 595 U.B représentant une chute de la viscosité de l'ordre de 19,5 à 20,7 %.

Au refroidissement, il y a une remontée de la viscosité due à la rétrogradation jusqu'à 50 °C avec un indice de gélification de l'ordre de 51,4 à 54,8 %.

L'identité des caractéristiques rhéologiques indique une analogie structurale entre les cultivars *Xanthosoma sagittifolium*. Nos résultats sont dans le même ordre de grandeur que ceux de TRECHE [48]. Par ailleurs l'allure générale de la courbe de viscosité de *Xanthosoma sagittifolium* en fonction de la température et du temps s'apparente à celle décrite par RASPER [40] sur *Xanthosoma ssp.* Il montre par ailleurs qu'elle est en dessous de celle d'amidon de manioc et au dessus du viscoamylogramme de *Colocasia spp.* Ces mêmes auteurs ont démontré par la suite que les caractéristiques viscoamylographiques du manioc varient en fonction de la variété et de l'âge de récolte. La température de début de gélatinisation varie de 58,4 à 63,5 °C et la facilité de cuisson de 7 à 10 minutes. Le taux de chute de la viscosité va de 54,3 % à 67,0 % à 95 °C, et les indices de gélification de 21,6 % à 38,7 %. Pour le riz, selon aussi l'origine et la variété, les températures de gélatinisation vont de 64 à 74 °C avec une chute de viscosité de l'ordre de 45,2 à 58,9 %.

Pour les amidons de *Dioscorea cayenensis-rotundata*, les résultats de la viscosité sont similaires à ceux de FARHAT et al.[20], qui classent la viscosité des empois d'amidon dans l'ordre décroissant : *Dioscorea cayenensis-rotundata* > *Xanthosoma sagittifolium*.

IV. ETUDE DES PROPRIETES FONCTIONNELLES

IV.1. Stabilité des hydrogels

La clarté des hydrogels d'amidon est très variable (26,5 à 41,5 %) pour *Dioscorea cayenensis-rotundata*, avec une moyenne globale de 34 % de Transmittance, (21,8 à 25,2 %) pour *Xanthosoma sagittifolium*, avec une moyenne globale de 23,5 % de Transmittance. L'amidon du cultivar « Klênglê » (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) donne le gel le plus clair avec une Transmittance de 42 %.

L'analyse de variance présente deux groupes. D'une part les hydrogels d'amidon moyennement clairs (en moyenne 34 % de Transmittance) regroupent les cultivars du complexe *D. cayenensis-rotundata* d'autre part, les hydrogels faiblement clairs (23,5 % de Transmittance) sont représentés par les amidons de *Xanthosoma sagittifolium*.

Au-delà de cette classification, l'on constate pour les amidons de *Dioscorea cayenensis-rotundata* une forte variabilité intraspécifique alors que chez les amidons de *Xanthosoma sagittifolium* on note une faible variabilité intraspécifique.

Quant à la clarté des gels d'amidon, nos résultats ne confirment pas ceux de MOORTHY [34] de RODRIGUEZ [43] qui ont mentionné en moyenne 60 % de Transmittance pour les gels d'amidon de *Dioscorea cayenensis-rotundata*.

Les gels des amidons des ignames et de taros sont moins clairs que ceux de l'amidon de pomme de terre et du manioc (96 % et 73 % Transmittance respectivement), mais dans quelques cas ils sont plus clairs que les gels de l'amidon de maïs (41 % Transmittance) (CRAIG et al.[13]

La clarté des gels d'amidon est positivement corrélée à la viscosité finale V_f ($r = 0,44$), confirmant les résultats de CRAIG et al.[13] [. En outre, un coefficient de corrélation positive a été trouvé entre la clarté du gel et la dimension du granule d'amidon ($r = 0,53$), ainsi les grains de petite taille de *Xanthosoma sagittifolium* donnent des gels plus opaques tandis que les grains de grande taille de *Dioscorea cayenensis-rotundata* donnent des gels plus clairs

Ces résultats sont en accord avec les conclusions des travaux de CRAIG et al,[13] qui ont montré que l'opacité du gel est essentiellement due à la réfraction de la lumière sur les fantômes des grains d'amidon. Dans les gels obtenus à partir de grains de petites tailles, le nombre de possibilité de la réfraction est plus grand que dans les gels obtenus à partir de grains de grandes tailles à la même concentration d'amidon, et par conséquent l'indice de réfraction est plus grand.

Le deuxième facteur qui favorise l'opacité, c'est la diffusion de la lumière des polymères et en particulier du réseau de polymère formé après gélification de l'amylose. La clarté d'un gel est donc une propriété très complexe faisant intervenir de nombreux facteurs, tels que la dimension du granule, le pouvoir de gonflement, la teneur en amylose et les propriétés macromoléculaires de l'amidon.

Les propriétés fonctionnelles de l'amidon (épaississantes, gélifiantes, stabilisantes...) dépendent de ses caractéristiques macromoléculaires (le poids moléculaire moyen, le rayon de giration moyen et le degré de branchement des amidons tropicaux).

