



HAL
open science

Modifications des biopolymères lors de la texturation de substrats protéiques végétaux par extrusion: Méthodes et applications

Magdalena Kristiawan, Guy G. Della Valle

► **To cite this version:**

Magdalena Kristiawan, Guy G. Della Valle. Modifications des biopolymères lors de la texturation de substrats protéiques végétaux par extrusion: Méthodes et applications. Conférence de Comité Scientifique IMROVE (Institut Mutualisé pour les Protéines Végétales), Institut Mutualisé pour les Protéines Végétale (IMPROVE). Dury, FRA., Feb 2016, Paris, France. hal-02792820

HAL Id: hal-02792820

<https://hal.inrae.fr/hal-02792820v1>

Submitted on 5 Jun 2020

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

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

Modifications des biopolymères lors de la texturation de substrats protéiques végétaux par extrusion:

Méthodes et applications



Guy Della Valle
Magdalena Kristiawan



Bilan de production scientifique mondiale

- Web of Science (le 18 février 2016)
- Base de données: Web of Science™ CORE COLLECTION)

Article

Relationships between processing conditions and starch and protein modifications during extrusion-cooking of pea flour

Guy Della Valle*, L Quillien and J Gueguen

Issue

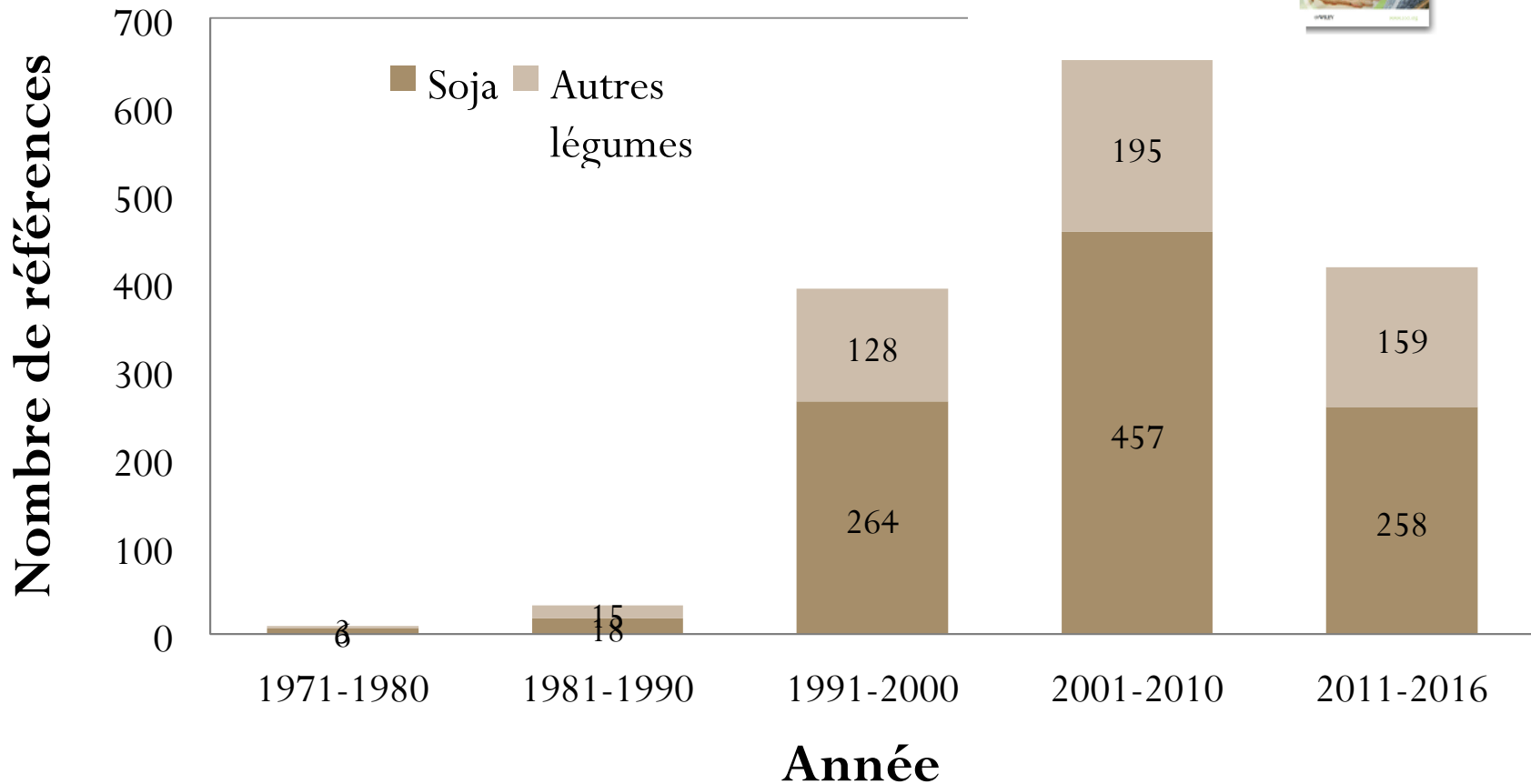
Article first published online: 19 SEP 2006

DOI: 10.1002/jsfa.2740640418

Copyright © 1994 John Wiley & Sons, Ltd



Journal of the Science of
Food and Agriculture
Volume 64, Issue 4, pages
509-517, April 1994



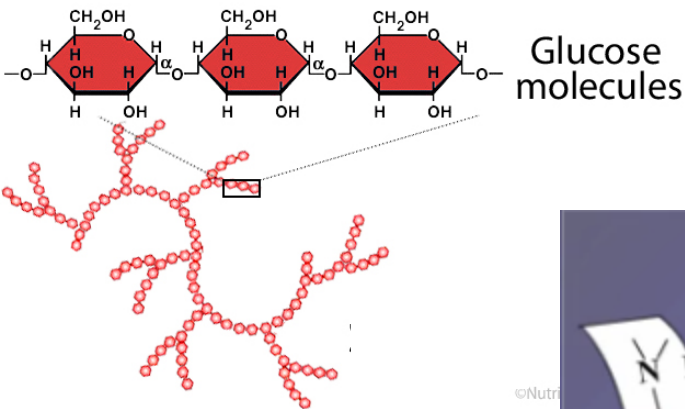
PLAN

- INTRODUCTION: Mécanisme de Texturation
 - ✓ Amidon & Protéine (Structure & Modification)
 - ✓ Expansion par Extrusion
- ETUDE DE CAS 1
 - Analogues de viande à teneur élevée en eau
- ETUDE DE CAS 2
 - Analogues de viande à teneur faible en eau & Aliments semi-humides pour animaux de compagnie
- METHODES & MODELES
 - Modélisation d'expansion, Simulation d'extrusion, Rhéologie des fondus, Relation Structure - Propriétés Mécaniques (Modélisation par Eléments Finis)
- PROJET EN COURS

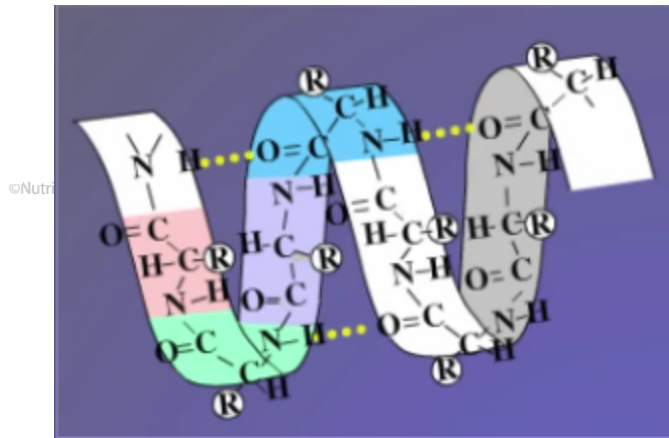
INTRODUCTION :

Mécanisme de Texturation

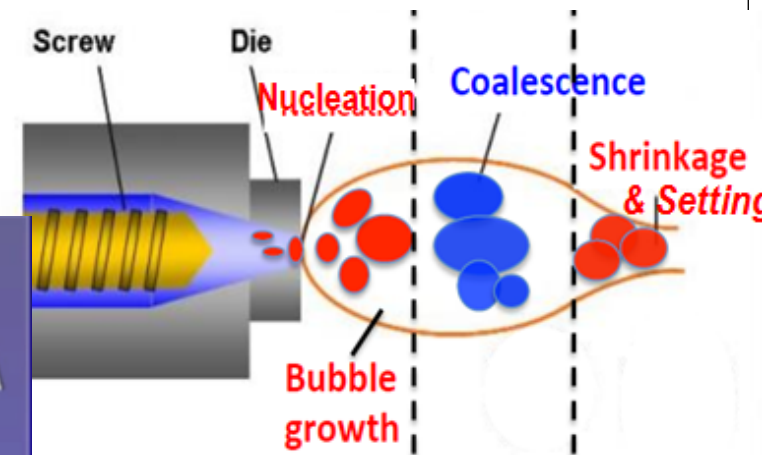
Amidon



Protéine



Extrusion



Amidon: qqes caractéristiques structurales...

Différentes échelles (m)

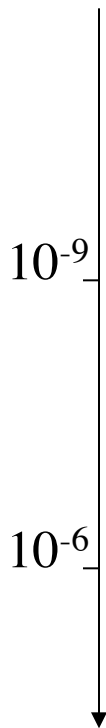
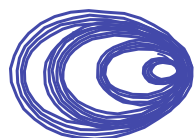
Amylose

Amylopectine

Zones
amorphes

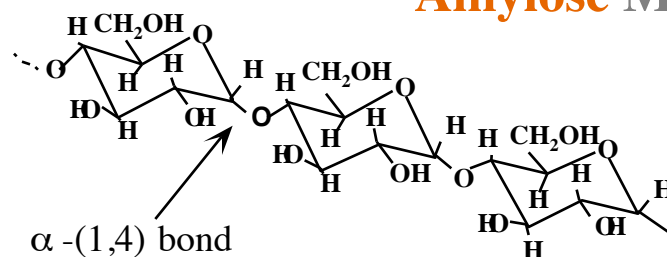
Cristal

Grain

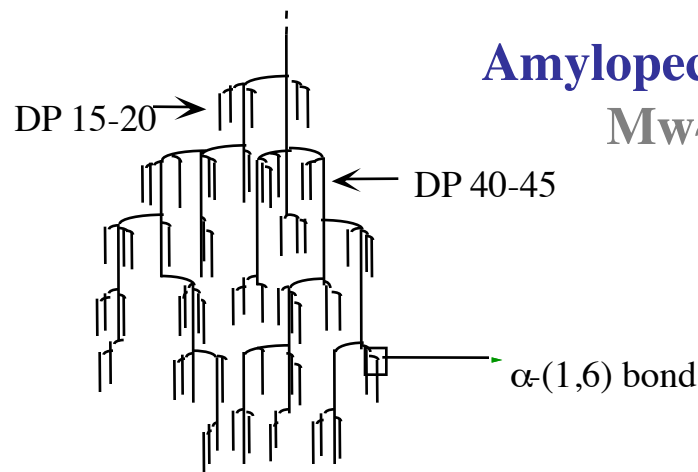


Structure moléculaire

Amylose $M_w \sim 10^6$

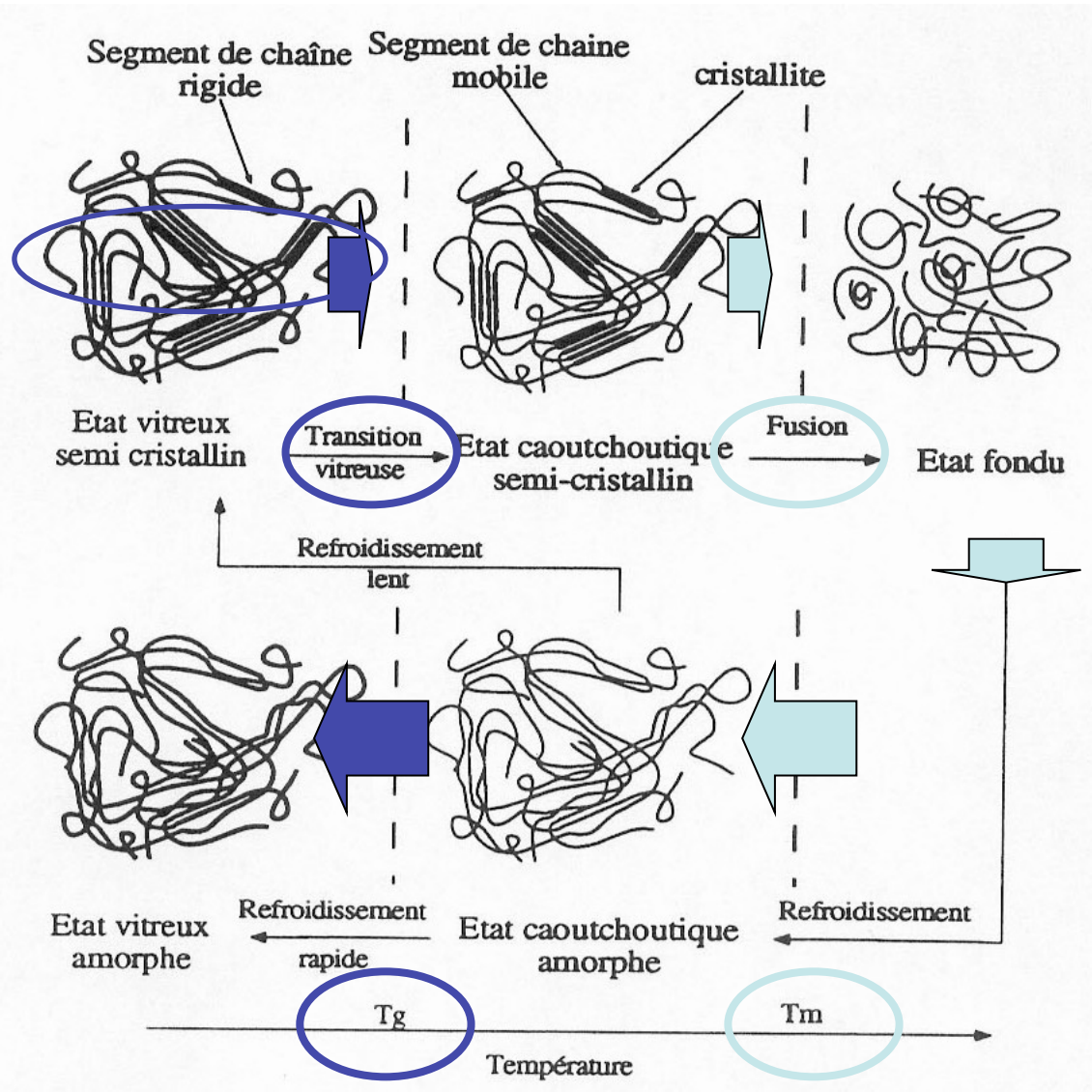


Amylopectine
 $M_w \sim 10^8$



Origine Botanique	Mais à teneur en amylose élevé	Pois lisses (●)	Blé (■) Mais (normal)	Pomme de terre (○)
Amylose (%)	75	35	25	20

