



HAL
open science

Elaboration et comportement mécanique de matériaux composites amylo-protéiques

Imen Jebalia

► **To cite this version:**

Imen Jebalia. Elaboration et comportement mécanique de matériaux composites amylo-protéiques. Génie des procédés. Ecole doctorale Écologie Géosciences Agronomie Alimentation (Rennes), 2020. Français. NNT: . tel-03330394

HAL Id: tel-03330394

<https://hal.inrae.fr/tel-03330394>

Submitted on 31 Aug 2021

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.

Thèse de doctorat de

L'UNIVERSITE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 600
Ecole doctorale Ecologie, Géosciences, Agronomie et Alimentation
Spécialité : « *Génie des procédés agroalimentaires* »

Par

Imen JEBALIA

Elaboration et comportement mécanique de matériaux composites amylo-protéiques

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 24 novembre 2020
Unité de recherche : INRAE Biopolymères Interactions et Assemblages, Nantes, France.

Rapporteurs avant soutenance :

Françoise Berzin
Jean-Yves Delenne

Professeur, Université de Reims Champagne Ardenne, France
Directeur de recherche, INRAE Montpellier, France

Composition du Jury :

Président : Remi Deterre
Examineurs : Veronique Sante-Lhoutellier
Emmanuelle Abisset-Chavanne

Professeur, Université de Nantes, France
Directrice de recherche, INRAE Clermont-Ferrand
Professeur, ENSAM, France

Dir. de thèse : Guy Della Valle
Co-dir. de thèse : Sofiane Guessasma
Co-encadrant de thèse : Magdalena Kristiawan

Ingénieur de recherche, INRAE Nantes, France
Chargé de Recherche, INRAE Nantes, France
Chargée de Recherche, INRAE Nantes, France

Invité : Antoine Germain

Ingénieur de recherche, Valorex, France

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse, Françoise Berzin et Jean-Yves Delenne pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire, ainsi que Remi Deterre, Veronique Sante-Lhoutellier, Emmanuelle Abisset-Chavanne et Antoine Germain pour avoir accepté d'évaluer ma thèse. Je remercie également les membres de comité de suivi de thèse, Valérie Micard et Gilles Ausias, pour leur précieuse contribution à l'avancement de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à mes encadrants Guy Della Valle, Sofiane Guessasma et Magdalena Kristiawan, qui m'ont conféré les meilleures conditions de travail. Je les remercie pour le temps et l'effort qu'ils m'ont consacré en gardant toujours leur bonne humeur. Je les remercie pour les précieux conseils et leur rigueur scientifique dont j'ai pu bénéficier tout au long de ces trois années.

Je remercie tous les membres de l'équipe MC2 qui m'ont bien accueilli, pour leur gentillesse et leur convivialité. Je remercie mon collègue de bureau Jean-Eudes pour sa bonne humeur et les bons moments qu'on a partagé notamment pour « rénover » notre bureau. Je le remercie aussi pour son aide pour le bon déroulement des manip, et sa patience pendant l'extrusion des échantillons surtout quand ça ne fonctionne pas comme on veut. Je remercie spécialement Laurent pour tous les conseils et l'aide qu'il m'a fourni tout au long de ma thèse. Je remercie également Anne-Laure qui m'a beaucoup appris sur l'analyse d'image, et Denis pour les échanges constructifs qu'on a eu sur mon travail de thèse.

Je tiens à remercier Maria Charalambides, Samuel Humphry-Baker et Ruth Brooker qui m'ont chaleureusement accueilli au sein de leurs laboratoires à Imperial College-Londres pour la réalisation des tests de nanoindentation et de traction. De même, je remercie Valérie Micard qui m'a accueilli à IATE-Montpellier pour les analyses de solubilité des protéines.

Je suis ravie d'avoir partagé des moments agréables avec d'autres non permanents « Ephem'R » de toutes les équipes de BIA, Aicha, Emmanuelle, Remy, Somia, Malika, Dafné, Maude, Florence, Ioana, Melissa, Amir, Yuzi, Léna, Zahra, Line et Veronica. Je les remercie pour leur gentillesse et leur bienveillance.

Enfin, je remercie infiniment mes parents, mes frères et mon mari qui n'ont jamais cessé de me combler d'amour, de soutien et d'encouragements. Je leur offre, à mon tour, cette réussite et leur promets plein d'autres. Un grand merci à toute ma famille et à mes amies qui sont toujours à mes côtés, je pense à Safia, Wided, Amira, Emna², Kaouthar, Nadia, Wafa, Sourour, Insaf, Farah, Olfa, Essia, Malek.

ABSTRACT

Starchy extruded foods are considered as solid foam and their texture is defined by their structure and the mechanical properties of the cell-wall, or constitutive material. This material is envisioned as dense composite of starch and proteins. In addition to composition, the mechanical properties of these composites depend on their morphology, created during extrusion. In this context, the aim of our study is to determine the relationship between morphological features and mechanical properties of legume based starch-protein composites in glassy state, using experimental and finite element modelling (FEM) approaches. In this purpose, dense pea composites having various starch-protein morphologies were obtained by twin-screw extrusion of pea flour and blends of pea starch and protein isolates (SP). Microscopy study of these samples revealed that their morphology displayed protein aggregates embedded in an amorphous starch matrix. This microstructure can be described by several features, such as the median size of protein aggregates, and a protein-starch interface index (I_i) derived from their total perimeter and area. These morphological features depended on the extent of starch destructure and of protein aggregations, which are controlled by material composition and specific mechanical energy ($100 < SME < 2000$ kJ/kg) during extrusion. Pea flour composites exhibited a brittle mechanical behavior, whereas rupture of SP blend composites occurred in the plasticity domain at higher breaking stress and strain. The impact of morphological features, in particular of I_i , was explained by the poor interfacial adhesion between pea starch and pea protein aggregates. Nanoindentation study showed that the starch and protein phases, and the interphase of the composites exhibited significantly different values of modulus, depending on their composition and transformation. These results fed the FEM mechanical modelling study, which indicated that the elastic-plastic constitutive law following Voce scheme represented adequately the macroscopic and microscopic mechanical behaviors of pea composites. The implementation of these laws on the meshed microstructure of pea composites allowed predicting their mechanical behavior at macroscopic scale. This work provides a solid basis for further development of predictive models of the texture of legume based extruded foods.

KEYWORDS: Extrusion, morphology, constitutive law, mechanical modelling, protein aggregates, interface, starch destructuring.

RESUME

La texture des aliments amylacés extrudés, considérés comme des mousses solides, est définie par la structure et les propriétés mécaniques du matériau pariétal, ou constitutif. Ce matériau est envisagé comme un composite amylo-protéique dense. Outre sa composition, ses propriétés mécaniques dépendent de la morphologie créée lors de l'extrusion. Dans ce contexte, le but de notre étude est de déterminer la relation entre les caractéristiques morphologiques et les propriétés mécaniques des composites amylo-protéiques issus de protéagineux en utilisant une approche expérimentale et de modélisation par la méthode des éléments finis (MEF). Dans ce but, des composites denses, à base de farine de pois et de mélanges amidon-isolat de protéines de pois (AP), ont été obtenus par extrusion bi-vis. Leur morphologie, révélée par microscopie, présente des agrégats protéiques dispersés dans une matrice d'amidon amorphe. Cette morphologie peut être décrite par des caractéristiques, telles que la taille médiane des agrégats protéiques, et un indice d'interface (I_i) amidon/protéines défini à partir de leur périmètre et surface totale. Ces caractéristiques morphologiques varient avec le niveau de déstructuration de l'amidon et l'agrégation de protéines, modulées par la formulation et l'énergie mécanique spécifique ($100 < EMS < 2000$ kJ/kg) appliquée lors de l'extrusion. Les composites de farine de pois présentent un comportement fragile avec rupture dans le domaine élastique, tandis que les composites de mélanges AP présentent une rupture dans le domaine plastique, pour des contraintes et déformations plus élevées. L'impact des caractéristiques morphologiques, en particulier de I_i , sur le comportement mécanique s'explique en partie par la faible adhésion interfaciale entre l'amidon et les agrégats protéiques. Une étude par nanoindentation permet de déterminer les modules locaux des phases de l'amidon, de protéines et l'interphase, et de montrer que leurs valeurs varient avec la composition et la transformation des composites. Ces résultats alimentent un modèle mécanique (MEF), qui indique que la loi constitutive élastoplastique suivant le modèle de Voce représente bien le comportement mécanique des composites. L'implémentation de ces lois sur la microstructure maillée des composites a permis de prédire leur comportement mécanique à l'échelle macroscopique. Ce travail fournit une base solide pour le développement ultérieur de modèles prédictifs de la texture des aliments extrudés à base de protéagineux.

MOTS CLES : Extrusion, morphologie, loi de comportement, modélisation mécanique, interface, agrégats de protéines, déstructuration de l'amidon.

TABLE DES MATIERES

ABSTRACT	1
RESUME.....	2
TABLE DES MATIERES.....	3
INTRODUCTION ET CONTEXTE.....	7
CHAPITRE 1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	9
1. Les protéagineux, généralités :	11
2. Les principaux constituants du pois	13
2.1. Amidon.....	13
2.1.1. Composition du grain d'amidon	14
2.1.2. Organisation granulaire	14
2.1.3. Organisation cristalline.....	15
2.1.4. Transition hydro-thermique de l'amidon.....	16
2.2. Protéines de pois.....	20
2.2.1. Composition de protéines de pois.....	20
2.2.2. Structures des protéines	20
2.2.3. Dénaturation et agrégation des protéines.....	21
2.3. Fibres.....	24
2.4. Synthèse.....	25
3. Traitement thermomécanique de l'amidon et des protéines	26
3.1. Le procédé d'extrusion	26
3.2. Modification structurale de l'amidon	27
3.3. Modification structurale des protéines	28
3.4. Comportement rhéologique à l'état fondu dans des conditions d'extrusion	31
3.5. Les mousses solides.....	34
3.6. Synthèse.....	35
4. Les composites à base d'amidon et de protéines.....	36
4.1. Définitions et généralités.....	36
4.2. Morphologies.....	37
4.2.1. Types de la morphologie et techniques de caractérisation	37
4.2.2. Cas de composites amylo-protéiques	39
4.3. Propriétés mécaniques	40
4.3.1. Propriétés mécaniques des constituants purs.....	40
4.3.2. Propriétés mécaniques des composites.....	43
4.4. Synthèse.....	46

TABLE DES MATIERES

5.	Modélisation du comportement mécanique de composites	48
5.1.	Modèles analogiques et phénoménologiques des propriétés mécaniques	48
5.1.1.	Modèles analogiques élémentaires	48
5.1.2.	Modèles analogiques complexes	51
5.1.3.	Modèles phénoménologiques	53
5.2.	Méthode des éléments finis MEF	59
5.2.1.	Présentation générale de la MEF	59
5.2.2.	Modélisation numérique du comportement mécaniques des mousses solides	61
5.2.3.	Modélisation numérique du comportement mécanique des composites denses	61
5.3.	Synthèse	65
CONCLUSIONS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE, OBJECTIFS ET DEMARCHE DE LA THESE		67
CHAPITRE 2: MATERIELS & METHODE		71
Introduction		73
1.	Matières premières et formulations	73
1.1.	Farine et constituants purs de pois	73
1.2.	Préparation des mélanges d'amidon de pois et PPI	73
1.3.	Calcul de la fraction volumique de particules (protéines, fibres)	74
1.4.	Mesure de la teneur en eau (MC)	74
1.5.	Transitions thermiques des matières premières	75
2.	Elaboration des matériaux	76
2.1.	Mesure du comportement rhéologique à l'état fondu	76
2.2.	Procédé d'extrusion	80
2.3.	Thermomoulage	82
3.	Evaluation de la transformation des constituants	82
3.1.	Transformation de l'amidon par AED en excès d'eau	82
3.2.	Hydrosolubilité de la fraction solide	83
3.3.	Transformation de protéines	84
4.	Imagerie	86
4.1.	Microscopie confocale à balayage laser (MCBL)	86
4.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	90
5.	Caractérisation mécanique	90
5.1.	Détermination des propriétés mécaniques globales	90
5.2.	Détermination des propriétés mécaniques locales	93
6.	Modélisation mécanique du comportement des matériaux	98
6.1.	Démarche de la modélisation mécanique et MEF	98

TABLE DES MATIERES

6.2.	Détermination de la loi constitutive des composites à l'échelle macroscopique.....	100
6.3.	Simulation du test de nanoindentation	103
6.4.	Détermination de la loi constitutive des composites à l'échelle de la microstructure	106
CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSIONS		111
Partie 1: Mise au point des matériaux extrudés et caractérisation de leurs transformations		113
1.	Conditions opératoires du procédé d'extrusion	115
2.	Transformation des constituants.....	119
2.1.	Transition thermique de l'amidon	119
2.2.	Hydrosolubilité de la fraction solide	122
2.3.	Transformation des protéines	124
3.	Comportement rhéologique de matériaux à l'état fondu	133
4.	Simulation des essais d'extrusion.....	138
5.	Conclusion.....	145
Partie 2: Caractérisation mécanique et structurale des matériaux		147
1.	Teneur en eau de matériaux extrudés	149
2.	Propriétés mécaniques	149
2.1.	Comportement mécanique de constituants purs	151
2.2.	Comportement mécanique des extrudés de farine et mélanges AP	151
2.3.	Effet de la fraction volumique de composés non amylacés.....	153
2.4.	Synthèse.....	156
3.	Morphologie	157
3.1.	Observations microscopiques.....	157
3.2.	Analyse de la morphologie des phases.....	162
3.3.	Synthèse.....	168
4.	Relation entre comportement mécanique et morphologie.....	168
5.	Propriétés mécaniques locales de composites	171
6.	Conclusion.....	179
Partie 3: Modélisation multi-échelle du comportement mécanique des composites denses ...		181
1.	Flexion 3-points à l'échelle de la macrostructure.....	183
1.1.	Analyse de la sensibilité au maillage.....	183
1.2.	Identification des paramètres des lois constitutives	183
1.3.	Effet de la teneur en protéine et de la morphologie sur les paramètres élastoplastiques .	189
1.4.	Conclusion.....	191
2.	Modélisation de l'essai de traction en prenant en compte la microstructure avec interface parfaite.....	192
2.1.	Analyse de convergence de maillage.....	192

TABLE DES MATIERES

2.2.	Comparaison avec les résultats expérimentaux	193
2.3.	Conclusion.....	193
3.	A l'échelle locale (modélisation de l'essai de nanoindentation)	195
3.1.	Analyse de la sensibilité du maillage	195
3.2.	Vérification du test expérimental	196
3.3.	Identification des paramètres des lois constitutives	197
3.4.	Champs de contraintes et de déformation.....	201
3.5.	Propriétés mécaniques locales.....	202
3.6.	Conclusion.....	204
4.	Modélisation de l'essai de traction en prenant en compte la microstructure avec interphase imparfaite	204
4.1.	Analyse de convergence de maillage.....	205
4.2.	Validation du modèle	205
4.3.	Champs de contrainte et de déformation.....	208
4.4.	Effet de la teneur en protéines et de caractéristiques morphologiques.....	215
4.5.	Conclusion.....	216
5.	Conclusion.....	217
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	219
	COMMUNICATION ET VALORISATION DES RESULTATS OBTENUS AU COURS DE LA THESE	223
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	225
	ANNEXES	239
	Annexe 1: Conditions opératoires du procédé d'extrusion	240
	Annexe 2. Transformation des constituants et simulation de l'extrusion sur Ludovic®	245
	Annexe 3 : Propriétés mécaniques de matériaux.....	248
	Annexe 4 : Morphologie des matériaux extrudés.....	250
	Annexe 5 : Relation entre propriétés mécaniques et caractéristiques morphologiques.....	252
	Annexe 6: Propriétés mécaniques locales des composites	255
	Annexe 7: Modélisation numérique par la méthode des éléments finis	257

INTRODUCTION ET CONTEXTE

Les protéagineux (pois, lentilles, féverole, ...) sont une excellente source de protéines (20-30% matière sèche), fibres (10-30%), amidon (40-55%), vitamines et minéraux. La richesse de leurs protéines en acides aminés, tels que la lysine, en fait de bons candidats pour compléter l'apport des céréales dans le développement d'aliments extrudés, et pour la substitution de protéines d'origine animale, dans un contexte d'agriculture durable. Leur consommation, limitée à des préparations domestiques traditionnelles, reste faible, mais elle pourrait s'accroître par une diversification de l'offre, par exemple en proposant au consommateur des textures différentes de celles des aliments traditionnels, notamment via l'extrusion. L'extrusion-cuisson est un procédé efficace, souple, sobre et sûr, qui peut, en principe, être adapté à n'importe quelle matière première. Il peut donc être appliqué au développement de nouveaux aliments à base de légumineuses. Cependant, l'apport élevé d'énergie thermomécanique lors de l'extrusion entraîne des modifications structurales des biopolymères, principalement des protéines en raison de leur réactivité élevée (Day & Swanson, 2013). En raison de la complexité de ces modifications, leurs mécanismes sont méconnus, et la conception et l'élaboration de ces produits, entrevues dès la fin des années 80, demeurent empiriques et l'extrusion des légumineuses repose encore sur le savoir-faire technologique. A ce jour, l'industrialisation de la texturation des légumineuses ne repose pas sur une approche scientifique pour la conception des aliments extrudés à base de légumineuses.

Dans ce contexte, un projet de recherche dédié à la conception assistée par la modélisation d'aliments de grignotage (snacks) extrudés à partir de farine de pois et adaptés à la mastication humaine, a été entrepris à l'initiative des unités BIA, puis IATE et CSGA, de l'INRAE, en collaboration avec le Karlsruhe Institute Technology (Allemagne). Concomitamment, l'équipe MC2 de BIA développe une approche de modélisation mécanique multi-échelle pour prédire la texture des aliments solides poreux considérés comme des solides alvéolaires (Guessasma et al., 2011). Cette approche est basée sur la prédiction des propriétés mécaniques des solides alvéolaires à partir de la connaissance précise de leur densité, de leur structure alvéolaire, et des lois de comportement du matériel constitutif dense, c'est-à-dire de leurs parois, appelé matériau pariétal (MP). Elle est basée sur l'hypothèse selon laquelle, les lois de comportement du MP, considéré comme un composite dense amylo-protéique, définissent celles des parois du solide alvéolaire (« le snack ») (Figure 1).

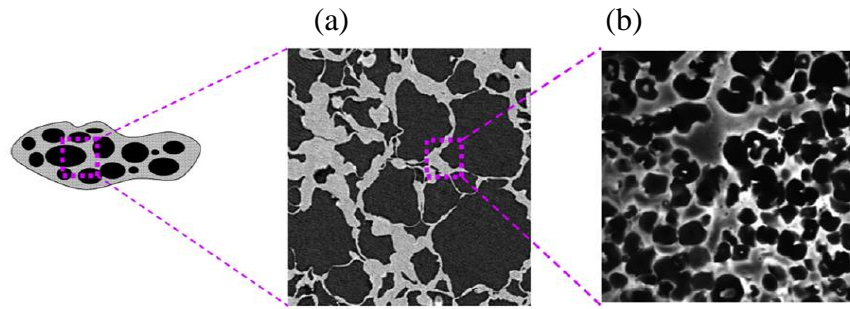


Figure 1. Structure multi-échelle d'un solide cellulaire amylo-protéique: (a) image 2D binarisée de la structure cellulaire (méso-échelle) obtenue à partir d'une image 3D révélée par tomographie par rayons X (ESRF Grenoble), (b) image 2D binarisée du matériel pariétal considéré comme un composite d'amidon et de zéine (micro-échelle) révélée par microscopie confocale à balayage laser ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$) (Guessasma et al., 2011).

Ces éléments ont justifié la proposition d'un sujet et l'obtention d'une bourse de thèse, cofinancée par INRAE et la Région Pays de Loire, afin de déterminer les lois constitutives du MP par l'étude de sa morphologie et de ses propriétés mécaniques à différentes échelles. La morphologie est essentiellement décrite par la distribution de chaque constituant (amidon, protéines) et de l'interface amidon-protéines. Les propriétés mécaniques sont étudiées par approche expérimentale et modélisation numérique. La transformation des constituants natifs, i.e. déstructuration de l'amidon et agrégation de protéines, est prise en compte à chaque étape.

Ce manuscrit est organisé de manière classique : il contient une synthèse bibliographique (chapitre 1), les matériels et méthodes utilisés (chapitre 2), puis les principaux résultats acquis et discutés (chapitre 3), suivis d'une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous présentons un état de l'art des connaissances sur les principaux constituants de la matière première, amidon et protéines, leurs transformations structurales suite à un traitement thermomécanique ainsi que les morphologies et propriétés mécaniques de leurs mélanges. Les approches, phénoménologiques et numériques, de modélisation du comportement mécanique de composites sont aussi présentées à différentes échelles. Ces connaissances ont permis de dégager les objectifs détaillés et la démarche de la thèse. Elles ont servi de base à la compréhension de la structure de matériaux amylo-protéiques extrudés, et aussi au développement de la démarche de modélisation de leur comportement mécanique.

CHAPITRE 1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Les protéagineux, généralités :

Les protéagineux sont des graines de plantes dicotylédones appartenant à la famille des légumineuses (Hoover & Sosulski, 1991) qui compte 16000-19000 espèces réparties dans 750 genres environ (Allen & Allen, 1981). Selon la classification de la FAO (1994), les protéagineux couvrent principalement 11 groupes d'espèces qui sont récoltées uniquement pour leurs graines: haricots secs, fèves sèches, pois secs, pois chiches, niébé, pois d'angole, pois Bambara, lentilles, vesce, lupin et autres protéagineux (groupe non défini). Parmi ces groupes, le haricot, les lentilles et le pois sont les plus importants dans la nutrition humaine et le commerce mondial (Szczebylo et al., 2019).

Depuis 1975, la production de protéagineux, d'environ 40 MT, a connu deux fortes phases de croissance (Figure 2). La première phase a eu lieu au cours des années 80, avec l'augmentation de la production de pois secs grâce à un accroissement des rendements (+ 5,3 % par an) et à l'expansion simultanée des surfaces cultivées (+ 4,2 % par an). Cette phase de forte croissance a été suivie d'une période de stagnation dans les années 90. La production de pois secs a fortement diminué, et la faible croissance de la production du haricot sec, du pois chiche et du niébé a été à peine suffisante pour compenser le déclin de la production du pois sec. Après cette décennie de stagnation, la production mondiale de protéagineux a augmenté de 40 millions de tonnes de 2000 à 2018 (Rawal & Navarro, 2019; Szczebylo et al., 2019).

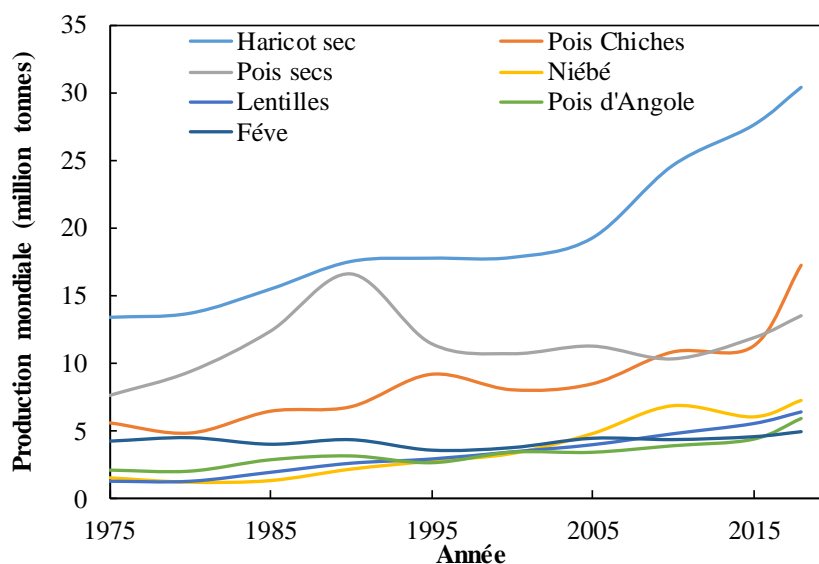


Figure 2. Répartition par espèces de la production mondiale de protéagineux (en million tonnes). Source: FAOSTAT Data Production of Crop, <http://www.fao.org/faostat/en/#data>

En 2018, dernière année où les données sont disponibles, la production mondiale de protéagineux a atteint 90 millions de tonnes dont 67 correspondent à la production des haricots

secs, des pois chiches, des pois secs et des lentilles correspondant respectivement à une participation de 34%, 19%, 15% et 7% de la production totale. L'Asie est le plus grand producteur de protéagineux suivi par l'Afrique et l'Amérique, l'Europe et l'Océanie (Figure 3). Concernant le pois sec, l'Europe et l'Amérique sont les premiers producteurs en 2018, avec une production de 5 et 4.5 millions de tonnes respectivement, parmi 13.5 millions de tonnes en production mondiale (Szczebylo et al., 2019).

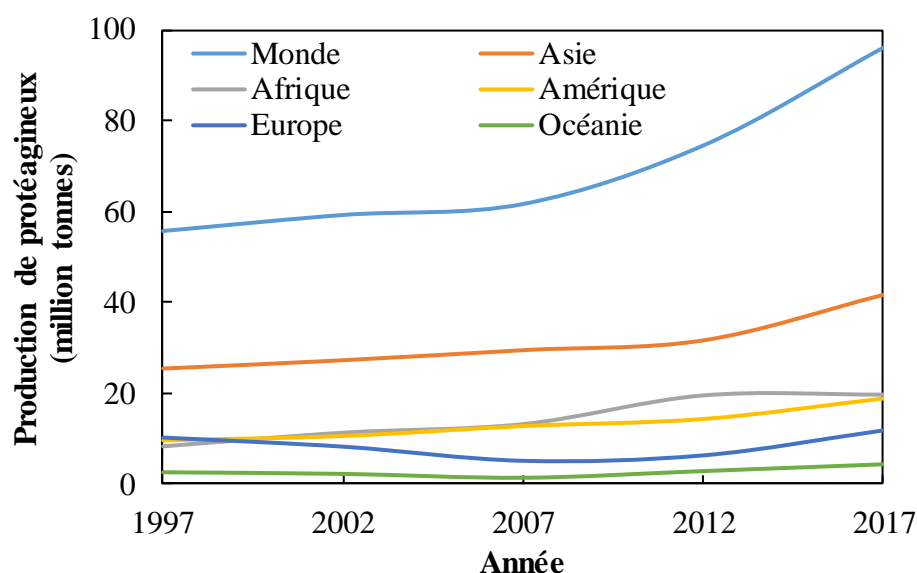


Figure 3. Répartition géographique de la production de protéagineux pour l'alimentation humaine et l'alimentation animale, entre 1997 et 2017. Source: Szczebylo et al. (2019); FAOSTAT Data Production of Crop, <http://www.fao.org/faostat/en/#data>.

Du point de vue nutritionnel, les protéagineux offrent un réel potentiel pour la fourniture des ingrédients alimentaires (farine, amidon, protéines) en raison de leur valeur nutritionnelle de base. Ils possèdent une forte teneur en protéines (20 à 50 %) par rapport à d'autres cultures, avec un profil en acides aminés complémentaire à celui des céréales grâce à leur richesse en lysine et thréonine, et un indice glycémique potentiellement plus faible (Day & Swanson, 2013; Duranti, 2006; Gueguen et al., 2016; Singh et al., 2004).

Sur le plan environnemental, les protéagineux peuvent contribuer à limiter l'impact environnemental associé à la production de protéines animales par l'augmentation de la part des protéines végétales dans notre alimentation (Duranti & Scarafoni, 1999; FAO, 2013). En effet, 75 % des protéines consommées, dans les pays développés, sont d'origine animale où 80 % des surfaces agricoles sont destinées à l'élevage. Pour une alimentation durable et saine, il est recommandé de se rapprocher d'un juste équilibre entre les sources de protéines. En outre,

de nouvelles attentes sociétales émergent et conduisent à un déclin de la consommation de viande. Le marché des protéines végétales se révèle donc un marché d'avenir.

Aujourd'hui, la valorisation des protéagineux est basée sur l'extraction et l'élaboration des ingrédients (protéines, amidon, farine), ainsi que l'amélioration de leurs propriétés fonctionnelles pour les adapter à l'alimentation humaine et animale (Duranti, 2006; Hoover et al., 2010). A cet égard, divers procédés sont utilisés tels que les procédés mécaniques (broyage, décorticage), thermomécaniques (cuisson-extrusion, thermocompression), enzymatiques et chimiques (Boye et al., 2010; Zhou et al., 2019). Ces procédés font appels à des agents physiques (température, cisaillement, humidité...) ou chimiques (solvants, pH...) qui modifient l'état des constituants.

Parmi les protéagineux, les pois sont de plus en plus reconnus pour leur potentiel prometteur pour des applications dans une variété d'aliments comme les pâtes alimentaires (Petitot et al., 2010), les brioches (Assad Bustillos et al., 2020), les snacks (Philipp et al., 2017), les biscuits (Amin et al., 2016) et le pain (Fahmi et al., 2019). Dans ce travail, nous nous intéressons à des produits à base de pois, en vue de l'élaboration des snacks par cette ressource riche en protéine.

2. Les principaux constituants du pois

D'un point de vue physiologique, la graine de pois (*Pisum sativum L.*) est exalbuminée: contrairement aux céréales, elle ne contient pas d'albumen, qui est un tissu spécifique de l'accumulation des réserves. Elle est totalement remplie à maturité par un embryon chargé de réserves constituées par les protéines (20 à 26 % du poids sec), l'amidon (30 à 50 % du poids sec) et les lipides (moins de 2 % du poids sec) (Colonna et al., 1981; Perrot, 1995; Tömösközi et al., 2001). Quant à l'écorce de la graine, elle est constituée de 90% de composés cellulosiques et hémi cellulosiques (Arrigoni et al., 1986; Ralet et al., 1993).

2.1. Amidon

L'amidon est un biopolymère de la famille des polysaccharides, c'est le glucide de réserve majeur des céréales, légumineuses et tubercules. Il se présente sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau à température ambiante. Le grain d'amidon, d'environ 30 µm de diamètre, est constitué d'entités granulaires semi-cristallines avec des parties amorphes et cristallines. Les caractéristiques de ces granules, forme, taille, composition, propriétés physico-chimiques et fonctionnelles, dépendent de l'origine botanique et des conditions de culture. Les

grains d'amidon du pois présentent, en particulier, un caractère lisse ou ridé associé à une structure et à une composition différente de l'amidon (Colonna et Buleon, 1989).

2.1.1. Composition du grain d'amidon

L'amidon est un mélange de deux homopolymères aux structures primaires très différentes : l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée. Ces polymères sont constitués d'unités D-glucose ($C_6H_{12}O_6$) liées par des liaisons α - (1,4). Les liaisons entre la chaîne principale et les ramifications de l'amylopectine sont assurées par des liaisons α - (1,6) (Figure 4). La cristallinité du grain d'amidon serait associée à l'amylopectine, tandis que l'amylose composerait essentiellement les régions amorphes (Singh et al., 2003). L'amylopectine du pois lisse et du pois ridé possède une masse molaire de l'ordre de 54.10^6 et 78.10^6 g/mol, tandis que l'amylose présente une masse molaire de l'ordre de 5.10^6 et 3.10^6 g/mol, respectivement (Aberle et al., 1994).

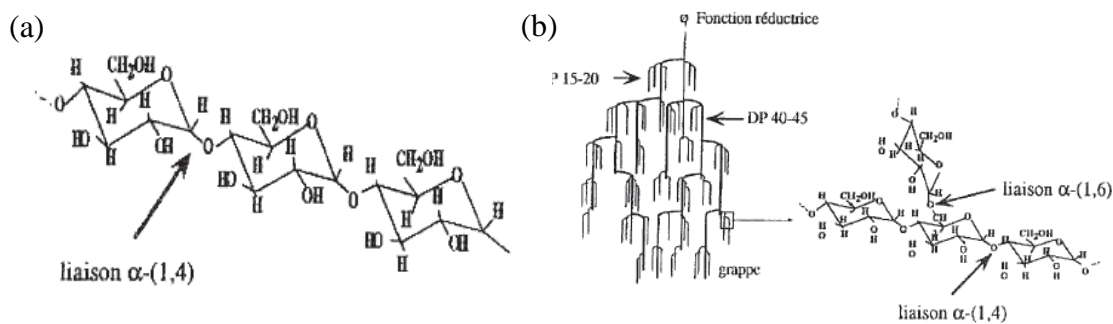


Figure 4. Structure de l'amylose (a) et modèle en grappe de l'amylopectine (b) (Colonna et Buleon, 1989).