IV.2. Rétrogradation

Les variations de ces deux phénomènes : la croissance de synérèse et la décroissance de la clarté expriment la rétrogradation qui est en fait une réorganisation des molécules d'amylose et d'amylopectine ayant diffusé hors du grain d'amidon lors de la gélatinisation. La stabilisation de celle-ci traduit le maximum de rétrogradation et par conséquent la fin de la

réorganisation de ces deux polymères. Il faut noter que les amidons de *Dioscorea cayenensis-rotundata*, de *Xanthosoma sagittifolium* rétrogradent très vite puisque au bout de deux jours seulement, la rétrogradation se stabilise.

Nos résultats confirment ceux d'AMANI et al. [3] qui ont observé les mêmes phénomènes quant à la rétrogradation des amidons de gingembre, d'ignames, et de taros.

IV.3. Rhéologie des gels

Pour les cultivars de *Xanthosoma sagittifolium* la température de début de gélatinisation des amidons d'ignames est très élevée (**78 °C**) comparée à celle des autres amidons de tubercule : près de **60 °C** pour l'amidon de pomme de terre et le manioc; autour de **73 °C** pour les amidons d'ignames [37].

La température d'empesage (PT) des suspensions de l'amidon de taro est également élevée (> **80 °C**). Cela est en accord avec les résultats antérieurs [49]. L'indice de gonflement des amidons de *Xanthosoma sagittifolium* à 90 °C se situe dans le même intervalle de valeur (19 à 26 g/g) comme déjà mentionné par EMIOLA [19] (autour de 15,5 g/g pour *Dioscorea cayenensis-rotundata* à 90 °C) et RASPER [41] (entre 13,9 et 24,9 g/g à 95 °C pour l'espèce *Xanthosoma sagittifolium*).

L'amidon d'igname a un faible pouvoir de gonflement, entre les valeurs basses mesurées pour les céréales et les hautes valeurs mesurées pour les autres amidons de tubercules tels que le manioc et la pomme de terre. Le gonflement des amidons de *Xanthosoma sagittifolium* présente d'une façon générale deux phases. La première va de 70 à 80 °C chez le cultivar « rouge » et de 70 à 85 °C chez le cultivar « blanc ». Cette étape correspond à une importante absorption d'eau de l'ordre de 20 à 25 g d'eau par g d'amidon respectif de taro « rouge » et « blanc ». La seconde phase, qui va jusqu'à 95 °C, correspond à une faible absorption d'eau. On constate par ailleurs que le cultivar « blanc » absorbe plus d'eau que le cultivar « rouge ». Ceci serait lié à la taille des grains. Le cultivar « blanc », présentant des grains d'amidon de grands diamètres, absorbe plus d'eau que le cultivar « rouge » avec des grains plus petits.

Pour la solubilisation, on a une forte solubilisation entre 70 et 80 °C, puis une faible solubilisation du contenu granulaire de 80 à 95 °C avec une différence de proportion en faveur du cultivar « blanc ». Cette faible solubilité constatée à partir de 85 °C s'explique par l'éclatement des grains au-delà de cette température.

Les résultats obtenus sur le gonflement et la solubilité sont en accord avec ceux observés par RASPER [42] sur *Xanthosoma spp.* Ce type de phénomène a été aussi observé chez les amidons d'ignames [38], de pomme de terre [11], et chez le plantain.

A chaud (environ 80 °C), on a pu constater que le gonflement est meilleur pour l'amidon de pomme de terre. Parmi les amidons de céréales étudiés, l'amidon de maïs gonfle plus que l'amidon de blé à chaud.

Pour les amidons de référence, nos diagrammes sont comparables à ceux obtenus par certains auteurs [46] : le gonflement des amidons de manioc et de pomme de terre commence à se produire vers 53 °C et 55 °C respectivement et s'accroît à peu près linéairement quand la température s'élève ; celui de l'amidon de maïs présente deux stades d'accroissement, le premier entre 60 et 65 °C et le second vers 90 °C. Par contre la capacité d'hydratation de l'amidon de maïs paraît assez limitée comparativement à celle des amidons de manioc et de pomme de terre. Cette différence se trouve au niveau de l'importance de la solubilisation.

En ce qui concerne les ignames (*Dioscorea cayenensis-rotundata*), les amidons se distinguent par leur gonflement faible non linéaire, comparable à celui du manioc et de la pomme de

terre ; la solubilité est dans l'ensemble assez limitée et présente souvent deux stades comme dans le cas du maïs.

Les amidons de taro petite taille (10,7 µm) possèdent cependant une capacité d'hydratation (gonflement) et une solubilité plus élevées. Il faut noter que ces phénomènes peuvent être opposés chez certaines espèces amylomaïs (34,5 % d'amylose).