Transitions thermiques de l'amidon



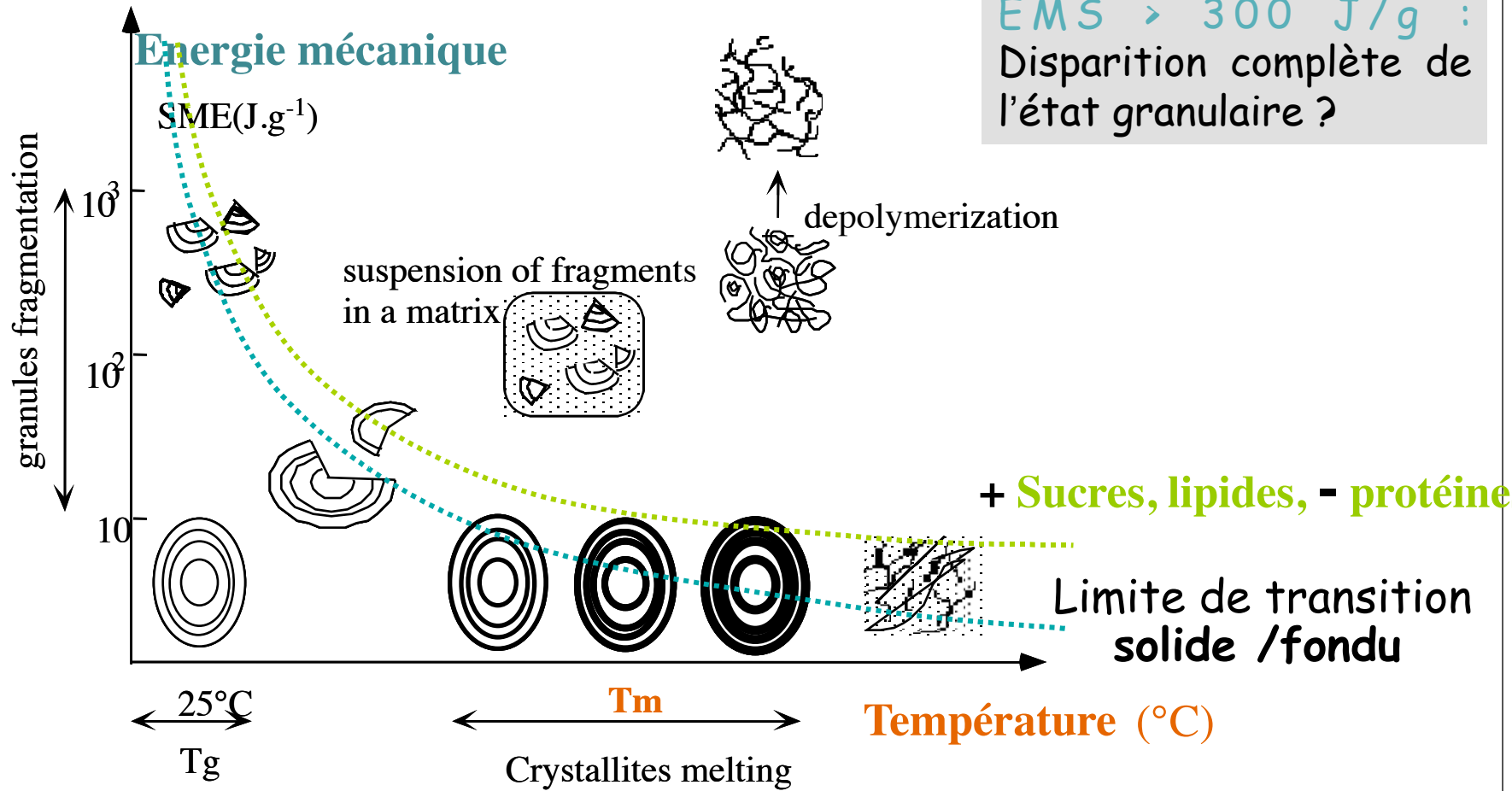
Comportement d'un polymère semi-cristallin

(extrusion : MC limité, < 40 %)

Importance vitesse de refroidissement dans intervalle $[T_m - T_g]$

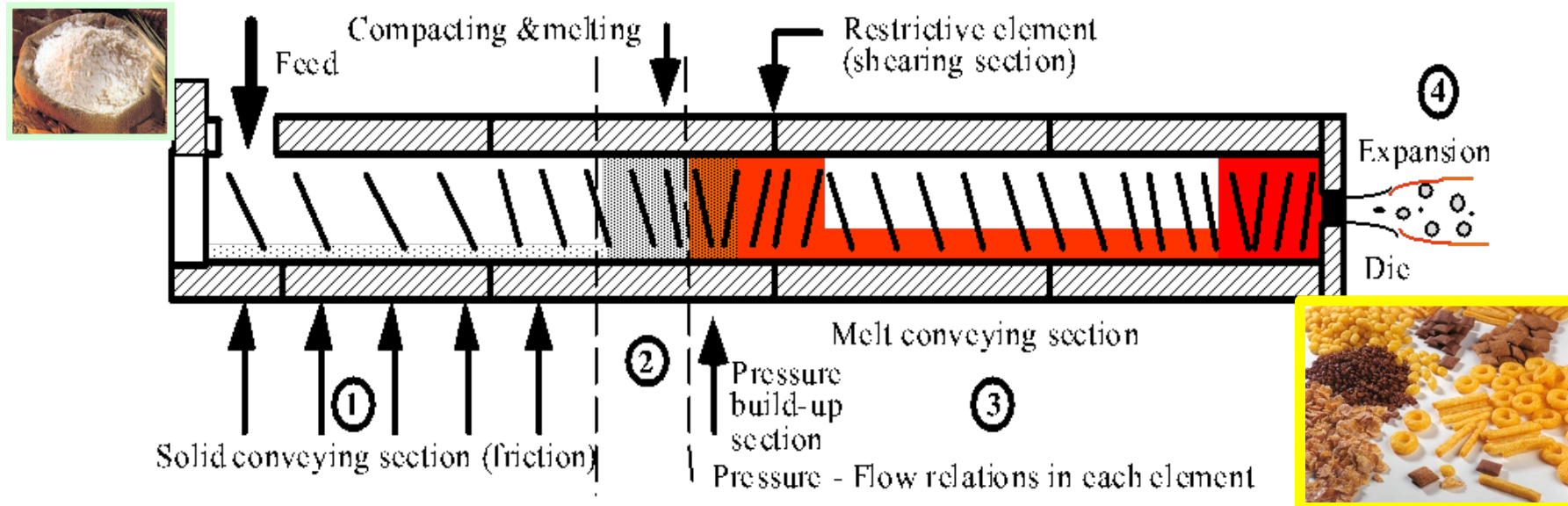
(Colonna & Della Valle, 1994)

Mécanismes de déstructuration de l'amidon sous traitement thermo-mécanique



Au delà d'un seuil (EMS, T°), comportement apparenté à un fluide visqueux

Zones fonctionnelles, extrudeur bi-vis



1. Transport solide : pas d'incidence remarquable

2. Zone de mise en pression, compactage, fusion
Phénomène rapide, local

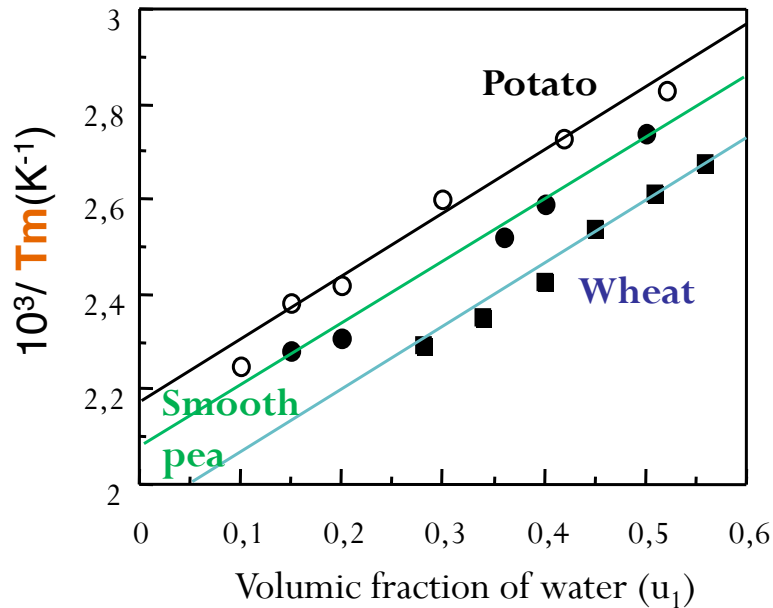
**Existence d'un mélange intime de matériaux
poudreux et fondu**

3. Transport du fondu

EMS

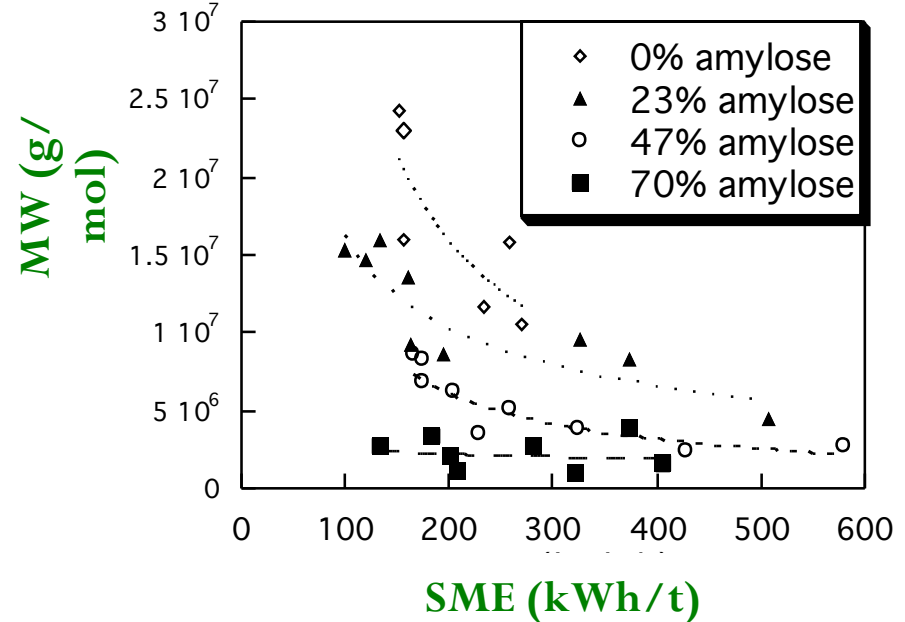
Modification structurales au cours de l'extrusion (mesure des variables critiques)

Température de fusion **T_m** (DSC)



$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_{m0}} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_s} (u_1 - \chi u_1^2) \quad \text{Flory (1953)}$$

Chute de la masse moléculaire: *Energie Mécanique Spécifique* (HPSEC-MALLS)



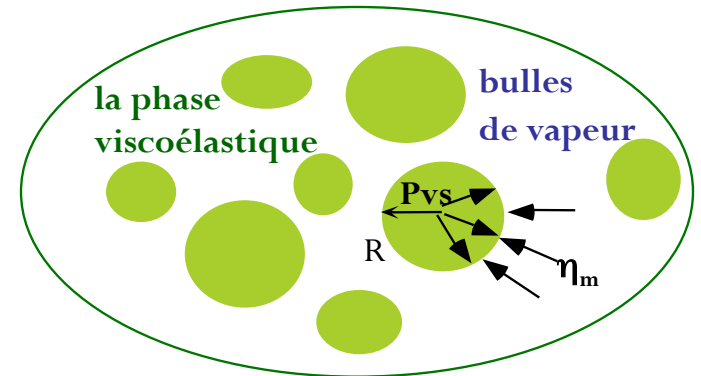
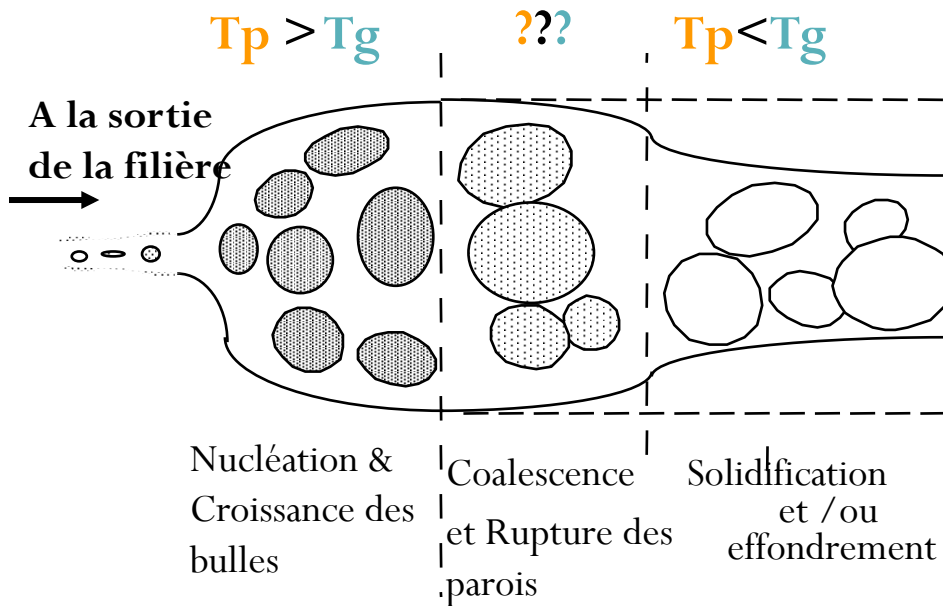
Dépolymérisation due aux forces de **cisaillement**

Comportement **thermique** similaire à des polymères semi-cristallins, mais avec une sensibilité **mécanique** de l'amidon (et d'autres biopolymères ...)