Les proportions de ces polymères varient selon l'origine botanique de l'amidon. La teneur en amylose varie entre 0% (amidon de maïs cireux) et 70-80% (amidon d'amylomais) (Colonna et Buleon, 1989). Selon la méthode de dosage, la teneur en amylose varie entre 30 et 47% pour l'amidon de pois lisse, et entre 65 et 80% pour l'amidon de pois ridé (Ratnayake et al., 2002).

2.1.2. Organisation granulaire

L'amidon de pois lisse présente des granules ovales, réniformes et de surface lisse, alors que l'amidon de pois ridé présente des grains en rosette constitués de sous-unités jointes au niveau d'un point central (Figure 5).

Des granules d'amidon de pois lisse de toute forme, sphérique, ronde, elliptique, irrégulière et fissurée, peuvent être également observées, leur diamètre peut varier entre 2 et 40 μ m (Bertoft et al., 1993; Ratnayake et al., 2002).

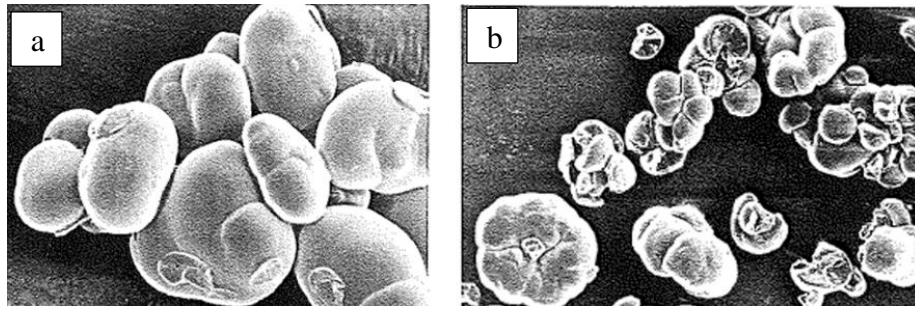


Figure 5. Observation microscopique de grains d'amidon natifs de pois lisse (a) et ridé (b) (Barron, 1999).

2.1.3. Organisation cristalline

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour caractériser et quantifier les structures cristallines, constituées par l'arrangement des doubles hélices d'amylopectine en lamelles. Trois groupes d'amidon peuvent être distingués selon leur type allomorphique (Figure 6a).

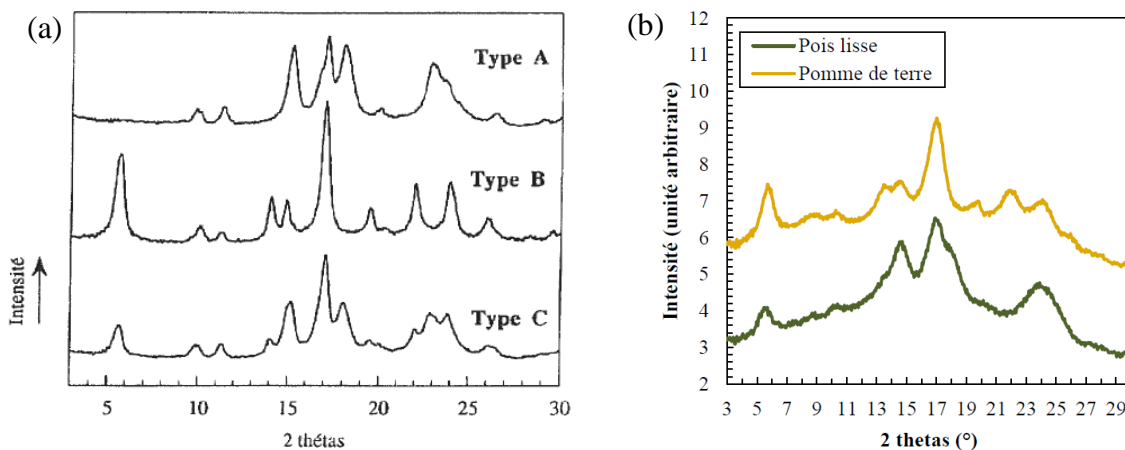


Figure 6. Diagramme de diffraction des rayons X pour (a) les amidons de types cristallins A, B et C (Chanvrier, 2004) et (b) les amidons natifs de pomme de terre (type B) et de pois lisse (type C) (Logié, 2017).

L'amidon de la plupart des légumineuses présente une cristallinité de type C, qui est intermédiaire entre le type A (caractéristique de l'amidon de céréales) et le type B (caractéristique de l'amidon de tubercules). En effet, la cristallinité du type C correspond à un mélange de deux types cristallins A et B en différentes proportions. La Figure 6b présente le diagramme de diffraction des rayons X de l'amidon de pois lisse « type C », avec des pics aux angles de $5,6^\circ$, 14° , 15° , 17° , 18° et un pic massif centré sur 23° .

Les résultats concernant la composition cristalline de l'amidon de pois lisse sont parfois contradictoires. Selon Barron (1999) et Gernat et al. (1990), l'amidon de pois lisse est composé

de 30-35% cristaux de type B et 60-65% cristaux de type A. Par contre, Colonna et al. (1981) ont démontré que l'amidon de pois a une tendance prononcée au type B, en raison de l'aire importante du pic à 23°. Même si le ratio entre l'intensité de pic à 5,5° et celle à 17° indiquent la présence de type A, ces auteurs affirment que la forme générale du diffractogramme de l'amidon de pois lisse est plus proche de celui de l'amidon de pomme de terre (type B) (Figure 6b).

Le degré de cristallinité de l'amidon de pois lisse varie entre 19% à 36% selon la teneur en eau (Ratnayake et al., 2002) : à une teneur en eau de 12%, elle s'élève à 23%, selon des mesures utilisant le quartz en poudre comme référence cristalline (100%) et l'amidon extrudé comme référence amorphe (Ratnayake et al., 2001).

L'amidon de pois ridé possède des cristaux de type B, caractérisés par des pics de diffraction à des angles de 2Θ égaux à 5,6°, 15°, 17° et un doublet à 22° et 24°. Son taux de cristallinité est de 27% (Barron, 1999).

2.1.4. Transition hydro-thermique de l'amidon

L'amidon est constitué d'entités granulaires semi-cristallines insolubles dans l'eau à température ambiante. Au cours d'un chauffage, l'amidon subit différents changements d'états, comparables à ceux observés pour un polymère semi-cristallin. Ces transitions dépendent étroitement du couple (température, teneur en eau).

Sorption

Les amidons commercialisés ont des teneurs en eau de 12%. L'amidon étant fortement hydrophile, l'eau pénètre facilement dans les régions amorphes des grains, à température ambiante, ce qui conduit à un léger gonflement des grains d'amidon: c'est la sorption. La quantité d'eau absorbée dépend de l'humidité relative du milieu. Ce phénomène est réversible et des isothermes de sorption et de désorption peuvent être établis pour représenter les variations de teneur en eau en fonction de l'humidité ambiante à une température donnée.

Gélatinisation

Lorsqu'il est chauffé en excès d'eau, l'amidon subit une transition de fusion-dissolution correspondant à la gélatinisation, dont la température dépend de la source d'amidon. Ce phénomène implique le gonflement irréversible des grains d'amidon, la fusion des parties cristallines et la solubilisation des macromolécules (Ratnayake et Warkentin, 2002).

Transition vitreuse et fusion

En milieu faiblement hydraté (< 60 % d'eau en base humide), les transitions thermiques de l'amidon sont plus complexes. Comme le montre la Figure 7 un polymère semi-cristallin subit deux transitions au cours d'un chauffage : la transition vitreuse et la fusion.

La transition vitreuse est un phénomène réversible affectant les régions amorphes d'un polymère, par le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Elle est caractérisée par une température T_g spécifique à chaque polymère, et qui, pour l'amidon, dépend de la teneur en eau. En dessous de cette température (T_g), la mobilité des macromolécules est faible, lorsque T_g est franchie, cette mobilité est accrue et le matériau acquiert une plus grande capacité de déformation.

La fusion de la phase cristalline correspondant à un passage de l'état cristallin à l'état fondu à la température de fusion T_f , avec $T_f > T_g$. L'effet de la teneur en eau sur la température de fusion, et plus généralement sur les transitions thermiques de l'amidon, a été particulièrement étudié par analyse enthalpique différentielle (AED) (paragraphe suivant). La fusion ne doit pas être confondue avec la gélatinisation, qui se produit dans des milieux très hydratés (teneur en eau >60 %) (Donovan, 1979).

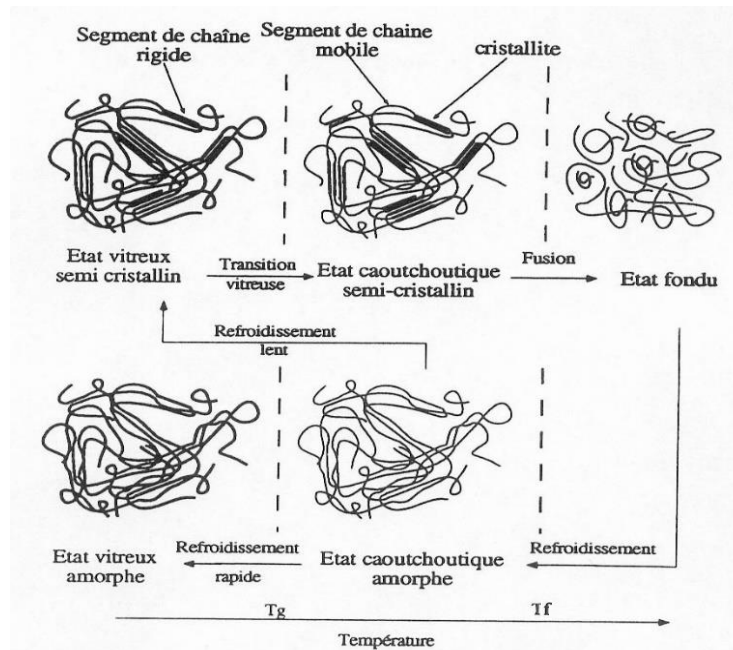


Figure 7. Phénomènes de changements d'état au sein d'un polymère semi-cristallin (Chanvrier, 2004).

Dans l'intervalle $[T_f, T_g]$, le polymère présente un état caoutchoutique amorphe mais des réorganisations structurales de type re-cristallisation peuvent avoir lieu. Selon la vitesse de

refroidissement, le polymère peut prendre un état vitreux amorphe (refroidissement rapide) ou rétrograder et reprendre son état vitreux semi-cristallin (refroidissement lent).

Caractérisation des transitions thermiques de l'amidon en fonction de la teneur en eau

L'analyse enthalpique différentielle (AED, ou DSC en anglais) est la méthode la plus utilisée pour étudier les transitions thermiques de l'amidon, notamment, la gélatinisation, la transition vitreuse et la fusion, en déterminant la température et l'enthalpie de l'endotherme de transition thermique. La Figure 8 présente les thermogrammes d'AED de l'amidon de pois lisse à différentes teneurs en eau.

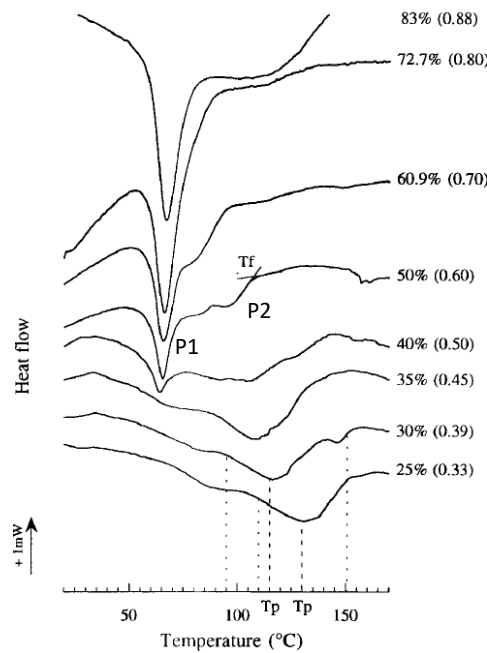


Figure 8. Thermogrammes d'amidon de pois lisse à différentes teneurs en eau (la fraction volumique est indiquée entre parenthèses) (Barron, 1999).

Dans un milieu très hydraté (teneur en eau > 70%), un seul pic endothermique intense est observé entre 60 et 70°C, il s'agit du phénomène de gélatinisation. Lorsque la teneur en eau diminue, le pic endothermique se produit à la même température mais son enthalpie diminue et disparaît pour des teneurs en eau entre 30 et 40%. En revanche, un deuxième endotherme apparaît à plus haute température quand la teneur en eau atteint 60%, il apparaît tout d'abord comme un épaulement du premier, puis devient prédominant pour une teneur en eau inférieure à 40%. Cette transition est associée à la fusion des parties cristallines et se déplace vers les plus hautes températures lorsque la teneur en eau diminue (Donovan, 1979). Contrairement au phénomène de fusion, la température du pic de gélatinisation reste constante.

Deux autres types d'endothermes peuvent être observés vers 50°C pour l'amidon faiblement hydraté et à de très hautes températures ($> T_f$) pour des fractions massiques d'eau comprises entre 22% et 40% (Logié, 2017; Barron, 1999). Le premier est attribué au vieillissement physique pendant le stockage. En effet, lors du chauffage, une relaxation structurale se produit et se traduit par un pic endothermique proche de la température de transition vitreuse. Le deuxième pic correspondrait à la fusion/décomplexation des complexes amylose-lipides formés pendant le chauffage. Les températures caractéristiques des amidons dépendent de l'origine botanique, en particulier la teneur en amylose et les complexes amylose-lipides limitant la pénétration de l'eau (Donovan, 1979). Lors de la fusion, les parties cristallines de l'amidon subissent une transition solide-liquide. L'état liquide étant un système totalement désorganisé et mobile, la perte de cristallinité est décrite par la thermodynamique classique selon la loi de Flory-Huggins décrivant l'abaissement du point de fusion des polymères semi-cristallins par la présence d'un diluant :

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f0}} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_l} (v_1 - \chi v_1^2) \quad (Eq. 1)$$

Avec T_f la température de fusion du polymère à une fraction volumique v_l de diluant, T_{f0} la température de fusion du polymère anhydre, R la constante des gaz parfait (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹), ΔH_u l'enthalpie molaire de fusion du monomère (J.mol⁻¹), V_u/V_l le rapport du volume molaire du monomère à celui du diluant, χ le paramètre d'interaction polymère-diluant (sans dimension). Appliquée à l'amidon, cette équation permet de calculer par extrapolation la valeur de la température de fusion de l'amidon anhydre (T_{f0}) à partir de la mesure de T_f en fonction de la teneur en eau. Le Tableau 1 présente les valeurs des paramètres de la loi de Flory-Huggins pour la fusion de l'amidon de pois lisse, trouvées par différents auteurs.

Tableau 1. Paramètres thermodynamiques de la fusion de l'amidon de pois lisse.

T_{f0}^0 (°C)	ΔH_u (J.mol ⁻¹)	χ	Référence
275 ± 12	31,3 ± 3,1	0,3 ± 0,12	Barron, 1999
244 ± 8	36	0	Colonna et Mercier, 1985
194	66	0	Biliaderis et al., 1980
278 ± 4	25,4	0,45 ± 0,02	Farhat & Blanshard, 1997
240	-	-	Logié, 2017

Le phénomène de fusion et la connaissance des températures de transition qui lui sont associées sont essentiels pour appréhender les modifications structurales survenant lors des procédés hydro-thermo-mécaniques, tels que l'extrusion, par ex.

2.2. Protéines de pois

2.2.1. Composition de protéines de pois

Les protéines de pois sont principalement constituées de 70 à 80 % de globulines et d'environ 10 à 20 % d'albumines (Barac et al., 2010). Les globulines sont essentiellement composées de la légumine « 11 S » et de la viciline « 7 S », de masse molaire 360 kDa et 150 kDa, respectivement. Ces globulines contiennent des teneurs élevées d'acides aspartique et glutamique et leurs amides, tandis que les albumines sont plus riches en acides aminés soufrés et en lysine. La teneur et la composition en protéines des graines de pois sont susceptibles de varier en fonction du génotype ou des conditions de culture (Perrot, 1995).

2.2.2. Structures des protéines

Les protéines sont des biopolymères azotés, constitués d'un enchaînement linéaire d'acides aminés liés par des liaisons peptidiques. Cet enchaînement possède une organisation tridimensionnelle (ou repliement) qui lui est propre. De la séquence au repliement, puis à l'association, il existe quatre niveaux d'organisation structurale des protéines (Figure 9).

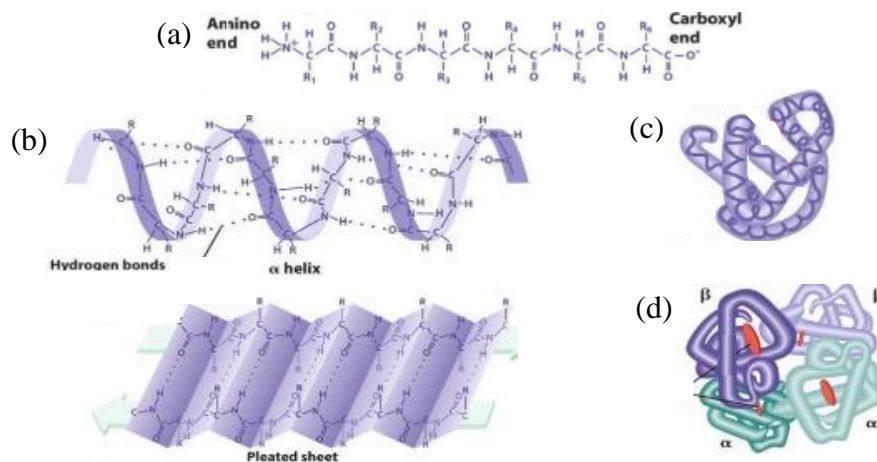


Figure 9. Structures (a) primaire, (b) secondaire, (c) tertiaire et (d) quaternaire des protéines (Férey et al., 2009).

Structure primaire : La structure primaire correspond à une séquence linéaire d'une chaîne d'acides aminés. La chaîne protéique commence par le résidu portant la terminaison amine (ou ammonium), nommé N-terminal et se termine par le résidu portant la fonction acide carboxylique (ou carboxylate), nommé C-terminal.

Structure secondaire : La structure secondaire décrit le repliement local de la chaîne principale d'une protéine et concerne les arrangements spatiaux entre les résidus d'acides aminés proches. C'est le premier niveau d'agencement dans l'espace intégrant des liaisons hydrogène entre les

groupements C=O et H-N du squelette peptidique. La structure secondaire consiste à définir les repliements réguliers et répétitifs, les hélices α et les feuillets β sont les éléments les plus importants de la structure secondaire.

Structure tertiaire : La structure tertiaire d'une protéine est sa disposition tridimensionnelle, elle correspond au repliement de la chaîne polypeptidique dans l'espace résultant des interactions entre les résidus d'acides aminés très éloignés dans la séquence linéaire (Figure 10).

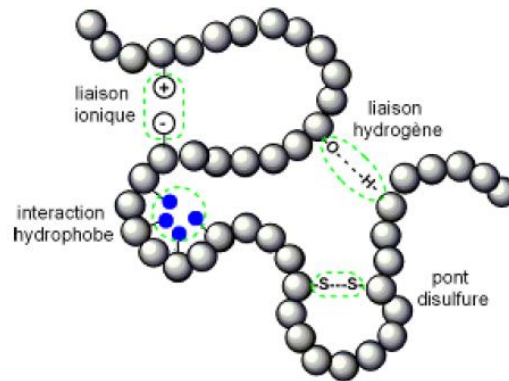


Figure 10. Les liaisons susceptibles de se former entre les acides aminés des chaînes de protéines (Férey et al., 2009).

Parmi les interactions stabilisant la structure tertiaire, citons : les liaisons disulfures entre deux cystéines espacées dans la structure primaire formant une liaison covalente, notée S-S, les liaisons ioniques entre deux acides aminés ionisés, les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes. Ces liaisons impliquent les squelettes polypeptidiques (les chaînes principales) et les chaînes latérales.

Structure quaternaire : La structure quaternaire est le niveau le plus élevé d'organisation des protéines. Elle concerne les protéines constituées de plusieurs chaînes polypeptidiques associées par des liaisons non-covalentes (les liaisons hydrogène, les liaisons ioniques, les interactions hydrophobes). Chacune de ces chaînes est appelée monomère et l'ensemble, oligomère ou protéine multimérique.

2.2.3. Dénaturation et agrégation des protéines

La dénaturation correspond au déploiement des protéines et à la perte consécutive des structures secondaire et tertiaire. Elle est favorisée par des agents de nature chimique (des valeurs extrêmes de pH ou des solvants), par un traitement thermique et par un cisaillement. Les propriétés des protéines étant fortement liées à leur conformation tridimensionnelle, la dénaturation aura donc une influence sur leurs propriétés.

Lors de l'analyse enthalpique différentielle AED, la dénaturation des protéines (les fractions 7S et 11S de globulines) se manifeste par un pic endothermique. La température de début de l'endotherme T_{onset} correspond à la température à laquelle les protéines commencent à se déplier. La température T_d correspond à la température de pic de dénaturation (le déploiement complet des protéines). Pour les globulines 11S et 7S, cette température T_d varie de 140 à 110°C et de 110 à 90°C, lorsque la teneur en eau croît de 0,1 à 0,5 en base humide (Figure 11).

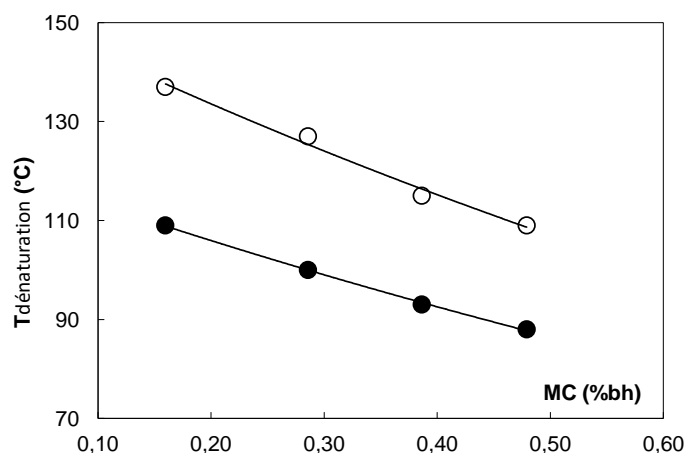


Figure 11. Variations des températures de dénaturation T_d de globulines de soja, 7S (○) et 11S (●) avec la teneur en eau (MC), déterminées par analyse enthalpique différentielle (d'après Mitchell et al., 1994).

Des températures T_d élevées indiquent une stabilité thermique importante des protéines. L'enthalpie de l'endotherme de dénaturation ΔH est liée à la proportion de la structure ordonnée ou des protéines non dénaturées avant la mesure par AED (Sun & Arntfield, 2010). Par conséquent, la température de dénaturation T_d et son enthalpie ΔH peuvent être des indicateurs du taux de désorganisation de la structure native des protéines résultant de leurs procédés d'extraction (Mession et al., 2015).

La combinaison des traitements thermique et mécanique (cisaillement) affaiblit les interactions protéiques qui stabilisent les structures tertiaire et quaternaire. Une fois dénaturées, les différentes chaînes polypeptidiques sont susceptibles d'établir de nouvelles liaisons entre elles (réticulation), ce qui conduit à leur agrégation et à leur insolubilisation (Stanley, 1989). Les principales liaisons mises en place lors de l'agrégation des protéines sont les liaisons disulfures S-S entre deux cystéines (Figure 12) et les interactions hydrophobes (Mession et al., 2015 ; Stanley, 1989).

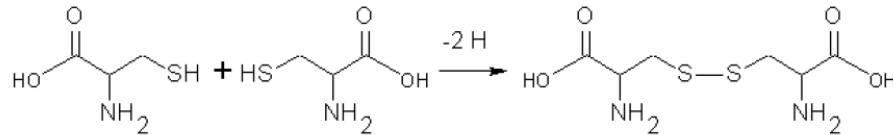


Figure 12. Formation d'un pont disulfure entre deux cystéines.

D'autres interactions covalentes peuvent être formées au cours de l'agrégation des protéines lors de l'extrusion : les liaisons intermoléculaires (la lysinoalanine et la lanthionine) et les liaisons isopeptidiques (Figure 13).

La lysinoalanine (LAL) est un acide aminé résultant de la liaison de résidus lysine et alanine par l'extrémité de leur chaîne latérale, et la lanthionine (LAT) est composée de deux résidus alanine réticulés sur leur atome de carbone β par une liaison thioéther. Ces interactions sont catalysées par les alkyles et par la chaleur.

Un chauffage des protéines en présence de sucres réducteurs (fructose, lactose...), issus de la dépolymérisation de l'amidon, conduit à la formation de nombreux polymères complexes: c'est le brunissement non enzymatique appelé aussi réaction de Maillard. La réticulation des protéines serait favorisée par l'interaction entre les produits de cette réaction.

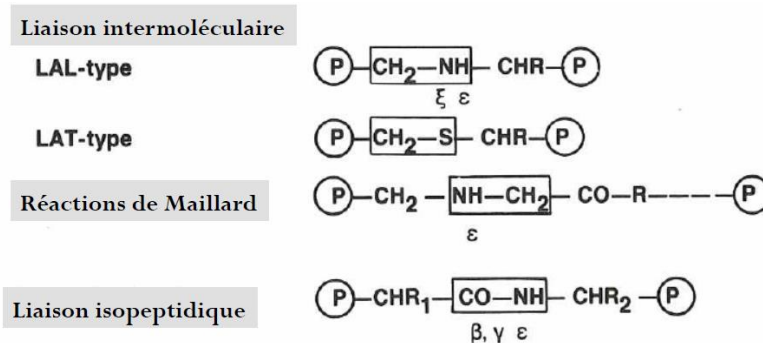


Figure 13. Liaisons formées au cours de la réticulation des protéines (LAL: lysinoalanine ; LAT: lanthionine ; P : molécule de protéine) (Stanley, 1989).

Parmi les techniques de caractérisation des agrégats protéiques, la méthode la plus utilisée pour déterminer quantitativement les interactions impliquées lors de l'agrégation est la mesure de la solubilité des protéines, après dissolution dans un tampon contenant des agents réducteurs sélectifs (dodécylsulfate de sodium SDS, dithioerythritol DTE, 2-mercaptoéthanol 2-ME...), capables de rompre des liaisons spécifiques. Le Tableau 2 présente les différentes liaisons au cours de la réticulation des protéines, ainsi que les agents capables de les rompre.

Tableau 2. Les liaisons formées lors de la réticulation des protéines ainsi que les agents capables de les rompre (Liu & Hsieh, 2008).

Type d'interaction	Interaction spécifique	Agents dénaturants ou chaotropiques
Covalente	Ponts disulfures (S-S)	Agents oxydant ou réducteurs 2-mercaptoéthanol (2-ME), DTT Acide performique, Na ₂ SO ₃
Non covalente neutre	Liaisons H ₂	Agents forts de liaison H ₂ SDS, Urée, Dimethyl-formamide
	Interactions hydrophobes	Détergents ioniques et non ioniques SDS, thiourée, Triton, CHAPS
Non covalente électrostatique	Acide hydrophile Basique hydrophile	Solutions acides, alcalines ou salines

La plupart des études utilisent trois types d'agents réducteurs : (1) le tampon phosphate salin qui permet d'extraire les protéines seulement dans leur état natif, (2) le dodécylsulfate de sodium (SDS), généralement connu comme agent de réduction des interactions non covalentes, telles que les interactions électrostatiques, hydrophobes et hydrophiles, (3) le dithiothréitol DTT et le 2-ME, connus pour rompre les liaisons disulfures (S-S) en les réduisant en groupes sulfhydryle (-SH).

Ensuite, la distribution de masses molaires des fractions de protéines ou des agrégats protéiques présents dans les extraits est déterminée par des méthodes analytiques (qualitative & quantitative) comme l'électrophorèse SDS-PAGE et la chromatographie liquide d'exclusion stérique à haute performance (SE-HPLC). Le SDS-PAGE a pour but de séparer des molécules chargées à travers d'un gel (un polymère) sous l'effet d'un champ électrique. La chromatographie SEC-HPLC a pour but de séparer les molécules dissoutes selon leurs masses molaires, en fonction du temps d'élution – inversement relié à la taille des molécules - dans des colonnes remplies d'un gel poreux. Une colonne étalonnée avec des standards protéiques est utilisée pour déterminer les poids moléculaires apparents des protéines ou des agrégats protéiques. Les aires intégrées des protéines ou des agrégats solubles dans les agents réducteurs (SDS, DTE...) sont généralement exprimées en pourcentage de l'aire totale d'un échantillon de référence.

2.3. Fibres

Les protéagineux sont une excellente source de fibres alimentaires et contiennent à la fois les fibres insolubles et solubles. Les deux catégories sont souvent déterminées analytiquement, en fonction de leur solubilité dans l'eau et dans les solutions tampon. Le broyage et le fractionnement des graines de protéagineux permettent d'isoler des composants fibreux qui peuvent être incorporés dans des produits alimentaires, afin d'enrichir leur teneur

en fibres, ou servir comme ingrédient fonctionnel (Tosh & Yada, 2010). Les fibres solubles sont largement utilisées comme additifs alimentaires (épaississants, stabilisateurs, émulsifiants et gélifiants). Elles sont rapidement dégradées et largement fermentées dans le gros intestin, tandis que les fibres insolubles sont lentement dégradées et partiellement fermentées (Tiwari & Cummins, 2008). Les principales fibres solubles sont les oligosaccharides, les pectines, les β -glucanes et les gommages de galactomannanes, tandis que les fibres insolubles sont composées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine (Rodriguez et al., 2006).

Les écorces de pois sont particulièrement riches en fibres alimentaires (90%), deux fois plus que le son de blé (Arrigoni et al., 1986). La graine de pois secs contient 12-24% de fibres, composée de 10-15% de fibres insolubles et 2-9% de fibres solubles (Tosh & Yada, 2010). Lors du broyage de graines de pois pour obtenir la farine, les écorces sont retirées et il ne reste dans la farine que la moitié des fibres insolubles (Dalgetty & Baik, 2003). En outre, les traitements thermique et mécanique des fibres entraînent une diminution de leur fraction insoluble et une augmentation de la fraction soluble. Ces changements ont été attribués à une solubilisation et une dépolymérisation partielles d'hémicellulose et de substances pectiques insolubles (Ralet et al., 1993; Marconi et al., 2000).

2.4. Synthèse

Les principaux constituants du grain de pois et de la farine de pois sont l'amidon, les protéines et les fibres. L'amidon est un biopolymère complexe autant par son organisation structurale à différentes échelles (granulaire, cristalline et moléculaire) et sa variabilité, que par les mécanismes gouvernant ses transformations. Associée à la température, la teneur en eau pilote le mécanisme de déstructuration de l'amidon au cours d'un traitement thermique. Les protéines se présentent sous différentes organisations selon les liaisons et les interactions mises en place. Elles se caractérisent par une grande réactivité suite à une sollicitation thermique, chimique, enzymatique et/ou mécanique, qui se manifeste essentiellement par des phénomènes de dénaturation et d'agrégation. Enfin, les fibres constituent le composant majeur de l'écorce des grains, leur solubilisation est favorisée suite à un traitement thermomécanique.

Dans notre cas, les mécanismes de fusion et de dépolymérisation de l'amidon, ainsi que la dénaturation et l'agrégation de protéines, sont essentiels pour étudier le comportement de la farine de pois et des mélanges d'amidon et de protéines de pois lors d'un traitement thermomécanique tel que l'extrusion.

3. Traitement thermomécanique de l'amidon et des protéines

3.1. Le procédé d'extrusion

L'extrusion est utilisée dans l'industrie agroalimentaire depuis de nombreuses années pour transformer des matières premières amylacées, pour améliorer leurs propriétés fonctionnelles ou nutritionnelles. Les exemples les plus connus sont les biscuits apéritifs, les pains plats et les céréales pour petit-déjeuners (Mercier, 1994). L'extrusion est également utilisée pour texturer des isolats de protéines en modifiant les liaisons protéiques, une large gamme de produits peut être obtenue, allant de produits crémeux à des produits très élastiques (analogues de viande, surimis).

L'extrusion est un procédé par lequel une matière pulvérulente (farine, amidon, isolats de protéines...) est introduite dans un fourreau cylindrique thermo-régulé, transportée par une ou deux vis d'Archimède (extrudeuse mono ou bi-vis), et forcée à s'écouler par un orifice de petite dimension, appelé la filière (Figure 14).