Les graphiques de solubilité en fonction du gonflement montrent que les amidons des ignames (*Dioscorea cayenensis-rotundata*), comme l'amidon de pomme de terre, se solubilisent moins rapidement qu'ils ne gonflent. Pour un même stade de gonflement, les amidons de taro de petite taille (10,7µm) et à faible teneur en amylose (22 %) présentent toujours une solubilité supérieure à celle des amidons d'ignames. Il semble selon DELPEUCH [16] que les amidons à grains de petite taille et à faible teneur en amylose sont plus sensibles à l'action de l'alpha-amylase que les autres amidons et possèdent les vitesses de solubilisation les plus faibles par rapport aux vitesses de gonflement. Cependant les propriétés de gonflement et de solubilité dans l'eau en fonction de la température apparaissent très variables en fonction du genre botanique, mais aussi de l'espèce et parfois des cultivars.

On peut dire sur la base de ces observations que la capacité d'hydratation (gonflement) et la solubilité de l'ensemble des amidons tropicaux étudiées ici sont comparables à celles du maïs, mais sont plus réduites et se manifestent à des températures plus élevées que celles des amidons de pomme de terre et de manioc. Dans l'ordre décroissant du gonflement on a :

Xanthosoma sagittifolium (22 % d'amylose) > *Dioscorea cayenensis-rotundata* (27 % d'amylose)

Dans l'ordre décroissant de la solubilité on a :

Xanthosoma sagittifolium (10, 7 µm) > *Dioscorea cayenensis-rotundata* (28, 0 µm)

Les allures comparables des diagrammes de solubilité et de gonflement de la plupart des amidons étudiés, en accord avec les résultats de LEACH [29], indiquent une relation étroite entre les phénomènes de gonflement et de solubilité.

Il semble que les caractéristiques de gonflement et de solubilité des amidons d'ignames se rapprochent de celles des amidons de céréales : gonflement et solubilité limités, en deux stades. Selon LEACH [29], la présence de ces deux stades pourrait indiquer dans le grain d'amidon l'existence de deux types de liaisons internes se relâchant à deux températures différentes et donc à des niveaux d'énergies différents.

Les amidons de taros de petites tailles et à faibles teneurs en amylose, présentent en général une vitesse de gonflement supérieure à la vitesse de solubilisation. La teneur en amylose pourrait avoir une influence sur les comportements de gonflement et de solubilité dans l'eau de ces amidons ; on peut penser avec MERCIER [31], que le gonflement est réduit là où les liaisons inter chaînes sont les plus nombreuses ou les plus fortes c'est-à-dire chez les amidons riches en amylose.

Ceci a été observé avec les amidons des amylomaïs et paraît se vérifier avec les amidons d'ignames (notamment celui de *D. libreschiana* (34,5 % d'amylose) qui possède la capacité d'hydratation (gonflement) la plus faible. Les dimensions du grain d'amidon pourraient intervenir.

Parmi les amidons de taros, on observe une capacité d'hydratation (gonflement) et une solubilité plus élevées chez celui qui a les dimensions du grain les plus réduites. Étudiant le comportement d'amidons de plusieurs cultivars de taros, ces auteurs ont remarqué également que le gonflement de l'amidon de la variété dont les grains sont de petite taille est supérieur à celui de tous les autres. Par contre, l'influence du type d'organisation cristalline semble beaucoup moins nette.

L'hypothèse selon laquelle la structure du grain correspondant au type B serait moins cohérente que celle correspondant au type A (gonflement limité des céréales par rapport à celui de la pomme de terre) ne rend pas compte du gonflement réduit des amidons d'ignames à diffractogramme de type B (*Dioscorea alata* et *Dioscorea esculenta*), et celui de *Dioscorea cayenensis-rotundata* (70 % B et 30 % A).

IV. 4. Analyse en composantes principales

L'analyse en composante principale réalisée sur les quatre amidons de cultivars tropicaux, à partir de 10 variables (propriétés physico-chimiques et fonctionnelles).

Cette première analyse a donné trois axes principaux. L'axe 1 représente l'axe des viscosités élevées des empois, opposées à l'effet pH. L'axe 2 est défini comme celui de la stabilité à l'autoclavage et des fortes synérèses après congélation. L'axe 3 représente la résistance au cisaillement, opposé aux fortes synérèses après réfrigération. Les deux dernières composantes principales permettent de mettre en évidence l'ensemble des caractéristiques fonctionnelles des gels d'amidon et leur stabilité au cours des traitements technologiques, à l'exception du pH.

Trois (3) classes homogènes aux propriétés identiques peuvent être distinguées.

- Le premier groupe renferme les amidons modifiés chimiquement (colflo 67 et purity HPC). Ce groupe d'amidon est stable aux cisaillements et à la synérèse.
- Le second groupe représenté par les amidons modifiés physiquement (novation 2300 et novation 3300). Ils sont résistants à l'autoclavage, au pH acide et aux cisaillements et instable à la synérèse.
- Le troisième groupe (manioc, maïs cireux, pomme de terre) rassemble quelques amidons de référence naturels présentant un gel d'une bonne clarté, stable à la synérèse et instable aux traitements thermiques.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de HOOVER [24] sur la synérèse de l'amidon du maïs cireux. L'amidon de maïs est le seul témoin naturel proche des amidons modifiés à cause de sa stabilité aux cisaillements, en milieu acide, et à la stérilisation.