Ces deux variables du procédés influencent la relation structure-propriétés

Obtention des Mousses solides par expansion

Croissance instantanée des bulles de vapeur d'eau surchauffée (T_p) dans une matrice fondue et visqueuse (η) en cours de solidification (T_g)

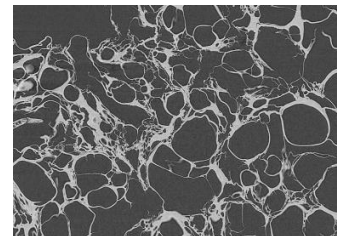
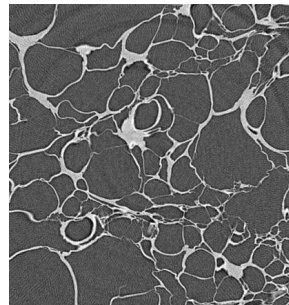
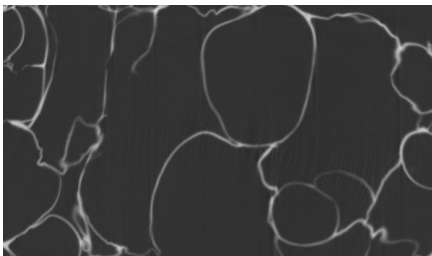


$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dt} \propto \frac{p_{vs}}{\eta_m}$$

Propriété viscoélastique de la matrice η_m

Expansion détermine la structure alvéolaire, i.e. la texture des mousses solides

0.5 cm²



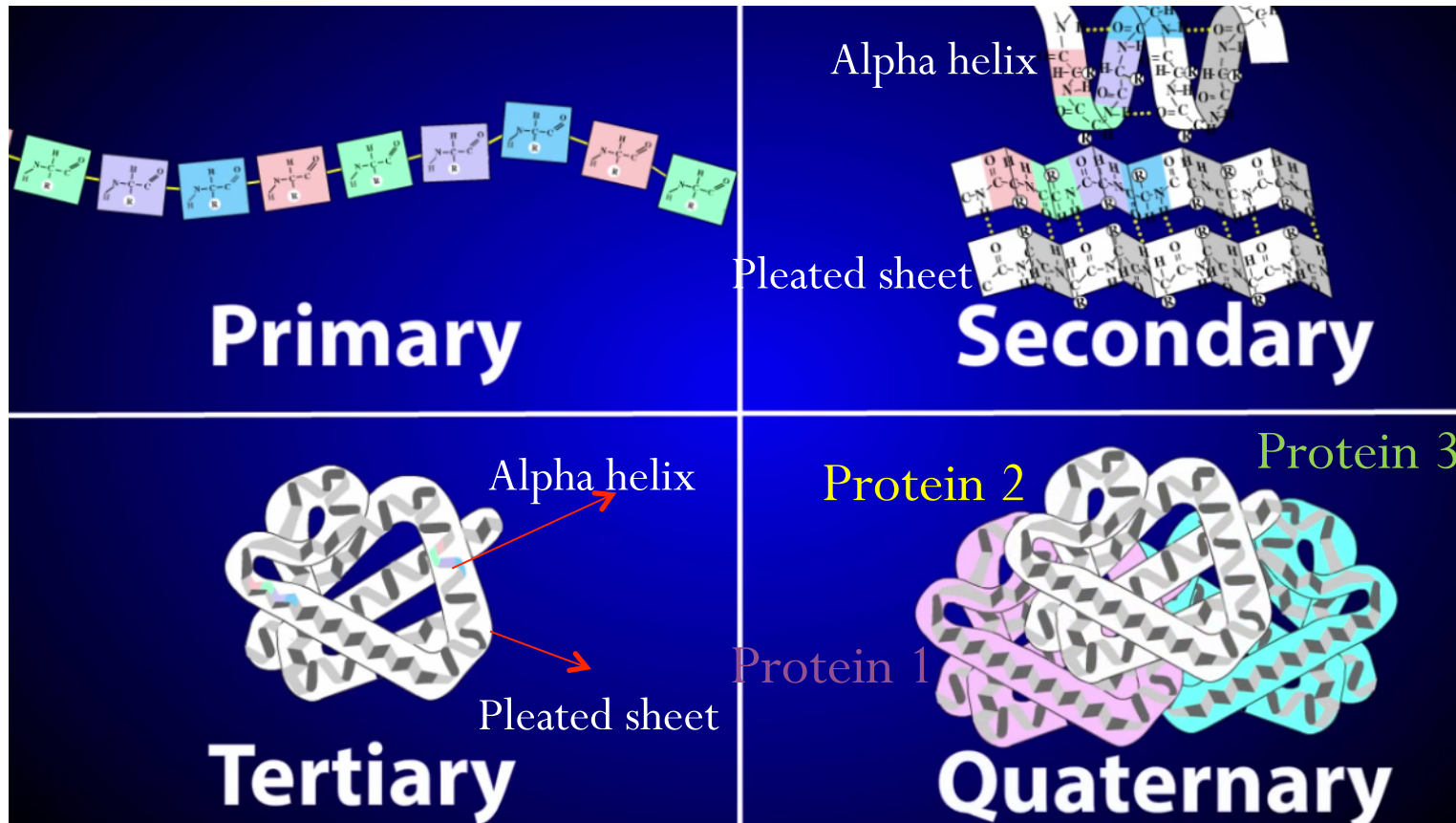
Tomographie rayons X (ESRF-Grenoble) :

(Babin et al., 2007

Kristiawan et al., 2015)

STRUCTURE DES PROTEINES

(Bauxbaum, 2015)



Plusieurs niveaux d'organisation structurale des protéines

Primaire: Séquence d'une chaîne d'acides aminés

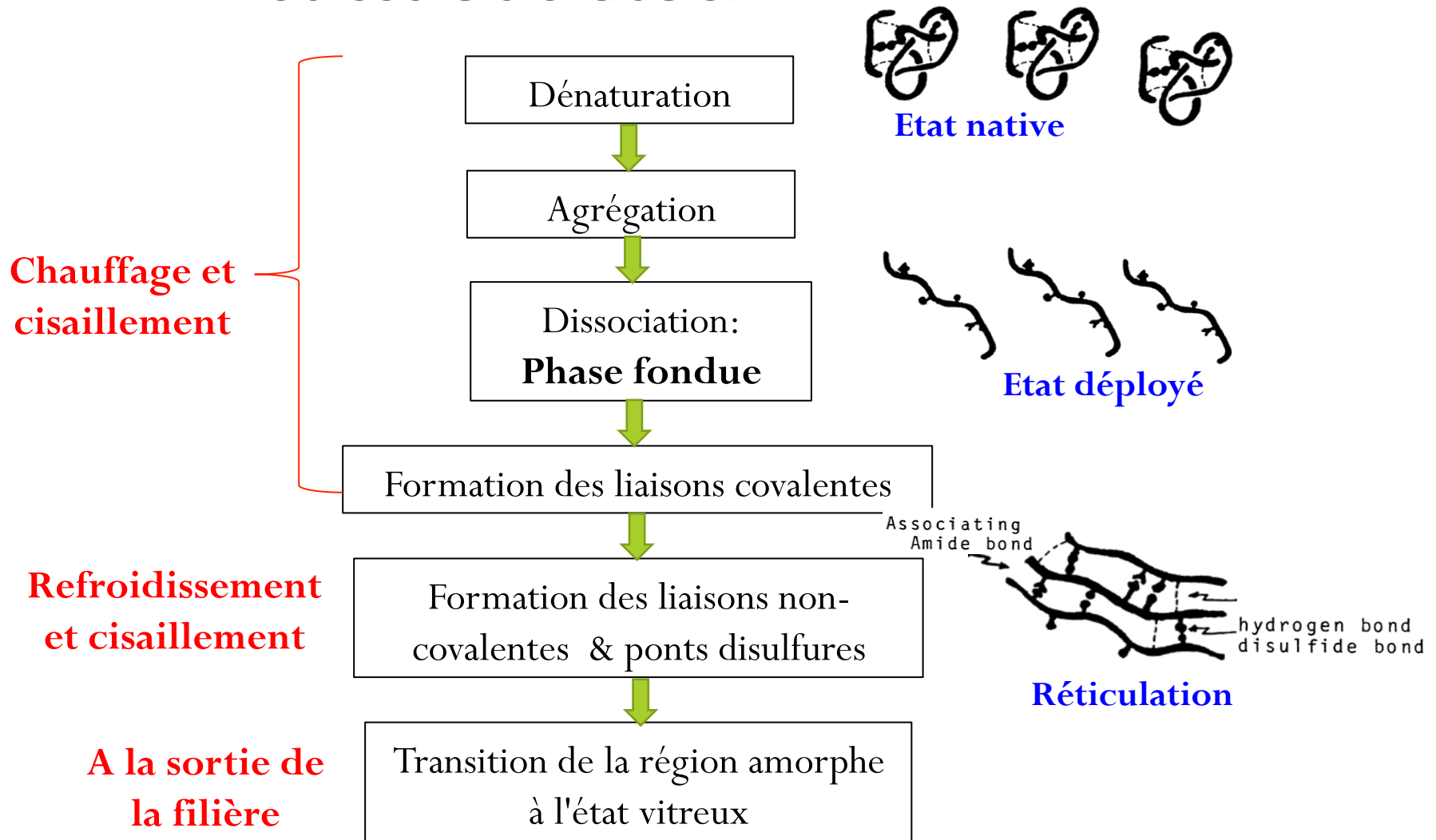
Secondaire: Repliement local de la chaîne principale d'une protéine, par des liaisons H₂ du squelette peptidique

Tertiaire: Repliement tridimensionnel de la chaîne polypeptidique

Quartenaire: Association d'au moins deux chaînes polypeptidiques

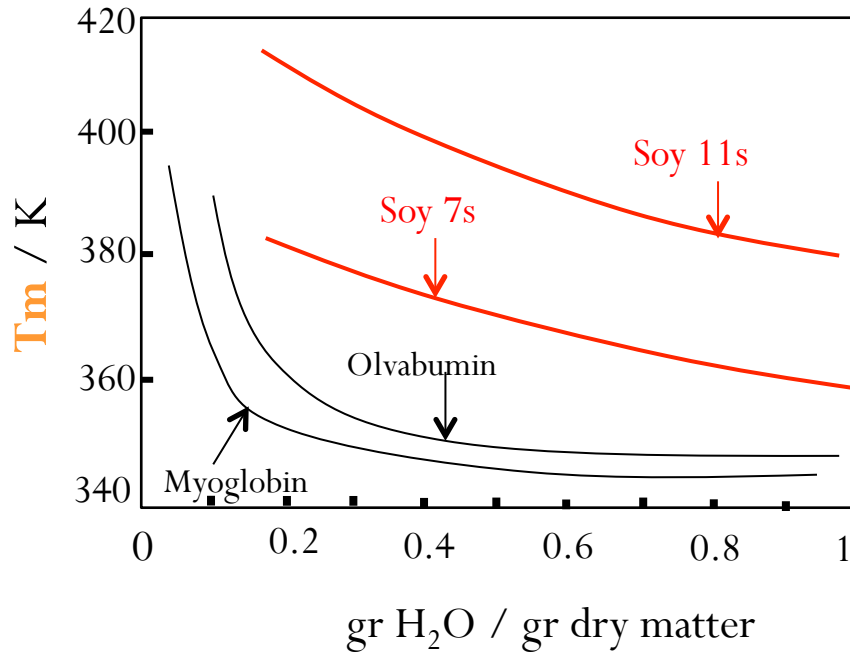
Modifications structurelles des protéines au cours d'extrusion

(adapté de Mitchell & Areas 1992)



Extrusion donne la naissance à un grand nombre de structures possibles, en raison de la réactivité des protéines

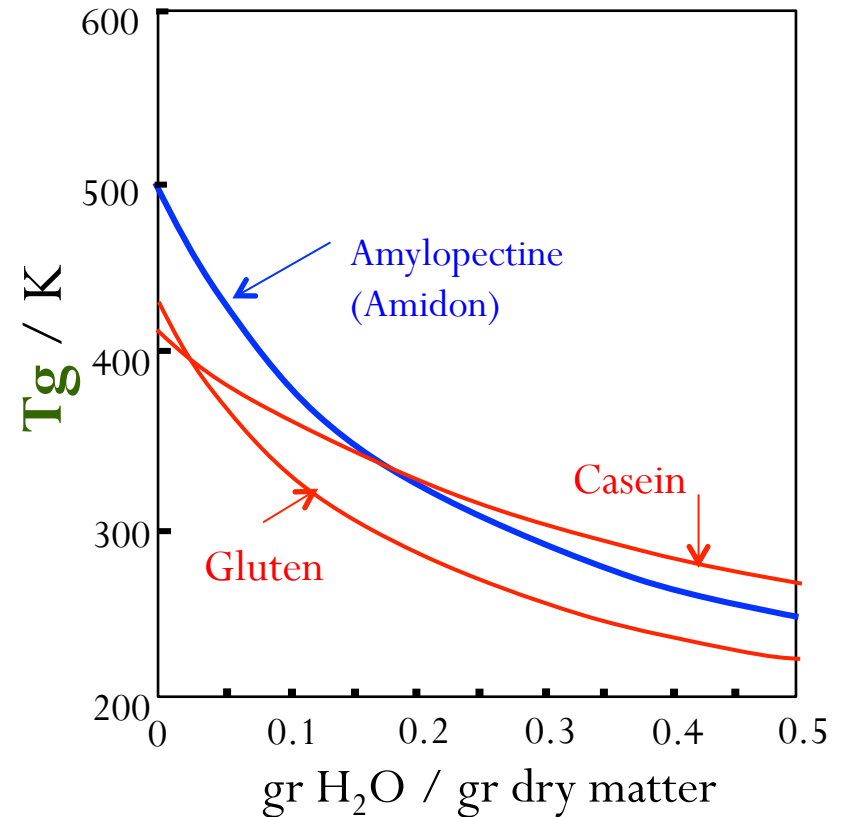
Température de fusion



T_m = Température de dénaturation (T mid-point)

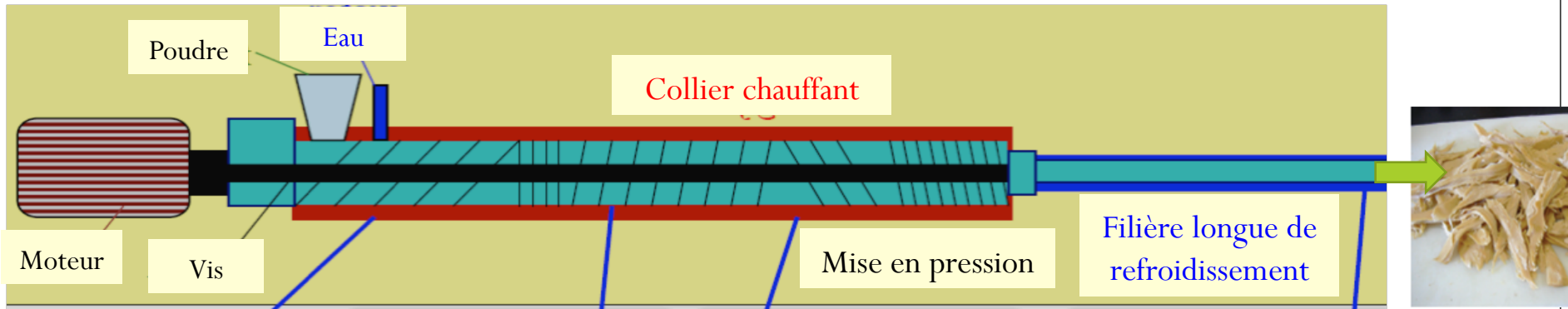
Implication: profil de température appliqué dans les fourreaux d'extrudeuse

Température de la transition vitreuse



Implication : propriétés du matériau obtenu et rôle dans la transition ductile - solide

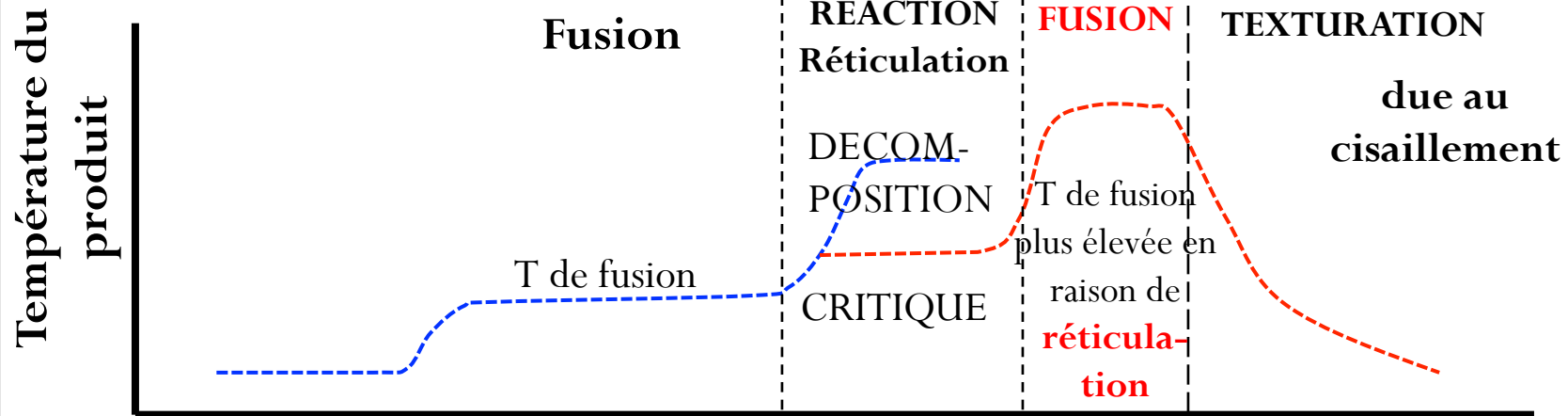
Mécanisme d'extrusion des protéines à teneur élevée en eau (60-80% b.h.)