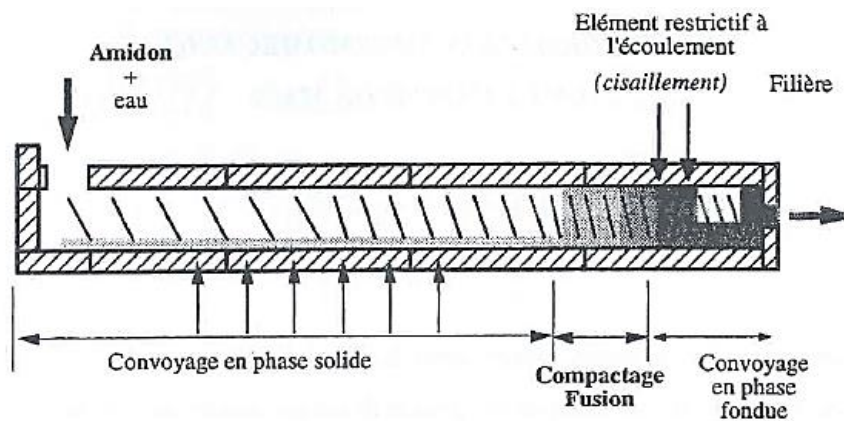


Figure 14. Schématisation des zones fonctionnelles au sein d'une extrudeuse bi-vis (Della Valle et al., 1995)

Le traitement physique subi par la matière lors de l'extrusion est une combinaison de trois opérations unitaires: le malaxage, la cuisson et la mise en forme. En effet, pour un polymère synthétique ou l'amidon, une fois la matière introduite dans le fourreau, elle est entraînée par la rotation de la ou des vis, et soumise pendant un temps très court à des température, pression et cisaillement plus ou moins intenses selon le profil des vis et leur vitesse de rotation. Ainsi, la matière passe d'une phase solide divisée à une phase homogène et fondue qui s'écoule dans l'extrudeuse comme un fluide visqueux, puis sort à travers la filière où, selon les conditions hydrothermiques, l'eau surchauffée peut entraîner une expansion de matériau, initialement à l'état caoutchoutique avant de devenir vitreux lors du refroidissement (Mercier, 1994). Ce phénomène d'expansion donne au produit sa structure aérée ou cellulaire, qui est

responsable de sa texture croustillante, dans le cas des aliments texturés. Les mousses solides sont décrites dans la section 3.4.

L'intensité du traitement mécanique, et plus particulièrement du cisaillement appliqué à la matière lors de l'extrusion, est évaluée par le calcul de l'énergie mécanique spécifique *EMS*:

$$EMS (J/g) = \frac{C.V}{Q} \quad (Eq. 2)$$

Où C est le couple de l'extrudeuse en N.m (enregistré lors de l'extrusion), V la vitesse de rotation des vis en rad/s, et Q représente le débit massique total en g/s (mesuré en pesant la masse d'extrudé obtenu pendant un temps donné). Les principaux paramètres de la machine sont : le débit d'alimentation, la vitesse de rotation des vis, le profil de la température du fourreaux, profil de vis) et les constituants du produit (taux d'hydratation, formulation).

3.2. Modification structurale de l'amidon

Au cours de l'extrusion, pour une teneur en eau <40%, les granules d'amidon sont progressivement comprimés et transformés en une matière fondue homogène à l'échelle macroscopique, en raison de la fusion de l'amidon. Cette dernière correspond à perte de la structure granulaire et cristalline comme le montrent de nombreux résultats obtenus par DSC, diffraction des rayons X et microscopie optique (Donovan, 1979; Li et al., 2014). Cette transition thermique se manifeste par l'absence d'endotherme de gélatinisation en excès d'eau et un spectre DRX caractéristiques d'un matériel amorphe et par une perte de biréfringence en microscopie sous lumière polarisée. La transition de l'état solide à l'état fondu est complète au-dessus d'une énergie mécanique spécifique de 500-600 kJ.kg⁻¹ (Guy & Horne, 1988). Dans des conditions de forte humidité, faibles cisaillement et température, des grains intacts restent présents dans les extrudés.

Outre la fusion, la force de cisaillement lors de l'extrusion induit une fragmentation des granules d'amidon (Figure 15). En effet, Barron et al. (2002) ont démontré que le traitement thermomécanique pour une *EMS* de 500 à 1000 J/g et à des températures inférieures à *T_f*, a un effet direct sur la perte de structure granulaire en engendrant une fragmentation des grains. Aux alentours de *T_f* et pour une *EMS* de 100 à 500 J/g, la matrice d'amidon est fondue, enchâssant éventuellement des fragments de grains, pour lesquels la fusion des cristallites est initiée. À des températures supérieures à *T_f* et *EMS* supérieure à 1000 J/g, la dépolymérisation de l'amidon, évaluée par la diminution des masses molaires, est accentuée. La Figure 15 représente schématiquement les mécanismes de déstructuration de l'amidon lors de l'extrusion : d'une part l'action mécanique permet la fragmentation des grains d'amidon, et d'autre part, l'action thermique permet la fusion des parties cristallines. Le cisaillement contribue au mécanisme de

fusion par la fragmentation, mais également par l'apport de chaleur, tous deux générés par la friction entre les particules solides.

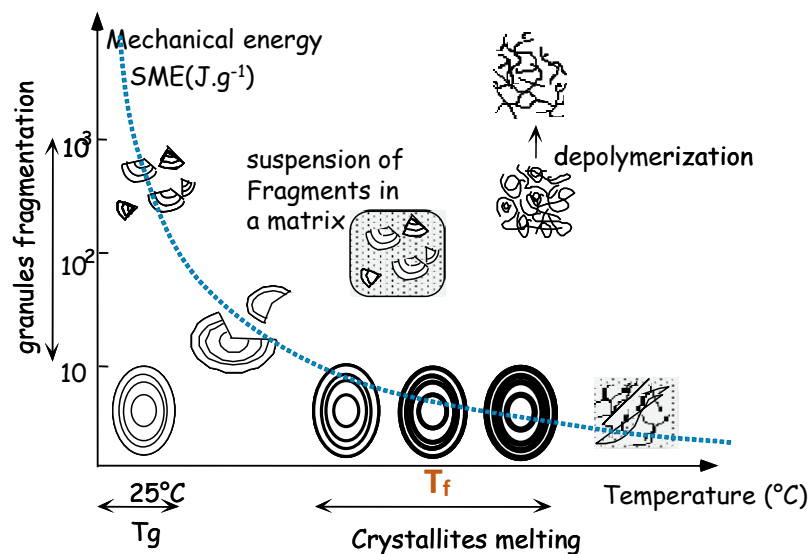


Figure 15. Représentation schématique des mécanismes de fusion de l'amidon à faible teneur en eau : de la forme granulaire ($SME \approx 0 \text{ J/g}$ et $T \approx 25^\circ\text{C}$) à l'état fondu ($> T_f$). La ligne en pointillés illustre la limite au-dessus de laquelle l'amidon peut être considéré comme un liquide visqueux. Cette courbe est fonction de la composition et l'origine botanique de l'amidon (adaptée de Barron et al, 2002).

La solubilité de l'amidon amorphe est différente de celle de l'amidon natif. Ce dernier est complètement insoluble à température ambiante, alors que l'amidon extrudé (amorphe) est partiellement soluble, donnant des solutions turbides. Cette turbidité est due à des agrégats d'amylose et d'amylopectine, reliés par des liaisons hydrogène. Le rapport amylose-amylopectine observé dans les fractions solubles est identique à celui de l'amidon natif. A la différence de la plupart des procédés de gélatinisation où la fraction hydrosoluble est composée essentiellement de l'amylose, l'extrusion donne des fractions hydrosolubles formées essentiellement de molécules de petites masses moléculaires provenant de l'amylose et de l'amylopectine, en raison des coupures de chaînes dues au cisaillement. Le caractère collant de produits extrudés est lié à cette forte hydro solubilité, qui augmente avec l'intensité du traitement (Colonna et Buleon, 1989).

3.3. Modification structurale des protéines

Comme évoqué précédemment les traitements thermique et mécanique des protéines provoquent leur dénaturation. Par conséquent, l'extrusion provoque le dépliement des protéines. Les interactions qui stabilisent leurs structure quaternaire et tertiaire sont affaiblies

par la combinaison de la haute température et du fort cisaillement. Après dénaturation surviennent la réassociation et l'agrégation des sous-unités par des liaisons non-covalentes (hydrogène, hydrophobes, ioniques) et covalentes (ponts disulfures) (Camire, 1991; Della Valle et al., 1994; Fang et al., 2013, Stanley, 1989) (Figure 16). L'agrégation des protéines par des ponts disulfures a été démontrée pour les protéines de pois (Alonso et al., 2000; Beck et al., 2017; Della Valle et al., 1994; Osen et al., 2015) et pour d'autres sources de protéines végétales telle que le soja (Chen et al., 2011; Fang et al., 2014; Fang et al., 2013; Liu & Hsieh, 2008), le blé (Lagrain et al., 2010; Li & Lee, 1996) et le maïs (Batterman-Azcona et al., 1999; Chaidez-Laguna et al., 2016).

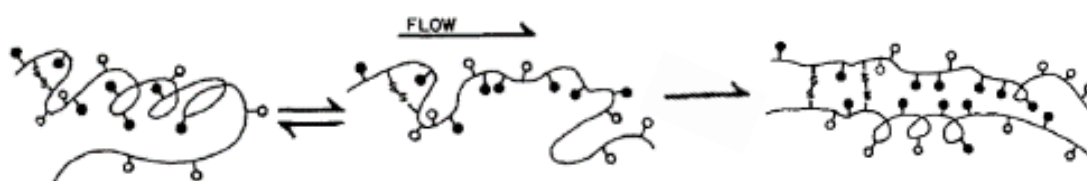


Figure 16. Schéma de déploiement d'une molécule de protéine et son alignement formant de nouvelles liaisons avec une autre molécule (● : résidus hydrophobes ; o : résidus hydrophiles ; S-S : ponts disulfures) (Camire, 1991).

Kristiawan et al. (2018) ont constaté que l'agrégation des protéines par des ponts disulfures et autres liaisons covalentes est concomitante du brunissement des extrudés qui est associé au développement de réactions de Maillard. Ainsi, ils proposent d'utiliser la couleur des extrudés, en première approche, comme indicateur de l'agrégation des protéines avant de procéder à d'autres analyses (comme l'électrophorèse ou la chromatographie).

Effet du traitement thermomécanique

L'intensification du traitement thermomécanique favorise l'agrégation des protéines. Kristiawan et al. (2018) ont montré que l'augmentation de la température de l'extrusion de la farine de pois (18-35% teneur en eau, bh) de 115 à 165°C, induit une diminution de la solubilité des protéines dans le SDS de 95 à 35% et une augmentation de leur solubilité dans le dithioerythritol (DTE) de 5 à 45% (Figure 17), ce qui correspond à une formation accrue d'agrégats liés par des ponts disulfures et autres liaisons covalentes. La variation de la solubilité de protéines avec la température du produit est décrite par des modèles sigmoïdes, qui ont permis de déterminer les températures de début des changements de solubilité des protéines dans l'intervalle [125, 146°C], quel que soit la teneur en eau lors de l'extrusion. Ces changements structuraux de protéines sont associés à différentes morphologies du produit fini. Une morphologie d'agrégats protéiques dispersés dans une matrice amylacée (solubilité dans

SDS 78% et DTE 18%) est obtenue à 136°C et 549 kJ/kg, et une morphologie co-continue d'amidon et de protéines (solubilité dans SDS 67% et DTE 27%) est obtenue à 140°C et 722 kJ/kg.

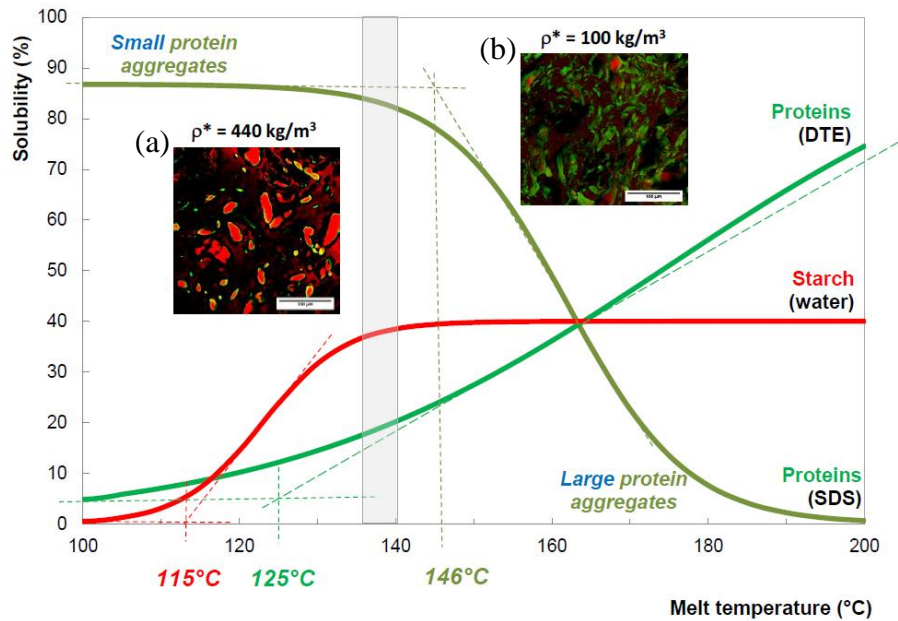


Figure 17. Effet de la température de l'extrusion sur la solubilité de l'amidon (en rouge) et des protéines dans les agents réducteurs (SDS et DTE), et modification de morphologie des produits présentée par des images MCBL : (a) agrégats protéiques dispersés dans une matrice amylicée (136°C, 549 kJ/kg), (b) phases co-continues d'amidon et de protéines (140°C, 722 kJ/kg) (Kristiawan et al., 2018).

L'élévation de l'énergie mécanique spécifique de 820 à 1250 kJ/kg lors de l'extrusion des isolats de protéines végétales, à 50% teneur en eau (base humide), entraînerait la rupture de larges agrégats protéiques en raison de l'accroissement du cisaillement (Fang et al., 2014; Osen et al., 2015). Beck et al. (2017) ont étudié l'effet de la durée du traitement thermique et le cisaillement séparément sur la structure des isolats de protéines de pois (teneur en eau 35%) en utilisant un rhéomètre capillaire. L'application d'un traitement thermique à 130°C pendant 0,5, 5 et 20 min, réduit la solubilité des protéines dans l'eau (de 80-95%) suite à leur agrégation. L'application d'un cisaillement ($250 - 3000 \text{ s}^{-1}$) multiplie par trois la solubilité des protéines dans l'eau, ce qui suggère que les agrégats de protéines sont sensibles au cisaillement.

Outre l'énergie mécanique spécifique, la teneur en eau a un impact sur la transformation des isolats de protéines extrudés. Selon Chen et al. (2010), un accroissement de teneur en eau (de 28 à 60%) réduirait la viscosité de la matière dans l'extrudeuse (de 2250 à 450 Pa.s), ainsi que la conversion de l'énergie mécanique en chaleur. Inversement, la présence d'eau et d'autres

plastifiants (glycérol) accroîtrait la mobilité et l'aptitude du gluten à réticuler, même en présence de cisaillement (Redl et al., 1999).

Pour obtenir des produits à structure fibreuse à partir d'isolat/concentré protéique végétale, notamment à partir de soja, l'extrusion est réalisée à une teneur en eau > 50%, la température du dernier élément de fourreau (où se trouve la zone de vis restrictive), est généralement fixée aux alentours de 140°C, et une filière longue plate est refroidie pour atteindre une température de matière de 90-80°C, et empêcher ainsi l'expansion en favorisant l'orientation d'une structure fibreuse (Cheftel et al., 1994, Osen et al., 2015). Ce procédé n'impacte pas la composition des acides aminés, néanmoins la solubilité des protéines est réduite, ce qui indique la formation d'interactions non covalentes et des ponts disulfures qui induisent l'agrégation des protéines (Osen et al., 2015).

3.4. Comportement rhéologique à l'état fondu dans des conditions d'extrusion

Lors de l'extrusion à haute température, l'amidon est fondu et s'écoule comme un fluide visqueux dans l'extrudeuse et dans la filière. Cet écoulement est contrôlé par la viscosité en cisaillement, la propriété du fluide par laquelle il résiste au cisaillement tendant à le faire couler. Comme les polymères, les matériaux amylicés fondus ont un comportement non newtonien, ce qui signifie que leur viscosité dépend du taux de cisaillement. La viscosité dépend aussi des changements structuraux de la matière fondue. Ces deux caractéristiques rendent la détermination des propriétés rhéologiques difficile et les méthodes conventionnelles par rhéomètres rotatifs inefficaces. Néanmoins, certains travaux, par la mise au point de dispositifs spécifiques, t.q. des filières rhéométriques en ligne et hors ligne, ont permis de mesurer la viscosité de cisaillement pour plusieurs matériaux amylicés fondus dans des conditions thermomécaniques proches de celles de l'extrusion (Xie et al., 2012). Une autre technique est le rhéomètre capillaire à pré-cisaillement, Rhéoplast® (Vergnes & Villemare, 1987), qui est constitué d'une chambre de cisaillement de type Couette, dans laquelle est effectué le traitement thermomécanique, suivi d'un système de mesure capillaire classique. Les détails du fonctionnement de Rhéoplast® sont présentés dans le chapitre 2 (section 2.1).

Loi de comportement de l'amidon

La viscosité est définie par le rapport de la contrainte de cisaillement sur la vitesse de cisaillement. Lors d'un traitement thermomécanique, le phénomène d'écoulement ne peut pas être quantifié par une seule valeur puisque les propriétés rhéologiques du matériau varient en fonction des conditions d'écoulement. De ce fait, des modèles mathématiques sont généralement proposés, la plupart des travaux ont démontré que la viscosité en cisaillement (η)

de l'amidon fondu suit une loi de comportement du type Ostwald-de Waele, nommée aussi loi puissance (Figure 18):

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (Eq. 3)$$

Avec $\dot{\gamma}$ la vitesse (ou taux) de cisaillement (s^{-1}), K la consistance ($Pa.s^n$) et n l'indice de pseudo-plasticité ($0 < n < 1$). Les paramètres K et n dépendent des conditions du traitement thermomécanique, en particulier l'énergie mécanique spécifique EMS , la teneur en eau MC et la température T . Ainsi, Vergnes et al. (1987) ont développé un modèle qui permet de décrire la variation de la viscosité de l'amidon de maïs calculée grâce à l'utilisation du Rhéoplast®, en intégrant les variables du procédé :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{E}{RT} - \alpha MC - \beta EMS\right) \quad (Eq. 4)$$

$$n = \alpha_1 T + \alpha_2 MC + \alpha_3 T \cdot MC \quad (Eq. 5)$$

avec K_0 la consistance à la température de référence ($Pa.s^n$), E l'énergie d'activation (J/mol), R la constante des gaz parfaits ($J/mol.K$), T la température (K) et les coefficients α , β , α_1 , α_2 et α_3 sont d'autres paramètres du modèle, obtenus par ajustement des résultats expérimentaux.

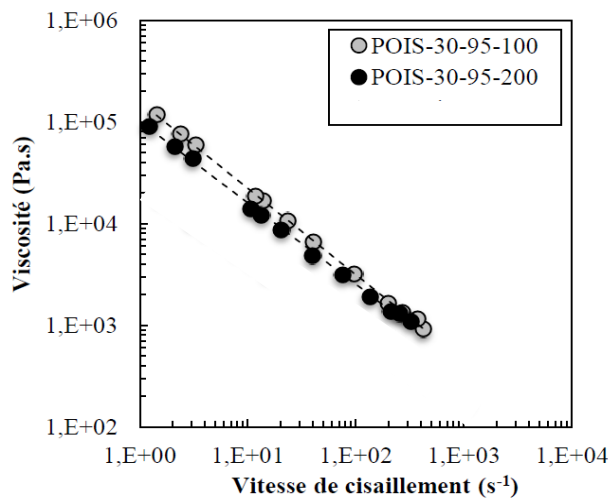


Figure 18. Exemples de courbes d'écoulement de l'amidon de pois lisse, à une teneur en eau de 30%, et une température de 95°C, obtenues par le Rhéoplast® à 100 et 200 rpm (Logié, 2017).

La viscosité de la matière fondue diminue avec l'intensité du traitement thermomécanique (augmentation de T et EMS) en raison de la déstructuration plus intense de l'amidon (dépolymérisation), et aussi avec l'augmentation de la teneur en eau. Ces résultats sont rapportés dans plusieurs travaux pour l'amidon de maïs (Sandoval & Barreiro, 2007; Vergnes

& Villemaire, 1987), l'avoine, la farine et l'amidon de blé (Singh & Smith, 1999) et la farine de riz (Dautant et al., 2007).

La composition macromoléculaire de l'amidon, c'est-à-dire sa teneur en amylose et en amylopectine, a également un effet important sur la viscosité de la matière fondue : un amidon fondu riche en amylose est plus visqueux qu'un amidon fondu riche en amylopectine (Lai et al., 1990 ; Della Valle et al., 1996). Cette différence est interprétée par la plus grande aptitude à l'enchevêtrement des macromolécules linéaires (amylose) par rapport aux macromolécules hautement ramifiées (amylopectine).

Outre la viscosité en cisaillement, la viscosité élongationnelle, propriété par laquelle le fluide résiste à l'étirement, est importante pour les phénomènes d'expansion à la sortie de la filière, qui impliquent la croissance de bulles et la coalescence. Cependant, la viscosité élongationnelle est encore plus difficile, techniquement, à mesurer que la viscosité en cisaillement, et, en conséquence, elle a été très peu étudiée pour les matériaux amylacés.

Les propriétés rhéologiques de l'amidon à l'état fondu ont été beaucoup plus étudiées que celles des farines, qui sont des systèmes plus complexes, en raison des interactions entre l'amidon, les protéines et les fibres.

Dans des conditions d'extrusion, les mesures effectuées au Rhéoplast® montrent que la farine de maïs a une viscosité en cisaillement très proche de celles de mélanges amidon /zéine (85-15%) et de l'amidon de maïs (Figure 19), alors que les viscosités élongationnelles de la farine et des mélanges prennent des valeurs supérieures à celles de l'amidon, ce qui a été attribué à des effets dissipatifs dans l'interphase (Chanvrier et al., 2015).

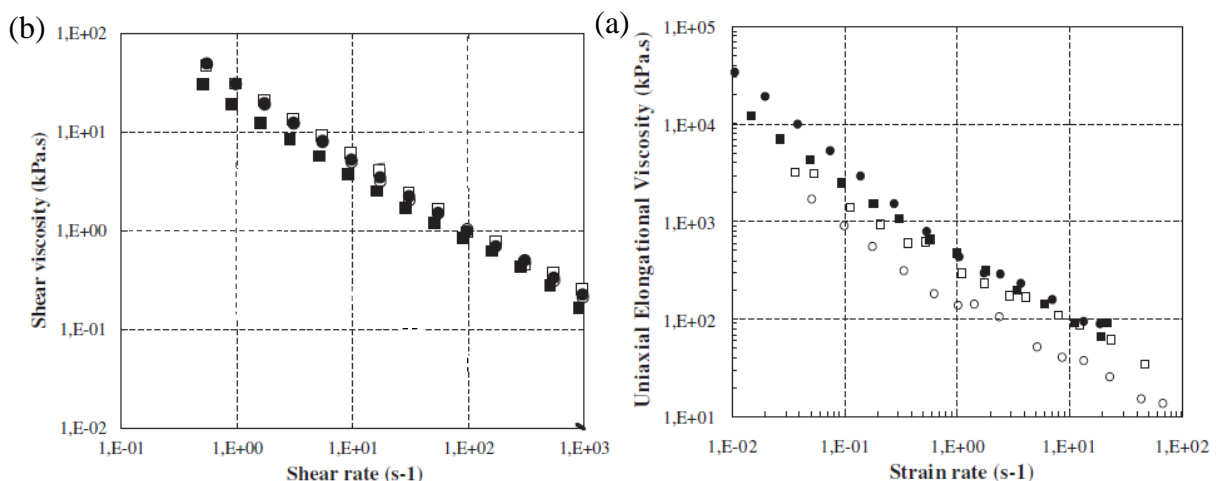


Figure 19. Variation de la viscosité en cisaillement (a) et élongationnelle (b) de l'amidon (O), de la farine de maïs (●) et de mélanges amidon/zéine 95/5 (□) et 85/15 (■) traités à 128°C, 200 rpm et 26% teneur en eau par le Rhéoplast® (Chanvrier et al., 2015).

3.5. Les mousses solides

Les mousses alimentaires solides obtenues par cuisson-extrusion, comme les biscuits sucrés ou apéritifs, les snacks et les céréales pour petit-déjeuner, se caractérisent par un caractère croustillant et un comportement fragile. Leur structure alvéolaire est due à l'expansion de la matière fondue en sortie de filière. La matière, maintenue sous pression au sein de l'extrudeuse, revient brusquement à la pression atmosphérique en sortie de filière. L'eau à haute température (>100°C), maintenue sous forme liquide dans la phase fondue par la pression, se vaporise, générant ainsi la vapeur d'eau, moteur de l'expansion. Après une phase de croissance des bulles, limitée par la viscosité de la matrice, la coalescence peut survenir avec une rupture éventuelle des parois. Simultanément, la température de la matrice diminue et la solidification a lieu, précédée par un effondrement éventuel, selon sa température de transition vitreuse (Della Valle et al., 1997).

La structure alvéolaire des produits expansés est d'une grande importance dans la mesure où la taille des cellules, leur distribution, l'épaisseur et les propriétés mécaniques des parois définissent la texture du produit final. Généralement, deux types d'approches peuvent être utilisés pour relier la structure d'un mousse solide à ses propriétés mécaniques. La première approche est basée sur les modèles analytiques, tel que le modèle de Gibson et Ashby (1997), qui sont basés sur l'assemblage de cellules géométriques symétriques (prisme rectangulaire, cubique...) et relie généralement les propriétés mécaniques (module d'élasticité et contrainte) à la densité relative de la mousse :

$$\frac{E}{E_s} = C \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^n \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec E est le module d'élasticité un solide à cellules ouvertes, ρ est sa masse volumique, E_s est le module d'élasticité de la paroi cellulaire (matériel pariétal), ρ_s est sa masse volumique, n est un exposant qui varie en fonction du type de déformation et de structure cellulaire, C est une constante qui dépend de la géométrie de la cellule et qui est généralement égale à 1. D'un point de vue expérimental, ce modèle suppose, d'une part, que les parois des cellules puissent être caractérisées par les propriétés physiques du matériau non expansé, i.e dense, et d'autre part, que les propriétés ne soient pas modifiées lors de l'expansion et qu'elles restent constantes pour des mousses de densités différentes constituées du même matériau. Cependant, ce modèle analytique est basée sur une architecture régulière de la morphologie cellulaire ce qui est rarement le cas dans les matériaux réels, notamment les produits alimentaires amylacés (Guessasma et al., 2011). Pour cette raison, l'utilisation de ce type de modèles dans des

applications réelles est limitée. Une deuxième approche de modélisation, plus complexe, est ainsi développée à base des méthodes numériques telle que la méthode des éléments finis (MEF) qui reposent sur la discrétisation et la résolution d'équations différentielles permettant une description précise de la structure et du comportement mécanique de la mousse (voir § 5.2.2).

Masses volumiques

La masse volumique de matériaux extrudés peut être déterminée par la mesure du volume des échantillons par déplacement de billes de verre, et, plus précisément, par tomographie aux rayons X. La masse volumique du matériau pariétal ρ_s est déterminée par la masse volumique de constituants corrigée par la teneur en eau finale des échantillons selon la relation :

$$\rho_s = \frac{1}{\sum_i \frac{c_i}{\rho_i}} \quad (\text{Eq. 7})$$

avec pour chaque ingrédient i (amidon, protéines et eau): c_i sa fraction massique et ρ_i sa masse volumique. Par exemple, les amidons amorphes ont une masse volumique de 1450 kg/m^3 et une teneur en eau finale moyenne de 13% ce qui donne $\rho_s = 1370 \text{ kg/m}^3$.

3.6. Synthèse

L'application d'un traitement thermomécanique à des produits à base d'amidon et de protéines induit une transformation importante de leur structure. Concernant l'amidon, il induit une fusion des granules, leur fragmentation par l'action mécanique, et aussi la dépolymérisation. Quant aux protéines, les modifications structurales surviennent selon plusieurs étapes : dissociation (dénaturation), association et agrégation des sous-unités principalement par des liaisons hydrophobes et des ponts disulfures. La déstructuration de l'amidon fondu peut être étudiée à l'aide du Rhéoplast, un rhéomètre à pré-cisaillement qui permet de simuler le procédé d'extrusion tout en effectuant une mesure rhéologique. En effet, la connaissance de la viscosité des amidons en phase fondue est essentielle pour la maîtrise du fonctionnement de l'extrudeuse et aussi pour l'élaboration de produits à la morphologie et aux propriétés mécaniques contrôlées. La cuisson-extrusion conduit à des produits généralement expansés dont le matériau dense, constitutif des parois, est considéré comme un matériau composite, dont les propriétés mécaniques vont influencer la texture des produits expansés.

4. Les composites à base d'amidon et de protéines

4.1. Définitions et généralités

Un matériau composite est, par définition, un matériau solide hétérogène constitué d'au moins deux composants non miscibles: un système de renfort et une matrice. L'association de ces deux matériaux, de propriétés différentes, génère un nouveau matériau bi/multiphasé dont les propriétés sont supérieures à celles de ses constituants. Le rôle de renfort est d'assurer les fonctions mécaniques, et d'améliorer principalement la résistance à la rupture, il se présente en général sous forme de fibre, tandis que la matrice apporte sa souplesse, son aptitude au formage et transmet les efforts extérieurs au renfort. Les performances de matériaux composites dépendent non seulement des propriétés de ses constituants mais aussi de l'interface, et donc de sa morphologie.

Les biocomposites sont une catégorie particulière de matériaux composites. Ils sont obtenus en mélangeant des polymères issus de la biomasse. La mise au point de biocomposites est généralement orientée dans une perspective d'écoconception ou de développement durable. En effet, les préoccupations environnementales ont entraîné un regain d'intérêt pour les produits à base de ressources renouvelables. En fonction de la taille du renfort, on peut obtenir des macro-biocomposites ou des nano-biocomposites (Avérous & Halley, 2012). Parmi les matériaux à base de ressources renouvelables les plus utilisés pour des applications alimentaires et non alimentaires, on peut citer la cellulose, les polylactides (PLA), le soja et l'amidon plastifiés (Mohanty et al., 2002). Il y a, en particulier, plus d'intérêt à élaborer des composites à base d'amidon thermoplastique en raison de son moindre coût, son abondance et sa biodégradabilité.

Les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique sont fortement dépendantes de la proportion en plastifiant utilisée pendant son élaboration. Cependant, même avec une quantité significative de plastifiant, les propriétés mécaniques de l'amidon restent relativement limitées et ne conviennent pas pour la plupart des utilisations dans l'industrie du plastique, essentiellement en raison de leur sensibilité à l'eau et leur faibles propriétés physiques (Bikiaris & Panayiotou, 1998). Pour remédier à ces défauts, l'amidon est très souvent mélangé, grâce aux techniques usuelles (mélange par cisaillement, extrusion, thermo-moulage ...), à d'autres polymères d'origine synthétique comme les polyéthylènes (Bikiaris & Panayiotou, 1998; Rodriguez-Gonzalez et al., 2003; Yoo et al., 2001), les polypropylènes (Bagheri, 1999; Liu et al., 2003) et les polymères hydrosolubles (par exemple, poly-acétate de vinyle PVA) (Follain et al., 2005). Il a été également mélangé avec de nombreux polymères d'origine naturelle

comme les polyesters (Averous et al., 2000; Dubois & Narayan, 2003; Nuona et al., 2015), les polyuréthanes (Lu et al., 2005), les polyamides (Landreau et al., 2009), le chitosane (Xu et al., 2005) et les fibres ligno-cellulosiques (Averous et al., 2001; Kargarzadeh et al., 2017; Moriana et al. 2011; Rodriguez-Castellanos et al., 2015; Wollerdorfer & Bader, 1998). L'amidon a montré une bonne compatibilité ou miscibilité avec la plupart de ces biopolymères, ce qui améliore les propriétés mécaniques de ces composites (augmentation de la résistance maximale et du module d'élasticité).

L'addition de protéines à l'amidon a été étudiée dans le but d'élaborer, par extrusion, des mélanges de biopolymères à des fins alimentaires: amidon de riz-protéines de pois (Beck et al., 2018), amidon de maïs-protéines de soja (Zhu et al., 2010). En outre, des films de biopolymères ont été élaborés en tant que matériau d'emballage avec des propriétés mécaniques intéressantes, en termes de forte adhésion entre les composés: amidon de maïs-protéine de blé (Azevedo et al., 2017) et importante flexibilité : amidon de maïs-protéines d'arachide (Sun et al., 2013).