Nos résultats confirment ceux de HOWLING [25], qui a précédemment mis en évidence la stabilité du maïs aux cisaillements mécaniques. Parmi les amidons de *Dioscorea cayenensis-rotundata*, de *Xanthosoma sagittifolium* aucun n'est proche des amidons modifiés physiquement (novation 2300 et 3300). Les cultivars de *Dioscorea cayenensis-rotundata* sont plus ou moins résistants à la température.

La seconde analyse en composantes principales (ACP) des 4 amidons natifs en fonction des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles (à l'exception des variables : clarté, viscosité, V_{90} , V_f , température d'empesage qui ont été introduite comme des variables expliquées et n'intervenant pas dans l'analyse) a permis de dégager 3 axes principaux. La corrélation entre les variables et les axes principaux, permet de définir : l'axe 1 comme représentatifs des gros grains d'amidon, de viscosité intrinsèque et des teneurs en amylose élevées, mais de faible ΔH . L'axe 2 étant celui des faibles solubilités, gonflement et du Φ et l'axe 3, celui définissant les faibles températures de gélatinisation.

2 groupes sont représentés par les caractéristiques suivantes :

- Le premier, regroupe ceux du complexe *Dioscorea cayenensis-rotundata* possède des grains d'amidon de grandes tailles, les teneurs les plus élevées en amylose, ainsi que les fortes viscosités intrinsèques, les viscosités apparentes élevées, et les enthalpies de gélatinisation (ΔH) faibles.

- Le second, regroupant les amidons de *Xanthosoma sagittifolium* possède des grains d'amidon de petites tailles, des viscosités intrinsèques et apparentes faibles, et de ΔH élevées.

V.5. Etude de quelques corrélations entre Propriétés physico-chimiques et propriétés fonctionnelles

D'une façon générale, on constate une absence de corrélation significative (0,31) avec la teneur en amylose, contrairement aux travaux de nombreux auteurs ZHENG et SOSULSKI [50]. Cependant lorsqu'on rajoute les amidons natifs témoins, on constate une tendance à l'augmentation de la synérèse ($r^2 = 0,63$) en fonction de l'amylose jusqu'à la teneur de 20 %, ce qui confirme les résultats de la littérature.

Au-delà de 20 %, l'amylose n'a pas d'effet significatif sur la synérèse. Ce qui laisse supposer que certainement, d'autres facteurs pourraient intervenir dans le phénomène de la synérèse. La teneur élevée en amylose est aussi liée au phénomène de rétrogradation rapide des amidons [37]. La forte teneur en amylose des amidons serait donc à l'origine de leur instabilité au froid. Ce résultat est confirmé par la baisse de la clarté pendant le stockage à 4 °C des gels d'amidon de *Dioscorea cayenensis-rotundata* et de *Xanthosoma sagittifolium* par rapport aux autres gels d'amidon à faible teneur ou à teneur nulle en amylose (manioc, maïs cireux, et purity HPC).

En effet, des auteurs ont montré que le stockage des gels au froid accélérerait la rétrogradation de l'amylose ce qui conduit à un obscurcissement du gel. Les gels d'amidons à faible teneur en amylose sont prédisposés à résister en milieu acide. En effet la stabilité au pH acide et la teneur en amylose sont corrélées négativement ($r = - 0,70$).

De même que la corrélation négative entre l'acidité et la viscosité RVA indique que les gels d'amidon de forte viscosité (gels de *Dioscorea cayenensis-rotundata*) sont plus sensibles au pH acide. Le cas du maïs qui déroge à la règle peut s'expliquer par le fait que l'effet de l'acidité a été mesuré sous contrainte de cisaillement.

En effet, « purity HPC » et « colflo 67 » ont été obtenus par la combinaison d'une réticulation par adipate et d'une stabilisation par acétate ; or la réticulation crée des pontages entre les macromolécules d'amylose et d'amylopectine, conduisant à un réseau amylicé, résistant aux cisaillements mécaniques ainsi qu'au pH acide [14].

La résistance des gels d'amidon à l'autoclavage est corrélée négativement ($r = - 0,70$) avec le gonflement. Cette corrélation est révélatrice d'une autre propriété (certainement moléculaire) car l'indice de gonflement caractérisé antérieurement indique une étape de solubilisation totale, puis de gélification. Par contre la résistance à la stérilisation est indépendante de la teneur en amylose ($r = 0,23$).

Cependant l'amylose est fortement corrélé à la viscosité après stérilisation ($r = 0,88$).

En effet, seul le cultivar « Kponan » à forte teneur en amylose appartenant au complexe *Dioscorea cayenensis-rotundata* développe la plus forte viscosité après stérilisation comparé aux adipates de di-amidon acétylés (colflo 67 et purity HPC), modifiés pour être stable à la stérilisation.