Mélange intime
'poudre-
plastifiant'

Transformation: $T \sim 170^{\circ}\text{C}$ $T \sim 130^{\circ}\text{C}$

Refroidissement $T \sim 10^{\circ}\text{C}$
 $T_p \sim 70^{\circ}\text{C}$

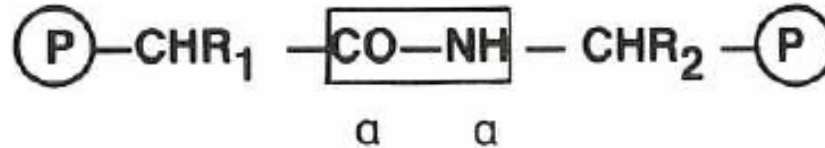


Transformation des protéines dans l'extrudeuse (Noguchi, 1989)

Liaisons formées au cours de la réticulation des protéines (1)

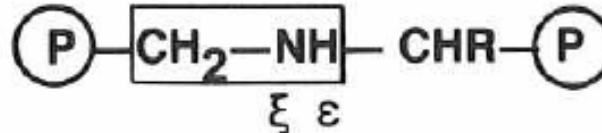
(Stanley, 1989)

Liaison peptidique normale

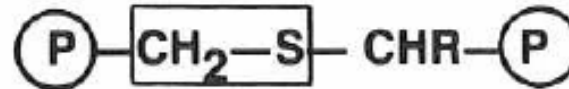


Liaison intermoléculaire

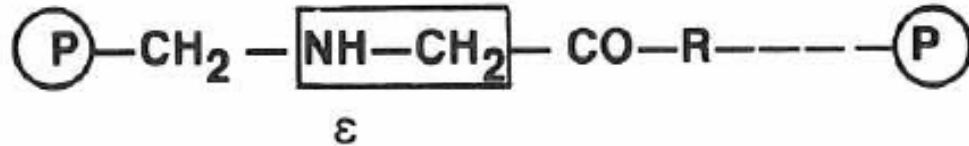
LAL-type



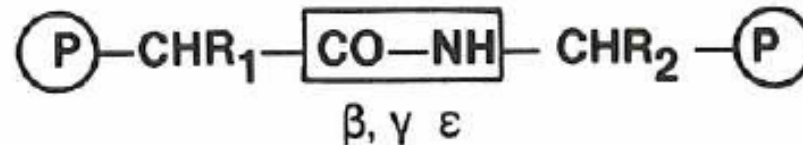
LAT-type



Réactions de Maillard





Liaison isopeptidique



Réticulation diminue la solubilité des protéines d'extrudés

Liaisons formées au cours de la réticulation des protéines (2) (Liu & Hsieh, 2008)

Type d'interaction	Interaction spécifique	Acides aminés	Agents dénaturants ou chaotropiques
Covalente	Ponts disulfures	Cystéine /cystine  Céréaliers	Agents oxydant ou réducteurs: Na ₂ SO ₃ , TNT, l'acide performique, 2-mercaptoéthanol
Non covalente neutre	Liaisons H ₂	Asparagine, glutamine, thréonine, sérine, cystéine	Agents forts de liaison H ₂ : Urée
Non covalente neutre	Interactions hydrophobes	Tyrosine, tryptophane, phénylalanine, proline, méthionine, leucine, isoleucine, valine, alanine, glycine	Détergents ioniques et non ioniques: thiourée, Triton, CHAPS
Non covalente électrostatique	Acide hydrophile Basique hydrophile	Acide aspartique, lysine , arginine, histidine, acide glutamique  Légumineuses	Solutions acides, alcalines ou salines

Solubilité dans différents agents réducteurs pour déterminer les liaisons créées

Disponibilité de la lysine: Un indicateur de la qualité nutritionnelle

(Nils-Georg Asp, 1989)

Variables d'extrusion	Disponibilité de la lysine	
	(+)	
	Effet (+)	Effet (-)
Température		✓ 6 références
Teneur en eau	✓ 6 réf	✓ 2 réf
Débit de matière	✓ 1 réf	
Vitesse des vis	✓ 1 réf	✓ 2 réf
Diamètre de la filière	✓ 1 réf	
Couple & Pression		✓ 1 réf
Energie appliquée		✓ 1 réf
pH	✓ 2 réf	

Lysine = acide aminé limitant des céréales / présent (+) dans légumineuses

Comportement protéines en extrusion =

f(caractéristiques intrinsèques AA, interactions/ autres constituants)

Traitement thermomécanique peut réduire disponibilité des acides aminés

Effets des variables d'extrusion encore méconnus / mal maîtrisés

ETUDE DE CAS 1:

Analogues de viande à teneur élevée en eau (HMMA)



Analogues de viande à teneur élevée en eau

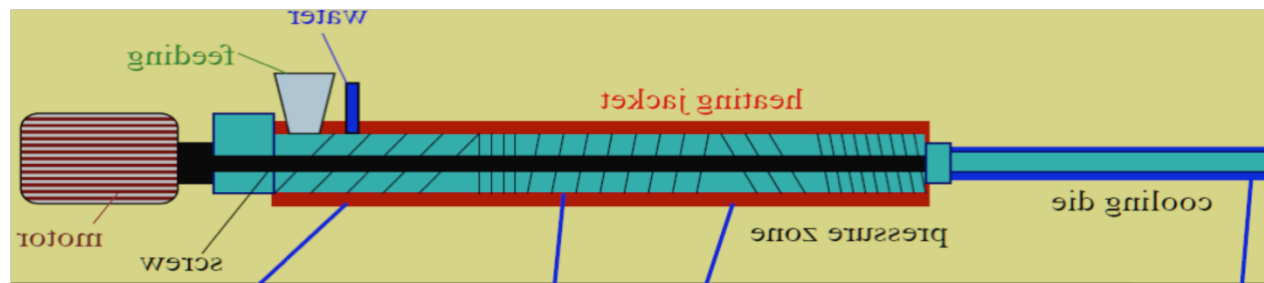
- Apparence
 - ✓ Taille et forme similaire à un morceau de viande
 - ✓ Structure multicouche et fibreuse
- Texture
- Caractéristiques de cuisson
- Composition
 - Teneur en eau: 60-70% b.h.
 - Huile 2-5%
 - Protéine 10-15%
- Etre congelées
- Emballage stérilisable



Extrusion des produits humides

Limitations de procédés:

- Transfert de chaleur dans l'extrudeuse et la filière
- Nécessite des équipements spécialisés



Sélection des matières premières

Recette d'extrusion

- **Teneur en eau 50 – 70% b.h.**
- Matières secs:
 - **Protéine > 50%**
 - M. grasse < 10%
 - Amidon 4 – 10%
 - Fibres 0 – 10%

Source de protéines

- **Soja**
- Blé
- Cacahuète
- **Protéagineux (pois chiches, lentilles, pois jaunes / verts)**
- Autres (Sous-produits des viandes, des poissons, des œufs)



Farine de soja dégraissée

Protéine 55%, CHO 30-40%

Huile < 1%, Sucre 12%, Fibre 3.5%, PDI 70

Concentré de protéine de soja

Protéine 70%, CHO 12-18%,

Huile 1%, Sucre 1%, Fibre 4%
PDI 70

Isolat de protéine de soja

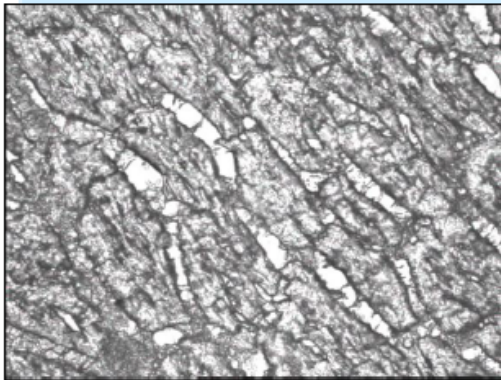
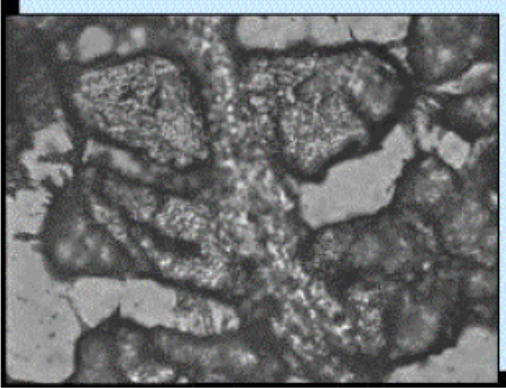
Protéine 90%, CHO 1%,

Huile < 1%, Sucre 0%, Fibre 0.2%, PDI élevé

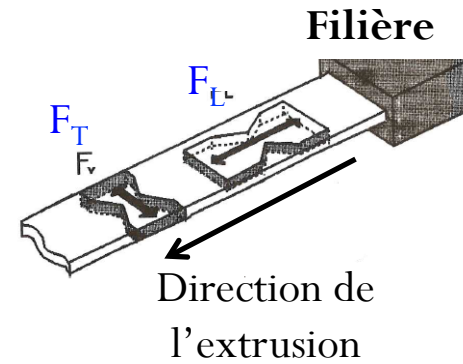
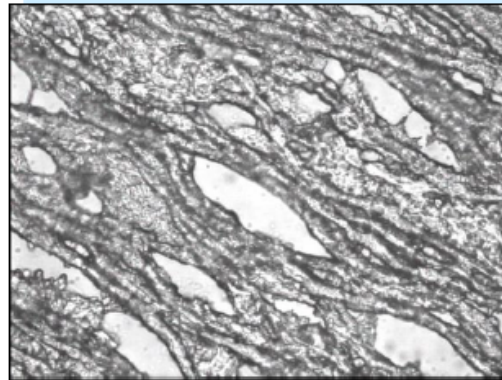
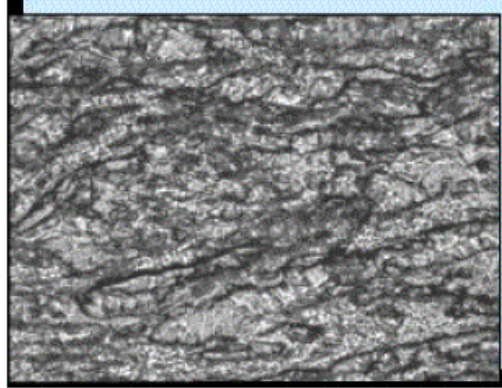
Etudes structurales

Microscopie optique

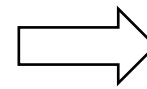
Viande



Analogue de viande (Farine de soja extrudé)



Coupe à la
direction
transversale
d'extrusion



A la **direction**
longitudinale
d'extrusion

Il est possible de produire des analogues de viande ayant des structures similaires à la viande fraîche

(Knoch & Kroll, 2014)

Structure de la matrice amidon-protéine dans l'extrudate

Farine de soja dégraissée

Extrusion: Fourreau 150°C, Eau MC 60% b.h., 80 rpm

Filière 10°C, Q 15 kg/h, pH 7 (NaOH)



0.5 μm

Microscopie optique

Fibre noire: **Protéine fibreuse**

(D 10-50 μm, L > 1 mm)