4.2. Morphologies

4.2.1. Types de la morphologie et techniques de caractérisation

Lors d'un mélange de deux (bio)polymères non miscibles, on assiste à la formation d'un système bi/multiphasé dont les propriétés mécaniques dépendent de la morphologie, notamment la répartition ou l'organisation des phases. En fonction de la proportion de chaque phase, on peut obtenir deux types de morphologie : (a) une morphologie dispersée lorsqu'un des polymères est fortement majoritaire et constitue une phase continue dans laquelle le second polymère minoritaire formera la phase discontinue et dispersée, (b) une morphologie co-continue, lorsque la quantité du polymère minoritaire est augmentée, et que son volume s'accroît jusqu'à percolation des deux phases. Les deux constituants forment ainsi des phases partiellement ou totalement continues qui s'interpénètrent dans tout le volume de l'échantillon (Lyngaae-Jorgensen et al., 1999). La Figure 20 montre la variation de la morphologie selon les proportions de polymères. Selon les conditions de mise en œuvre, les particules de la phase dispersée peuvent prendre une forme sphérique, ellipsoïdale ou bien fibrillaire.



Polymère A dispersé dans la matrice continue du polymère

Phases co-continues des polymères A et B

Polymère B dispersé dans la matrice continue du polymère

Figure 20. Évolution de la morphologie d'un mélange de polymères non miscibles, en fonction de la proportion de polymères.

La morphologie d'un mélange de polymères immiscibles dépend aussi de la compatibilisation entre les composants. Deux grandes voies sont utilisées pour compatibiliser des mélanges. La plus classique consiste à ajouter, ou synthétiser in-situ lors du mélangeage, des copolymères à blocs ou greffés, qui ont un rôle comparable à celui des tensio-actifs dans les émulsions de fluides de faible viscosité. Une autre voie, plus récente, utilisée dans les émulsions de Pickering, consiste à ajouter des nanoparticules, qui, pour des raisons thermodynamiques et cinétiques, migrent à l'interface des deux polymères lors du mélangeage et forment une interphase nanocomposite plus ou moins structurée.

La caractérisation quantitative de la morphologie de composites peut être réalisée par des observations microscopiques, essentiellement optique ou électronique, couplées à l'analyse d'image. En particulier, la microscopie confocale à balayage laser (MCBL) est un outil approprié pour l'observation de la structure en trois dimensions et pour se focaliser sur la morphologie des composants particuliers grâce à la coloration spécifique (Durrenberger et al 2001). Elle est fréquemment utilisée pour observer la morphologie des biopolymères (Chanvrier et al., 2005; Habeych et al., 2008; Van De Velde et al., 2003).

D'autres techniques d'imagerie plus récentes permettent de caractériser la microstructure des composites. Par exemple, la microscopie à force atomique permet non seulement de visualiser la topographie des échantillons, mais aussi d'accéder à leurs propriétés mécaniques (module de Young, adhérence...) grâce à une pointe très fine supportée par un microlevier qui balaye l'échantillon. Cette technique a été par exemple utilisée pour évaluer l'effet du renforcement d'un composite amidon-gélatine par la cellulose (Rodriguez-Castellanos et al., 2015).

4.2.2. Cas de composites amylo-protéiques

Chanvrier et al., (2005) ont étudié l'effet de la concentration de protéines de maïs, appelée la zéine, sur la microstructure des composites amylo-protéiques élaborés par extrusion et thermomoulage. Quel que soit le procédé de mise en œuvre, la morphologie des mélanges de 5 et 15% teneur en protéines (% massique) et l'amidon présente des agrégats protéiques (Figure 21 a et b). La taille moyenne de ces agrégats protéiques augmente avec la concentration de la zéine, de 2 à 10 μm (5% zéine), jusqu'à un maximum 50 μm (à 15% zéine). A des concentrations plus élevées de zéine (> 30%), les mélanges thermo-moulés présentent des agrégats protéiques interconnectés, de plus en plus continus, avec l'augmentation de la concentration de zéine à 50% (Figure 21c).

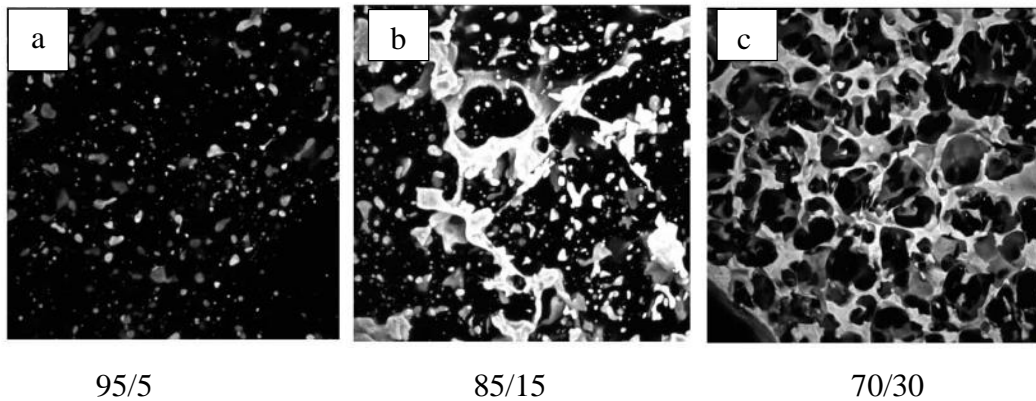


Figure 21. Observations par MCBL de la morphologie des mélanges d'amidon et de zéine thermomoulés à différents ratios amidon/zéine ($159,7 \times 159,7 \text{ mm}^2$) (Chanvrier et al. 2005).

Outre la proportion de chaque phase, les conditions de mise en œuvre impactent aussi le développement de la morphologie. Par exemple, Kristiawan et al., (2018) ont montré que l'augmentation de la température du produit, mesurée dans la filière, lors de l'extrusion de la farine de pois modifiait la morphologie des matériaux, présentant initialement de petits agrégats protéiques dispersés dans la matrice d'amidon en une morphologie bi-continue d'agrégats protéiques plus larges et d'amidon amorphe (Figure 17). Habeyech et al. (2008) ont étudié l'effet du cisaillement sur la morphologie de mélanges amylo-protéiques à base de maïs. Initialement, le thermo-moulage (95°C ; $0,86 \text{ MPa}$) du mélange (à 10% teneur en protéine bs et 30% teneur en eau), conduit à une morphologie co-continue. Celle-ci est obtenue en raison d'un important effet de coalescence, définie, à l'instar des mélanges de polymères, comme la réduction de la zone interfaciale par la fusion de particules (Lyu et al., 2000; Sundararaj & Macosko, 1995). L'application du cisaillement (pour un taux de $\dot{\gamma} = 36 \text{ s}^{-1}$ à $T = 95^\circ\text{C}$) sur ces mélanges d'amidon et de zéine, de teneur en eau 30%, transforme la morphologie co-continue

en une morphologie contenant des agrégats protéiques dispersés dans la matrice continue de l'amidon (Figure 22). L'augmentation de $\dot{\gamma}$ à 72 s^{-1} conduit à la formation d'agrégats plus larges. Un accroissement supplémentaire du cisaillement entraîne l'étirement des agrégats et leur orientation dans le sens de l'écoulement (Figure 22).

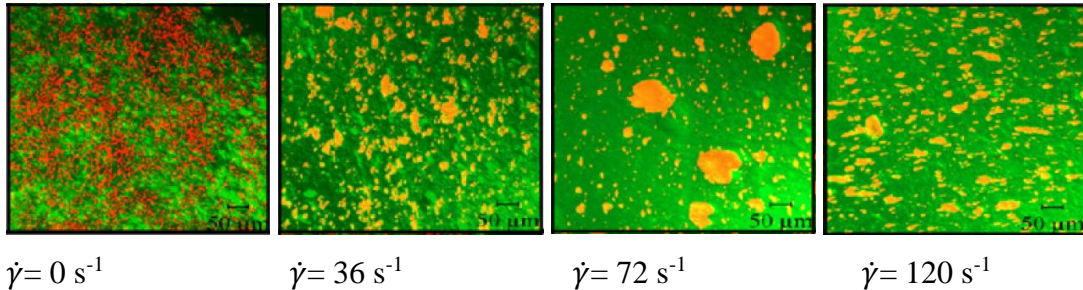


Figure 22. Images de MCBL représentant l'effet du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur la morphologie des mélanges amidon/zéine (90/10 ; %) à 95°C (Habeyech et al. 2008).

En outre, l'étude, par microscopie électronique à balayage, de ces composites amylo-protéiques amorphes à l'état vitreux a révélé une faible adhésion entre l'amidon et les protéines, en raison de l'observation des vides à leur interface (Figure 23).

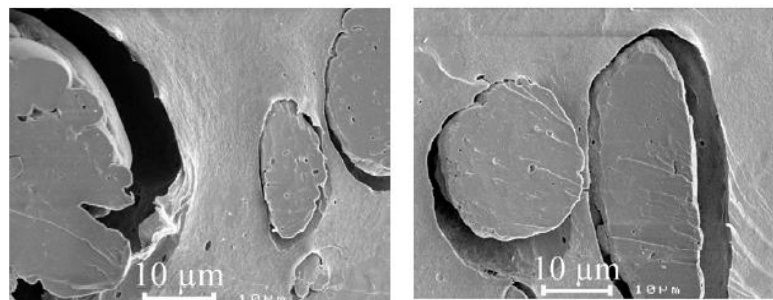


Figure 23. Images de microscopie électronique à balayage montrant les vides à l'interface de l'amidon et les agrégats protéiques d'un composite amidon-zéine (90/10) (Habeych et al., 2008).

La présence des vides indique une faible compatibilité entre les deux constituants (Utracki, 2002; Wu, 2003). Ces défauts d'adhésion influencent les propriétés mécaniques du matériau.

4.3. Propriétés mécaniques

4.3.1. Propriétés mécaniques des constituants purs

Les propriétés mécaniques de l'amidon ont fait l'objet de nombreuses études dans le cadre de la fabrication de matériaux thermoplastiques biodégradables et pour évaluer la texture des aliments (Tableau 3).

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 3. Propriétés mécaniques de l'amidon et des isolats de protéines de pois trouvées dans la littérature

Matériaux	Test	Contrainte maximale (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Module élastique (MPa)	Teneur en plastifiant (%)	Références
Film d'amidon de pois élaborés par casting	Traction	5	28	ND	30 (Glycérol)	Sun et al. 2013
Films d'amylose et amylopectine de pois extrudés	Traction	13-16	2-3	800-1010	12 (Eau) 7-10 (Glycérol)	Walenta et al. 2001
Film d'amidon de pois élaborés par casting	Traction	3	150	ND	28 (Eau)	Mehyar & Han 2004
Film d'amylose de pois et d'amylopectine de maïs à différentes teneur en amylose (0-100%)	Traction	40-70	4-6	ND	15-16% (Eau)	Lourdin et al. 1995
Films d'amidon de pois	Traction	14	10	417	11 (Eau)	Cano et al. 2015
		24	5	964	9 (Eau)	
Amidon de maïs extrudés à différentes teneurs en amylose (4-77%)	Traction	13-24	2-5	730-1217	17 (Eau)	Li et al. 2011
Amidon de pois expansé	Compression	2-53	ND	50-1400	ND	Nam et al. 2007
	Flexion 3-points	5-120		230-4800		
Isolats de protéines de tournesol extrudés	Traction	1,5-2,6	25-43	18-37	50 (Glycérol) 0-20 (Eau)	Rouilly et al. 2006
Bioplastiques à base de protéines de soja par « injection molding »	Traction	1-4	40-150	6-27	ND	Jiménez-Rosado et al. 2020
Films thermoplastique à base de protéines de blé élaborés par thermomoulage	Traction	0,5-7	12-120	10-170	15 (Glycérol)	Chen et al. 2012
Films thermoplastiques à base de protéines d'arachides élaborés par thermomoulage	Traction	5-6	31-56	84-142	20 (Glycérol)	Reddy et al. 2013
Films des isolats de protéines de pois élaborés par casting	Traction	0,65	66	7	50 (Glycérol)	Acquah et al. 2020

Le comportement mécanique de l'amidon transformé dépend fortement de la teneur en plastifiant (Figure 24) qui gouverne la température de la transition vitreuse T_g . En effet, T_g délimite les deux états, vitreux et caoutchoutique, qui distinguent, respectivement, deux types de comportement: élastique (ou élastoplastique) et fragile d'une part ou visco-élastique et ductile d'autre part (Figure 24a). L'augmentation de la concentration en plastifiant (eau ou glycérol), entraîne une diminution du module d'élasticité et de la résistance maximale, et parallèlement, à l'augmentation de l'élongation à la fracture (Biliaderis et al., 1999; Chen et al., 2008; Da Matta et al., 2011; Follain et al., 2005). Nicholls et al. (1995) ont démontré que l'augmentation de la teneur en eau de 4 à 16% de l'amidon de blé thermomoulé conduit à une diminution du module d'élasticité de 5 à 2 GPa et de la résistance maximale de 90 à 20 MPa. L'augmentation de la teneur en glycérol des films d'amidon de pois de 0 à 25%, diminue la contrainte maximale et la déformation à la rupture par un facteur d'environ 10 et 7, respectivement (Figure 24b).

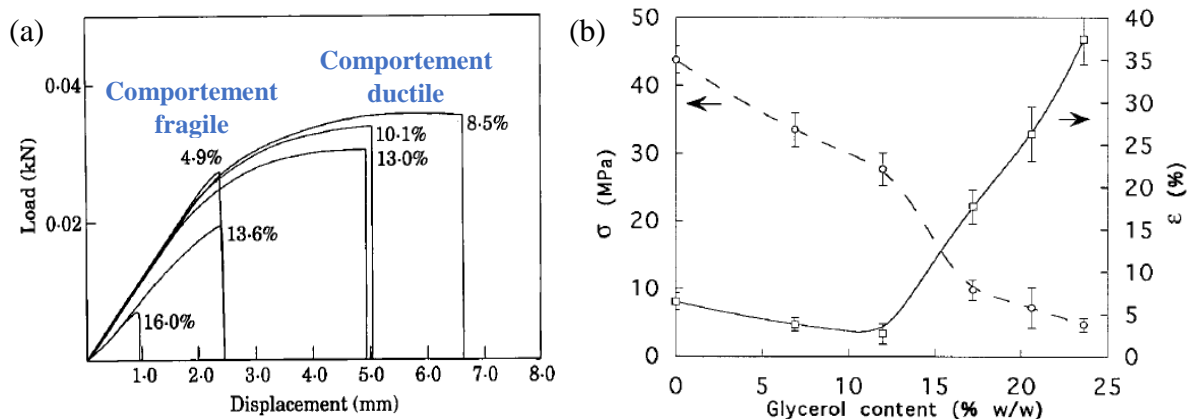


Figure 24. Effet du plastifiant sur le comportement mécanique de l'amidon : (a) courbes force-déplacement obtenues pour l'amidon de blé amorphe à différentes teneurs en eau (%) en utilisant le test de flexion 3-points (Nicholls et al., 1995), (b) variation de la contrainte maximale et de la déformation à la rupture des films d'amidon de pommes de terre (Lourdin et al., 1996).

Concernant les protéines, il a été généralement démontré que les isolats de protéines transformés par extrusion, thermomoulage ou casting présentent de faibles propriétés mécaniques (Tableau 3), avec des valeurs de contrainte maximale variant de 0,5 à 7 MPa et un module de Young variant de 7 à 170 MPa, pour une teneur en plastifiant de 50 à 15%. Ces propriétés sont plus faibles que celles de l'amidon, par un facteur 10-40. Les propriétés mécaniques des isolats de protéines dépendent aussi des paramètres de mise en forme. Par exemple, l'augmentation de la température d'extrusion (de 85 à 160°C) accroît les propriétés

mécaniques par un facteur de 1,3 et 4 pour le module de Young et la déformation à la rupture, respectivement (Rouilly et al., 2006).

4.3.2. Propriétés mécaniques des composites

Les propriétés mécaniques des systèmes amylo-protéiques ont été étudiées à l'échelle globale (macroscopique) essentiellement via des tests de flexion, traction et compression, et à l'échelle locale (microscopique) via des tests micromécaniques tel que la nanoindentation.

4.3.2.1. Propriétés mécaniques globales

La courbe expérimentale de contrainte-déformation des produits amylicés à l'état vitreux, présente généralement une partie élastique linéaire, suivie par une partie non linéaire qui traduit la plasticité de matériaux avant la rupture (Baltsavias et al., 1997; Chanvrier et al., 2005; Nicholls et al., 1995). Les propriétés mécaniques globales de composites amylo-protéiques sont très variables et dépendent non seulement de la teneur en plastifiant (glycérol, eau) mais aussi de l'origine botanique, la composition du mélange amidon/protéines et les conditions de mise en œuvre (Tableau 4). Ces propriétés des composites peuvent prendre des valeurs plus faibles que celles des biopolymères seuls (Chanvrier et al., 2005) ou bien se situer dans le même intervalle de valeurs (Corradini et al., 2006; Sun et al., 2013). La Figure 25a présente un exemple de réponses mécaniques de mélange amidon-zéine et de farine de maïs qui présentent une contrainte et déformation à la rupture plus faibles que celles de constituants purs, suite à un test de flexion 3-points (Chanvrier et al., 2005).

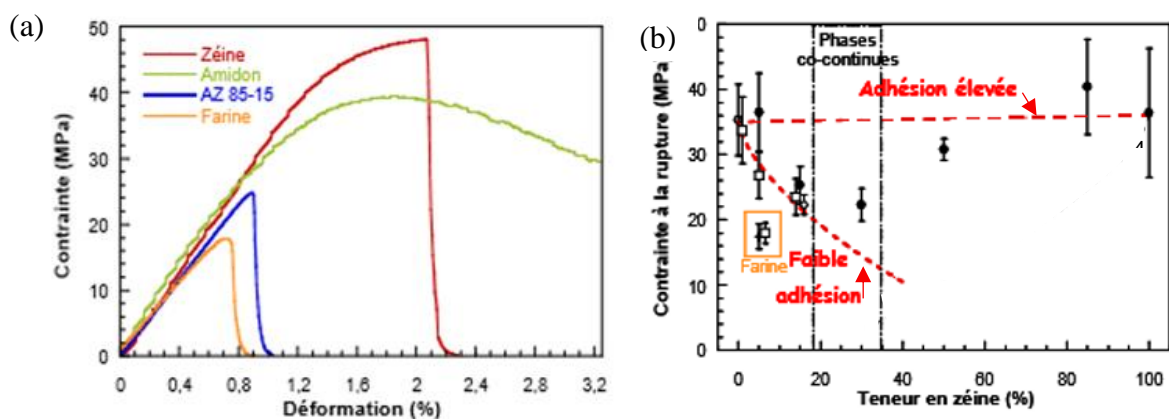


Figure 25. (a) Courbes contrainte-déformation de l'amidon (A) et la zéine (Z) thermo-moulés, et de composites à base de mélange (AZ 85-15) et de la farine, (b) variations de la contrainte à la rupture avec la teneur en zéine. Les symboles ouverts et pleins représentent les échantillons extrudés et thermo-moulés, respectivement. Les lignes en pointillé représentent le modèle

phénoménologique des solides composites avec adhésion faible ou élevée, qui sera présenté au § 5.1.3 (Chanvrier et al., 2005).

L'effet de l'addition de protéines sur les propriétés mécaniques du composite amylo-protéique est très variable (Tableau 4), et dépend des interactions entre les constituants (amidon, protéine) et donc de leur morphologie tel que l'état d'interface entre l'amidon et les protéines. En effet, l'impact négatif de l'addition de protéine sur les propriétés mécaniques globales de composites a été attribué à un manque d'adhésion entre les constituants (Chanvrier et al., 2006; Corradini et al., 2006; Habeych et al., 2008). Habeych et al. (2008) suggèrent que la faible adhésion entre les constituants est due à la faible compatibilité entre les biopolymères, ce qui provoque une séparation des phases. Le type de morphologie (particules dispersées ou phases co-continues) impacte également les propriétés mécaniques. Par exemple, d'après Chanvrier et al. (2006), quel que soit le procédé thermomécanique de mise en forme (moulage et extrusion), l'addition de la zéine à une limite inférieure à 30% génère une morphologie de particules de zéine dispersées dans une matrice amyliacée. Dans cet intervalle, l'addition de la zéine impacte négativement la contrainte à la rupture de systèmes amylo-protéiques (Figure 25b). Pour la même teneur en zéine, les matériaux issus de la farine sont plus fragiles. Lorsque la teneur en protéine est inférieure à 20 %, les variations de la contrainte à la rupture suivent une tendance en accord avec le modèle des solides-composites dans le cas d'une adhésion faible (Nicolais et Nicodemo, 1974), qui sera présenté au §5.1.3. Ce résultat suggère que la rupture des composites amylo-protéique est due à la faible adhésion entre la matrice d'amidon et les particules protéiques et qu'elle est initiée par une décohésion aux interfaces. Ensuite, la Figure 25b montre une inversion de phase pour une teneur en zéine supérieure à 50 %, l'amidon étant dispersé dans une matrice continue de protéines. Pour les composites ayant cette morphologie, les valeurs des contraintes à la rupture sont alors augmentées.

4.3.2.2. *Propriétés mécaniques locales*

Le comportement mécanique de matériaux peut être aussi étudié aux échelles micrométrique et sub-micrométrique grâce à différentes techniques, notamment la microscopie à force atomique (AFM) et l'indentation. La microscopie AFM est efficace pour les mesures de module de Young, d'adhérence... Son fonctionnement est basé sur la détection des forces qui s'exercent entre une pointe AFM intégrée à un levier et la surface d'un échantillon. L'AFM détecte les variations en déflexion du levier AFM à l'aide d'un dispositif optique composé d'une diode laser et d'un photodétecteur. Le débattement du levier est mesuré en focalisant un faisceau laser sur le levier, qui se réfléchit sur les quatre cadrans du photodétecteur. La

séparation en quatre cadrans permet de discerner les angles de fléchissement normaux (représentant les forces normales à la surface de l'échantillon) et latéraux (traduisant les forces latérales). Les mesures de propriétés mécaniques sont extraites des courbes de force.

L'essai d'indentation est utilisé pour appréhender la résistance locale d'un solide à la déformation. Traditionnellement, il consiste à enfoncer un poinçon supposé indéformable (rigide) et de géométrie connue, dans un échantillon en appliquant une force normale F . Après suppression de la charge, il existe à la surface de l'échantillon une empreinte résiduelle dont l'aire A est utilisée dans la définition de la dureté $H = F/A$. Dans l'approche traditionnelle, cette aire A est déterminée en mesurant les diagonales ou le diamètre de l'empreinte résiduelle par observation au microscope optique. Aux éventuelles erreurs dues à l'appareillage, vient donc s'ajouter une potentielle erreur de mesure de l'utilisateur, notamment lorsque la taille de l'empreinte devient trop faible pour être observée au microscope optique. Une nouvelle technique a ainsi vu le jour, permettant la mesure de la dureté sans recours à l'imagerie optique. La nanoindentation instrumentée a été développée depuis les années 1980 du fait de l'apparition de nouveaux matériaux liés aux NEMS et MEMS respectivement (Nano et Micro Electro-Mechanical Systems), et notamment des films minces, requérant des profondeurs d'indentation très faibles (Warren et al., 1989). Elle met à profit les avancées technologiques qui permettent un enregistrement en continu de l'évolution de la profondeur d'indentation en fonction de la charge appliquée. La courbe obtenue dans un cycle charge-décharge est appelée courbe d'indentation. La dureté et le module d'élasticité du matériau sont alors déterminés à partir de la courbe de décharge du matériau.

La nanoindentation instrumentée peut être utilisée pour déterminer les propriétés locales de matériaux homogènes et hétérogènes (Sanei & Fertig, 2016). Elle est utilisée pour un large éventail d'applications (les métaux, les aciers multiphases, les revêtements de barrière thermique, les implants médicaux, la fabrication additive...). Cette technique a été appliquée à des composites d'amidon-zéine afin de déterminer les propriétés mécaniques intrinsèques des phases, et pour évaluer leurs propriétés interfaciales. Guessasma et al., (2017) ont étudié l'hétérogénéité locale de la rigidité à travers l'interface. Une telle hétérogénéité se développerait en raison de différence de teneur en eau locale entre les phases, et donc d'un changement brutal du profil de teneur en eau à travers l'interface. Cette hétérogénéité disparaît à une distance de 4 μm de chaque phase, ce qui conduit à une épaisseur d'interphase de 8 μm . En raison d'un contraste limité du module de Young entre les deux phases (amidon, protéines), cette étude a conclu au faible effet de renfort de la zéine dans l'amidon.

4.4. Synthèse

La morphologie des composites et des mélanges amylo-protéiques dépend de la fraction de chaque phase, de leur état respectif et de leur compatibilité, donc de leurs conditions de mise en œuvre. Selon la répartition de phases, une morphologie dispersée ou co-continue peut être obtenue. Les propriétés mécaniques de l'amidon sont généralement plus élevées que celles des isolats de protéines, alors que celles de leurs mélanges, les composites amylo-protéiques, peuvent se situer dans l'intervalle ou en dessous des propriétés mécaniques de biopolymères seuls. Ces propriétés de biopolymères seuls ou de composites dépendent d'une part de la composition (teneur en plastifiant, ratio amidon/protéines), de leur origine botanique et leur état de transformation, et d'autre part de la morphologie dans le cas de composites, tel que l'état de distribution et les propriétés interfaciales de constituants. Vu les changements structuraux complexes de l'amidon et protéines dans les composites, et la grande variabilité des caractéristiques morphologiques et des propriétés mécaniques qui peuvent résulter de la variation de la composition et des conditions d'élaboration, les relations entre les propriétés mécaniques et la morphologie des composites amylo-protéiques paraissent complexes. Par conséquent, une approche de modélisation du comportement mécanique de composites, à laquelle nous pouvons associer les caractéristiques morphologiques, constituerait un élément utile et original.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 4. Propriétés mécaniques de mélanges d'amidon et de protéines trouvées dans la littérature

Matériaux	Test	Tendances	Contrainte maximale (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Module élastique (MPa)	Teneur en plastifiant (%)	Références
Films à base d'amidon de pois (AP) et d'isolats de protéines d'arachide (IPA) (IPA, 0-100% bs) par casting	Traction	IPA \uparrow σ \downarrow ϵ \uparrow	3-5	28-98	ND	30 (Glycérol)	Sun et al. 2013
Protéines de soja (PS)/amidon de maïs extrudés (PS : 10-90% bs)	Traction	PS \uparrow E \uparrow ϵ \downarrow PS (<60%) \uparrow σ \uparrow PS (>60%) \uparrow σ \downarrow	2-4	34-100	15-150	30 (Glycérol) 11,5% (Eau)	Huang et al. 1999
Films à base de mélange amidon/zéine (Z: 0-100 % bs)	Traction	Z \uparrow E, σ \uparrow Z (<20%) \uparrow ϵ \downarrow Z (20-100%) ϵ stable	4-10	2-15	200-1000	22% (Glycérol)	Corradini et al. 2006
Eprouvette amidon/zéine (Z) extrudés (Z : 5-50% bs)	Flexion	Z (<30%) \uparrow σ \downarrow Z (>50%) \uparrow σ \uparrow	20-40	0,9-1,8	2500-3200	12 (Eau)	Chanvrier et al. 2005
Amidon de maïs/ Isolat de protéines de lactosérum (IPL)	Traction	IPL (<30%) \uparrow σ \downarrow IPL (<40%) \uparrow E \uparrow ϵ \downarrow	4-6	3-33	150-230	24 (Glycérol) 10	Azevedo et al. 2017
Extrudés à base de maïs	Flexion	ND	5,1-8,2	0,4-1	500-1200	12 (Eau)	Chaunier et al. 2007

5. Modélisation du comportement mécanique de composites

Les progrès des ressources informatiques ont augmenté les capacités de conception et de fabrication des matériaux grâce à la modélisation numérique. La modélisation numérique permet de comprendre, prédire, voire de contrôler des objets ou des phénomènes, qu'ils soient déjà existants ou encore au stade de conception. Le principe est de créer une représentation simplifiée, appelée « modèle », d'un phénomène pour pouvoir l'étudier. L'intérêt de la modélisation consiste essentiellement à minimiser le nombre d'expérimentations et à prédire des propriétés ou des phénomènes dans des gammes de paramètres éventuellement inaccessibles par les expérimentations.

Dans la science des matériaux composites, en raison de la complexité des changements structurels qui dépendent de la formulation et des conditions de transformation, les relations entre les structures et les propriétés mécaniques sont encore méconnues. À cet égard, au fil des ans, diverses approches de modélisation ont été utilisées pour prédire les réponses mécaniques de ces matériaux. Dans les années 60-80, des modèles analogiques et phénoménologiques qui considèrent uniquement le comportement mécanique macroscopique du matériau ont été mis en place. Les modèles analogiques sont une représentation physique du système réel permettant d'avoir une image concrète et simplifiée des équations traduisant les lois constitutives générales tensorielles. Les modèles phénoménologiques décrivent le système sous la forme d'équations mathématiques, et permettent de déterminer les équations constitutives des matériaux à partir des courbes de contrainte/déformation, obtenues par différents tests, et leurs paramètres peuvent être ensuite liés à des caractéristiques structurales. Plus récemment, des méthodes numériques comme la méthode des éléments finis (FEM) offrent des possibilités de prédire les propriétés des matériaux à partir de la connaissance précise de leur structure. La modélisation mécanique favorise ainsi la conception de produits ayant des propriétés cibles et/ou d'optimiser leurs conditions de transformation.

Tout d'abord nous présentons quelques modèles analogiques et phénoménologiques, et ensuite la modélisation par la méthode des éléments finis.

5.1. Modèles analogiques et phénoménologiques des propriétés mécaniques

5.1.1. Modèles analogiques élémentaires

Les lois fondamentales de comportement mécanique des matériaux peuvent être schématisées principalement à l'aide de modèles analogiques : ressort, amortisseur et patin frottant (Figure 26). Ces modèles permettent d'avoir une image concrète et simplifiée des équations traduisant les lois constitutives générales tensorielles.

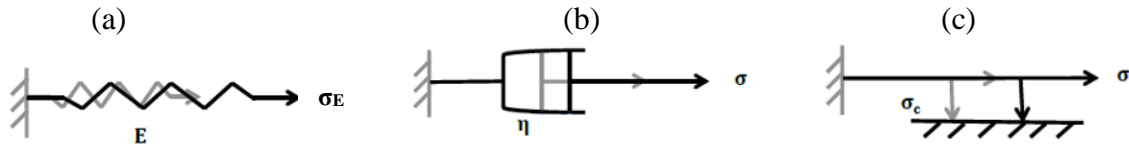


Figure 26. Représentation schématique des modèles analogiques : (a) ressort, (b) amortisseur et (c) patin frottant. Le dessin en gris présente l'état initial et celui en noir présente l'extension du ressort, amortisseur et patin frottant sous contrainte σ .

5.1.1.1. *Modèle élastique – ressort (La loi de Hooke)*

Le ressort peut simuler le comportement élastique d'un matériau, pour lequel la déformation est entièrement réversible lors de la décharge. Sur la Figure 26a, l'extrémité gauche du ressort est fixée, l'extrémité droite est soumise à une contrainte de traction σ_E . Par rapport à sa position initiale, lorsque le ressort est dans son état naturel et libre de force, le ressort s'étire. Cette extension génère une déformation (un allongement). En admettant le module élastique E comme analogue de la raideur du ressort, le modèle du comportement élastique s'écrit selon la loi de Hooke :

$$\sigma_E = E \varepsilon_E \quad (\text{Eq. 8})$$

où E le module de rigidité ou module de Young (Nm^{-2}) et ε_E la déformation élastique instantanée.

5.1.1.2. *Modèle visqueux – amortisseur*

L'amortisseur est utilisé pour représenter le comportement rhéologique d'un fluide newtonien (Figure 26b). La contrainte σ est linéairement proportionnelle à la vitesse de déformation. Par conséquent, l'action d'une contrainte sur un amortisseur ne modifie pas instantanément sa position. L'équation constitutive est :

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (\text{Eq. 9})$$

où $\frac{d\varepsilon}{dt}$ la vitesse de déformation, exprimée en s^{-1} , et η la viscosité en Pa.s.