La stabilité des gels d'amidon face aux stress technologiques est variable en fonction des espèces, donc des types d'amidon. Ces propriétés pourraient être liées à certaines caractéristiques moléculaires (rayon de giration de l'amylopectine = R_G amp, coefficient hydrodynamique de l'amylopectine = V_{RG}).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Il ressort au cours de cette étude les principales caractéristiques suivantes :

✓ **Au niveau de l'Extraction et l'Obtention des amidons**

La méthode utilisée pour l'extraction de nos amidons est une méthode simple, peu coûteuse et facilement reproductible en milieu industriel. C'est une méthode qui a permis d'obtenir des amidons pour l'étude dont le rendement de l'extraction est satisfaisant mais aussi dont la qualité microbiologique est acceptable.

✓ **Au niveau des caractéristiques des poudres d'amidons des tubercules choisis**

- L'étude des photographies au microscope électronique a montré des grains d'amidons de tailles différentes pour les espèces botaniques choisies. En effet, les cultivars TB et TR sont polyédriques ou ovoïdes avec une prédominance des particules de taille intermédiaire tandis que les agglomérats de KL et KP ont une morphologie hémisphérique avec une prédominance des particules de grande taille et même plus allongées.
- En comparaison avec les autres amidons décrits par la pharmacopée on constate que les amidons de « Kponan et Klênglê » (ignames) se situent entre les amidons de blé et de pomme de terre. Ils sont plus proches des amidons de blé par leur taille et proches des grains de pomme de terre par leur forme irrégulièrement ovoïde. Par contre les amidons de taros sont plus proches des amidons de pomme de terre par leur forme irrégulièrement ovoïde.
- l'étude des thermogrammes par les techniques de radiocristallographie et de l'ATG a permis de comprendre que le cultivar KP dont la densité particulaire est la plus élevée, perd de grandes quantités d'eau contrairement aux autres échantillons de l'étude.

✓ **Au niveau de la caractérisation chimique et physicochimique**

Les amidons de *Xanthosoma sagittifolium* et de *Dioscorea cayenensis-rotundata* peuvent être regroupés en deux classes par rapport aux caractéristiques physico-chimiques et macromoléculaires.

La première classe regroupe l'ensemble des cultivars du complexe *Dioscorea cayenensis-rotundata* dont les amidons sont caractérisés par des grains de grande taille, une teneur élevée en amylose, des viscosités (intrinsèques, apparentes et réelles) élevées, une faible enthalpie de gélatinisation.

Au niveau moléculaire, ces amidons sont très peu denses (V_{RG} élevé), avec des poids molaires intermédiaires et des rayons de giration moyens.

La deuxième classe comprend tous les cultivars de *Xanthosoma sagittifolium* caractérisés par des grains de petites tailles, des viscosités (intrinsèques, apparentes et réelles) relativement faibles avec des enthalpies de gélatinisation relativement faibles.

Quant aux caractéristiques macromoléculaires, la classe « *Xanthosoma sagittifolium* » présente des amidons à la conformation de sphère moyennement dense caractérisée par V_{RG} relativement faible, de faibles poids molaires et de rayon court d'amylopectine.

✓ **Au niveau des propriétés fonctionnelles**

L'amidon de « Kponan » (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) présente la plus forte viscosité résiduelle (agent viscosifiant) quel que soit le traitement technologique appliqué.

Ce travail a permis d'établir le rôle primordial du rayon de giration (R_G) de l'amylopectine dans la stabilité des gels d'amidon au traitement thermique ainsi qu'au phénomène de gel et

Conclusion générale

du dégel, l'influence du coefficient hydrodynamique (V_{RG}), c'est-à-dire la conformation de l'amylopectine, sur la clarté des gels d'amidon mais aussi la relation entre la viscosité des empois d'amidon au cours de la cuisson ($V_{90^{\circ}\text{C}}$), la fraction du volume occupée par la phase dispersée (Φ) et le diamètre des grains d'amidon ainsi que la corrélation entre la viscosité des gels d'amidon au cours du refroidissement ($V_{50^{\circ}\text{C}}$), la fraction du volume occupée par la phase dispersée (Φ) et la teneur en amylose .

Nos amidons en général, comparativement aux amidons de référence utilisés sont de stabilité thermique moyenne et par conséquent ne seraient pas d'excellents agents de texture des produits pharmaceutiques utilisés à haute température ou de bons stabilisants des produits pharmaceutiques hautement stérilisés, tels que les aliments infantiles .

PERSPECTIVES

PERSPECTIVE

Différentes techniques disponibles au laboratoire EA 401 Matériaux et Produits de Santé permettront l'accès à de nombreux paramètres issus des cycles de compression Force/déplacement. L'utilisation de la presses instrumentée de type Frogerais OA[®] permettra en particulier d'accéder aux signaux forces axiales appliquées, force radiale et déplacements des poinçons.

L'analyse de ces données brutes va nous permettre alors d'évaluer les paramètres technologiques données d'entrées d'une transposition d'échelle (rapport de transmission des forces de contraintes axiales, force d'éjection, zone de tassement.....).