Zone blanche: **Inclusions d'amidon (30%)**

Sphères brunes: l'huile de soja ajoutée

Extrusion Direction →

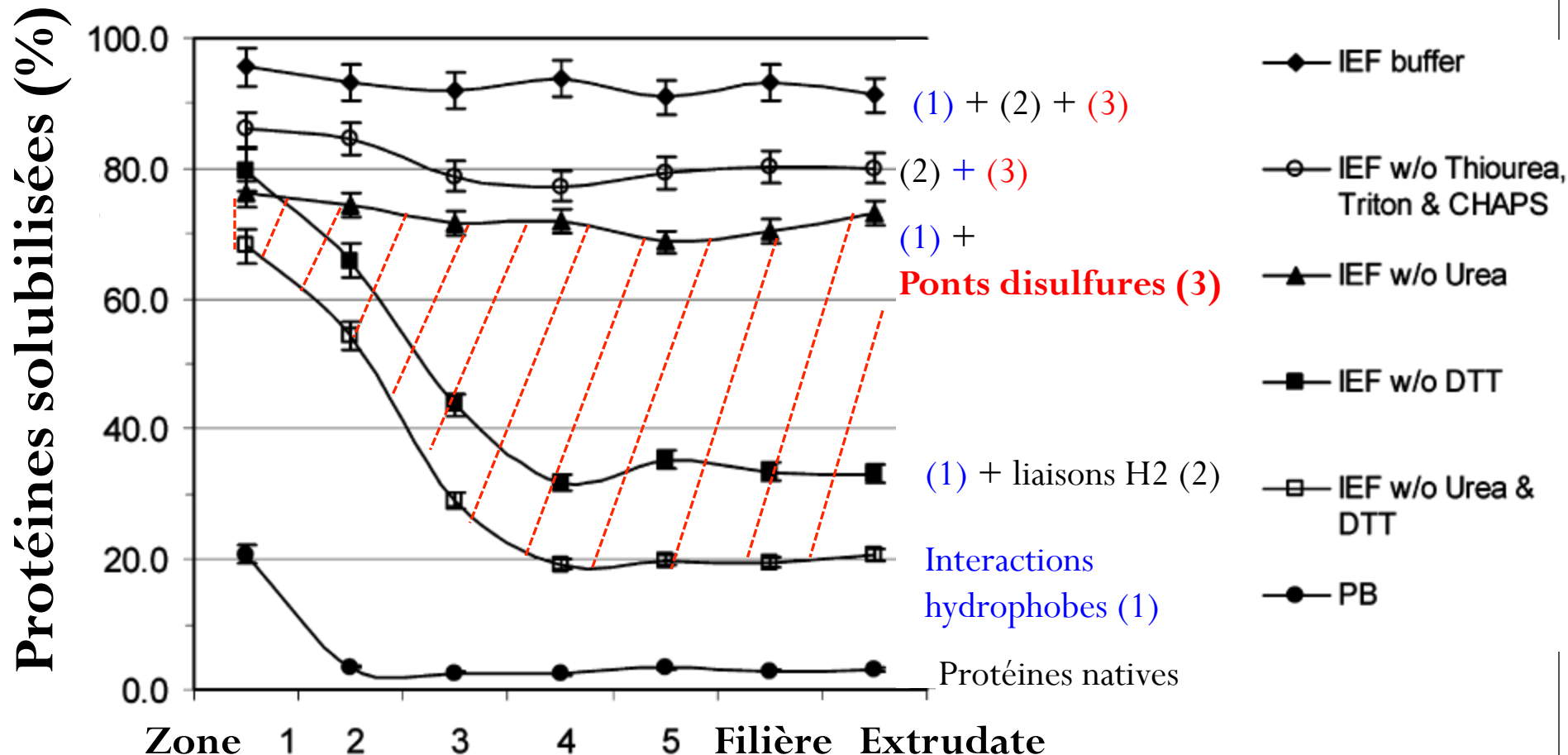
*Une nette séparation de **constituants protéiques** et de **constituants polysaccharidiques (CHO)***

(Noguchi, 1989)

Interactions protéine-protéine au cours de l'extrusion

Isolat de protéine de soja : Gluten de blé: Amidon de blé= 60 : 35 : 5

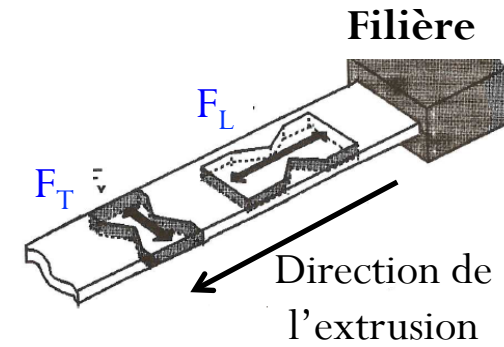
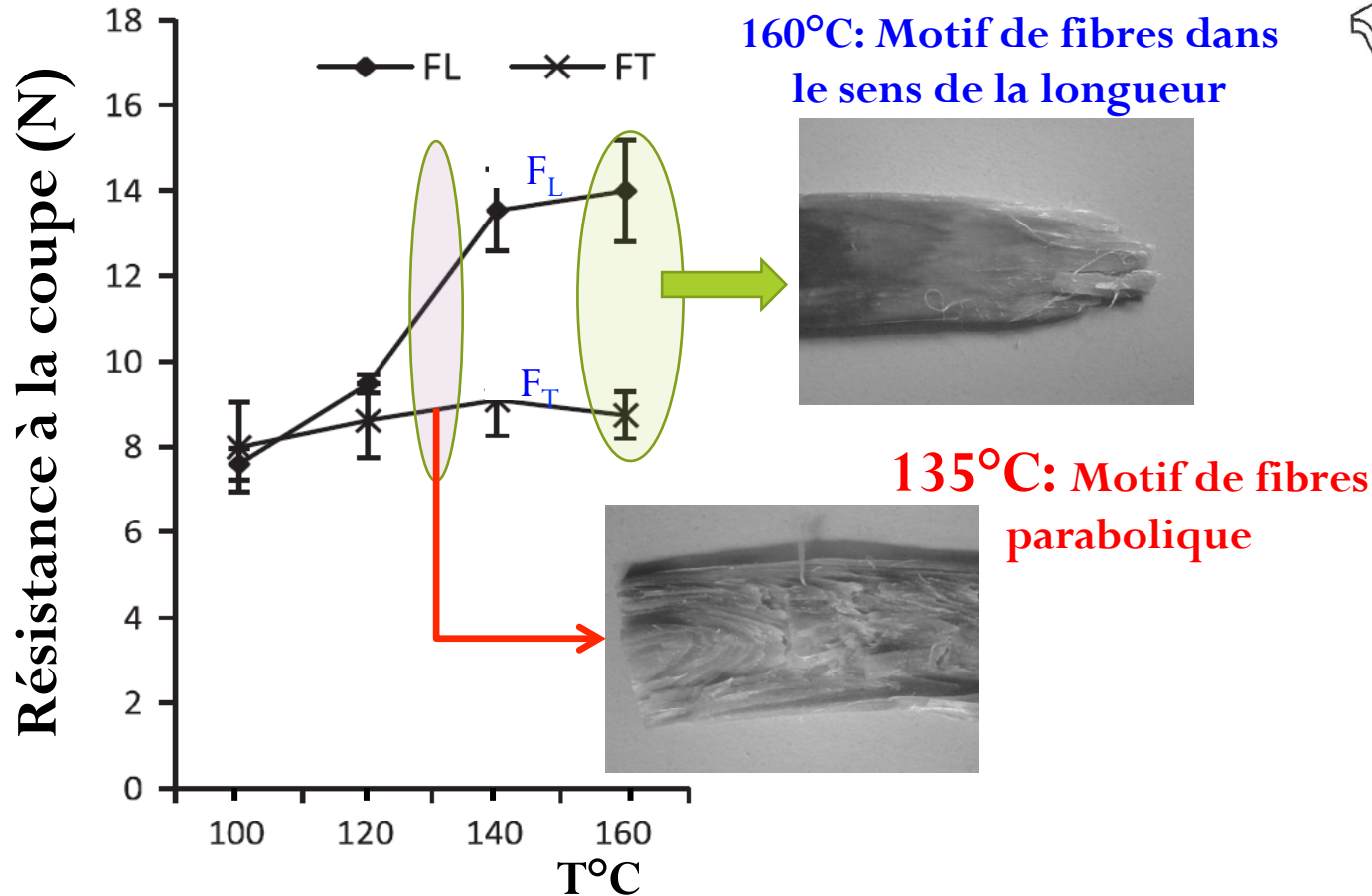
(Liu & Hsieh, 2008)



« **Ponts disulfures** »: la liaison la plus importante pour « insolubilité, intégrité de la structure & formation de fibres des extrudés »

Structure – Propriétés Texturales

Isolat de protéine de pois (Extrusion: Eau MC 55%)



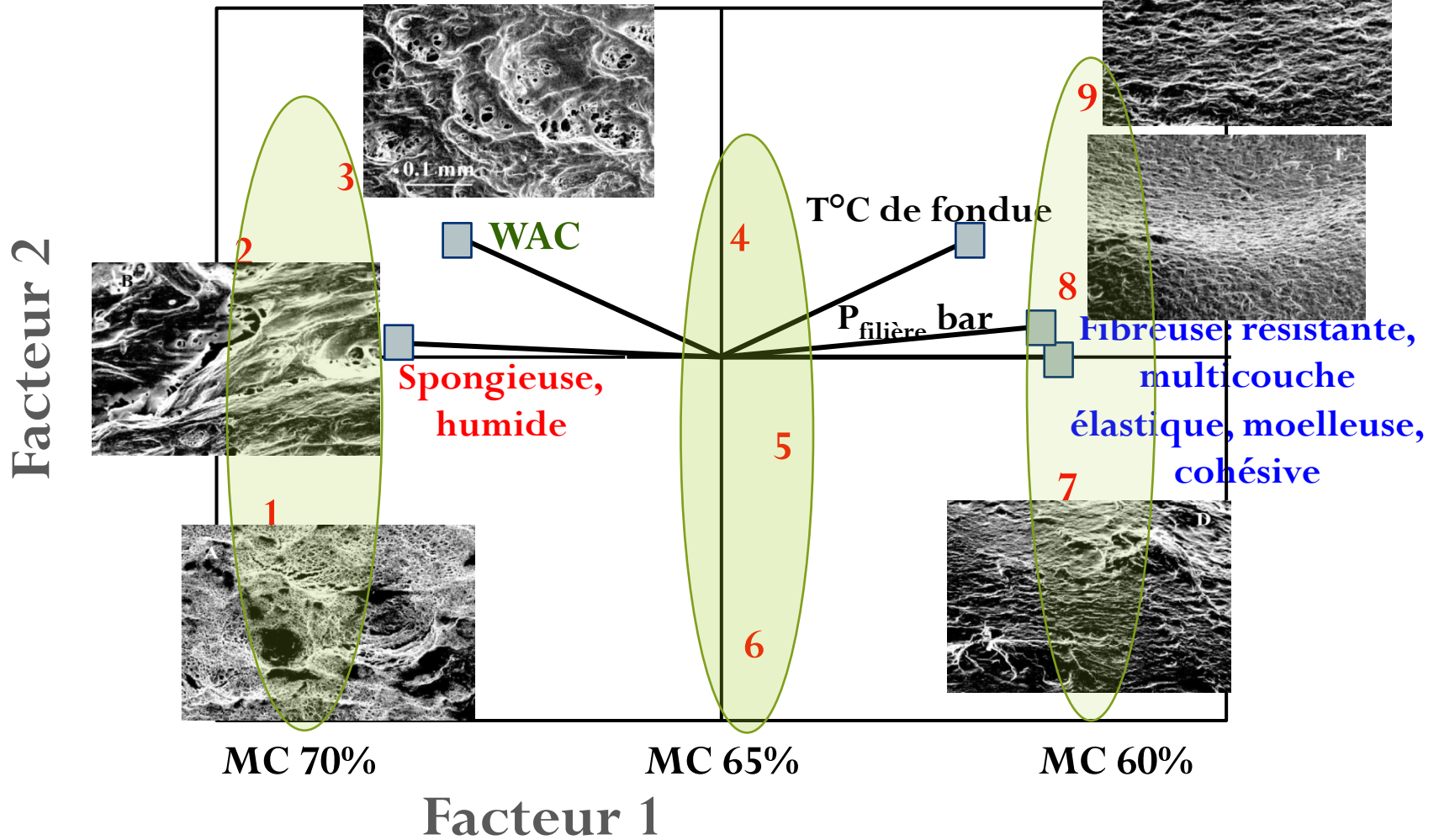
(Osen et al., 2014)

- T °C (+) \Rightarrow Ecoulement dans la filière (+) turbulence;
 - Structure (+) homogène & lisse, fibres (+) alignés dans la direction de l'extrusion,
 - Résistance à l'étirement (+)

Structure – Propriétés sensorielles

Microscopie optique

Isolat de protéine de soja – Amidon de blé (9:1)



(Lin et al., 2002)

EAU MC (-) => T_p °C & P_{filière} bar (+), Structure finement fibreuse(+)

ETUDE DE CAS 2:

ANALOGUES de VIANDE A TENEUR FAIBLE EN EAU &
ALIMENTS SEMI-HUMIDES pour ANIMAUX de COMPAGNIE

Teneur en eau < 35% b.h.

EXTRUSION – SECHAGE - REHYDRATATION

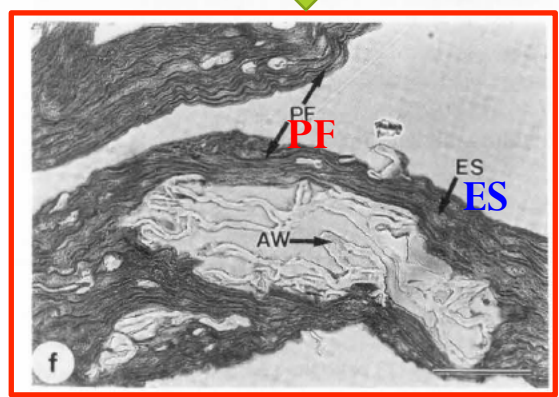
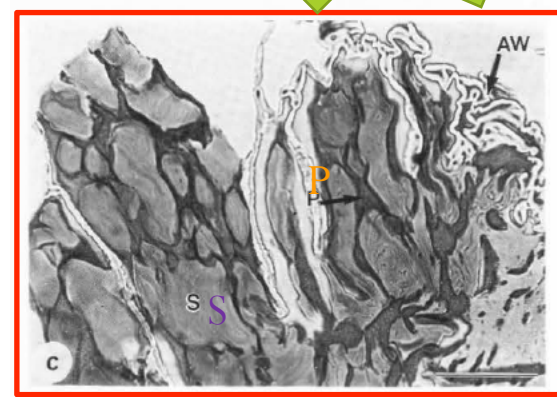
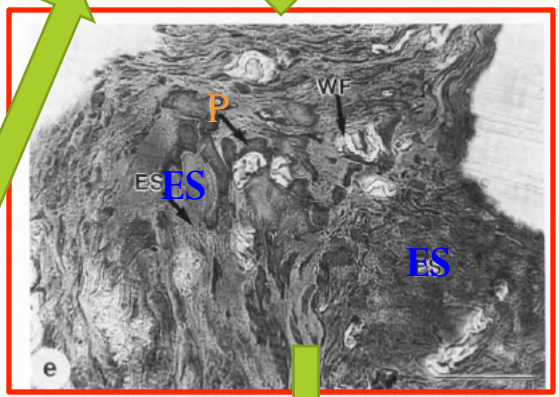
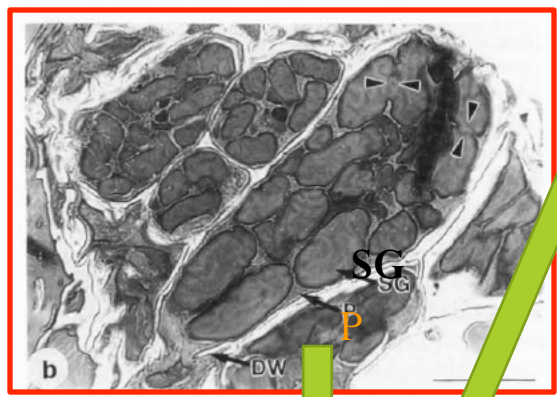
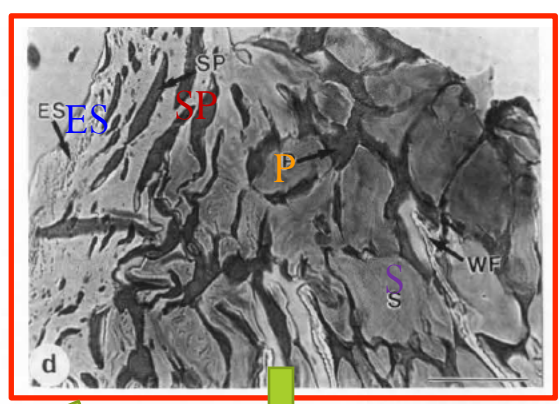
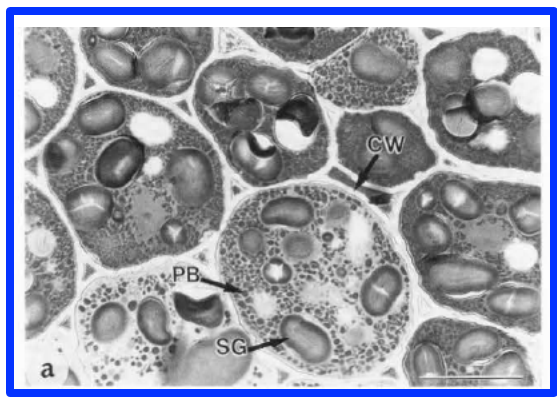