5.1.1.3. *Modèle plastique - patin frottant et écrouissage*

La plasticité est une propriété spécifique des solides. Lorsque la contrainte atteint une valeur critique σ_c , appelée seuil de contrainte, le solide idéal passe du régime élastique au régime plastique. Lorsque la contrainte est supprimée, la déformation plastique ε_p reste permanente et irréversible. Le patin est utilisé pour simuler le comportement plastique d'un solide (Figure 26c). Il ne se déplace que si la contrainte exercée est suffisante pour surmonter

le frottement entre le patin et la surface de son support. Une fois que la contrainte a atteint la valeur seuil, le patin se met en glissement. Le fonctionnement du patin frottant est défini par:

$$\sigma < \sigma_c, \sigma_p = 0 \text{ et } \varepsilon_p = 0 \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\sigma \geq \sigma_c, \sigma_p = \sigma_c \text{ et } \sigma_p = f(\varepsilon_p) \quad (\text{Eq. 11})$$

où σ_p et ε_p sont la contrainte et la déformation plastique, respectivement, et $f(\varepsilon_p)$ est une fonction de durcissement par écrouissage. En effet, avant d'atteindre le seuil de contrainte $\sigma < \sigma_c$, il n'y a pas d'effet plastique. Une fois la contrainte seuil atteinte ($\sigma \geq \sigma_c$), deux cas peuvent se manifester: $\sigma_p = \sigma_c$, il s'agit d'un solide plastique idéal ; ou bien la contrainte continue d'augmenter ($\sigma_p = f(\varepsilon_p) > \sigma_c$) et ainsi un durcissement par écrouissage est survenu.

Le durcissement correspond à l'augmentation du seuil de plasticité pour des contraintes de même nature. L'écrouissage est l'ensemble des modifications des propriétés mécaniques d'un corps du fait des déformations plastiques, il peut être isotrope ou cinématique. L'écrouissage isotrope se caractérise par une dilatation de la surface de charge par homothétie (Figure 27a), alors que l'écrouissage cinématique se caractérise par une translation du centre du domaine d'élasticité (Figure 27b).

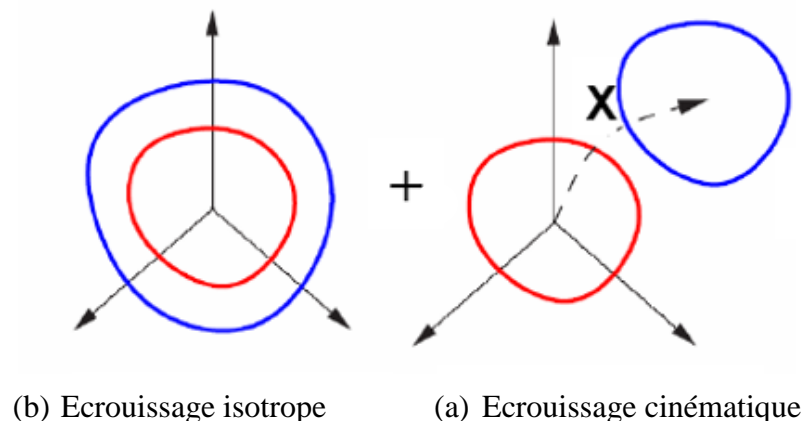


Figure 27. Schéma des différents types d'écrouissage : isotrope (a) et (b) cinématique.

Les lois phénoménologiques les plus communément utilisées pour décrire l'écrouissage des matériaux sont la loi de puissance (Zhang & Wang, 2012), la loi de Ludwik (Ludwigson & Steel, 1971), la loi de Swift (Swift, 1952) et la loi de Voce (Guessasma & Nouri, 2016; Simar et al., 2010) (Figure 28).

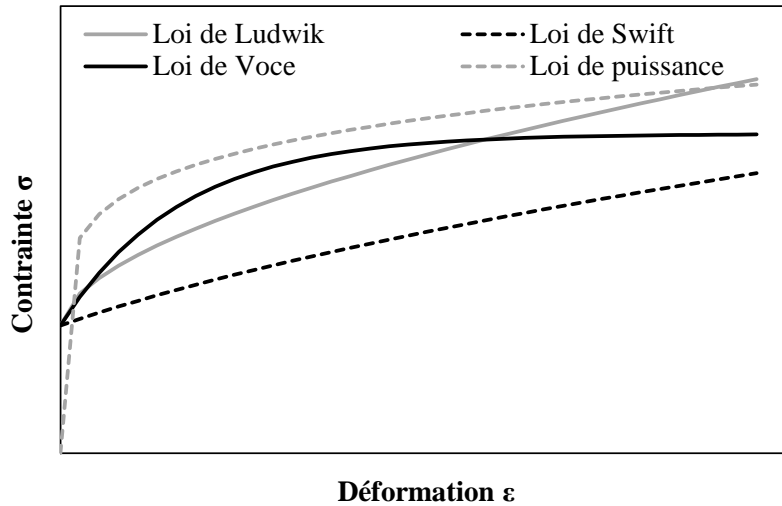


Figure 28. Représentation schématique des lois d'écrouissage classiques sur les courbes contrainte σ - déformation ε .

5.1.2. Modèles analogiques complexes

L'assemblage en série ou en parallèle de modèles analogiques élémentaires peut modéliser le comportement mécanique de matériaux. Ces modèles analogiques macroscopiques permettent de décrire les propriétés mécaniques obtenues lors d'un test mécanique et de déterminer les lois constitutives du matériau étudié. Ils ont l'intérêt de prévoir la résistance du matériau à une déformation donnée, mais ne reposent pas sur une connaissance précise de la structure du matériau. Nous présentons dans cette partie les modèles analogiques pour un comportement élastoplastique et viscoélastique.

5.1.2.1. Comportement élastoplastique

Pour un comportement élastoplastique, la déformation plastique apparaît au-delà d'un seuil de contrainte σ_c . Les déformations totales peuvent se décomposer en déformations élastiques réversibles et en déformations plastiques irréversibles. Le comportement est donné par les relations suivantes :

$$\sigma < \sigma_c, \varepsilon = \varepsilon_E = \frac{\sigma}{E} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\sigma \geq \sigma_c, \varepsilon = \varepsilon_E + \varepsilon_P = \frac{\sigma}{E} + f(\sigma) \quad (\text{Eq. 13})$$

Les assemblages à base de ressorts et de patins, en série ou en parallèle, permettent de simuler le comportement élasto-plastique. Par exemple, considérons un assemblage patin-ressort en série (Figure 29).

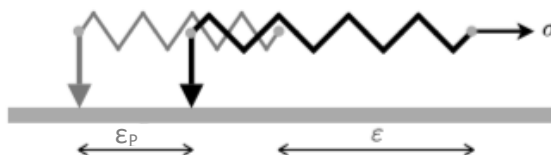


Figure 29. Assemblage patin-ressort. Le dessin en gris présente l'état initial et celui en noir présente la configuration déformée.

Notons ε la déformation de l'extrémité libre du ressort et ε_p la déformation commune du patin et de l'extrémité reliée du ressort. La raideur du ressort étant E , si l'extrémité libre du ressort est soumise à une contrainte σ , cette contrainte est aussi la tension du ressort et elle est donc reliée à ε et ε_p par :

$$\sigma = E(\varepsilon - \varepsilon_p) \quad (\text{Eq. 14})$$

Comme σ est aussi la contrainte qu'exerce le patin sur le support, la loi d'évolution du glissement du patin s'écrit :

$$|\sigma| \leq \sigma_c, \begin{cases} \dot{\varepsilon}_p \geq 0 \text{ si } \sigma = +\sigma_c \\ \dot{\varepsilon}_p = 0 \text{ si } |\sigma| < \sigma_c \\ \dot{\varepsilon}_p \leq 0 \text{ si } \sigma = -\sigma_c \end{cases} \quad (\text{Eq. 15})$$

Avec $\dot{\varepsilon}_p$ la vitesse de déformation du patin.

Compliquons l'assemblage en y incorporant un deuxième ressort dont une extrémité est fixée à un support et l'autre est fixée au patin qui reste attaché au premier ressort (Figure 30).



Figure 30. Assemblage ressort-patin-ressort.

Le nouveau ressort a une raideur H . On suppose que dans la configuration de référence, les deux ressorts sont dans leur état naturel. ε_p et ε sont les déformations du patin et de l'extrémité libre du premier ressort. Les équations de la contrainte σ exercée sur l'extrémité libre du premier ressort, et de la tension du deuxième ressort X s'écrivent comme suit :

$$X = H\varepsilon_p \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\sigma = E(\varepsilon - \varepsilon_p) \quad (\text{Eq. 17})$$

La force τ qu'exerce le patin sur le support est maintenant donnée par :

$$\tau = \sigma - X = E\varepsilon - (E + H)\varepsilon_p \quad (\text{Eq. 18})$$

et la loi de glissement du patin devient :

$$|\sigma - X| \leq \sigma_c, \begin{cases} \dot{\epsilon}_p \geq 0 \text{ si } \sigma - X = +\sigma_c \\ \dot{\epsilon}_p = 0 \text{ si } |\sigma - X| < \sigma_c \\ \dot{\epsilon}_p \leq 0 \text{ si } \sigma - X = -\sigma_c \end{cases} \quad (\text{Eq. 19})$$

5.1.2.2. Comportement viscoélastique

Les modèles viscoélastiques peuvent être obtenus par association en série ou/et en parallèle de ressorts (caractère élastique, module E) et d'amortisseurs, (caractère visqueux, viscosité η). Les modèles mécaniques élémentaires, comme ceux de Maxwell, Kelvin-Voigt et Zener, permettent de décrire, par des représentations mathématiques, le comportement viscoélastique uniaxial des polymères (Figure 31). Le modèle de Maxwell est composé d'un ressort et d'un amortisseur montés en série. Le modèle de Kelvin-Voigt est composé d'un ressort et d'un amortisseur associés en parallèle. Et le modèle de Zener est constitué par un élément de Kelvin-Voigt associé en série à un ressort. Pour des temps courts (ou des vitesses très rapides), seul le ressort 1 intervient; l'amortisseur ne se déforme pas (pas de viscosité), le matériau est élastique. Pour des temps très longs (ou des vitesses très lentes), les trois éléments se déforment, le matériau est viscoélastique.

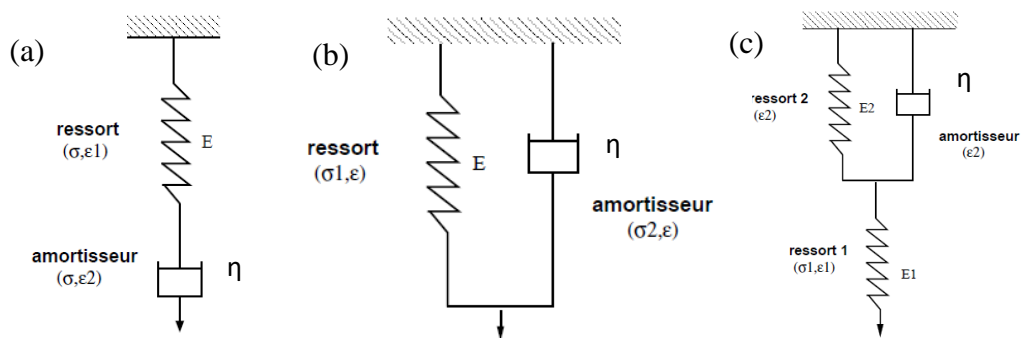


Figure 31. Représentation schématique des modèles viscoélastiques de (a) Maxwell, (b) Kelvin-Voigt et (c) Zener. σ et ϵ correspondent respectivement à la contrainte et à la déformation.

5.1.3. Modèles phénoménologiques

La modélisation du comportement mécanique des matériaux composites peut être abordée par des modèles phénoménologiques selon l'échelle structurale étudiée. A l'échelle macroscopique, l'approche phénoménologique définit des fonctions d'état afin de décrire le comportement global du matériau par identification expérimentale des paramètres tels que le module d'élasticité et la contrainte à la rupture. Ce type d'approche ne prend pas en compte les variabilités du comportement mécanique local du matériau et encore moins la description

physique des différents mécanismes microstructuraux à l'origine de la déformation macroscopique. A l'échelle microscopique, il s'agit de décrire les mécanismes microstructuraux localement responsables de la déformation lorsque le matériau est soumis à une sollicitation mécanique macroscopique, pour en déduire le comportement global du matériau.

5.1.3.1. Calcul du module d'élasticité

La plupart des modèles rencontrés dans la littérature sont empiriques ou théoriques et tentent de définir le comportement élastique du matériau composite à partir des propriétés élastiques des différentes phases et des proportions volumiques ou massiques de chaque phase dans le mélange (Figure 32a). La matrice et le renfort sont considérés comme uniformes et isotropes. Les renforts sont considérés comme étant de taille uniforme et fortement liés à la matrice.

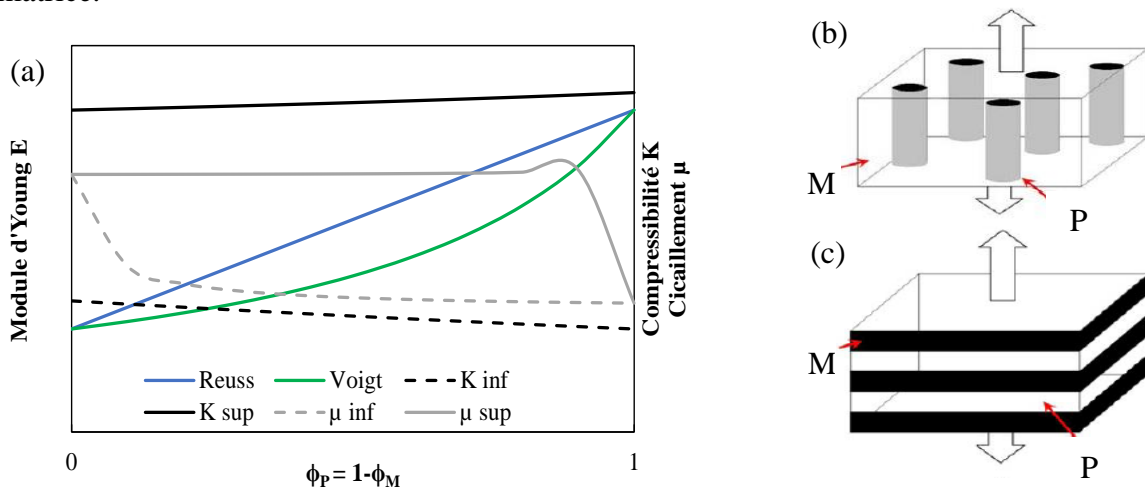


Figure 32. (a) Variations en fonction de la fraction volumique des particules ϕ_P des bornes inférieures (K_{inf} , μ_{inf}) et supérieures (K_{sup} , μ_{sup}) des modules de compressibilité et de cisaillement d'un matériau (modèle d'Hashin-Shtrikman) et des bornes maximale et minimale de module de Young d'un matériau selon (b) le modèle parallèle de Voigt et (c) le modèle série de Reuss.

Modèles de Voigt et Reuss

Le modèle de Voigt utilise une association en parallèle de la matrice et des particules (Figure 32b). Il est à l'origine appliqué à des composites renforcés par incorporation de fibres sous l'hypothèse de l'interface parfaite. Il s'applique dans le cas où la direction de la contrainte appliquée est parallèle à l'orientation des fibres. Les déformations des fibres et de la matrice sont supposées identiques à la déformation macroscopique appliquée. Le module de Young du composite, E_c , s'écrit (Bassam et al., 1991; Katz, 1971) :

$$E_c = \phi_M E_M + \phi_P E_P \quad (\text{Eq. 20})$$

Où ϕ_M et ϕ_P sont les proportions volumiques de la matrice et de particule respectivement dans le composite. E_M et E_P sont les modules d'élasticité de la matrice et des particules, respectivement.

Le modèle de Reuss utilise une association en série de la matrice et des particules (Figure 32c). Il est à l'origine appliqué à des composites renforcés par des fibres, mais il permet également une bonne approximation du module d'élasticité dans le cas de composites renforcés par incorporation de particules sphériques. Ce modèle suppose que les contraintes des deux phases sont égales et identiques à la contrainte macroscopique imposée, et le module d'élasticité s'écrit comme suit (Katz, 1971):

$$E_c = \frac{E_M E_P}{(E_M \phi_P + E_P \phi_M)} \quad (\text{Eq. 21})$$

Les approximations des modèles de Voigt et Reuss conduisent à un encadrement des propriétés mécaniques du composite (Guessasma et al., 2011):

$$\frac{E_M E_P}{(E_M \phi_P + E_P \phi_M)} \leq E \leq \phi_M E_M + \phi_P E_P \quad (\text{Eq. 22})$$

Ces bornes sont valides quel que soit la microstructure du matériau car elles ne tiennent compte que de la fraction volumique de chaque phase.

Les modèles de Voigt et Reuss ont été modifiés pour être applicables à des matériaux poreux. Dans le cas de pores sphériques, Mac Kenzie propose (Mackenzie, 1950; Madsen & Lilholt, 2003):

$$E = E_0 (1 - V)^2 \quad (\text{Eq. 23})$$

où E_0 est le module d'élasticité du matériau à porosité nulle et V est la porosité de matériau. Cette relation est introduite dans les modèles de Voigt et de Reuss comme suit (Madsen & Lilholt, 2003) :

$$E_c = (\phi_M E_M + \phi_P E_P) ((1 - V)^2) \quad (\text{Eq. 24})$$

$$E_c = \frac{E_M E_P}{(E_M \phi_P + E_P \phi_M)} \times (1 - V)^2 \quad (\text{Eq. 25})$$

Modèle d'Hashin-Shtrikman

Parmi les éléments descriptifs de la morphologie, ce modèle ne prend en compte que la seule fraction volumique. Hashin & Shtrikman (1963) considèrent une répartition de la phase

secondaire sous forme d'inclusions ellipsoïdales sans interaction. Les bornes du module de rigidité du composite sont obtenues à partir des modules de compressibilité (K) et en cisaillement (μ) de chacune des deux phases (indices 1 et 2) et de la fraction volumique de l'inclusion (\emptyset). K et μ sont deux modules d'élasticité indépendants, caractéristiques d'un matériau homogène isotrope. Le module K définit la variation relative de volume du matériau (sans changement de forme) sous l'effet d'une pression appliquée. Le module μ est la constante qui relie la contrainte de cisaillement et la déformation subie par le matériau (sans changer de volume).

$$K_2 + \frac{1-\emptyset}{\frac{1}{K_1-k_2} + \frac{3\emptyset}{3K_2+4\mu_2}} \leq K \leq K_1 + \frac{\emptyset}{\frac{1}{K_2-k_1} + \frac{3(1-\emptyset)}{3K_1+4\mu_1}} \quad (Eq. 26)$$

$$\mu_2 + \frac{1-\emptyset}{\frac{1}{\mu_1-\mu_2} + \frac{6\emptyset(K_2+2\mu_2)}{5\mu_2(3K_2+4\mu_2)}} \leq \mu \leq \mu_1 + \frac{\emptyset}{\frac{1}{\mu_2-\mu_1} + \frac{6(1-\emptyset)(K_1+2\mu_1)}{5\mu_1(3K_1+4\mu_1)}} \quad (Eq. 27)$$

en supposant que $K_1 \geq K_2$ et que $\mu_1 \geq \mu_2$. Ces bornes sont optimales pour les matériaux isotropes avec interface parfaite.

5.1.3.2. Calcul de la contrainte et de la déformation

Dans une matrice, une particule de forme quelconque crée des concentrations de contraintes qui sont des sites privilégiés de déformation non élastique, favorables à une dissipation importante d'énergie. La présence de particules dans une matrice a donc un fort impact sur la contrainte et l'élongation à la rupture.

Pour une sollicitation en traction, la contrainte de la rupture du composite, σ_R , peut être définie en fonction de la fraction volumique de particules V_p , en tenant compte de la contrainte à la rupture de la matrice, σ_M (Nicolais & Nicodemo, 1974) :

$$\sigma_R = \sigma_M(1 - a \cdot V_p^b) \quad (Eq. 28)$$

où a est une constante reliée à la concentration de contrainte et à l'adhésion, et b à la géométrie de la charge. Pour des particules sphériques sans adhésion à la matrice de polymère, les valeurs de paramètres du modèle sont $a = 1,21$ et $b=2/3$.

Pour une adhésion parfaite à l'interface, σ_R est au maximum égale à σ_M et peut être obtenue par une loi de mélanges. Pour des degrés d'adhésion intermédiaires, les valeurs de σ_R sont comprises entre la limite inférieure, déterminée par l'équation 28, et σ_M . Dans ce cas, le transfert de contrainte a lieu quand la déformation de la matrice est faible. Une augmentation de la déformation (ou de la contrainte) produit toutefois une décohésion des particules et de la

matrice. Quand l'adhésion est faible, les transferts de contrainte entre matrice et charges sont inexistant, seule la matrice supporte la charge appliquée et la contrainte élastique du composite est inférieure à celle de la matrice. Une contrainte élevée requiert une forte adhésion interfaciale.

Pour une forte adhésion, la variation de l'élongation à la rupture d'un composite en fonction du taux de charges, peut être obtenue par (Nielsen, 1966):

$$\varepsilon_R = \varepsilon_M \left(1 - V_P^{\frac{1}{3}}\right) \quad (Eq. 29)$$

où ε_R et ε_M , l'élongation à la rupture du composite et de la matrice, respectivement.

Ces modèles ont été appliqués de manière satisfaisante à la farine de pois et aux composites d'amidon et de zéine (§4.3.2).

5.1.3.3. Interfaces parfaite et imparfaite

L'interface, définie comme la surface de contact entre deux constituants non miscibles, joue un rôle clé dans les propriétés mécaniques des composites, par la transmission de contraintes depuis la matrice vers le renfort solide. Malgré son rôle désormais reconnu, l'observation de l'interface reste complexe et ses propriétés difficiles à quantifier. Généralement, dans le cas de composite à deux composants avec une liaison parfaite entre les phases (interface parfaite), la contrainte peut s'écrire comme suit (Clyne & Hull, 1996) :

$$\sigma_e = f\sigma_1 + (1 - f)\sigma_2 \quad (Eq. 30)$$

où σ_1 et σ_2 les contraintes moyennes des phases 1 et 2, respectivement, σ_e une contrainte externe (appliquée sur le composite) et f est la fraction volumique de la phase 1 dans le composite. Cette interface parfaite assure la continuité de la traction et du déplacement entre la matrice et le renfort (Hashin, 2002). Si l'une de ces conditions n'est pas atteinte, une altération du transfert de charge survient, il s'agit donc d'une interface imparfaite (Guessasma et al., 2011; Rjafiallah & Guessasma, 2011). L'altération du transfert de charge peut être accompagnée par le décollement des phases, l'initiation de la propagation de fissures et la rupture du matériau (Chaboche et al., 1997; Frogley et al., 2003).

Lorsque les propriétés physiques de cohésion de l'interface sont méconnues, il convient d'étudier l'interface en utilisant la notion d'interphase (Figure 33). Ainsi, le composite peut être considéré comme constitué de trois phases, à savoir la matrice, les particules et la phase intermédiaire qui est l'interphase.

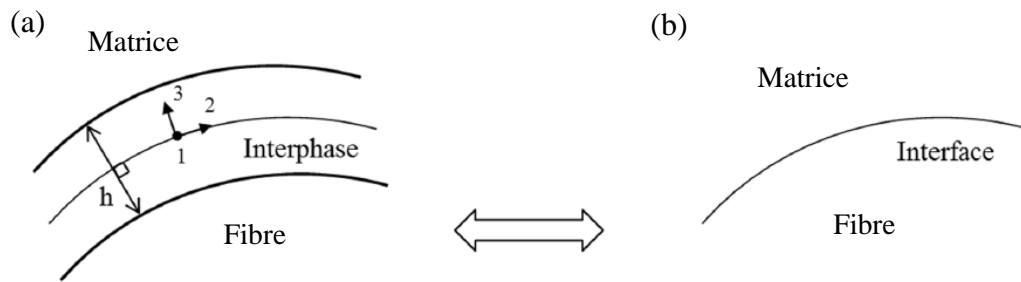


Figure 33. Représentation schématique d'un composite (a) triphasique (matrice, fibre, interphase) équivalent à un composite (b) biphasique (matrice, fibre, interface imparfaite). h : épaisseur de l'interphase entre la fibre et la matrice (Escarpini Filho & Marques, 2016).

L'interphase peut être définie par l'espace comprenant l'interface et l'espace qui correspond à la zone d'imperfections entourant les particules. Elle est considérée comme constituée d'un matériau homogène et isotrope d'épaisseur finie allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. S'il existe une adhérence parfaite entre les deux phases du composite, alors l'épaisseur de l'interphase disparaît et la couche d'interphase tend vers une interface (Theocaris, 1983). L'interphase peut être également définie par une fine couche de nature chimique (formée par un ou plusieurs constituants élémentaires du composite lors de son élaboration) introduite volontairement dans le but de protéger les particules ou de contrôler la liaison interfaciale, ou bien encore d'améliorer la compatibilité chimique particule/matrice (Karger-Kocsis et al., 2015). Ce type d'interphase est largement utilisée dans les composites ayant les fibres comme renfort. Quelle que soit la nature de l'interphase entre les constituants de composites, elle constitue un paramètre clé affectant les propriétés mécanique de composites (Lutz & Zimmerman, 2005; Rjafiallah et al., 2009).

5.1.3.4. Conclusion

Les modèles phénoménologiques ne s'appliquent pas de façon satisfaisante aux bio-composites, en particulier les systèmes amylo-protéiques, en raison de la complexité de la structure des phases et de leur interface, ce qui implique d'avoir recours à des approches de modélisation plus précises telles que la modélisation numérique par la méthode des éléments finis (MEF), qui permet de mieux prendre en compte les caractéristiques structurales du matériau.

5.2. Méthode des éléments finis MEF

5.2.1. Présentation générale de la MEF

En mécanique de matériaux, la loi constitutive décrit la relation entre deux quantités physiques, par exemple entre la contrainte exercée sur un matériau et la déformation résultante, i.e. les courbes contrainte-déformation. Elle peut être déterminée par approche expérimentale, via différents tests mécaniques (traction, compression, flexion, cisaillement...) ou numérique, par la simulation des essais mécaniques.

Récemment, des méthodes numériques ont été appliquées à la prédiction des propriétés mécaniques des composites denses et des mousses solides, à partir de la connaissance précise de leur structure à différents niveaux d'organisation. Parmi ces méthodes numériques, la méthode des éléments finis (MEF) est largement répandue. Elle repose sur le maillage qui consiste à discrétiser la géométrie ou la structure en un certain nombre de sous-domaines de forme géométrique simple, appelés « éléments finis » qui sont interconnectés par des points appelés « nœuds ». Chaque élément est associé à une loi constitutive qui relie la contrainte à la déformation. Ainsi, l'approximation de la solution n'est pas définie sur l'ensemble de la géométrie ou de la structure mais pour chacun de ces éléments.

Nous présentons brièvement les principales étapes de la modélisation par MEF:

Géométrie/structure et maillage

Pour la modélisation du comportement mécanique des matériaux à l'échelle macroscopique (indépendamment de la morphologie), la géométrie du matériau, correspondant à celle de l'échantillon du test expérimental, peut être construite directement par le logiciel de MEF (ANSYS, COMSOL) ou importée à partir d'autres logiciels dédiés à la construction de géométries complexes (AutoCAD, ...). La structure réelle de matériaux, comme dans le cas des mousses solides et de composites de biopolymères, peut être mise en œuvre dans le logiciel d'éléments finis par l'importation de l'image 2D ou 3D binarisée du matériau.

Un bon maillage de la géométrie ou de la structure doit d'une part, décrire correctement la géométrie du domaine d'étude, et d'autre part, être bien adapté aux phénomènes physiques qu'il doit décrire. Selon la physique et l'objectif de l'étude, différents types d'éléments peuvent être choisis: triangle, tétraèdre, quadrangle, hexaèdres, ... (*Figure 34*).

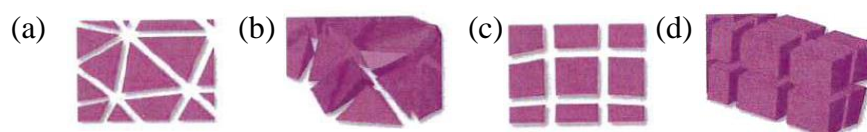


Figure 34. Exemples de types d'éléments pour le maillage : (a) triangles, (b) tétraèdres, (c) quadrangles et (d) hexaèdres.

Volume élémentaire représentatif

La modélisation sur les microstructures requiert la détermination d'un volume élémentaire représentatif (VER), qui est le volume optimal de la structure hétérogène, présentant les propriétés effectives et équivalentes du matériau étudié, c'est-à-dire que le VER doit être en mesure de représenter toutes les hétérogénéités microstructurales du système étudié.

Propriétés du modèle

La deuxième étape consiste à définir les lois constitutives du matériau (en se basant sur les résultats expérimentaux) et implémenter ainsi les paramètres mécaniques intrinsèques des constituants. Par exemple, dans le cas d'un comportement élastique du matériau, le module de Young et le coefficient de Poisson qui traduit le rapport entre l'allongement relatif transversal et l'allongement relatif longitudinal, sont nécessaires. Dans des cas plus complexes, où le comportement est non linéaire, d'autres paramètres sont nécessaires (plasticité, rupture, décohésion...). Pour simuler le test mécanique réel, des conditions aux limites doivent être définies dans le modèle, par exemple des encastremements, des déplacements imposés, des conditions périodiques, des interactions entre constituants... Ces contraintes peuvent être imposées au niveau de nœuds, de lignes, de surfaces particulières ou de domaines.

Calcul

La troisième étape consiste à résoudre le système d'équations au niveau de chaque élément fini selon les conditions aux limites imposées. En effet, le problème est présenté par un système d'équations algébriques qui doivent être résolues simultanément. Il existe deux catégories de méthodes de résolution: les méthodes directes et les méthodes itératives. Les méthodes directes utilisent des techniques numériques exactes pour résoudre les équations. Alors que les méthodes itératives résolvent les équations en utilisant des techniques d'approximation dans lesquelles une solution est évaluée à chaque itération, ainsi que les erreurs associées. Les itérations sont poursuivies tant que l'erreur relative est inférieure à l'erreur tolérée ($\sim 10^{-5}$).

Vérification et post-traitement

La quatrième étape consiste à extraire les données effectives telles que la force de réaction, les champs de déplacements et de contraintes, ce qui permet de prévoir diverses situations, comme les dommages structurels (rupture, effondrement), si le comportement non linéaire a été pris en compte.

5.2.2. Modélisation numérique du comportement mécaniques des mousses solides

La MEF permet de prédire des propriétés mécaniques de matériaux amylicés expansés comme les aliments céréaliers croustillants (céréales petit déjeuner, biscuits apéritifs...), ou la mie de pain, à partir d'images 3D issues de la tomographie RX, un voxel de l'image correspondant à un élément fini ; et en supposant les propriétés mécaniques du matériel pariétal connues (Babin et al., 2005; Guessasma et al., 2008; Mamlouk & Guessasma, 2013). Les propriétés mécaniques des solides alvéolaires sont ainsi calculées à partir de la connaissance de leur structure cellulaire et les lois constitutives du matériel pariétal.

Le modèle peut ensuite être enrichi par une approche multi-échelle (Guessasma et al., 2011; Liu et al., 2003), où les lois constitutives prédites du matériel pariétal (à l'échelle de la microstructure) sont appliquées aux parois de la mousse solide (à l'échelle de la mésostructure).

5.2.3. Modélisation numérique du comportement mécanique des composites denses

5.2.3.1. Modélisation à l'échelle macroscopique

Le test mécanique expérimental permet de déterminer le type de comportement mécanique de matériaux (élastique, ductile, élastoplastique...) et les paramètres mécaniques globales (module d'élasticité, limite élastique, résistance maximale...). La modélisation numérique du comportement mécanique de ces matériaux par la MEF permet d'une part de déterminer des paramètres mécaniques inaccessibles par le test expérimental, comme, par exemple, les paramètres de plasticité, et d'autre part de visualiser/cartographier l'évolution des propriétés du système telles que les champs de contrainte et de déformation (Figure 35a,b). La modélisation mécanique permet ainsi de définir l'ensemble des paramètres des lois constitutives de matériaux, et de prédire le fonctionnement et l'évolution du système modélisé suite à une sollicitation mécanique. La modélisation à l'échelle macroscopique considère que le matériau est continu et homogène, c.-à-d. que la morphologie, ou l'organisation des phases et de l'interface, n'est pas prise en compte. Cette approche a été utilisée pour modéliser le comportement mécanique global, élastoplastique, de composites amidon-zéine (85/15) à l'état vitreux (Guessasma et al., 2010). Les parties élastique et plastique sont définies par la loi de Hooke et le modèle isotrope de durcissement bilinéaire, respectivement (Figure 35c). Selon ce modèle, la déformation plastique se développe instantanément, elle est définie par la limite d'élasticité (σ_Y , 2-5 MPa) et le module tangentiel (E_T , 0,1-0,6 GPa) déterminé à la frontière de σ_Y .