Une étape de modélisation devra également être envisagée selon des relations empiriques de la consommation de la porosité en fonction de la pression appliquée ou en application des modèles établis tels que le modèle décrit par Heckel. Ce type de modélisation nous permettra d'accéder au comportement sous pression (ductile, fragmentaire ou intermédiaire) des produits étudiés tout particulièrement par l'évaluation du seuil d'écoulement plastique de ces produits. Cette modélisation sera complétée par une approche énergétique (énergie spécifique soit de cycle ou d'expansion) des propriétés de compressibilité.

L'étude des propriétés physico-chimiques complétée par celle des propriétés mécaniques des amidons devra établir la carte d'identité réelle des amidons extraits à partir des tubercules cultivés en Cote d'Ivoire et de proposer une possible utilisation de ces amidons en tant qu'excipients dans les formes pharmaceutiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

1. **ADJANOHOUN. E.J., ADJAKIDJE V., AHYI M.R.A., ASSI AKE L.(1989)**
Médecine traditionnelle et pharmacopée. Contribution aux études ethnobotaniques et floristiques en République Populaire du Bénin. (5): 761-791,
2. **ALEXANDER, R., J (1995)**
Potato starch; new prospects for an old product. Cereal Food World, 40 (10), 763-764.
3. **AMANI, N. G. (1993)**
Contribution à l'étude des tubercules de taro (*xanthosoma sagittifolium* L. Schot.) : Evolution des propriétés physico-chimique de l'amidon au cours des traitements technologiques. Thèse de doctorat 3^e cycle, université d'Abidjan, 117 PP,.
4. **AMANI,NG. ABOUA F. GNAKRI D.(2002)**
Etude des propriétés physicochimiques de l'amidon de taro (*Xanthosoma sagittifolium*).Indust.alim.agric. vol 110, 1336p.
5. **AOAC (Association of Official Analytical Chemists). (1975.)**
Official method of analysis (12th Ed). The association. Washington, D.C.
6. **BELLO – PEREZ L.A., PEREDEZ – LOPEZ.(1996)**
Starch and Amylopectin: Effects of solutes on clarity of pastes. Starch/Starke, 48 (6),205 – 207.
7. **BEWA H. (1978)**
Amidons des tubercules tropicaux. Efficacité nutritionnelle pour le poulet. Thèse de doctorat ingénieur, Univ. Paris VI
8. **BIPEA (Bureau interprofessionnel d'étude analytique) (1976)**
Cellulose brute, dans Recueil de méthodes d'analyse des communautés européennes, Gennevilliers, France. 51-52
9. **CARR.R.L. (1965)**
Classifying flow properties of solids, Chem.Eng.65,69-72.
10. **CASTEL.B.(1995)**
Mise en forme des solides, aspect théoriques, www.techniques-ingenieur.fr
11. **CIACCO, C.F., D'APPOLONIA, B.L. (1977)**
Functional Properties of Composite flours containing tuber flour or starch. Bakers digest, 51, 46-50
12. **COLONNA P. et MERCIER C. (1979)**
Les amidons des légumineuses : aspects, composition, structure et propriétés physicochimiques. Lebensm. Wiss U. Technol.12. 1-12.
13. **CRAIG S.A.S.,MANINGAT CC., SEIB P.A.,HOSENEY R.C. (1989)**
Starch paste clarity. Cereal chemists, 66 (3), 173-182.

14. **DE COCK, P.(1996)**
Functional properties of starch/ Methods and applications. Agro-Food-Industry Hi-Tech. 7, (4), 18-22
15. **DEGRAS, L., ARNOLIN, R., POITOUT, A., SUARD, C.(1977)**
Quelques aspects de la biologie des ignames (*Dioscorea* Spp.). I. Les ignames et leur culture. Ann. Amélior. Plantes, 27, 1-23,
16. **DELPEUCH, F., FAVIER, J. C.(1980)**
Caractéristiques des amidons de plantes alimentaires tropicales: action de l'alpha amylase, gonflement et solubilité .Ann. Technol .Agrc., 27, (4), 809-826.
17. **DUPRAT, F., GALLANT, D.J., GUILBOT, A., MERCIER, C., ROBIN, J.P. (1980)**
Dans les polymères végétaux.B.Monties, Gauthier Villars éditeurs.3Paris.176-231
18. **DZIEDZIC, S.Z., KEARSLEY, M.W. (1984)**
Glucose syrups: science and technology.Elsevier Applied Sciences publishers, New-York, 117
19. **ELIASSON, A. C., KIM, H.R.(1992)**
Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze-thaw treatments.I.A rheological apparatus for evaluation of freeze-thaw stability.Journal of texture studies, 23,279-295.
20. **FARHAT AL.,OGUNTONA T., NEALE RJ.(1999)**
Characterization of starches from west African yams.J. Sci. Food Agric.79,2105 – 2112.
21. **GALLANT, D.J., BOUCHET, B., BULEON, A., PEREZ (1992)**
Physical characteristics of starch granules and susceptibility to enzymatic degradation. European journal of clinical nutrition. 46, (suppl. 2), 3-16.
22. **GARCIA E.,LAJOLO F.M. (1988)**
Starch transformation during banana ripening : the amylase and glucosidase behaviour.J. Food. Sci. 53 (4), 1181 – 1185.
23. **GNAKRI D. et KAMENAN A. (1990)**
Degré de maturité et conservation de la banana plantain. Qualité physicochimique de l'amidon. Cahier IAA,107 (4), 251 – 256 pp
24. **HOOVER R. (2000)**
Acid – treated starch. Food rev.int. 16, 3, 369 – 392.
25. **HUBLIN, L.(1995)**
Influence des caractéristiques structurales des amidons natifs sur leur activité chimique. thèse de doctorat, université de Nantes,