Caractéristiques des produits

- Taille: 6 – 20 mm
- Absorption de l'eau
- Temps de réhydratation (< 15 min)
- Densité: « flottabilité » (Aquaculture)
- Imiter la viande sur les aspects:
 - Apparence
 - Structure multicouche & fibreuse
 - Texture
 - Caractéristiques de cuisson



**Cellules
de
stockage
de
semences
de pois**



**Extrudés
à base de
farine de
pois**

MC 22.4%
Q 39 kg/h
150°C
215 rpm

**Transformation
de la structure
au cours de la
cuisson-
extrusion**

« MET, 0.3 mm »

SG = Granules d'amidon

S = Amidon

P = Protéine

SP = Protéine sous
forme de fuseau

PF = Fibres de protéine

ES = Amidon expansé

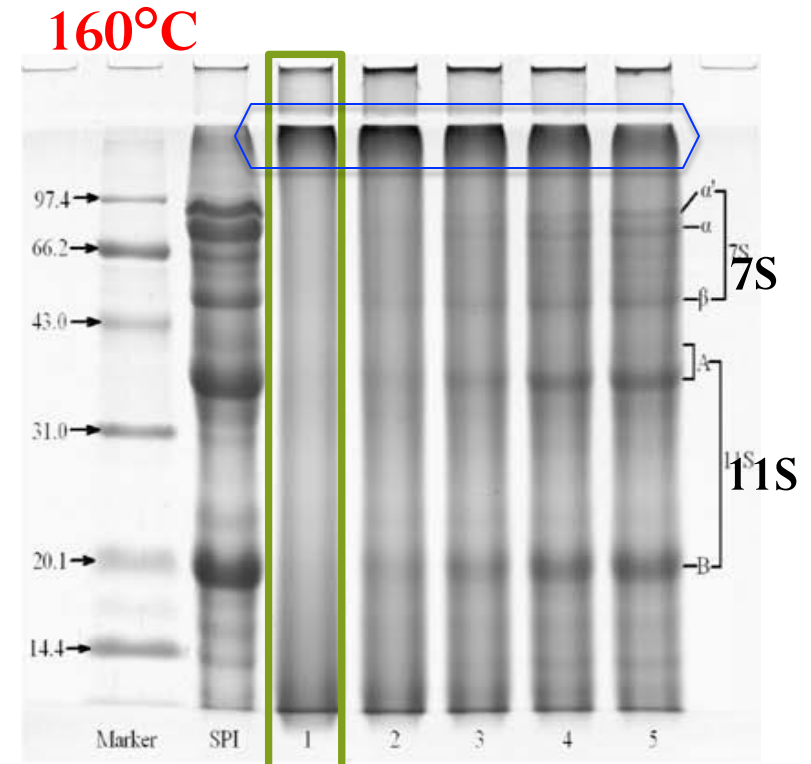
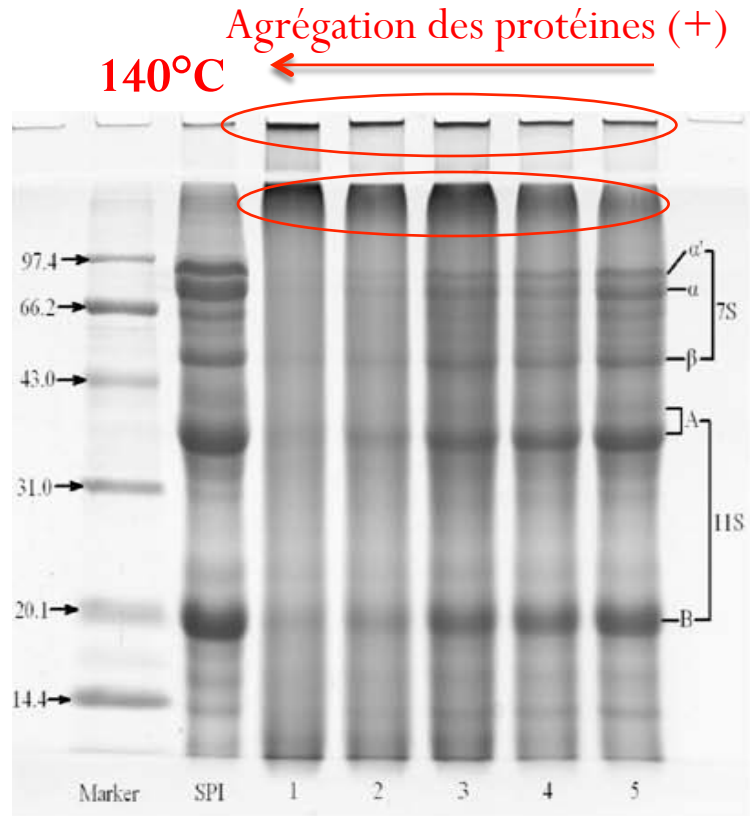
Figure 1. Light microscope photographs of: a) storage cells of pea seed, b-f) extruded pea flour showing several stages of transformation during extrusion-cooking (water added: 22.4%, feed rate: 39 kg/h, temperature: 150 °C, screw speed: 215 rpm). SG: starch granule, PB: protein bodies, CW: cell wall, P: proteins, DW: disrupted cell wall, S: starch, AW: assembled cell walls fragments, ES: expanded starch, WF: cell wall fragment, SP: spindle-shaped protein, PF: protein fiber. Opposing arrows show fused starch granules. Bar = 40 μm.

(Hdech et al. 1991)

Distribution de la masse moléculaire (Chen et al. 2010)

Fractionation des protéines par électrophorèse (SDS-PAGE)

Isolat de protéine de soja
(20 g/min, 160 rpm)



EAU MC % 28 36 44 52 60

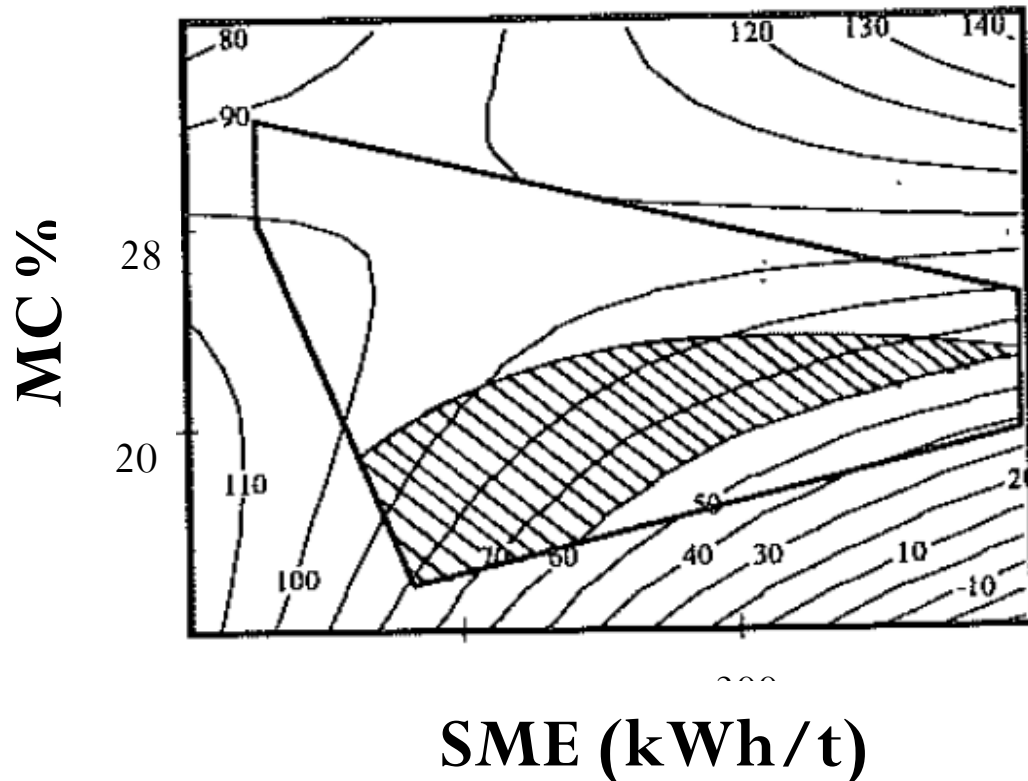
28 36 44 52 60

Profil coloré de manière uniforme & sans bandes protéiques à MC (-) & T°C (+) =>

- 1) Depolymérisation des protéines en unités plus petites => éluées dans un tampon*
- 2) Formation des agrégats (grande MW) => bloquées à l'entrée de gel*

Variables d'extrusion optimales pour la farine de pois

Superposition de Surfaces de réponse de Solubilité



Optimisation multi-objectifs:

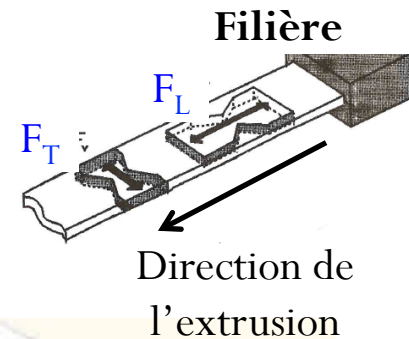
- 1) Indice de solubilité de l'amidon dans l'eau (WSI)
- 2) Solubilité des protéines dans SDS+DTT

(Della Valle et al. 1994)

> 60%

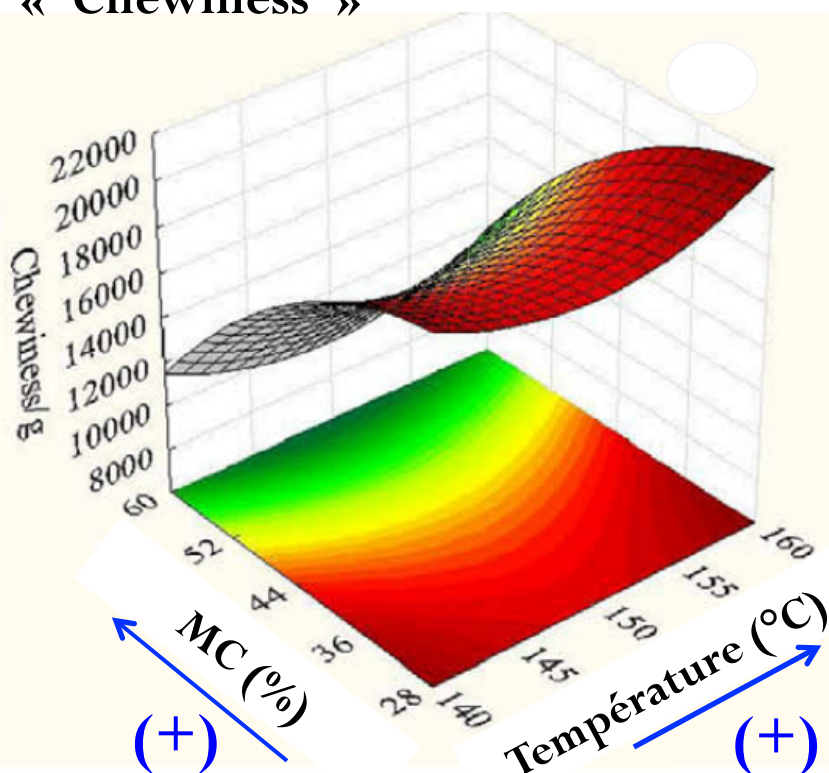
Propriétés mécaniques = f(MC Eau%, T°C)

Isolat de protéine de soja (20 g/min, 160 rpm)



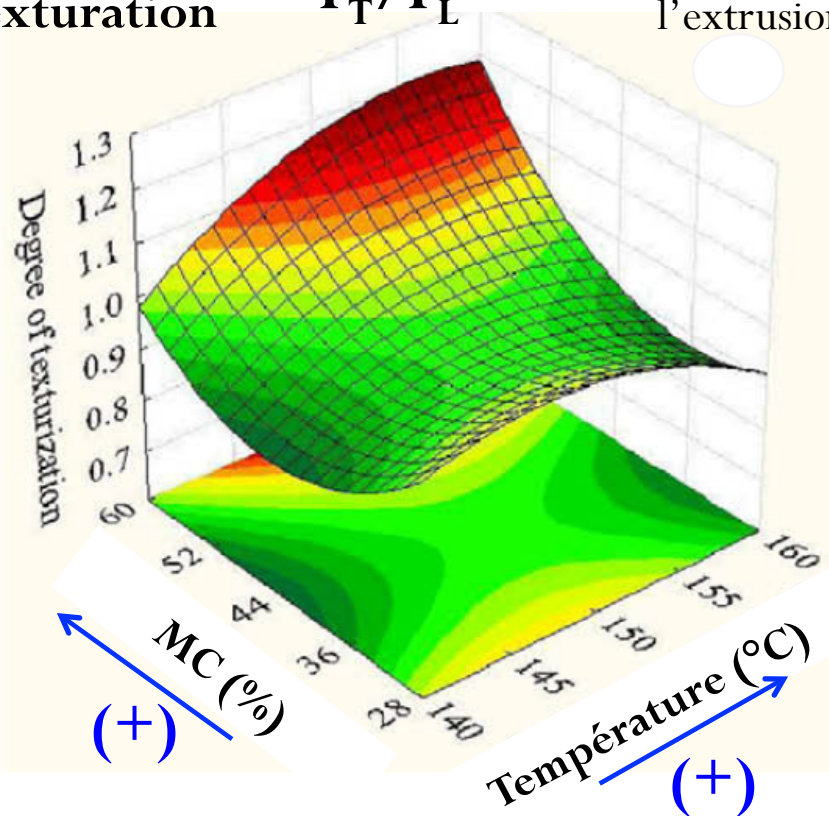
Degré de texturation = F_T/F_L

« Chewiness »