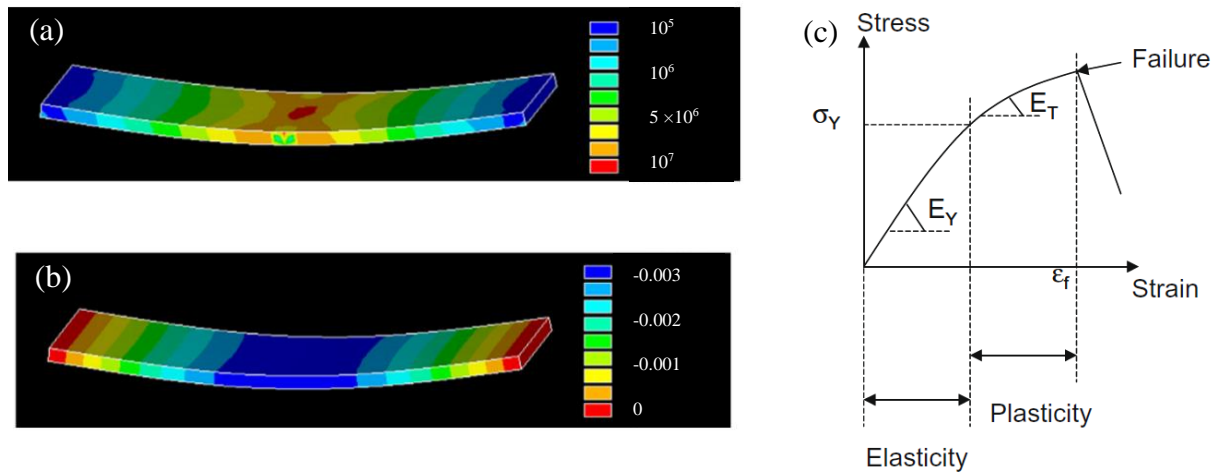


Figure 35. Les champs de la contrainte de Von Mises (Pa) (a) et de la composante de déplacement (m) dans la direction de la charge (b) issus de la simulation du test de flexion 3-points sur un composite amidon-zéine (85/15), et illustration du modèle isotrope de durcissement bilinéaire (c) (Guessasma et al., 2010).

5.2.3.2. Modélisation à l'échelle de la microstructure

La modélisation à l'échelle de la microstructure permet de prédire les champs de contraintes et de déformations à travers les constituants de composites, ainsi que le comportement interfacial (comme la présence ou pas des imperfections aux alentours des particules...) pour mieux comprendre leurs réponses mécaniques. La modélisation sur des microstructures de différentes caractéristiques morphologiques, telle que la taille des particules et les propriétés interfaciales, permet également de comprendre la variabilité de propriétés intrinsèques des phases des composites en fonction de leur morphologie. Grâce au progrès des méthodes numériques et à l'amélioration des performances des ordinateurs, il est désormais possible de numériser des images microscopiques (réelles) et de les mailler, par des logiciels spécifiques, pour les implémenter en tant que modèle pour le calcul par la MEF (Figure 36). En plus des images microscopiques (microstructure), la modélisation nécessite d'implémenter les propriétés intrinsèques des phases de composites ainsi que de l'interface/interphase. Ces propriétés peuvent être déterminées expérimentalement par des méthodes micromécaniques (locales) ou bien identifiées par la modélisation numérique grâce à des méthodes d'optimisation dites « méthode inverse ». La validité de ces propriétés et de l'ensemble du modèle peut être confirmée, d'une part par la vérification de la cartographie des données physiques telles que la force de réaction, les champs de contraintes et de déformation, et d'autre part, par la comparaison de résultats prédits aux résultats expérimentaux (courbes contrainte-déformation).

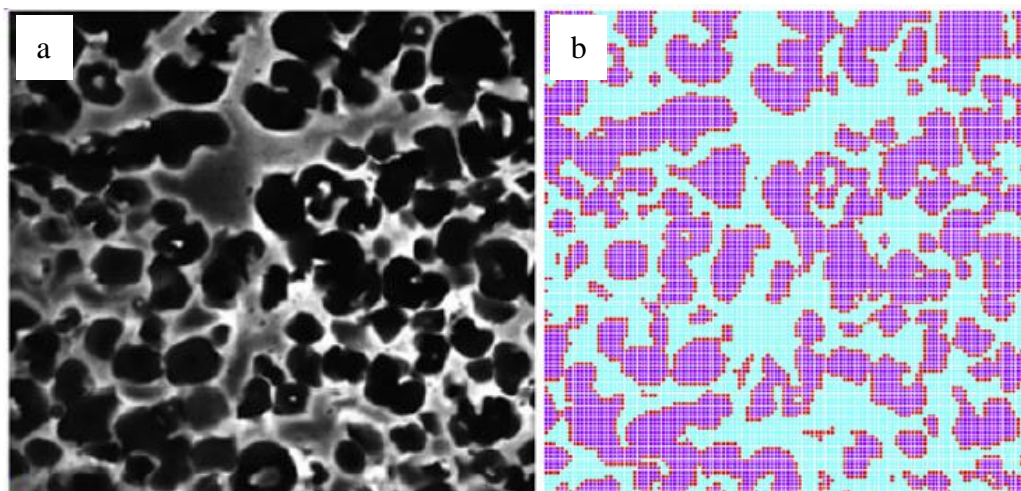


Figure 36. Image MCBL de composite amidon-zéine (a) aux niveaux de gris ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$, noir : zéine, blanc : amidon) (b) importé dans un modèle des éléments finis et maillé en utilisant des éléments plans (5.32×10^5 ddl) (violet : zéine, bleu : amidon, rouge : interphase) (Guessasma et al., 2011).

Parmi les difficultés rencontrées dans le cas de composites, la connaissance des propriétés interfaciales est primordiale pour modéliser le comportement mécanique de composites. L'utilisation de la MEF a permis de confirmer l'état d'interface imparfaite pour certains composites, et de souligner son effet sur leurs propriétés mécaniques grâce à la comparaison des résultats de modèles numériques à interface parfaite et imparfaite avec ceux des essais expérimentaux (Benabou et al., 2004; Guessasma et al., 2010b; Mohammed et al., 2013; Rjafiallah et al., 2009). Des exemples de modèles d'interface sont présentés brièvement.

Modèle tri-phasique

Un modèle tri-phasique a été implémenté par Rjafiallah et al. (2009) pour déterminer les propriétés interfaciales de composites amidon-zéine. L'interface, dénommée « interphase » est supposée avoir une certaine épaisseur ($\sim 7 \mu\text{m}$). Le modèle tri-phasique a permis de se rapprocher au mieux de résultats expérimentaux (i.e. le module de Young effectif des composites), contrairement aux modèles phénoménologiques (Hashin-Shtrikman, Voigt, Reuss, Mori & Tanaka et Eshelby) et au modèle numérique (MEF) élaboré avec l'hypothèse d'interface parfaite (Figure 37). Rjafiallah et al. (2009) ont ainsi démontré également l'importance des propriétés de l'interphase, notamment l'épaisseur et le module élastique ou la rigidité, sur les propriétés mécaniques de ces composites.

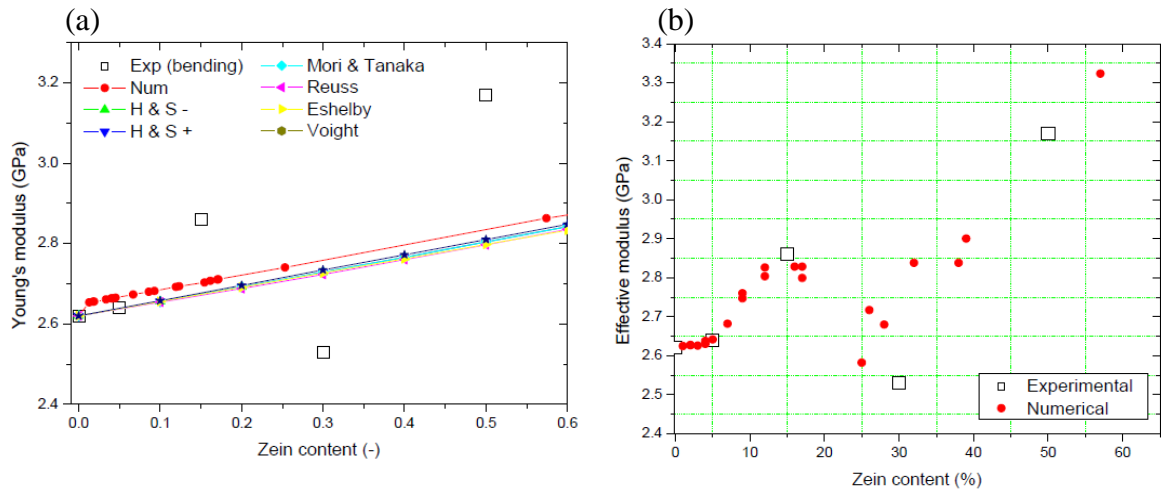


Figure 37. Mise en évidence de l'effet de l'interface imparfaite sur les propriétés mécaniques des composites d'amidon et de zéine: Comparaison des valeurs de module de Young prédites par (a) des approches analytiques et un modèle d'éléments finis avec interface parfaite et (b) un modèle tri-phasique (amidon, zéine, interphase) de MEF aux résultats expérimentaux pour différentes teneurs de zéine (Rjafiallah et al., 2009).

Couche mince élastique

Dans d'autres travaux, l'interface imparfaite au sein du composite a été modélisée par la MEF comme une couche élastique à épaisseur nulle (Benabou et al., 2004; Guessasma et al., 2010a). Ce modèle assure un saut du champ de déformation mais présente une continuité du vecteur contrainte à travers l'interface. Le saut de déformation est linéairement lié au vecteur contrainte. Ce modèle tient compte ainsi des paramètres de rigidité de l'interface qui caractérisent son extension normale et tangentielle.

Modèle « cohésive »

Le comportement mécanique de l'interface peut être aussi simulé par des lois cohésives, plus connues pour modéliser l'endommagement localisé qui est gouverné par une loi de traction-séparation. Cette loi repose sur la relation entre le vecteur des contraintes cohésives \vec{T} (forces cohésives par unité de surface) et le vecteur « ouverture de la fissure » $\vec{\delta}$. Ce type de modèle MEF fait appel à des éléments cohésifs, dont le comportement traduit la dégradation progressive du matériau au cours du chargement. La Figure 38 présente un exemple de la loi traction-séparation issue du modèle de zone cohésive proposé par Bouvard et al. (2009). La contrainte au point A n'est pas assez élevée pour que l'interface commence à se séparer. Au point C, la contrainte cohésive est maximale ($= T_{max}$). La contrainte diminue ensuite jusqu'à la rupture de l'élément cohésif au point E.

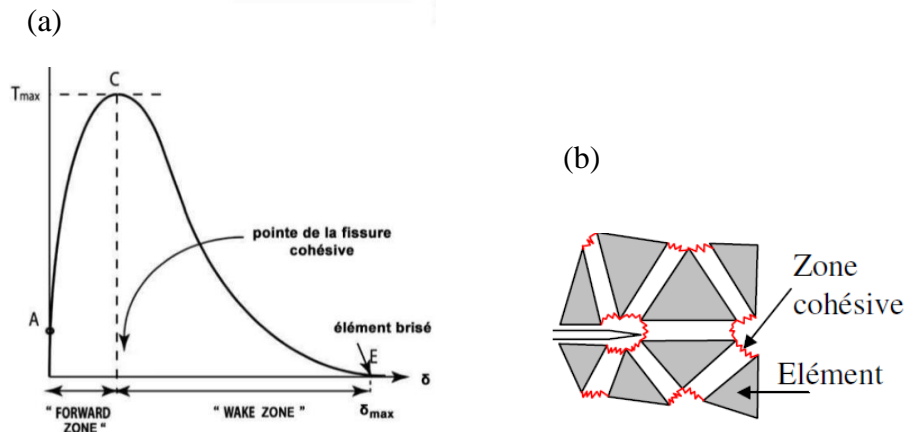


Figure 38. Présentation schématique du (a) comportement de la zone cohésive décrite par une loi de traction-séparation (Bouvard et al., 2009) et (b) du modèle de zones cohésives selon Xu & Needleman (1994).

Les travaux de Needleman (1990) font référence à la première application du modèle cohésif à l'interface en utilisant des fonctions de types polynomiale et exponentielle, pour décrire la relation traction-séparation (Figure 38).

5.3. Synthèse

Les propriétés mécaniques des mousses solides (ou solides cellulaires, ou alvéolaires) dépendent de leur structure multi-échelle et des propriétés mécaniques du matériel dense constitutif des parois cellulaires, qui peut être considéré comme un matériau composite. Différentes approches peuvent être mises en place pour déterminer les propriétés mécaniques de composites denses et de mousses solides. Le Tableau 5 présente les avantages et les contraintes de ces approches. Les essais expérimentaux constituent un point de départ indispensable pour le choix du modèle mécanique correspondant au comportement du matériau. Les modèles phénoménologiques permettent de déterminer les propriétés mécaniques de ces matériaux, à partir des courbes contrainte/déformation obtenues par les tests mécaniques, sans prendre en compte précisément la structure de ces matériaux, ni prévoir leur comportement de façon satisfaisante. Le développement des techniques d'imagerie et des méthodes numériques comme la méthode des éléments finis (MEF) permet de modéliser le comportement mécanique de ces composites et ces solides cellulaires amylo-protéiques en prenant en compte la structure réelle du matériau. La MEF permet également de déterminer l'ensemble des propriétés mécaniques comme les paramètres plastiques qui ne peuvent pas être déterminés à partir de la courbe contrainte/déformation expérimentale, et aussi les propriétés interfaciales des composites dont la détermination, par approche expérimentale, nécessite des tests

micromécaniques très précis. Une approche multi-échelle peut être développée afin de prédire le comportement de ces matériaux à l'échelle méso (structure cellulaire) et à l'échelle microscopique (morphologie du matériel constitutif).

Tableau 5. Contraintes et avantages des approches de détermination des propriétés mécaniques des composites de biopolymères.

Approche	Contraintes	Avantages
Expérimentale	<ul style="list-style-type: none"> - Elaboration des échantillons - Sensibilité des biopolymères à l'environnement (température, humidité) 	<ul style="list-style-type: none"> - Point de départ de la modélisation (facilite le choix du modèle) - Mesures concrètes de propriétés des matériaux fournissant une base de validation de modèles
Modèles phénoménologiques	<ul style="list-style-type: none"> - Multitude de modèles, le choix du modèle approprié est donc difficile - La microstructure n'est pas prise en compte 	<ul style="list-style-type: none"> - Disponibilité de plusieurs modèles - Modélisation rapide sans besoin de ressources informatiques importantes
Modélisation par éléments finis	<ul style="list-style-type: none"> - Limites de validité du modèle - Complexité de la méthode - Problèmes de convergences de solutions - Une bonne puissance de ressources informatiques est nécessaire - Temps de calcul parfois très important 	<ul style="list-style-type: none"> - Détermination des paramètres inaccessibles ou difficilement accessibles expérimentalement, tels que les paramètres plastiques et les propriétés interfaciales - Illustration des champs de contraintes et de déformation pour mieux comprendre la réponse mécanique des matériaux - Détermination locale de la réponse mécanique

CONCLUSIONS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE, OBJECTIFS ET DEMARCHE DE
LA THESE

L'état de l'art a mis en évidence les points suivants :

- Les **protéagineux**, notamment le pois, ont un intérêt nutritionnel certain en raison de la composition de leurs protéines en acides aminés, ce qui en fait de bons candidats pour compléter l'apport des céréales dans le développement d'**aliments extrudés**,

- Le procédé d'extrusion est largement utilisé pour la fabrication des aliments expansés comme les snacks, céréales pour petit-déjeuner... Ces solides alvéolaires sont généralement développés à partir de céréales, mais peu à partir de **protéagineux** tels que le pois.

- Outre la densité et la structure cellulaire, les propriétés du **matériel pariétal, constitutif** de ces solides alvéolaires, gouvernent leur texture et leurs propriétés mécaniques. Ce matériel pariétal peut être considéré comme un **composite, dense, amylo-protéique**.

- Les **modifications structurales** de l'amidon et de protéines survenant lors du traitement thermomécanique (extrusion) sont **complexes**. Si la déstructuration de l'amidon aux trois niveaux d'organisation de la matière (granulaire, cristal et moléculaire) est connue, en revanche, l'influence des conditions d'extrusion sur les modifications des protéines n'est pas clairement identifiée en raison **de la réactivité de protéines** et des nombreuses interactions susceptibles de survenir. La transformation de ces constituants au sein de composites à base de protéagineux et de mélanges amylo-protéiques est méconnue.

- Sous l'effet d'un traitement thermomécanique tel que l'extrusion, l'amidon des mélanges amylo-protéiques est généralement transformé en une matrice continue amorphe. En raison de la grande réactivité des protéines, **différentes morphologies** de composites (**particulaires ou co-continue**, selon l'état de dispersion des protéines au sein de la matrice amidon) peuvent être obtenues, par la variation de la **composition** de la matière ou des **conditions d'élaboration**. La morphologie peut être décrite par la distribution de chaque constituant et l'interface amidon-protéines.

- Les propriétés mécaniques de l'amidon amorphe en fonction de la température et de la teneur en eau sont connues. Plusieurs études ont montré que les propriétés interfaciales jouent un rôle primordial dans les propriétés mécaniques du matériau composite. En revanche, il n'existe **aucune loi constitutive** du comportement mécanique des composites amylo-protéiques **denses à base de protéagineux**, qui prenne en compte l'influence **des différents constituants** (protéines, fibres) et les **caractéristiques morphologiques**, y compris l'interface.

- Les **modèles mécaniques phénoménologiques** ne s'appliquent pas de façon satisfaisante aux bio-composites, en raison de la complexité de la structure des phases et de leur interface. Ceci implique d'avoir recours à des approches de modélisation plus précises et sophistiquées, tel que la **modélisation numérique par la méthode des éléments finis (MEF)**.

Compte-tenu de ces éléments, les **questions de recherche** que nous allons donc aborder dans cette thèse sont :

- Quel est l'effet du traitement thermomécanique sur la transformation par extrusion de l'amidon et des protéines dans leurs mélanges et dans la farine de pois ?
- Y a-t-il un lien entre la transformation des constituants et la morphologie des composites ?
- Quelles sont les relations entre les propriétés mécaniques et les caractéristiques morphologiques des composites amylo-protéiques ?
- Quelles sont les lois de comportement des composites amylo-protéiques? Comment sont-elles reliées aux caractéristiques morphologiques ? La modélisation mécanique prenant en compte la microstructure permet-elle de prédire le comportement mécanique des matériaux amylo-protéiques à l'échelle macroscopique ?
- Comment les propriétés mécaniques intrinsèques du matériel pariétal influencent-elles la texture des solides alvéolaires amylo-protéiques extrudés?

Afin de répondre à ces questions de recherche, des méthodes expérimentales et numériques, décrites au chapitre 2, sont mises en œuvre. **La démarche** de la thèse est illustrée dans la Figure 39 ci-dessous, elle reposera principalement sur :

A/ l'élaboration de **composites denses représentatifs du matériel pariétal** des snacks expansés¹ à base de pois. L'extrusion de différentes **formulations** (ratios amidon/protéines) est effectuée dans des **conditions opératoires** très variées afin d'obtenir des matériaux ayant des propriétés significativement différentes en termes de morphologie et de comportement mécanique. L'étude du comportement rhéologique de la matière amylo-protéique dans les conditions d'extrusion a été l'objet d'un stage de Master 2.

B/ la caractérisation de la transformation de constituants, générée lors de l'extrusion, par différentes techniques revues dans l'étude bibliographique. Les modifications structurales des protéines sont déterminées par des analyses de solubilité des protéines. Cette analyse est

¹ pour lesquels une base de données incluant les propriétés mécaniques et les structures alvéolaires est disponible à BIA

réalisée en partenariat avec l'unité IATE (INRAE-SupAgro Montpellier). L'état de transformation de constituants est relié aux variables de l'extrusion.

C/ la détermination des **propriétés mécaniques** des composites denses à **l'échelle globale**, et à **l'échelle locale, par nano-indentation**, pour cartographier les propriétés mécaniques intrinsèques des phases d'amidon et de protéines et de l'interphase, cette dernière étape ayant été réalisée aux départements « Mechanical engineering » et « Material engineering » (Imperial College, London).

D/ l'adaptation d'une méthode d'imagerie permettant l'observation et la quantification de la distribution de constituants et de la morphologie sans endommager la structure ; les **caractéristiques morphologiques** ainsi identifiées seront reliées à l'état de transformation de constituants et aux propriétés mécaniques.

E/ Enfin, nous modéliserons numériquement le comportement mécanique de ces composites afin d'intégrer l'ensemble des résultats expérimentaux. Une **modélisation multi-échelle** est mise en place dans laquelle les lois constitutives établies au niveau local pourront être appliquées pour déterminer les propriétés à l'échelle globale, via la méthode des éléments finis, afin d'élaborer un modèle de mousses solides pour la prédiction de leur texture.

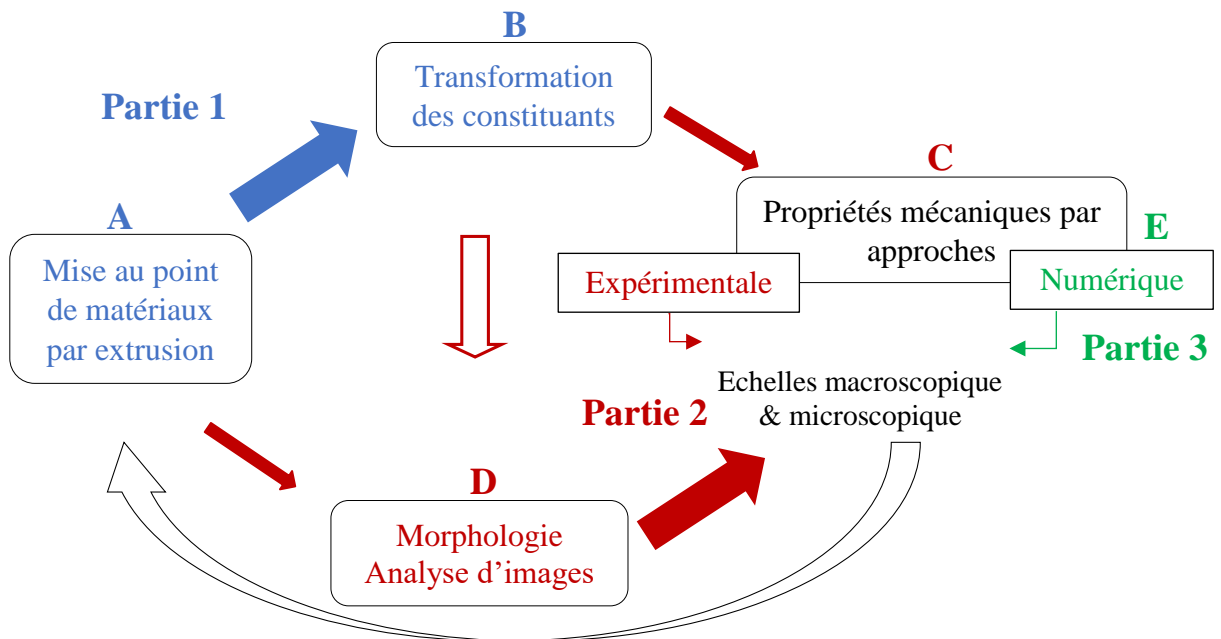


Figure 39. Schéma des relations procédé/ transformation/ structure/ propriétés des matériaux amylo-protéiques (la taille des flèches reflète le niveau de connaissance des relations et la flèche « retour » symbolise le lien qu'on souhaite établir *in fine*).

Le chapitre 3 est consacré à la présentation des résultats et discussions de ces différentes étapes de la démarche de thèse (Parties 1-2-3) ; il est suivi par la conclusion qui rappelle les principaux résultats et leurs perspectives.

CHAPITRE 2: MATERIELS & METHODE

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les matières premières et les formulations de mélanges d'amidon de pois (A) et d'isolat des protéines de pois (PPI), nommés AP. Ensuite, nous présenterons la méthode de détermination de la loi de comportement de ces matières à l'état fondu. Nous décrirons ensuite le procédé d'élaboration des matériaux: l'extrusion bi-vis co-rotative pour la farine et les mélanges AP, et le thermomoulage pour l'amidon. Par la suite, les méthodes d'évaluation de la transformation des constituants et de la caractérisation structurale et mécanique des produits sont présentées. Puis sera présentée la méthodologie utilisée pour déterminer les lois constitutives des composites, par approche numérique (méthode des éléments finis), aux échelles globale (macroscopique) et locale (microscopique).

1. Matières premières et formulations

1.1. Farine et constituants purs de pois

Les « grits » de pois jaunes décortiqués (*Pisum Sativum*) ont été achetés à SOTEXPRO (F51- Berméricourt) et broyés par un moulin privé ((Sarl Giraud, F03 - Toulon-sur-Allier) pour obtenir une farine de pois avec des particules de diamètre médian 480 μm . En raison de la présence de débris d'écorces de pois, la farine a été tamisée avec des mailles de 1 mm et les résidus ont été re-broyés (à une taille <1 mm) et rajoutés à la farine.

L'amidon de pois et l'isolat de protéines de pois (Nutralys[®] F85F) ont été fournis par Roquette (F62-Lestrem). Le diamètre médian des grains d'amidon et des particules d'isolat, déterminé par diffraction laser (Partica LA-960, HORIBA, Japon), est de 27 et 72 μm , respectivement.

La composition chimique de la farine, de l'amidon et du PPI, est déterminée en utilisant le kit du test enzymatique pour l'amidon, la procédure Kjeldahl pour les protéines (avec conversion de l'azote en protéines avec un facteur de 5,7), l'incinération pour les cendres et la méthode de Folch et al. (1957) pour les fibres (Petitot et al., 2010). Les résultats sont rappelés dans le Tableau 6.

1.2. Préparation des mélanges d'amidon de pois et PPI

L'amidon de pois et l'isolat de protéines de pois (PPI) sont mélangés à l'aide d'un pétrin de laboratoire afin d'obtenir des mélanges avec différents ratios Amidon/Protéines, notés AP : 2/1, 1/1 et 1/2 (en base sèche). La composition des mélanges AP, en fraction massique (b.s.), est calculée à partir de la composition de l'amidon de pois et de PPI (Tableau 6).

Tableau 6. Composition chimique des matières premières (% base sèche)

Matière	Amidon (A)	Protéines (P)	Lipides	Cendres	Autres*
Amidon de pois	98	0,49	-	0,1	1,6
Isolats de protéines de pois (PPI)	0,36	88,3	-	4,5	6,8
Farine de pois	43,4	23,9	2	2,4	28,3
Mélange AP 2/1	63,2	31,6	-	1,7	3,5
Mélange AP 1/1	46,8	46,5	-	2,4	4,3
Mélange AP 1/2	30,8	60,9	-	3,1	5,2

(*) déterminés par différence, ce sont essentiellement des composés (hémi-)cellulosiques, aussi appelés « fibres » (Kristiawan et al., 2018; Li et al., 2016).

1.3. Calcul de la fraction volumique de particules (protéines, fibres)

La fraction volumique de particules, qui incluent les protéines et les fibres (P+F), Φ_{P+F} , est calculée à partir de leur fraction massique en base sèche, ω_{P+F} , selon:

$$\Phi_{P+F} = \frac{\frac{\omega_{P+F}}{\rho_P}}{\frac{\omega_{P+F}}{\rho_P} + \frac{(1-\omega_{P+F})}{\rho_a}} \quad (Eq. 31)$$

Avec ρ_P et ρ_a , la masse volumique de protéines ($\approx 1.25 \text{ g.cm}^{-3}$) et de l'amidon ($\approx 1.48 \text{ g.cm}^{-3}$), respectivement. La masse volumique de fibres est considérée proche de celle de protéines ($\approx 1.25 \text{ g.cm}^{-3}$).

1.4. Mesure de la teneur en eau (MC)

La teneur en eau est mesurée par deux méthodes: Chopin ou thermogravimétrie (ATG), selon la quantité de la matière disponible.

Pour la méthode de Chopin, l'échantillon ($\approx 1 \text{ g}$) est pesé dans une coupelle de masse connue, il est ensuite déshydraté dans une étuve à $130 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2h, et conditionné dans un dessiccateur pendant 45 min. La coupelle contenant l'échantillon sec est de nouveau pesée et la teneur en eau de l'échantillon est calculée à partir de la perte en eau comme suit :

$$\text{Teneur en eau (\%, base humide)} = \frac{(M_h - M_s)}{M_h} \times 100 \quad (Eq. 32)$$

où M_h la masse initiale de l'échantillon humide (g), et M_s la masse de l'échantillon sec (g).

Pour l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'appareillage utilisé est de type TGA-2050 (TA Instruments, Division de Waters SAS, F-78 Guyancourt). Cette méthode d'analyse

thermique permet de suivre l'évolution de la perte en eau d'un échantillon et de la température en fonction du temps sous une atmosphère contrôlée. Une masse de 10 à 20 mg d'échantillon (en poudre) est déposée sur une coupelle. Une thermo-balance pèse cette masse sous un flux de gaz inerte d'azote. Le programme est configuré comme suit : une montée de température de 17°C jusqu'à 130°C avec une rampe de 10°C/min, suivie d'une stabilisation pendant 90 min.

1.5. Transitions thermiques des matières premières

La méthode la plus couramment utilisée pour déterminer les transitions thermiques des (bio)polymères est l'analyse enthalpique différentielle (AED).

Objectif

Lors d'un traitement thermomécanique à faible teneur en eau ($MC < 35\%$), la transition thermique de l'amidon qui a lieu est la fusion des cristallites dans les granules d'amidon. La connaissance de la température de fusion T_f de la matière native, à différentes teneurs en eau (10-40% b.h.), est essentielle pour configurer le profil thermique du fourreau de l'extrudeuse et du Rhéoplast®.

Ajustement de la teneur en eau

L'humidification des substrats natifs est réalisée par l'ajout de la quantité d'eau appropriée, suivie d'une stabilisation à 4°C pendant la nuit, ou par la mise en équilibre des échantillons à humidités relatives contrôlées (HR 58-98%), par la vapeur de solutions aqueuses salines saturées, dans des enceintes à 20°C pendant une semaine.

Principe

Le principe de l'AED repose sur l'étude des échanges thermiques entre l'échantillon et une référence thermiquement inerte, afin de les maintenir à même température lors d'un balayage en température. Les changements d'état observés sont des processus endo- ou exothermiques, c.-à-d. qu'ils produisent respectivement une absorption (i.e. fusion, gélatinisation) ou un dégagement de chaleur (i.e. cristallisation). Chaque évènement thermique (endo/exotherme) est caractérisé par: la température de début (T_{onset}) et de fin (T_{offset}) de transition, la température au pic endo/exothermique (T_p) et la variation d'enthalpie associée à l'évènement thermique.

Mode opératoire

L'appareillage utilisé est le modèle DSC-Q100 (TA Instruments, Division de Waters SAS). Il est constitué d'un four, régulé en température et contenant deux plots de mesure. Sur l'un, repose la capsule dans laquelle se trouve l'échantillon, et sur l'autre, repose la capsule de référence, vide. Les capsules en inox sont utilisées en raison de leur bonne étanchéité. La masse

de prise d'essai est de 20-25 mg. Les échantillons sont chauffés de 20 à 200 °C pour des teneurs en eau faibles (12-25%) et à 180°C pour des teneurs en eau plus élevées (25-40%), à une vitesse de chauffage de 3°C/min. La différence d'énergie calorifique instantanée à fournir entre les deux capsules pour les maintenir à la même température est mesurée à chaque instant au cours du chauffage. Les mesures sont effectuées trois fois (erreur relative = 10 %).

2. Elaboration des matériaux

2.1. Mesure du comportement rhéologique à l'état fondu

La loi de comportement de la farine et de mélange AP2/1 à l'état fondu, dans des conditions d'extrusion, est déterminée grâce au rhéomètre capillaire à pré-cisaillement, le Rhéoplast®.

Objectif

Le Rhéoplast® permet de simuler le traitement thermomécanique imposé à la matière lors du procédé d'extrusion, grâce à l'application d'un cisaillement contrôlé à une température donnée avant la mesure du comportement rhéologique. La loi de comportement servira comme entrée du modèle d'écoulement de l'extrusion bi-vis intégré dans le logiciel Ludovic®.

Principe

Le Rhéoplast® est constitué de trois zones: alimentation, cisaillement et transfert (Figure 40). Grâce à la rotation du piston central, et au chauffage par des colliers chauffants, la matière est soumise à un traitement thermo-mécanique conduisant à la transformation des constituants. La matière fondue est ensuite transférée dans le pot d'injection et poussée dans un capillaire à différentes vitesses de cisaillement. Grâce à la mesure de la pression à l'entrée du capillaire, les courbes d'écoulements, présentant la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, sont tracées.