26. **KNUTH, R. (1924)**
Dioscoreaceae .A. Engler. Das pflanzenreich, IV-43,87. Heft, 1-397
27. **KOUASSI B. (1985)**
Contribution à l'étude biochimique de l'igname (*Dioscorea sp*).1.Les constituants biochimiques et leur évolution.2. Culture in vitro des tissus de *Dioscorea*.Thèse d'Etat, FAST Abidjan, 247 p.
28. **KRUEGER, B. R., Knuston, C.A., Inglett, G.E.; walker, C.E. (1987)**
A differential scanning calorimetry of study on the effect of annealing, on gelatinization behavior of corn starch, J. Food Sci., 52, (3), 715-718.
29. **LEACH H., MC. COWEN L. D., SCHOCH J. J. (1959)**
Structure of the starch granule I. Swelling and solubility patterns of various starches. Cereal chem. 36, 534-544
30. **MARTIN,FW.(1972)**
The past and future of yams as crops plants. Plantl. Food and Human Nutrition, 2, (3/4), 133 – 138 pp.
31. **MERCIER, C. (1985)**
Les enzymes amylolytiques. Dans « hydrolases et dépolymérase », Ed. Mouranche et C. Costes. Gauthier- Villars
32. **MESTRES, C., MATENCIO, F., PONS, B., YAJID, M., FLIEDEL, G.(1996)**
A rapid method for the determination of amylose content by using Differential Scanning Calorimetry. Starch/stärke, 48 (1), 2-6
33. **MESTRES C.et ROUAN X.(1997)**
Influence of natural fermentation and drying condition on the physicochemical characteristics of cassava starch. J. Sci. Food Agric.,74,147 – 155.
34. **MOORTHY S., THANKAMMA P. (1993)**
Variability in starch extracted from taro. Carbohydrate Polymers.
35. **MOSSO, K., KOUADIO, N., NEMLIN, G.J. (1996)**
Transformations traditionnelles de la banane, du manioc, du taro et de l'igname dans les regions du centre et du sud de la côte d'ivoire. *Industrie alimentaire et agricole*, 113 (3), 91-96
36. **OKOUD. (2005)**
Hydrolyse enzymatique partielle des épiluchures de manioc par le suc digestif de l'escargot rouge (*Achatina achatina*). Mémoire DEA de biotech.Univ. cocody.
37. **ORTEGA-OJEDA, F. E. & ELIASSON, A-C. (2001)**
Gelatinization and retrogradation behaviour of some starch mixtures. Stärke, 52, 520-529.

38. **PAULIN DE FELICE**
Guide pour l'étude de quelques plantes tropicales Ed.J.cramer Paris, p129
39. **PINGAULT P. (1995)**
Caractérisation d'amidon de racines et tubercules Andins: Etudes de la synérèse et de la résistance à différentes contraintes. Mémoire de fin d'études, CIRAD/CIAT, Université de technologie de Compiègne, France, 74 p.
40. **RASPER, V. (1969)**
Investigation on starches from major starch crops grown in ghana.i.-hot paste viscosity and gel- forming power. j. sci. food agric., 20, 165-171.
41. **RASPER, V. (1969)**
Investigations on starches from major starch crops grown in ghana. ii swelling and solubility patterns: amylolytic susceptibility. j. sci. food agric., 20, 642-646.
42. **RASPER V.et COURSEY D.G. (1967)**
Properties of starches of some west Africa yams. J.Sci. Food Agric., 18, 240-244.
43. **RODRIGUEZ F.; ROUFFIAC R. (1987)**
Un nouvel excipient en formulation pharmaceutique de comprimés de théoplylline, type matrice hydrophile : la pulpe du fruit de baobab (*Adansonia digitata*) II.. Farmaco, Ed ; Pr., vol 43, Fasc, 10, 303-315pp
44. **SCHOCH T.J. (1968)**
Effect of freezing and cold storage on pasted starches. In thefreezing and preservation of foods.vol 4, D. K.Tressler,W.B.Van Arsdel and M.J. Coopley(ed) , p.45 – 56.
45. **SCHWARTZ D., LAZAR P., PAPOZ L.(1985)**
Statistique médicale et biologique. 5^e édition. Flammarion Médecine Science 211-215.
46. **STEENEKEN, P. A. M. (1989)**
Rheological properties of aqueous suspensions of swollen starch granules. Carbohydrate polymers, 11, 23-42.
47. **STUTE, R. (1992)**
Hydrothermal Modification Of Starches: The Difference Between Annealing And Haet-Moisture Treatement, Starch/Stärke 44 (6), 205-214.
48. **TRECHE S., GUION, PH. (1979)**
Etude des potentialités nutritionnelles de quelques tubercules tropicaux au Cameroun. Agronomie tropicale, XXXIV^e, 127-136.