Effet T°C < Effet MC

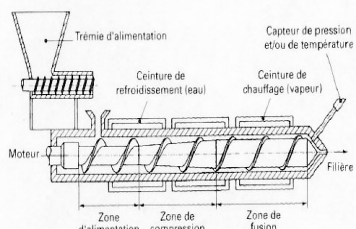
MC (+) => « Chewiness » (-)



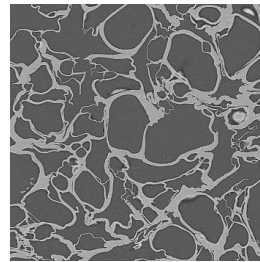
Importance de l'interaction MC & T°C
 A MC (+) & T°C (+) => Texturation (+)

METHODES & MODELES

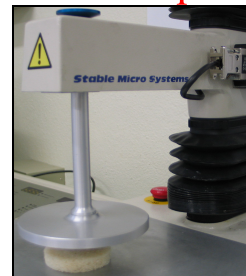
Elaboration



Structure



Propriétés
mécaniques



Propriétés
d'usage:

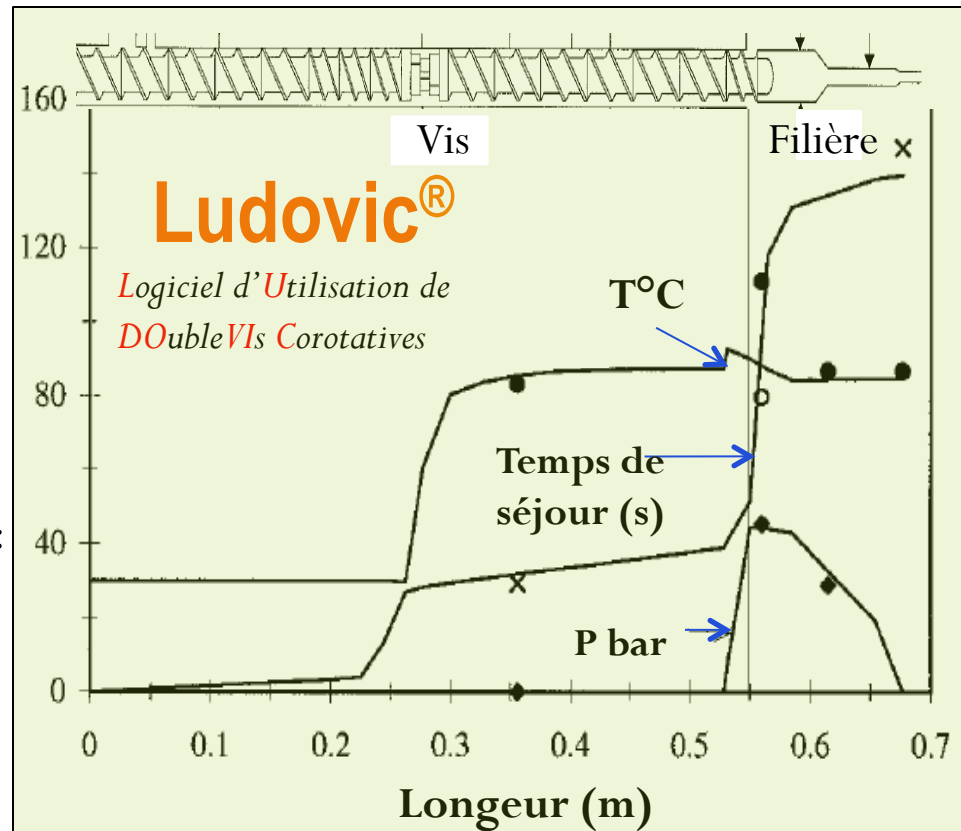
Nutritionnel,
Sensoriel,
Texture,
Mastication,...

1) SIMULATION D'EXTRUSION BI-VIS par logiciel Ludovic®

Var. d'entrée



Géométrie de machine
Propriétés thermo-
rhéologiques des
matériaux
Conditions opératoires:
Q kg/h, T°C, N rpm,
Water %



(Redl et al. 1999)

Var. de sortie



- Profil d'écoulement
 - T°C,
 - P bar,
 - SME kJ/kg
 - η Pa.s
- Déstructuration d'amidon

Modèle mécanique 1D d'extrusion

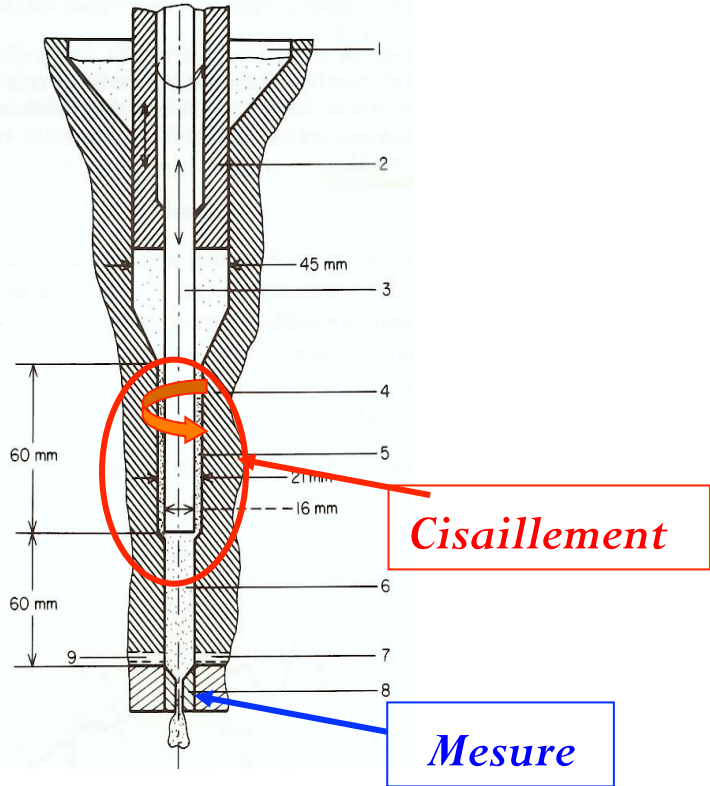
Eq. mouvement pour Element de vis

$$Q_c = F_p^* \frac{1}{8\eta^*} \frac{\Delta P^*}{\Delta \theta^*} W^* (R_e^2 - R_i^2)$$

$$\left[1 - \left(\frac{2 R_i R_e}{R_e^2 - R_i^2} \ln \frac{R_e}{R_i} \right)^2 \right]$$

2) COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE de phase fondue

- Rheoplast[®] (pre-cisaillement)



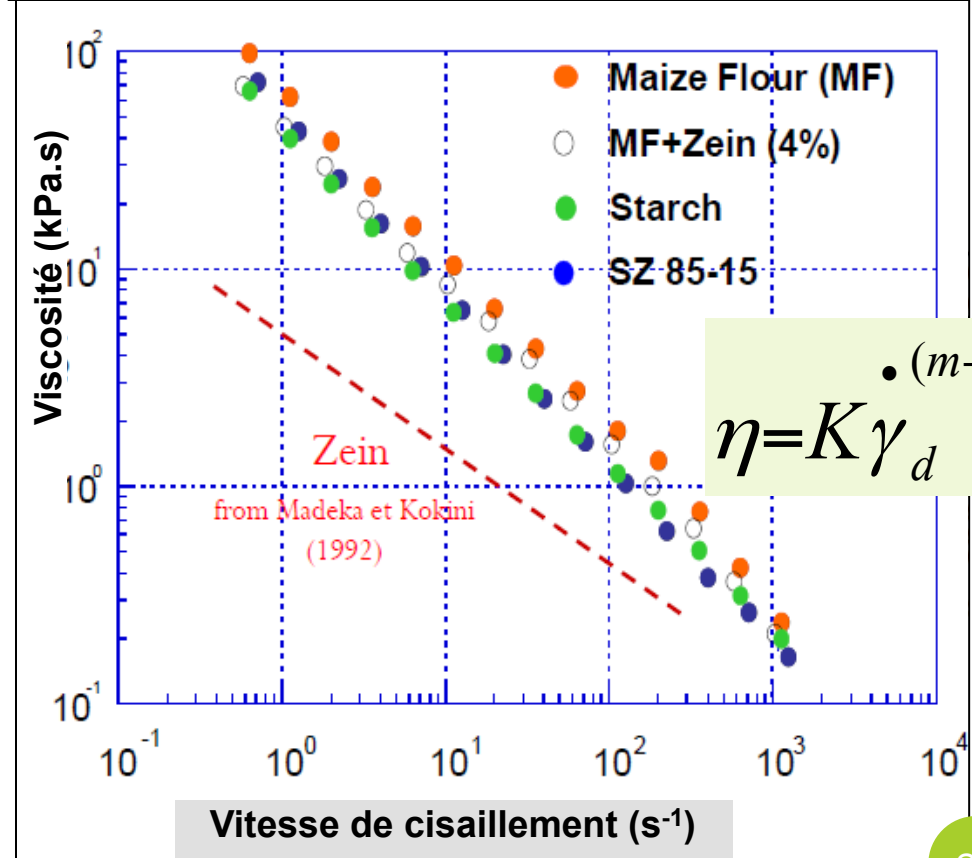
Rhéométrie capillaire :

Filière L/D : 0, 4, 8, 16 ⇒

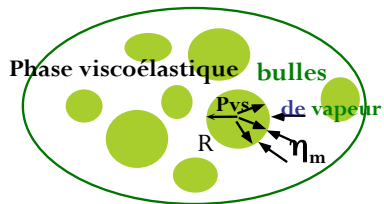
pression=f(vitesse de cisaillement apparente)

Corrections de Bagley et analyse de Rabinovitsch

Aucun effet significatif de % protéine:
Ecoulement est dominé par le comportement de
l'amidon fondu



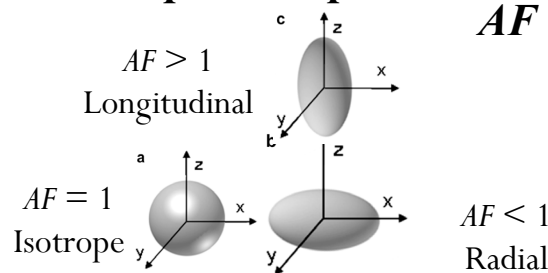
3) MODELE PHENOMENOLOGIQUE de l'EXPANSION



Croissance des bulles

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dt} \propto \frac{p_{vs}}{\eta_m}$$

Anisotropie d'expansion

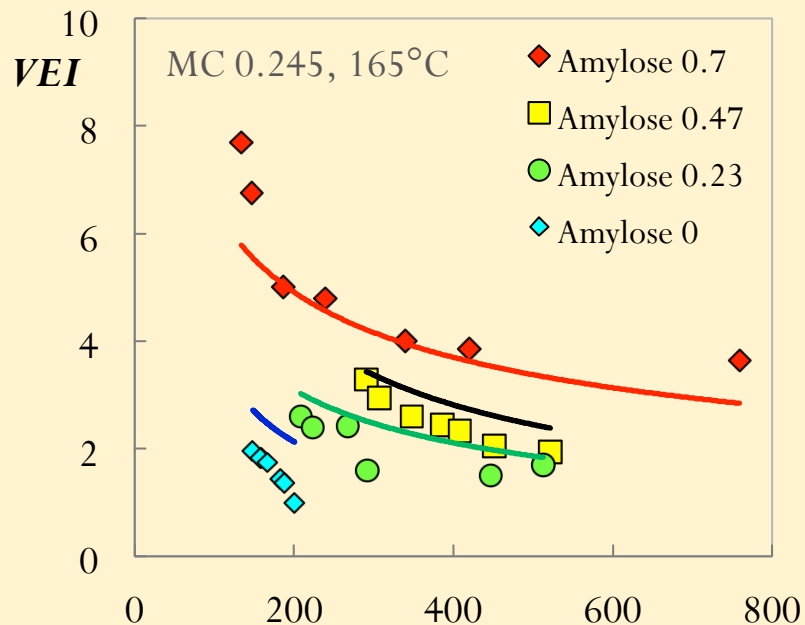


$$AF = \frac{VEI}{SEI}^{3/2}$$

$$SEI = \frac{Surface_{mousse}}{Surface_{filière}}$$

Modèle général d'expansion

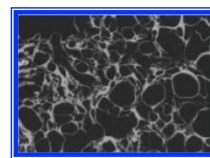
$$VEI \approx \frac{\rho_{fondue}}{\rho_{mousse}} = \alpha \cdot (\eta / \eta_0)^n$$



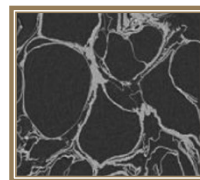
Viscosité de cisaillement (Pa.s)

« Scale down » de la structure
« Macroscopique » à « Cellulaire »

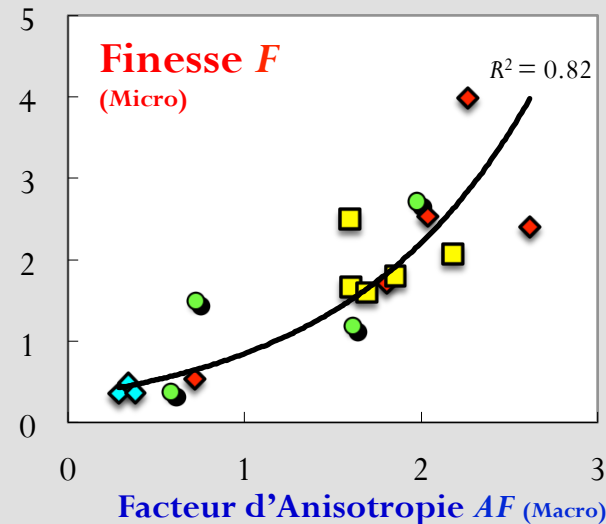
$$F = \sqrt{\frac{\left(\frac{250}{MWT}\right)^2 + \left(\frac{1}{MCS}\right)^2}{2}}$$