Mode opératoire

La configuration cylindrique du Rhéoplast® est composée d'une zone de mesure semblable à celle d'un rhéomètre capillaire classique, et d'une partie amont délimitant une zone de Couette (i.e. cylindres co-axiaux), afin de permettre la fusion de l'amidon par un traitement thermomécanique contrôlé.

Les caractéristiques géométriques du Rhéoplast® en configuration cylindrique sont les suivantes :

- Diamètre de la chambre d'alimentation : 45 mm
- Diamètre de la chambre de Couette : 21 mm
- Diamètre du piston central : 16 mm

- Longueur de la zone Couette : 69 mm
- Volume de la chambre Couette : 10 cm³
- Volume du pot d'injection : 10 cm³

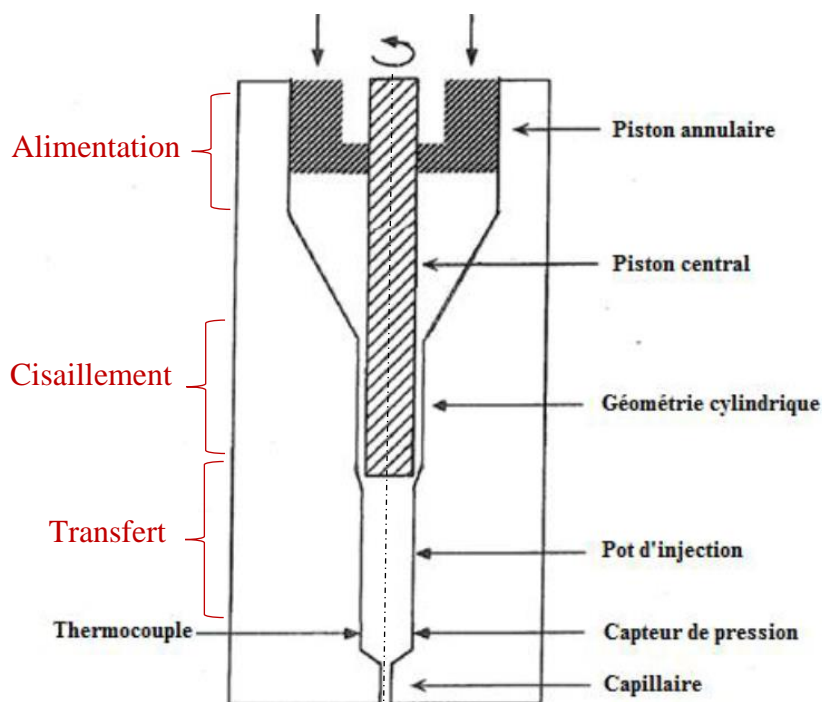


Figure 40. Schéma du Rhéoplast® en configuration cylindrique (Logié, 2017)

Le cycle commence par l'étape d'**alimentation** (30 secondes), durant laquelle la matière descend, par gravité, de la trémie d'alimentation jusqu'à la zone de cisaillement fermée par le piston central. Ensuite, le piston annulaire **pousse et compacte** la matière à une vitesse de 1 mm/s dans l'entrefer ($e=2$ mm) délimité par le piston central et la paroi cylindrique, qui définit une géométrie de Couette. Une fois le compactage est terminé, la matière est soumise au **cisaillement** (20 s) par la rotation du piston central (50 ou 200 rpm) à température contrôlée (en fonction de T_f). A la fin du cisaillement, la rotation est stoppée, le piston central est remonté de quelques millimètres, et la matière est **transférée** dans le pot d'injection grâce au mouvement descendant du piston annulaire à une vitesse de 1,4 mm/s. La fin de la phase du transfert est marquée par la détection d'une pression seuil de 10 bar par le capteur de pression situé en bas du pot d'injection. Ensuite, une étape de **relaxation** de 10 s permet d'homogénéiser l'état de contrainte du matériau. Finalement, la mesure rhéologique est effectuée lors du **remplissage** du capillaire (convergent conique, filière cylindrique) par la matière fondue grâce à la descente du piston central à des vitesses variant de 1 à $2 \cdot 10^{-3}$ mm/s pendant une durée de 20 à 10 s pour chaque palier de vitesse. Deux dernières mesures à vitesse égale à celle des premier et deuxième paliers (1 et $0,65$ mm.s⁻¹) permettent de vérifier la répétabilité de la mesure.

La vitesse de cisaillement apparente dans le capillaire varie donc de 256 à 0,5 s⁻¹. La pression en amont du capillaire est enregistrée pour chaque vitesse de cisaillement (Figure 41). La température de la matière est mesurée entre le pot d'injection et le capillaire par un thermocouple. A la fin des mesures, le piston central pousse la matière restante dans le pot d'injection à une vitesse de 1,5 mm/s, c'est la phase de **purge**. La fin du cycle est marquée par le retour des pistons à leur position initiale. La mesure de pression en fonction de la vitesse de cisaillement apparente est reproduite au moins trois fois pour chaque géométrie de capillaire. En effet, des capillaires de même diamètre (2 mm) mais de différentes longueurs (0,1 ; 8 ; 16 et 32 mm) sont utilisés afin d'appliquer les **corrections de Bagley**, pour s'affranchir des effets d'entrée du capillaire. Les ratios de la longueur sur le diamètre (L/D) utilisés sont 0,05, 4, 8 et 16.

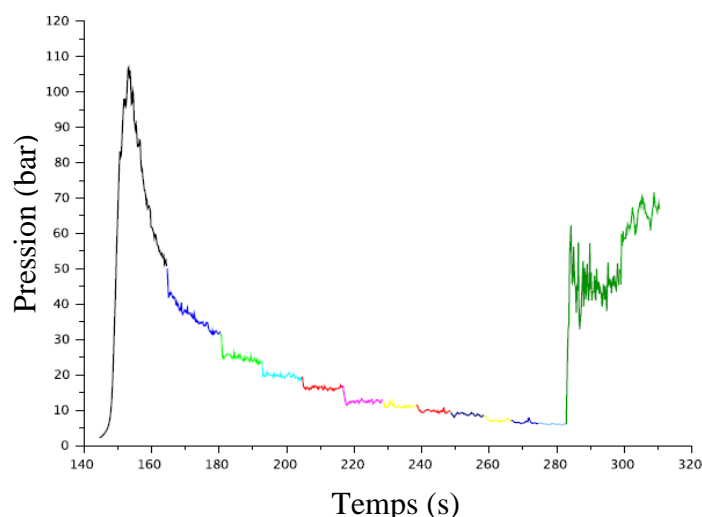


Figure 41. Exemple d'enregistrement des paliers de pression obtenus au Rhéoplast à vitesse d'injection décroissante du piston central (de 1 à 2.10⁻³ mm/s) pour le mélange AP 2/1 (transformé à 102°C, 30% teneur en eau, 200 rpm). Deux dernières mesures (en vert) à vitesse égale à celle des premier et deuxième paliers (1 et 0,65 mm.s⁻¹) permettent de vérifier la répétabilité de la mesure.

Traitement des données

L'énergie mécanique spécifique fournie à la matière est déterminée par la mesure du couple enregistré lors du cisaillement selon l'équation suivante :

$$EMS = \frac{C \times N \times \Delta t}{m} \quad (Eq. 33)$$

où C le couple (N.m), N la vitesse de rotation du piston central (rad.s⁻¹), Δt la durée du traitement (s) et m la masse de la matière traitée, de valeur moyenne de 15 g. La durée de la phase de cisaillement est de 20 s, ce qui est proche du temps de séjour dans une extrudeuse.

La vitesse de cisaillement apparente ($\dot{\gamma}$) est déterminée à partir de la vitesse de déplacement du piston central (ou vitesse d'injection) selon :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4 \times Q}{\pi \times R^3} = \frac{4 \times V \times S}{\pi \times R^3} \quad (Eq. 34)$$

Avec Q débit volumique de la matière (mm³/s), R rayon du capillaire (mm), V vitesse d'injection (mm/s) et S section transversale du piston central (mm²).

Pour chaque palier de pression, correspondant à chaque vitesse de cisaillement apparente, la valeur moyenne de pression est calculée, lorsque l'écoulement est stable, pour en déduire la contrainte à la paroi τ_p selon la relation de Poiseuille :

$$\tau_p = \frac{\Delta P}{4 \times \frac{L}{D}} \quad (Eq. 35)$$

Avec ΔP la perte de charge (Pa). La pression étant mesurée en amont du capillaire, sa valeur comprend la perte de charge créée par la restriction à l'entrée du capillaire (convergent). Cette perte de charge additionnelle est déduite en effectuant la correction de Bagley. En traçant les pressions moyennes P en fonction de L/D des capillaires pour chaque vitesse de cisaillement, on obtient une courbe d'ajustement linéaire (appelée courbe de Bagley) dont l'ordonnée à l'origine correspond à la pression d'entrée P_0 (Figure 42). Ainsi, pour soustraire la contribution de l'entrée, τ_p est déduite de la pente des graphes P en fonction de (L/D) , en accord avec l'équation 35.

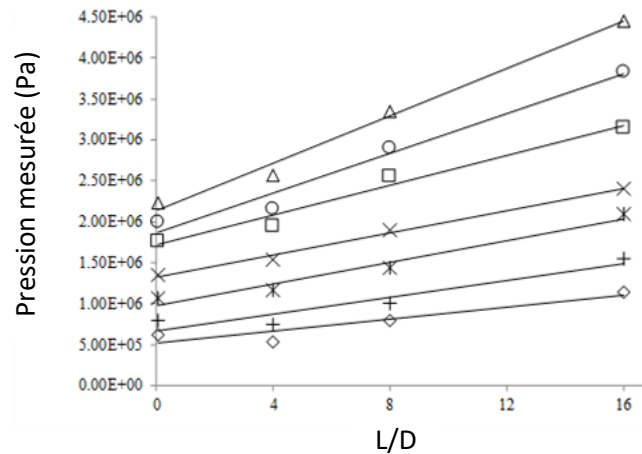


Figure 42. Exemple de courbe de Bagley: pressions mesurées en fonction du rapport L/D de la filière pour différentes vitesses de cisaillement (de 256 s⁻¹ (Δ) à 0,64 s⁻¹ (\diamond)) lors de la mesure de la viscosité de mélange AP 2/1 traité au Rhéoplast® (35% d'eau, 110°C, 200 rpm).

Etant donné que l'amidon fondu présente un comportement non Newtonien, les corrections de Rabinowitch sont appliquées afin de déterminer la vitesse de cisaillement réelle:

$$\dot{\gamma}_r = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_{app} \quad (Eq. 36)$$

Avec n l'indice d'écoulement déterminé à partir de la pente de la droite de $\log(\tau_p)$ en fonction de $\log(\gamma'_{app})$.

La viscosité en cisaillement est alors égale à :

$$\eta_r = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}_r} \quad (Eq. 37)$$

Le modèle de puissance (Equation 3, voir §3.4, chapitre 1) est utilisé pour établir la loi de comportement de la farine et de mélange AP2/1 à l'état fondu.

2.2. Procédé d'extrusion

Une extrudeuse bi-vis co-rotative, à l'échelle du laboratoire (Thermo Scientific™ Process 11, Germany) équipée d'une filière plate (section : $26 \times 1 \text{ mm}^2$; longueur : 70 mm) (Figure 43) est utilisée pour élaborer des matériaux denses sous forme de rubans ($e = 1,3 \pm 0,2 \text{ mm}$). Les matières premières transformées par ce procédé sont la farine de pois, le PPI et les mélanges AP (à différents ratios A/P : 2/1 ; 1/1 ; 1/2).

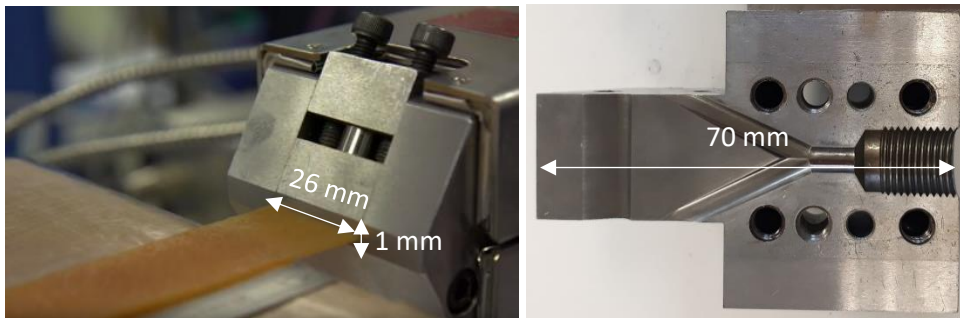


Figure 43. Ruban extrudé à la sortie de la filière (section: $26 \times 1 \text{ mm}^2$; longueur: 70 mm)

Le fourreau de l'extrudeuse est composé de cinq sections pourvues d'une régulation thermique. Chaque section est chauffée séparément et les réglages de température, de la section 1 à 5, sont de 30, 40, 60, 80, et T_5 (92-164) °C, respectivement. La température de la filière est maintenue inférieure à T_5 et dans l'intervalle [90, 95°C], pour éviter l'expansion du produit. La matière première est introduite dans la première section par un doseur volumétrique, et l'eau est ajoutée à la deuxième section en utilisant une pompe volumétrique réglée, à la teneur en eau désirée. La longueur totale L de vis est égale à 291,5 mm et son diamètre D est égal à 11 mm, donc $L/D = 26,5$. La Figure 44 présente le profil de vis et le Tableau 7 détaille ses éléments constitutifs. La première zone du fourreau comprend trois éléments de transport à pas élevé (22 mm) et de longueur totale 66 mm. Ensuite, viennent 17 éléments de transport, avec un pas de 11 mm, pour une longueur totale de 192,5 mm de la zone 2 à la zone 5, où sont placés quatre disques malaxeurs (de longueur 2,75 mm chacun) décalés alternativement de 0° et 90° par

rapport à l'axe des vis, et suivis d'un élément restrictif (de longueur 5,5 mm) et d'un élément de transport.

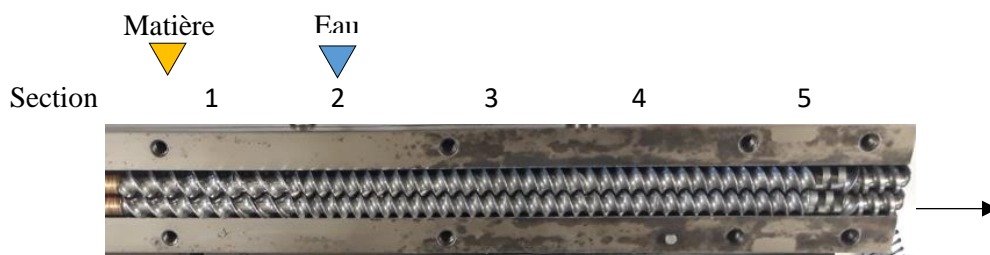


Figure 44. Profil de vis utilisé ($L \approx 29,1\text{cm}$).

Tableau 7. Caractéristiques géométriques des éléments de vis utilisés

Position	Eléments	Pas (mm)	Nombre	Longueur (mm)
1 Alimentation matière	Elément de transport	22	3	66
	½ élément de transport	22	1	5,5
2 Alimentation de l'eau	Elément de transport	11	5	55
3	Elément de transport	11	5	55
4	Elément de transport	11	5	55
5	Elément de transport	11	2	22
	Malaxeurs bi lobes 0°	-	2	5,5
	Malaxeurs bi lobes 90°	-	2	5,5
	Elément à pas inverse	11	1	5,5
	Elément de transport	22	1	16,5

Afin d'obtenir des matériaux présentant une large gamme de propriétés structurales et mécaniques, les conditions opératoires suivantes sont modifiées dans les intervalles de valeur indiqués: teneur en eau (25-30-35%, base humide), vitesse de rotation des vis (120-700 rpm) et température de la dernière zone du fourreau T_5 ($T_f-20^\circ\text{C}$, T_f , $T_f+20^\circ\text{C}$), où T_f est la température de fusion de la matière première, fonction de sa teneur en eau. La pression P et la température du produit (T) sont mesurées à l'entrée de la filière avec une précision de ± 200 kPa et $\pm 1^\circ$, respectivement. Pour chaque matière première, 12 à 27 combinaisons de conditions opératoires sont mises en œuvre ce qui conduit à une large gamme d'énergie mécanique spécifique EMS (calculée selon l'équation 2). Les valeurs du couple C (N.m), débit massique total Q (g/s), pression P (bar) et la température de la matière fondue T_p ($^\circ\text{C}$) sont enregistrées lorsque l'état

stationnaire est atteint, c.-à-d. la variation des variables en fonction du temps est négligeable. Le débit de sortie Q est contrôlé par prélèvement toutes les deux minutes, le temps de récupération des échantillons est inférieur à dix minutes, pour éviter une hétérogénéité au sein des échantillons due à la difficulté de maintenir la stabilité des variables de fonctionnement de l'extrudeuse. Immédiatement après extrusion, les extrudés sont déshydratés dans une étuve à 40°C pendant 24h pour réduire leur teneur en eau (inférieure à 10%), et éviter ainsi la rétrogradation de l'amidon.

2.3. Thermomoulage

L'extrusion de l'amidon n'a pas permis de produire des échantillons conformes pour les tests mécaniques en raison de l'obstruction de la matière fondue aux bords de la filière, ce qui génère des rubans avec des bords irréguliers et des ondulations au milieu. Après 15 minutes d'extrusion, le couple augmente et la pression maximale (95 bar) au niveau de la filière est dépassée ce qui arrête l'extrudeuse instantanément. Par conséquent, l'amidon a été mis en forme par thermomoulage sous pression et à haute température, à l'aide d'une presse à plateaux. Environ 5 g d'amidon natif préalablement hydraté à 30% (en base humide) sont placés dans un moule rectangulaire déposé sur une feuille de téflon. L'ensemble est ensuite couvert par une autre feuille de téflon et placé entre deux plateaux de compression préalablement chauffés à 150°C. Par suite, une pression de 20 MPa est appliquée sur l'amidon pendant 5 minutes. Les rubans sont ensuite refroidis à 70°C à une vitesse de 10°C/min.

3. Evaluation de la transformation des constituants

La transformation de l'amidon est évaluée par AED en excès d'eau. La transformation des protéines est d'abord évaluée par la colorimétrie, et ensuite par la mesure de la solubilité des protéines, couplée à la chromatographie d'exclusion stérique (SE-HPLC).

3.1. Transformation de l'amidon par AED en excès d'eau

Objectif

En excès d'eau, l'AED permet d'évaluer la perte de cristallinité de l'amidon au sein des matériaux extrudés. La présence d'un endotherme de gélatinisation indique la présence d'une cristallinité résiduelle, et donc, que l'amidon n'était pas totalement fondu.

Principe

Le principe de l'AED est détaillé dans la section 1.4.

Mode opératoire

Les produits transformés sont réduits en poudre par cryobroyage, et tamisés à un diamètre inférieur à 250 µm. La masse de prise d’essai est de 10 mg, auxquels sont ajoutés 40 mg d’eau à l’aide d’une micropipette pour atteindre 80% d’excès d’eau. La capsule de référence contient 50 mg d’eau. Les capsules sont ensuite chauffées entre 20 et 100 °C à une vitesse de chauffage de 3°C/min. Puisque l’amidon des échantillons est susceptible de rétrograder, le temps entre la préparation de la capsule et l’analyse thermique est réduit au minimum (< 10 minutes). Le taux de transformation d’amidon TD (%) est calculé comme suit :

$$TD(\%) = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_r}{\Delta H_0} \times 100 \quad (Eq. 38)$$

Avec ΔH_0 l’enthalpie de gélatinisation de matière première et ΔH_r l’enthalpie de gélatinisation résiduelle des produits élaborés.

3.2. Hydrosolubilité de la fraction solide

Objectif

La mesure de la solubilité des solides totaux et de l’amidon dans l’eau après le traitement thermomécanique permet d’évaluer la déstructuration des constituants.

Mode opératoire

L’indice de solubilité des solides totaux dans l’eau ($WSI_{solides}$) des extrudés broyés (250 µm) est déterminé en utilisant la méthode d’Anderson et al. (1970). Un échantillon de masse 2 g est dispersé dans 30 mL d’eau distillée, puis agitée à 30°C pendant 1 heure. Les solutions sont centrifugées à 30000 m/s² pendant 10 minutes à 20°C. Le surnageant est séché pendant une nuit dans un four de Chopin à 105°C. Le $WSI_{solides}$ est déterminé comme le pourcentage de la masse de solides secs dans le surnageant par rapport à l’échantillon original sec. Pour déterminer l’indice de solubilité de l’amidon dans l’eau (WSI_{amidon}), les échantillons ont d’abord subi la même procédure d’extraction et de centrifugation que celle décrite précédemment. Par la suite, le surnageant est titré avec de l’orcinol dans un spectrophotomètre automatique, selon la méthode de Tollier et Robin (1979).

Le gain de solubilité de solides ($\Delta WSI_{solides}$) par rapport à la matière native est calculé comme suit pour :

- les extrudés à base de la farine de pois :

$$\Delta WSI_{solides} = WSI_{solides}(\text{farine extrudée}) - WSI_{solides}(\text{farine native}) \quad (Eq. 39)$$

- les extrudés à base de mélanges AP :

$$\Delta WSI_{solides} = WSI_{solides}(\text{matériau}) - [(WSI_{solides}(\text{amidon natif}) * A) + WSI_{solides}(\text{PPI natif}) * P] \quad (Eq. 40)$$

Où A et P sont respectivement la teneur en amidon et protéine (b.s) dans l'extrudé.

3.3. Transformation de protéines

3.3.1.1. Colorimétrie

Objectif

Lors de l'extrusion, le brunissement de matériaux est lié à la réaction de Maillard qui a lieu entre les groupes aminés des protéines et les sucres réducteurs dérivés de la dépolymérisation de l'amidon. Kristiawan et al. (2018) ont mis en évidence une corrélation entre l'agrégation des protéines par des liaisons covalentes et l'assombrissement et l'augmentation de la coloration rouge des produits extrudés à base de la farine de pois. L'intérêt de mesures colorimétriques est donc de fournir un premier aperçu sur la transformation de protéines lors de l'extrusion avant de passer à des méthodes analytiques plus précises.

Principe

La colorimétrie repose sur la mesure de trois grandeurs caractérisant la couleur L^* , a^* et b^* dans l'espace colorimétrique CIE $L^*a^*b^*$ (ou CIELAB). La clarté L^* varie entre 0 (noir) et 100 (blanc). La composante a^* est évaluée dans une gamme de 200 niveaux, sur un axe allant de la couleur verte au rouge (-100, +100). La composante b^* est mesurée aussi sur une gamme à 200 niveaux, sur un axe allant de la couleur bleue au jaune (-100, +100).

Mode opératoire

Les mesures colorimétriques sont réalisées avec un chromamètre Konica Minolta CR-400 sur les rubans de produits extrudés. Cette technique consiste à placer le tube de projection de la lumière sur 10 points de mesure par échantillon, trois échantillons sont analysés pour chaque type de matériau. Le type d'illuminant utilisé est D65 (la lumière de jour naturelle) et l'angle d'observation est de 2° . Les données sont ensuite traitées par le logiciel SpectraMagicNx en calculant la moyenne des valeurs de coordonnées CIELAB pour les 10 points de mesure sur chaque échantillon.

3.3.1.2. Solubilité de protéines

La connaissance des liaisons impliquées dans les changements structuraux de protéines lors de l'extrusion est déduite de la mesure de la solubilité des protéines après dissolution des substrats protéiques dans un tampon contenant des agents réducteurs sélectifs, capables de rompre des liaisons spécifiques.

Extraction des protéines

L'extraction des protéines est conduite selon la méthode de Morel et al. (2000). Les échantillons ont fait l'objet de deux extractions successives (Figure 45). La première vise à

extraire les protéines solubles dans une solution tampon contenant le dodécylsulfate de sodium SDS (fraction soluble dans SDS), et la deuxième permet d'extraire les protéines solubles dans une solution tampon contenant le SDS et le dithioerythritol DTE (fraction soluble dans DTE). Le SDS permet de détruire les interactions électrostatiques, hydrophobes et hydrophiliques (liaisons faibles) entre les protéines. Le DTE, combiné avec la sonification, permet de détruire les ponts disulfures (S-S, liaisons covalentes).

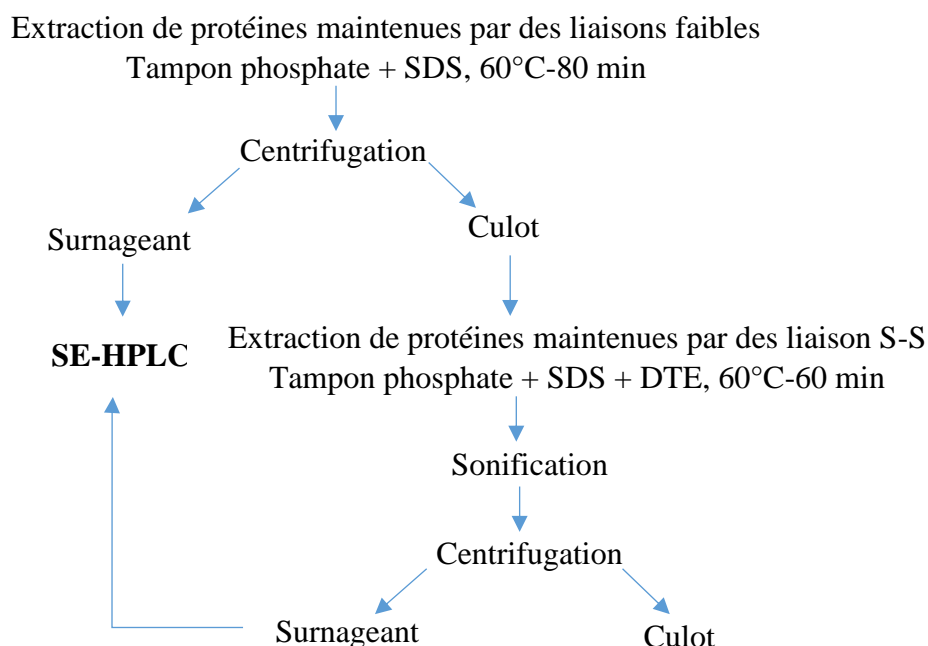


Figure 45. Démarche d'extraction des protéines solubles dans les solvants SDS et DTE

La première extraction est conduite en mettant en suspension l'échantillon cryo-broyé (8 mg/mL) dans 20 mL de tampon phosphate 0,1 M (pH 6.9) contenant 1% de SDS à 60°C pendant 80 min sous agitation rotative. Les extraits sont ensuite centrifugés à 39000g (20°C/30min). Par la suite, 1 mL de surnageant (la fraction soluble dans le SDS) est prélevé pour l'analyse de la distribution de masse moléculaire par SE-HLPC. Le culot est mis en suspension dans 5 mL du tampon SDS-phosphate contenant 20 mM de DTE à 60°C pendant 60 minutes, puis sonifié pendant 3 min et centrifugé. Par la suite, 1 mL de surnageant (la fraction soluble dans le DTE) est prélevé pour l'analyse SE-HPLC. Le culot restant après les deux extractions contient la fraction de protéines insolubles (non-extractibles) qui sont liées par des liaisons covalentes autres que les S-S, par exemple des liaisons isopeptidiques (Stanley, 1989).

Mesure de la distribution de masse molaire des agrégats protéiques

La distribution de tailles des agrégats protéiques est analysée par chromatographie liquide haute performance d'exclusion stérique (size-exclusion high performance liquid chromatography, SE-HPLC (Waters LC Module1 plus). L'appareil est équipé d'une colonne

analytique TSK G4000-SW, 7,5 × 300 mm (Merck, France) et d'une pré-colonne TSK G3000-SW, 7,5 × 75 mm (Merck, France). Les masses molaires apparentes sont déterminées en calibrant la colonne avec des protéines standards comme indiqué par Redl et al. (1999).

Les chromatogrammes de protéines solubles dans SDS et DTE sont corrigés pour tenir compte de leurs différents rapports solide-solvant. Les aires sous les pics de ces chromatogrammes, nommées AP_{SDS} pour les protéines solubles dans SDS et AP_{DTE} pour celles solubles dans DTE, sont calculées et rapportées à la matière sèche de l'échantillon. Deux échantillons de référence sont choisis pour les extrudés à base de la farine et de mélanges AP. Ces échantillons présentent les valeurs maximales de la somme AP_{SDS} et AP_{DTE} , nommée $AP_{SDS+DTE}$. Enfin, Les aires AP_{SDS} , AP_{DTE} des échantillons sont exprimées en pourcentage de $AP_{SDS+DTE}$ de l'échantillon de référence, ce qui donne le maximum de protéines totales extractibles :

$$\% \text{ de protéines solubles dans SDS} = \frac{AP_{SDS}}{AP_{SDS+DTE}} \quad (\text{Eq. 41})$$

$$\% \text{ de protéines solubles dans DTE} = \frac{AP_{DTE}}{AP_{SDS+DTE}} \quad (\text{Eq. 42})$$

Le pourcentage de protéines inextractibles dans les échantillons est déduit de la somme de pourcentage de protéines solubles dans SDS et DTE comme suit:

$$\% \text{ de protéines inextractibles} = 100 - (\% \text{ de protéines solubles dans SDS} + \text{DTE}) \quad (\text{Eq. 43})$$

Le gain et la perte de solubilité de protéines dans SDS et DTE par rapport à la matière native, notés Δ solubilité, sont calculés pour les matériaux extrudés. La matière native pour les extrudés de FP est bien la farine native, et celle pour les extrudés à base de mélanges AP est le PPI natif.

4. Imagerie

4.1. Microscopie confocale à balayage laser (MCBL)

Objectif

L'observation des échantillons par microscopie confocale à balayage laser (MCBL) suivie d'une analyse d'images, permet de caractériser la morphologie des matériaux extrudés, notamment la distribution des phases (amidon et protéines) et la taille des agrégats protéiques.

Principe

La microscopie confocale augmente la résolution du microscope optique, le principe est présenté dans la Figure 46.

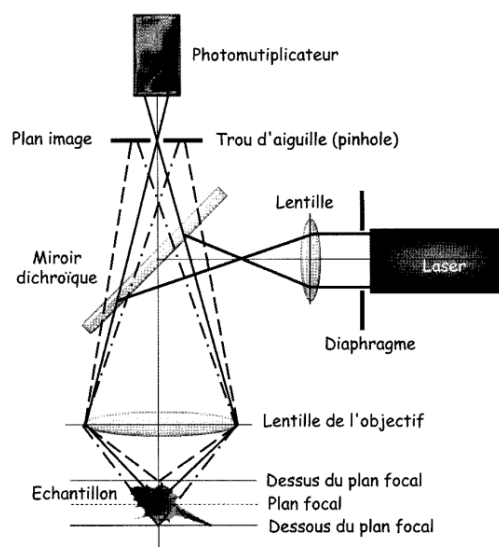


Figure 46. Principe de la microscopie confocale à balayage laser (Brown et al., 2001).

Le rayon laser excitateur pénètre l'échantillon préalablement marqué par des fluorochromes, auparavant répertoriés et choisis en fonction de leurs propriétés à se fixer sur des molécules particulières d'une structure ou d'un objet d'intérêt. Lors de l'impact optique, il y a émission de rayons lumineux, provenant de différents plans de la coupe. Grâce à un diaphragme variable (« trou d'aiguille » - pinhole), il est possible de sélectionner les rayons émis par un seul plan focal de la coupe et d'éliminer le signal provenant d'autres plans, l'image est alors beaucoup plus nette. Les rayons réfléchis sont filtrés en fonction de leur longueur d'onde, puis détectés par des photo-multiplificateurs. Le signal reçu est enfin converti en signal numérique, contribuant à la création d'une image.

Préparation de la solution de marquage des protéines

Les protéines n'ayant pas de fluorescence naturelle, elles sont marquées directement après la découpe au cryotome. La solution de marquage est composée de 50% (en masse) d'acide fuchsine (0,01% (p/v) dans l'acide acétique 1%) et 50% (en masse) de solution de glycérol gélatiné de Kaiser. L'ensemble est mélangé pendant 2 minute à 40°C en utilisant un agitateur magnétique. La solution de Kaiser étant à l'état solide à température ambiante, elle permet d'améliorer l'adhésion de la coupe lors de la coloration et pendant le stockage (Zweifel et al., 2003).

Préparation des coupes

Pour chaque matériau extrudé, 2 échantillons de 5 mm de longueur sont découpés à partir de la partie centrale des rubans en utilisant une lame de rasoir (Figure 47). Pour faciliter la découpe, les échantillons sont préalablement hydratés par conditionnement dans un dessiccateur à humidité relative HR de 98% pendant 4 jours à 20°C en utilisant la solution du

sel saturé (K_2SO_4). La croissance de moisissures à humidité relative élevée ($HR > 0,75$) est évitée en plaçant un tube à essai contenant le biocide, l'azoture de sodium (NaN_3).