- 49. YOBOUET PRIVAT. (2000)**
Valorisation des substances d'origine naturelle à usage pharmaceutique: étude technologique et formulation galénique de comprimés à base d'amidon de trois variétés de *Dioscorea sp.* (Igname) de Cote d'Ivoire en tant qu'excipient Th. Doct. Univ. Abidjan.
- 50. ZHENG, G.H., SOSULSKI, F.W. (1998)**
Determination of water separation from cooked starch and flour pastes after refrigeration and freeze-thaw. Journal of food Science. 63, (1), 134-139
- 51. ZOUNDIHEKPON, J. (1993)**
Biologie de la reproduction et génétique des ignames cultivées de l'Afrique de l'ouest, *Dioscorea cayenensis-rotundata*. Thèse de docteur es-science naturelles, université nationale de Cote d'Ivoire, faculté des sciences et techniques, Abidjan.

RESUME

L'objectif de ce travail est d'évaluer le potentiel réel des amidons produits à partir des tubercules cultivés en Côte d'Ivoire en tant qu'excipients pharmaceutiques en particulier dans les formes pharmaceutiques : Il s'agit d'explorer d'autres utilisations de ces produits hormis l'usage alimentaire.

L'étude a porté sur 4 cultivars originaires de Côte d'Ivoire appartenant à 2 espèces : *Xanthosoma sagittifolium* et un complexe d'espèces (*Dioscorea cayenensis-rotundata*) récoltés 10 mois après plantation et séparés en quatre groupes selon l'espèce ou la coloration de la pulpe, en cultivars Kponan (DCRKP), Klênglê (DCRKR) et taro rouge (XSR), blanc (XSB). Les amidons d'étude ont été extraits par voie humide selon la méthode décrite par BANKS et GREENWOOD puis modifiée par AMANI. Les essais généraux pratiqués sur les amidons ont permis de savoir que les amidons respectent les normes au plan physico-chimique, cependant au niveau microbiologique, une légère prolifération de moisissures et de levures ainsi qu'une suspicion d'*Escherichia coli*.

Une étape de caractérisation exhaustive des propriétés générales de ces systèmes granulaires a été effectuée. Il s'agit de l'analyse granulométrique, de l'étude de la surface spécifique, de la masse volumique, de l'analyse par diffraction des rayons X et thermogravimétrique. L'étude des systèmes s'est attachée à évaluer le comportement des systèmes simples lorsqu'ils sont soumis à des températures et en milieu aqueux à des amidons de références et déjà utilisés en pharmacie dans la formulation des formes pharmaceutiques compactées ou liquides.

ABSTRACT

The objective of this study is to evaluate the real potential of starches produced from tubers grown in Côte d'Ivoire as pharmaceutical excipient in particular dosage forms: It is exploring other uses of these products except food use. The study focused on four cultivars from Côte d'Ivoire belong to two species: *Xanthosoma sagittifolium* and species complex of *Dioscorea cayenensis-rotundata* harvested 10 months after planting and separated into four groups depending on the species or coloring pulp in kponan cultivars (DCRKP) Klênglê (DCRKR) and red taro (XSR), white (XSB). Starches studied were extracted by wet method described by GREENWOOD BANKS and then modified by Amani. The general tests on starches have to know that starches meet the standards in physicochemical terms, however, the microbiological level, a slight growth of molds and yeasts as well as suspicion of *Escherichia coli*. A step in a comprehensive characterization of the general properties of these granular systems was performed. This is the particle size analysis, the study of the specific surface area, density, analysis by X-ray and thermogravimetric. The study of systems focused on assessing the behavior of simple systems when subjected to high temperature and in aqueous medium starches references are already used in the pharmaceutical formulation of compressed or liquid dosage forms.

Keywords: *Xanthosoma sagittifolium*, *Dioscorea cayenensis-rotundata*, characterization, rheological study, starches, physico-chemical properties, functional properties.

DISCIPLINE: PHARMACIE GALENIQUE

MOTS CLES : *Xanthosoma sagittifolium*, *Dioscorea cayenensis-rotundata*, propriétés texturales, amidons, propriétés physico-chimiques, propriétés fonctionnelles

Laboratoire EA 401, Matériaux et Produits de Santé, Faculté de Pharmacie, Châtenay-Malabry (Université de Paris Sud11) - France

Laboratoire de Pharmacie galénique et biopharmacie, UFR Sciences Pharmaceutiques (Université Félix Houphouët Boigny) Abidjan – Côte d'Ivoire