F > 1 → Fine

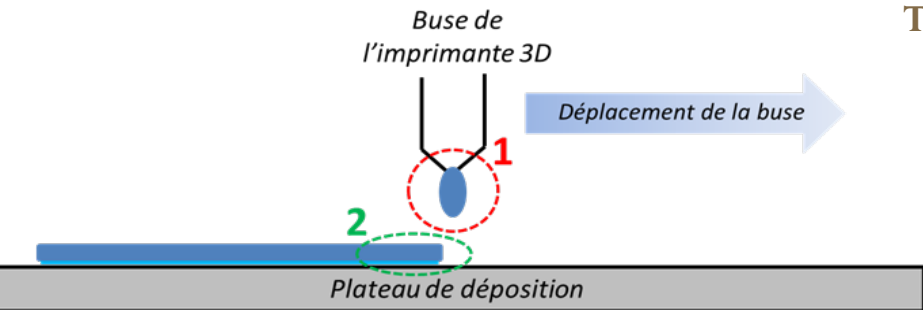
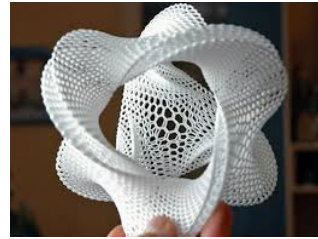
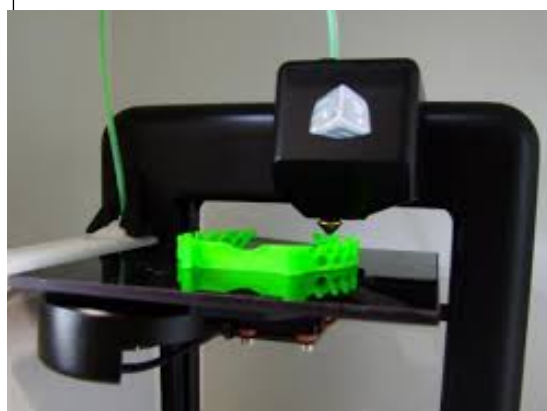


F < 1 → Grossière

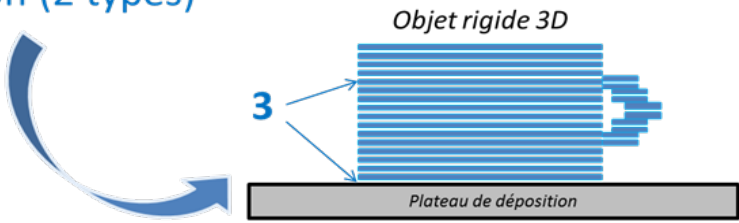


Fabrication additive, impression 3D & prototypage virtuel

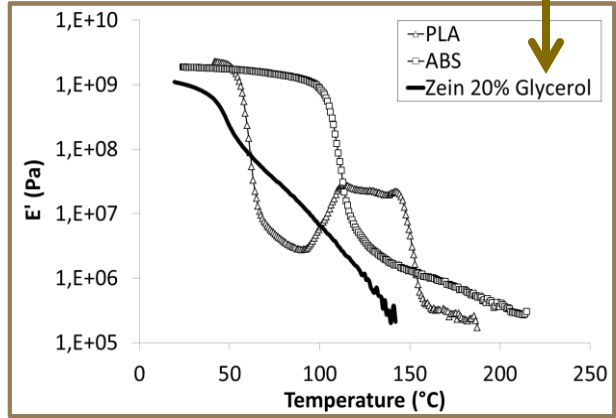
Procédé d'adhésion de matière pour fabriquer des objets à partir d'un modèle numérique 3D, couche par couche => Meilleur contrôle des structures / propriétés



- 1 : Ecoulement
- 2 : Rigidification
- 3 : Adhésion (2 types)



Comportement Thermo-mécanique (DMA)

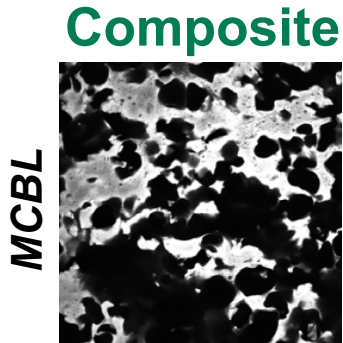


Quelles propriétés thermo-rhéologiques définissent l'ouvrabilité des biopolymères par l'3D-FDM ?
 Diagrammes d'état et modélisation mécanique pour une formulation raisonnée (**zéine** + ...).
 + Prototypage virtuel via optimisation multi-critères

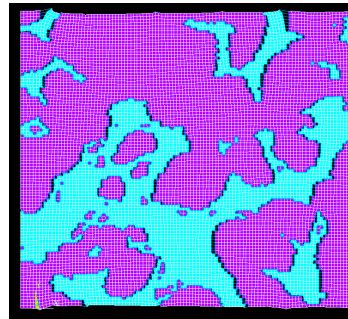
4) Module élastique des composites expansés amidon-zéine

Méthode des Elements Finis

Micro-échelle



Amidon / Protéine

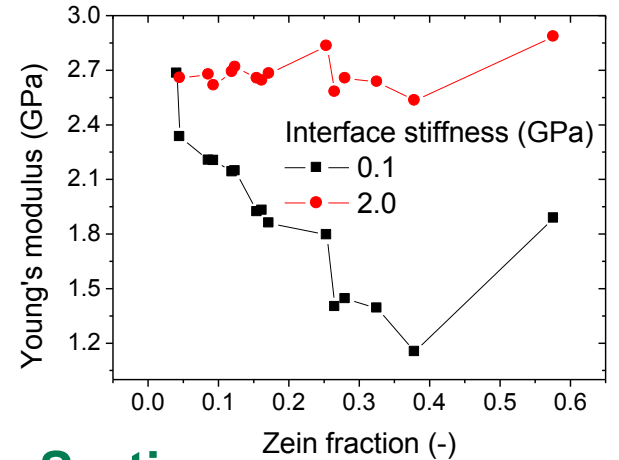


Maillage

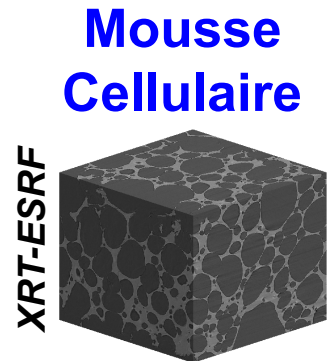
Simulation
d'essais
mécaniques



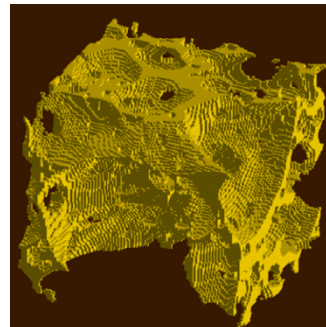
Contribution de
la rigidité de l'interface



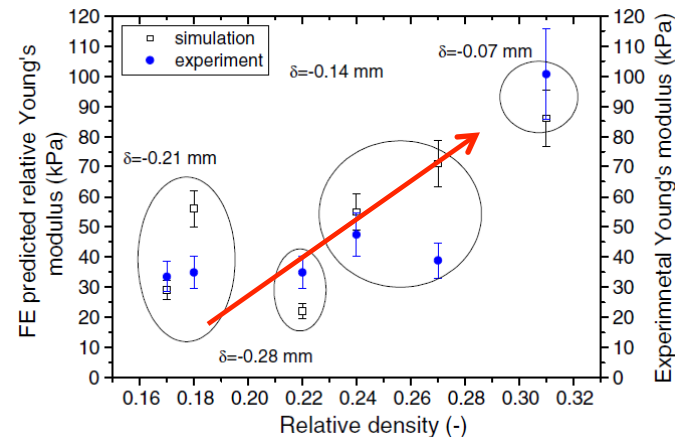
Meso-échelle



XRT-ESRF

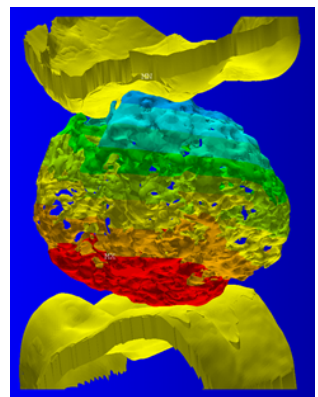


Sortie / Entrée Homogénéisation



Raffinage du modèle Gibson-Ashby

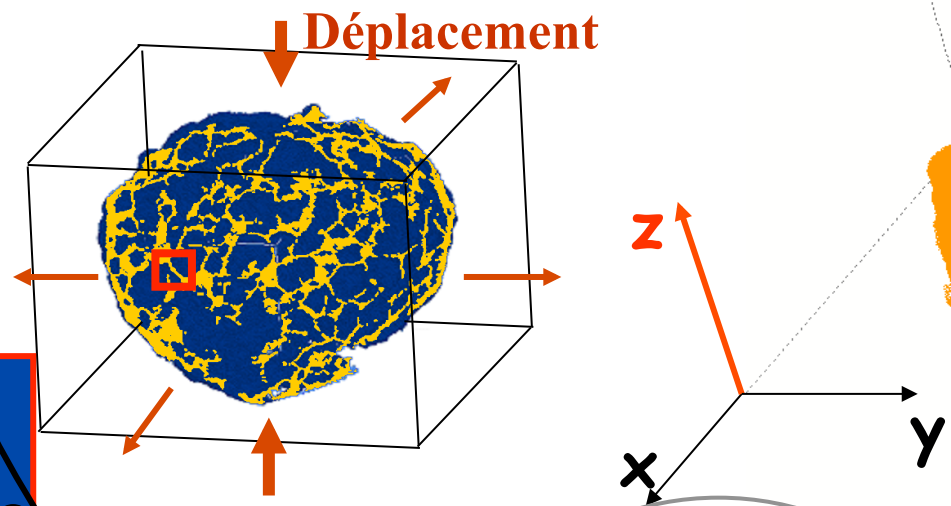
(5) Simulation numérique de la fragmentation d'aliments céréaliers pendant la mastication



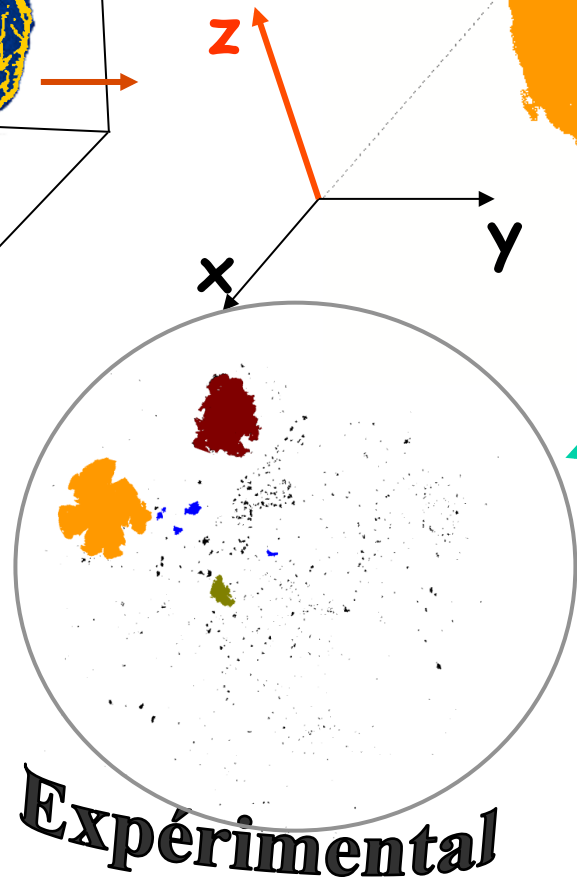
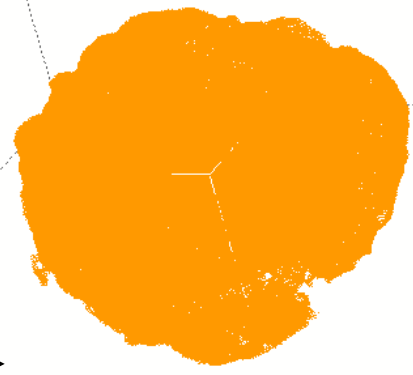
FEM



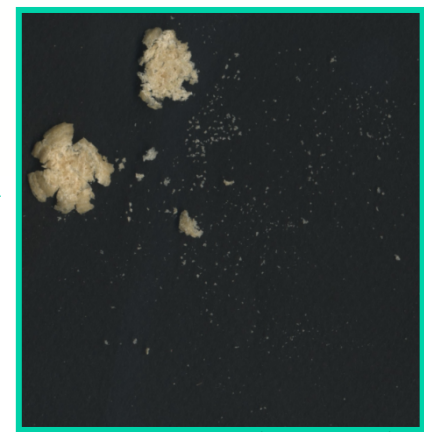
Compression
Déplacement final = 8.5 mm



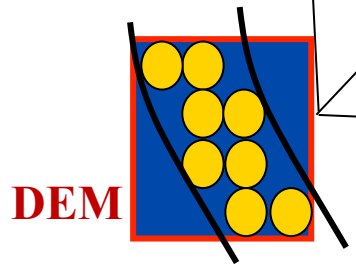
Coupe



Expérimental



*Hedjazi et al.
Eng. Fract. Mech., CARP, 2011
Int. J. Solid Struct., 2012
FRI, 2013, 2014*



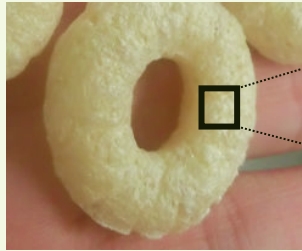
DEM

- Application des principes de la mécanique de la **rupture**
- **Imagerie 3D** et conditions de mastication
- Construction d'un modèle Réaliste structure / **texture** par **Eléments Finis** & **Eléments Discrets**

6) PROJET EN COURS: Développement des snacks extrudés riches en protéines, à partir des farines protéagineux : Approche de modélisation (PROTEX)

- **Collaboration:** INRA: BIA, IATE, & CSGA, ONIRIS, Karlsruhe Institute of Technology (2016 – 2018)
- **Objectifs:**
 - ✓ Etudier l'impact de l'enrichissement de protéines de légumineuses sur le procédé d'extrusion de snacks amylicés et leur structure, texture et propriétés nutritionnelles.
 - ✓ **Etendre le modèle phénoménologique d'expansion** afin de prédire les structures macro et cellulaire
 - ✓ Développer des snacks adaptés à la mastication humaine
- **Modèles d'aliments:** Mousses solides à partir de
 - Farines de pois et
 - Mélanges Amidon de pois – Isolate de protéine de pois

Modélisation: Approche multi-échelle

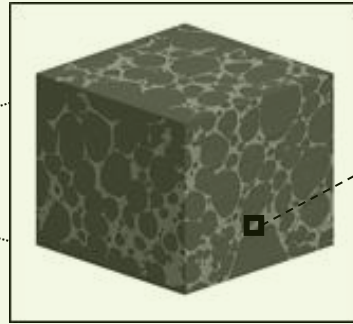


(a)

Macro-échelle

Snacks entiers

- Indices d'expansion
- Facteur d'anisotropie

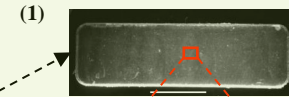


(b)

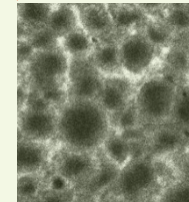
Méso-échelle

Mousses cellulaires

- Porosité
- Finesse



(1)



(2)

Micro-échelle (Parois cellulaires)

- Matériau bio-composite dense
- Morphologie du réseau amidon-protéines

- Modélisation phénoménologique de l'Expansion
- Modélisation phénoménologique de la relation Structure – Nutrition
- Modélisation mécanique de la Texture
- Masticateur virtuel (*in vitro*): vers la modélisation mécanique de la mastication

Merci pour
votre attention



Discussion....