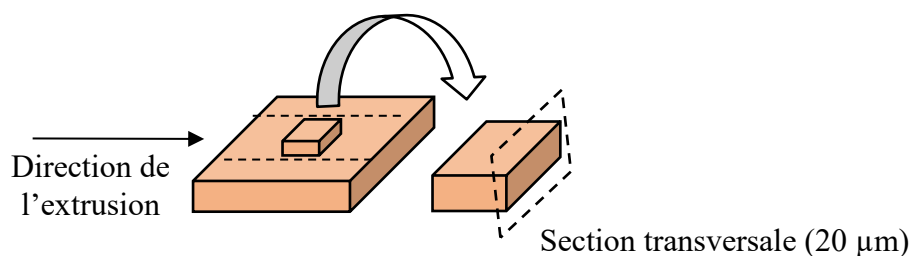


Figure 47. Schéma illustrant le sens de la découpe des échantillons pour les observations microscopiques

Le cryotome est utilisé pour la préparation des coupes transversales à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'échantillon est déposé perpendiculairement à la direction de l'extrusion sur un porte échantillon à -50°C sur lequel une goutte d'eau a été préalablement déposée. Pendant la congélation de l'échantillon, un cryoprotecteur (Tissue-Tek O.C.T) est ajouté autour de l'échantillon permettant sa fixation lors de la découpe. Des coupes d'épaisseur $20\text{ }\mu\text{m}$ sont obtenues à l'état congelé, et elles sont déposées délicatement sur des lames de microscope. Les coupes sont ensuite colorées en utilisant la solution de marquage (40°C) préparée préalablement, et recouvertes d'une lamelle en verre. Par la suite, les lames sont stockées pendant 48 h ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour assurer une diffusion optimale de marqueur. Pour chaque échantillon, 3 coupes sont préparées.

Acquisition d'images

L'appareillage de MCBL utilisé est de type Nikon A1 relié à un système d'imagerie NIS (Nikon, Allemagne). Les échantillons sont examinés dans le mode épifluorescence du microscope. Un faisceau laser vert à $561,6\text{ nm}$ est utilisé pour exciter le fluorophore. Un filtre d'arrêt qui permet de ne considérer que les radiations correspondant à l'émission de fluorescence, isole la lumière émise à des longueurs d'onde entre 570 et 620 nm correspondent aux longueurs d'onde d'émission de l'acide fuchsine. Des images de 512×512 pixels sont prises avec un grossissement de 20 et une résolution de $(1,24\text{ }\mu\text{m})^2$ /pixel.

Traitement d'images

L'analyse des images est réalisée pour au moins trois images de projection plane de trois points dans les coupes en utilisant le logiciel Matlab (version 6.1). Premièrement, les images sont binarisées par l'application d'un seuil correspondant à un niveau de gris, déterminé à partir des histogrammes des niveaux de gris par l'algorithme K-mean (Jain, 2010). La variation du seuil de binarisation ($\pm 10\%$) a induit une incertitude d'environ 10% sur ces caractéristiques morphologiques. La *Figure 48* présente un exemple d'image binarisée, où les protéines et

l'amidon sont respectivement colorés en blanc et noir. Ensuite, la surface totale A , le ratio surfacique RS et le périmètre total P des agrégats protéiques ainsi que l'indice d'interface I_i entre les phases d'amidon et de protéines sont déterminés. RS est défini comme le rapport entre A et la surface totale d'une image. I_i est défini comme suit:

$$I_i = \frac{P/P_{Ref}}{\sqrt{A/A_{Ref}}} \quad (Eq. 44)$$

où P_{Ref} et A_{Ref} sont respectivement le périmètre total et la surface totale des agrégats protéiques d'un échantillon de référence (AP1/1_L) qui présente la valeur maximale de la surface totale de la phase protéique.

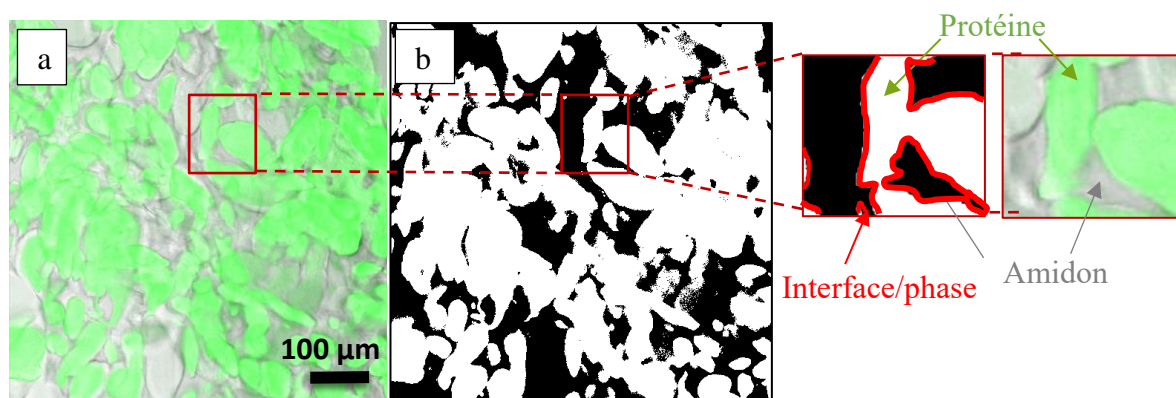


Figure 48. Exemple d'image obtenue par MCBL (a) avant et (b) après binarisation pour un échantillon extrudé.

Une analyse granulométrique est effectuée à l'aide d'opérations de morphologie mathématique (Soille, 2003) pour déterminer la taille médiane des agrégats protéiques D_{50} . L'analyse granulométrique repose sur une série d'ouvertures morphologiques de taille croissante (séquence d'érosion suivie de dilatation). Les ouvertures permettent de retirer les objets blancs (les particules de protéines) dont la taille est inférieure à celle de l'ouverture. Ainsi, une courbe présentant la surface cumulée de particules (les agrégats protéiques) en fonction de la taille des ouvertures est construite. Cette courbe est ajustée par la fonction Gompertz (Dehaine & Filippov, 2016) :

$$y = c \times \exp^{-\exp(-k(x-x_c))} \quad (Eq. 45)$$

Où y est la fraction cumulée de la surface des particules de taille inférieure ou égale à x , le coefficient c représente l'amplitude de la surface cumulée (≤ 100), k est la constante décrivant l'uniformité de la distribution, ou tangente au point d'inflexion, tandis que x_c est l'abscisse de ce point. La taille médiane de particules D_{50} est déterminée par l'abscisse de la courbe à 50% de la surface cumulée.

4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Objectif

La surface des échantillons a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) pour confirmer la morphologie observée par MCBL, spécialement la présence de vides à l'interface amidon-protéines. Il n'y a pas d'étape de préparation d'échantillon: ni hydratation, ni découpe et ni coloration.

Principe

La MEB consiste à observer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons condensés émis par un canon à électrons. Ces électrons sont dits primaires et provoquent, à la surface de l'échantillon, l'émission d'électrons secondaires, qui, captés par un détecteur muni d'un scintillateur, seront transformés en photons et photo-multipliés pour permettre la reconstitution de l'image de la surface.

Mode opératoire

Des échantillons de produits extrudés sont observés par MEB (JEOL JEM-1230) à une tension d'accélération de 10 kV et sous vide bas (100 Pa). Les échantillons ($1 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$) dont la section transversale est orientée vers l'objectif, sont maintenus sur le porte échantillon. Les images sont obtenues avec un grossissement variant de 2000 à 4000, et une résolution de l'ordre de $(0,1 \mu\text{m})^2/\text{pixel}$.

5. Caractérisation mécanique

5.1. Détermination des propriétés mécaniques globales

Le comportement mécanique des matériaux amylo-protéiques à l'échelle macroscopique est étudié par deux types de test mécanique: la flexion 3-points et la traction.

Immédiatement après l'extrusion ou le thermomoulage, les produits ayant la forme de rubans ont été découpés en haltère et en rectangle par des emporte-pièces pour les essais de traction et de flexion 3-points, respectivement. Les échantillons sont ensuite déshydratés à 40°C pendant 24h pour éviter la rétrogradation de l'amidon, comme expliqué précédemment. Ensuite, les échantillons sont mis en équilibre pendant 2 semaines dans des enceintes à HR contrôlée (59% à 20°C) afin d'obtenir une distribution homogène de l'eau. La teneur en eau des échantillons est de $12 \pm 1\%$ en base humide.

5.1.1. Test de flexion 3-points

Principe

Ce test consiste à appliquer un déplacement à vitesse constante au milieu d'un échantillon et à mesurer ainsi la force de résistance qui en résulte. Le déplacement vertical d'un point de l'échantillon au moment de la flexion par rapport à l'axe central est appelée la flèche. A partir de la courbe force-déplacement, l'évolution de la contrainte (σ) en fonction de la déformation (ϵ) est établie. Cette courbe donne une information sur le type de comportement mécanique de matériaux (fragile, élasto-plastique ou ductile) et aussi sur les paramètres mécaniques tels que le module de flexion (E), et la contrainte (σ_R) et la déformation (ϵ_R) à la rupture.

Mode opératoire

L'appareil est une machine d'essais Adamel Lhomargy (France) munie d'une cellule de mesure de capacité 1 KN. L'échantillon ($100 \times 10 \times \text{épaisseur } e, \text{ mm}^3$) est placé sur deux supports espacés par un entraxe L de 40 mm (Figure 49). L'épaisseur des échantillons ($e, 1,5 \pm 0,5 \text{ mm}$) est mesurée précisément à l'aide d'un micromètre. La vitesse de descente de la traverse est de 100 mm/min. Le test est réalisé jusqu'à la rupture de l'échantillon.

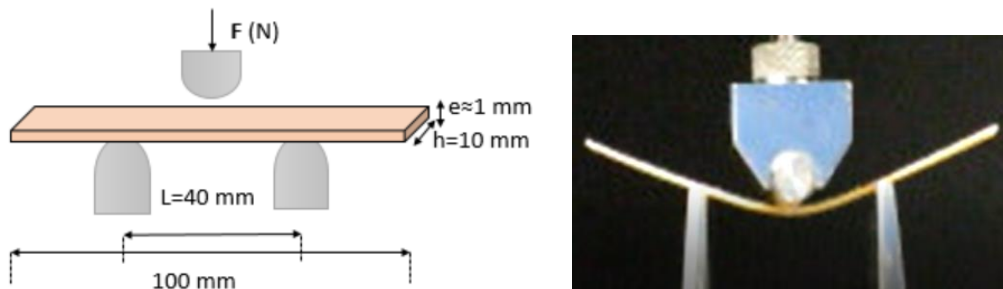


Figure 49. Montage du test de flexion.

Traitement de données

La variation de la contrainte normale σ (en MPa) en fonction de la déformation \mathcal{E} (en %) est déterminée à partir la variation de la force mesurée F (N) en fonction du déplacement (d) appliqué sur l'échantillon en utilisant les équations suivantes:

$$\sigma = \frac{3 \times F \times L}{2 \times h \times e^2} \quad (\text{Eq. 46})$$

$$\mathcal{E} = \frac{6 \times d \times e}{L^2} \quad (\text{Eq. 47})$$

Avec h la largeur de l'échantillon (mm).

A partir de la courbe contrainte-déformation σ - ϵ , les propriétés mécaniques des échantillons sont déterminées comme suit:

- La contrainte à la rupture (σ_R) est définie comme la valeur maximale de la contrainte sur la courbe contrainte-déformation, puisque le comportement mécanique des échantillons ne présente pas de phénomène de striction (la rupture a lieu à la contrainte maximale).

- La déformation à la rupture (ε_R) est repérée au point de contrainte maximale.

- Et, le module de flexion E (Pa) est défini par la pente de la courbe contrainte-déformation ; dans la partie linéaire :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 48})$$

Le test est répété pour chaque échantillon entre 5 et 10 fois, la variabilité est de 20%, elle est principalement due à l'hétérogénéité structurale entre les échantillons.

5.1.2. Test de traction

Principe

L'essai consiste à soumettre une éprouvette haltère à un allongement par déplacement relatif d'une extrémité, et à mesurer la force F nécessaire à cet allongement. L'appareil donne accès à la courbe force – déplacement qui est convertie en courbe contrainte – déformation. La géométrie de l'éprouvette haltère suit la norme ISO 527-3 : 1995/5A/20 (Figure 50, Tableau 8).

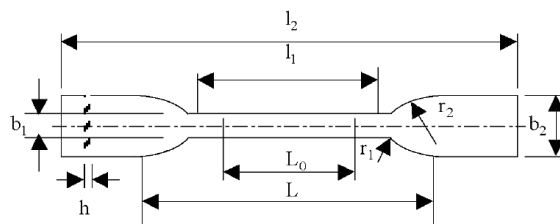


Figure 50. Eprouvette haltère selon la norme ISO 527-3 : 1995/5A/20

Tableau 8. Géométrie de l'éprouvette haltère selon la norme ISO 527-3 : 1995/5A/20

Paramètres	Dimensions (mm)
l_2	≥ 75
l_1	25 ± 1
b_2	$12,5 \pm 1$
b_1	$4 \pm 0,1$
h	≥ 2
L_0	$20 \pm 0,5$
L	50 ± 2
r_2	$12,5 \pm 1$
r_1	$8 \pm 0,5$

Mode opératoire

Les essais de traction ont été effectués au département « Mechanical engineering » à Imperial College, Londres, UK grâce à une machine INSTRON équipée d'une cellule de force de capacité 1 kN et de deux mors pneumatiques (à air comprimé). Les éprouvettes de géométrie « haltère » présentent une longueur utile de 25 mm, une largeur de 4 mm et une épaisseur d'ordre de $1,5 \pm 0,5$ mm, mesurées précisément à l'aide de pied à coulisse (Tableau 8). Le déplacement de 20 mm/min est imposé par la traverse au niveau du mors supérieur jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

Traitement de données

Au cours de l'allongement de l'éprouvette, induit par le déplacement imposé par la traverse, la contrainte σ (en MPa) augmente proportionnellement avec la force appliquée F (en N) selon la relation:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{Eq. 49})$$

Avec S est la section transversale perpendiculaire à la direction de la force appliquée, définie comme $S = L_0 \times b_1$ (Figure 50). La déformation conventionnelle ε (en %) est le rapport entre l'allongement ou le déplacement (d) et la longueur initiale de la partie étroite parallèle de l'éprouvette (11):

$$\varepsilon = \frac{d}{l_1} \quad (\text{Eq. 50})$$

Comme pour le test de flexion, sont déterminés la contrainte (σ_R) et la déformation (ε_R) à la rupture, ainsi que le module de Young (E), défini comme la pente de la courbe σ - ε , dans la partie linéaire initiale, en dessous de la limite élastique.

5.2. Détermination des propriétés mécaniques locales**Objectif**

La nanoindentation instrumentée est utilisée pour déterminer les propriétés mécaniques locales des phases d'amidon et de protéines et d'interphase dans les matériaux extrudés.

Principe

Le principe de cette technique est basé sur l'enfoncement d'un indenteur sur la surface de l'échantillon, puis son retrait. La profondeur de pénétration h et la force F sont mesurées dynamiquement lors du cycle charge-décharge, ce qui permet de tracer la courbe force-déplacement résultante, généralement appelée la courbe d'indentation (Figure 51). A partir des essais de nanoindentation instrumentée, le module élastique, la dureté et le déplacement en profondeur peuvent être déterminés.

Mode opératoire

Avant la réalisation des essais de nanoindentation, la surface des échantillons est soigneusement polie en utilisant un microtome muni de couteaux en verre. Des couches fines superficielles sont découpées pour diminuer la rugosité de la surface. Les échantillons sont ensuite conservés à HR de 59% à 20°C.

Les essais de nanoindentation ont été effectués au département « Material engineering » à Imperial College, Londres, UK. Au moins 1 heure avant le test de nanoindentation, les échantillons, de hauteur 3-4 mm, sont fixés sur le porte échantillons en utilisant une colle acrylique. Un nanoindenteur instrumenté (NanoTest, Micro Materials Ltd., Wrexham, UK) muni d'une charge de capacité maximale 500 mN est utilisé. La plateforme est équipée d'un microscope optique qui permet de positionner la région d'intérêt pour l'indentation et d'observer par la suite les empreintes de l'indenteur. Un indenteur en diamant de type Berkovich correspondant à la géométrie d'une pyramide à base triangulaire est utilisé (Figure 52).

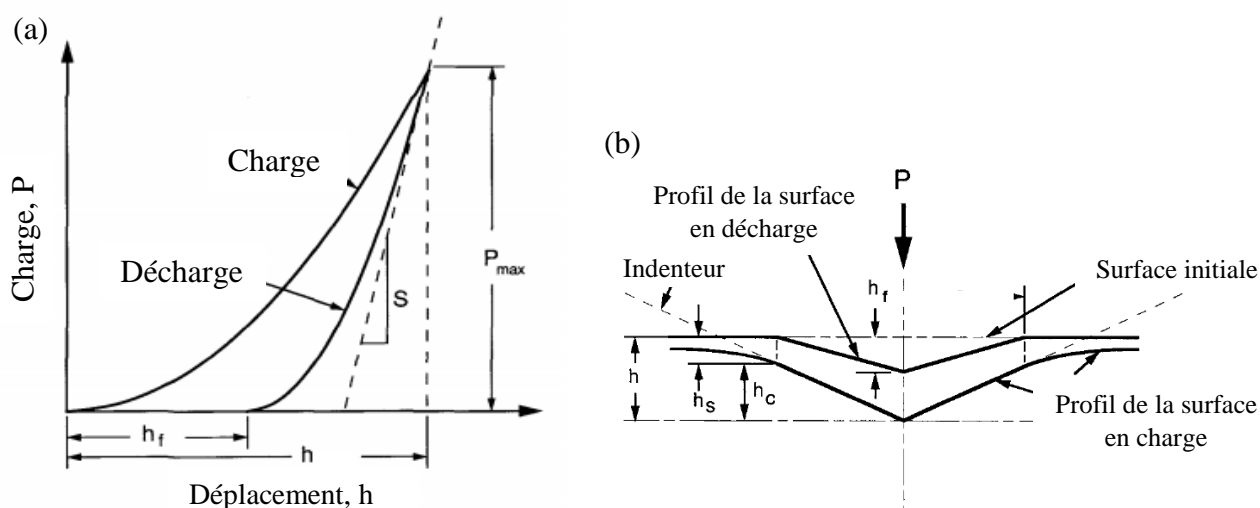


Figure 51. (a) Courbe typique d'un cycle charge-décharge de nanoindentation et (b) représentation schématique de diverses composantes de déformation lors d'un cycle charge-décharge. P_{max} : charge maximale appliquée; h : profondeur d'indentation maximale; h_f : profondeur résiduelle de l'empreinte de l'indenteur après déchargement; S : raideur de contact, h_s : déflexion élastique de la surface du matériau à l'extérieur de la zone de contact; et h_c : profondeur de contact entre l'indenteur et l'échantillon (Oliver & Pharr, 1992).

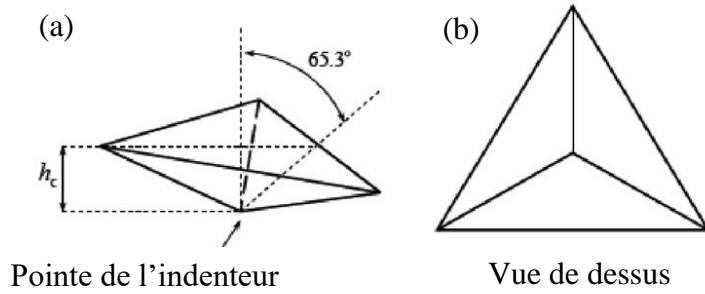


Figure 52. Schéma de l'indenteur Berkovich (a) Une empreinte de l'indenteur avec l'angle de face de $65,3^\circ$ et la profondeur de contact h_c , (b) Vue de dessus de l'empreinte.

La vitesse d'approche de l'indenteur et le taux de chargement et de déchargement sont respectivement $0,4 \mu\text{m/s}$ et 1 mN/s . La profondeur de pénétration est choisie suite à des tests de nanoindentation à différentes profondeurs sur trois échantillons : amidon thermomoulé, PPI et farine de pois extrudés. La profondeur de pénétration optimale correspond à la profondeur à partir de laquelle les échantillons présentent des valeurs similaires de module de Young, elle est de $3 \mu\text{m}$ (voir §5, la partie 2). L'espacement entre les points d'indentation (D) doit être au moins trois fois plus important que la largeur de l'indentation (d) afin d'éviter toute interaction entre les contraintes générées au sein de l'échantillon. Le ratio entre profondeur et largeur (d) de l'indentation étant égal à 7, un espacement de $75 \mu\text{m}$ est fixé entre les points d'indentation. Chaque échantillon a été indenté en 25 points, sur une région délimitée par une grille de 5 colonnes et 5 lignes (Figure 53), à température et humidité relative ambiantes de l'ordre de 24°C et 23%, respectivement.

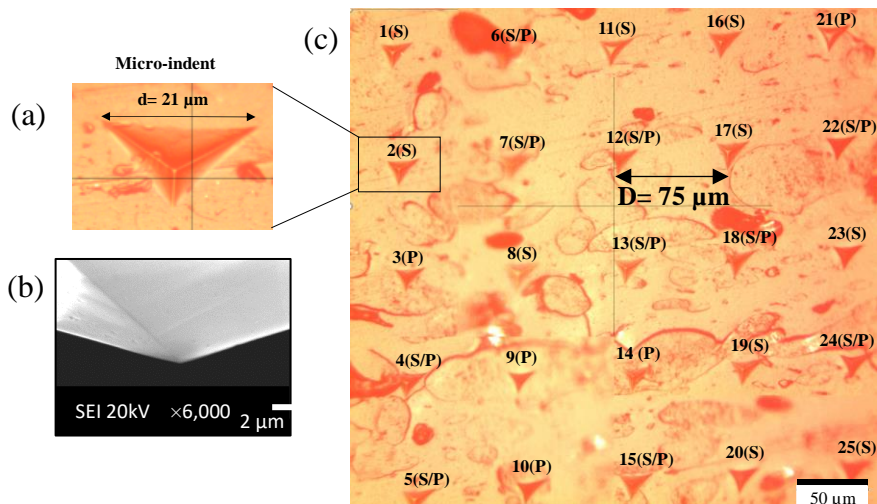


Figure 53. Image d'une empreinte d'indentation de largeur $d=21\mu\text{m}$, sept fois plus élevée que la profondeur ($3 \mu\text{m}$) (a), image de la pointe de l'indenteur Berkovich prise par microscopie électronique à balayage (b) et la grille des nanoindentations composée de 5 lignes \times 5 colonnes

avec un espacement (D) de 75 μm entre les indentations adjacentes (c). S: Amidon et P: Protéine.

La détermination précise de l'aire de contact réel entre indenteur et échantillon est fondamentale lors d'un essai de nanoindentation, car elle a une forte influence sur les calculs de propriétés mécaniques.

Détermination de la fonction d'aire

La fonction d'aire représente l'évolution de l'aire de contact A_c entre l'indenteur et l'échantillon, en fonction de la profondeur de contact h_c . L'aire de contact dépend aussi de la géométrie de l'indenteur. Pour un indenteur Berkovich, l'angle ω entre l'axe de la pyramide et les 3 faces est égal à $65,3^\circ$ (Figure 52). L'aire de contact projetée A_c s'écrit de la façon suivante:

$$A_c = 3\sqrt{3} h_c^2 \tan \omega^2 \quad (\text{Eq. 51})$$

Ce qui donne, dans l'hypothèse d'un indenteur Berkovich parfait:

$$A_c = 24,5 h_c^2 \quad (\text{Eq. 52})$$

En revanche, du fait de l'usure de l'indenteur, la géométrie de l'indenteur dévie de celle du Berkovich idéal. Pour corriger la fonction d'aire, Oliver et Pharr (1992) ont proposé une méthode de calibration pour calculer l'évolution de l'aire de contact réelle en fonction de la profondeur de contact. Cette méthode repose sur une série d'indentations réalisées sur un matériau de référence, la silice fondue dans notre cas d'étude, à différentes profondeurs et charges. L'évolution de A_c en fonction de h_c est ajustée selon la fonction suivante :

$$A_c = 24,56 \times h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (\text{Eq. 53})$$

où C_1 jusqu'à C_8 sont des constantes. Le terme principal décrit un indenteur Berkovich avec une pointe parfaite, et le reste des termes décrit les déviations de la géométrie Berkovich dues à un émoussissement de la pointe.

Pour déterminer l'aire de contact, le module de Young E est calculé pour un matériau de référence (silice fondue) en utilisant deux hypothèses: pointe parfaitement tranchante (Equation 52) et pointe émoussée en utilisant la fonction de correction de l'aire de contact (DAF) (Equation 53). La valeur de E calculée par la fonction DAF est proche de la valeur de la littérature (ligne rouge) à des profondeurs d'indentation >50 nm (Figure 54), cette fonction est donc utilisée pour corriger l'aire de contact entre les échantillons et l'indenteur.

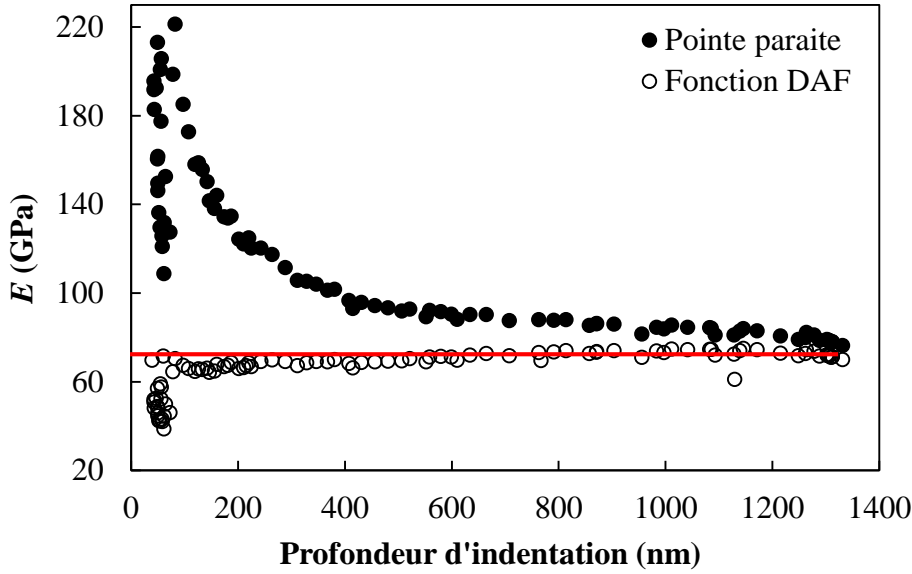


Figure 54. Le module de Young (E) du matériau de référence (silice fondue) calculé en utilisant l'hypothèse d'une pointe parfaitement tranchante (\bullet) et la fonction de correction de l'aire de contact (DAF) (\circ). La valeur de E calculée par la fonction DAF est proche de la valeur de la littérature (ligne rouge) à des profondeurs d'indentation >50 nm.

Traitement de données

Grâce à l'observation des images du microscope optique obtenues après le test de nanoindentation, la position de chaque courbe d'indentation peut être identifiée. Le module d'élasticité est défini par la pente de l'asymptote à la courbe de décharge (S) calculée au chargement maximum P_{\max} (Figure 51a). En effet, les premiers déplacements de l'indenteur lors de son retrait sont dominés par le comportement élastique de l'échantillon. Le module d'élasticité réduit E_r peut donc être calculé à partir de l'expression suivante:

$$E_r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} S \quad (\text{Eq. 54})$$

Le module d'élasticité réduit E_r prend en compte la contribution de l'élasticité du matériau à caractériser et celle de l'indenteur selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (\text{Eq. 55})$$

Où ν et ν_B sont, respectivement, le coefficient de Poisson de l'échantillon et de l'indenteur Berkovich ($\nu = 0,34$; $\nu_B = 0,07$; Guessasma et al., 2008), E et E_B sont le module d'élasticité de l'échantillon et de l'indenteur Berkovich ($E_B = 1140$ GPa; Guessasma et al., 2008), respectivement.

6. Modélisation mécanique du comportement des matériaux

6.1. Démarche de la modélisation mécanique et MEF

Pour déterminer les lois constitutives des matériaux amylo-protéiques à l'état vitreux en fonction de leur microstructure, une approche numérique par la méthode des éléments finis (MEF) est mise en œuvre. Notre démarche, représentée en Figure 55, repose sur l'étude multi-échelle du comportement mécanique de ces matériaux denses, depuis l'échelle macroscopique pour déterminer leurs lois constitutives (simulation du test de flexion), jusqu'à l'échelle microscopique pour (1) prédire les propriétés mécaniques locales de leurs phases d'amidon et de protéines ainsi que les propriétés interfaciales (simulation du test de nanoindentation), et (2) implémenter ces propriétés dans un modèle de leur microstructure réelle (simulation du test de traction sur les images MCBL). Cette approche se situe dans la perspective de développer un modèle numérique de prédiction de la texture des extrudés expansés, dans lequel les lois constitutives du matériau dense (échelle micro) sont appliquées aux parois cellulaires (échelle méso).

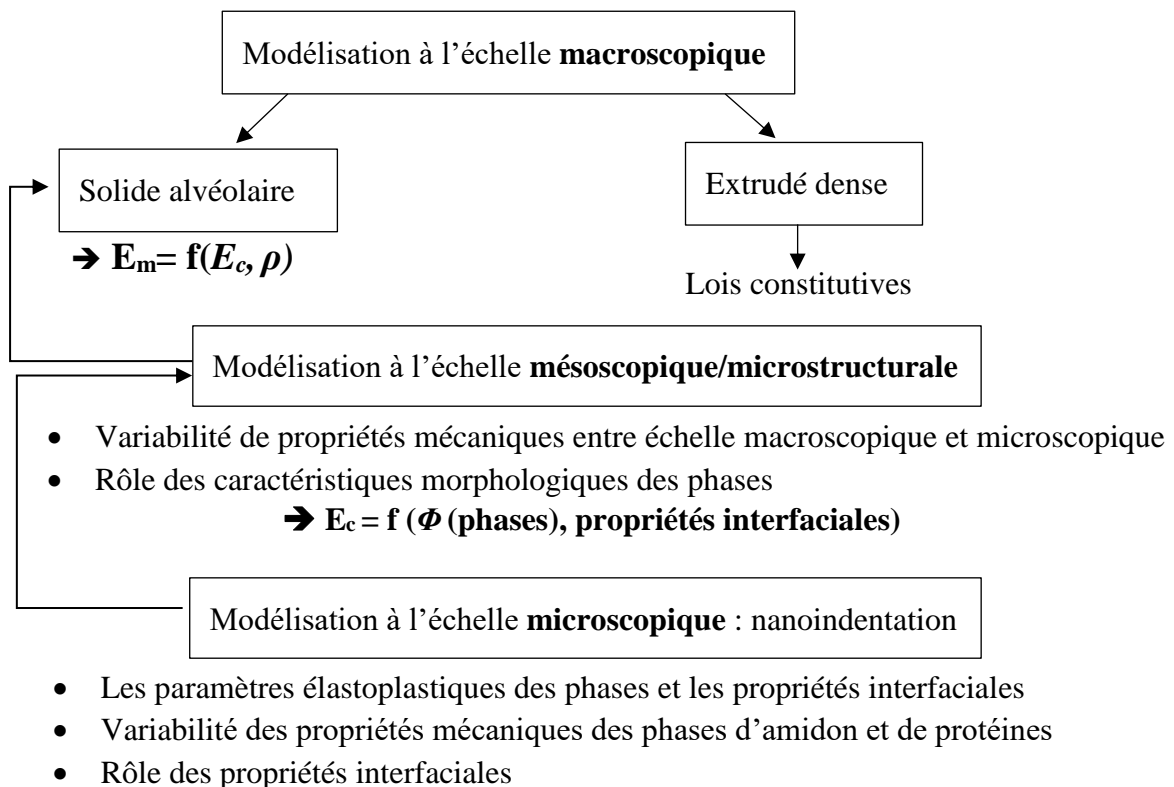


Figure 55. Modélisation multi-échelle du comportement mécanique des extrudés amylo-protéiques. E_m : module élastique de solide alvéolaire, E_c : module élastique des extrudés denses, ρ : masse volumique du solide alvéolaire, et Φ : fraction volumique des phases.

Dans cette partie, deux logiciels sont utilisés : le logiciel Simpleware™ ScanIP pour le maillage des microstructures (images MCBL), et le module de mécanique des structures de COMSOL® Multiphysics v.5.3 pour la modélisation mécanique (MEF), où un solveur itératif est utilisé pour résoudre les équations du modèle sous les conditions d'analyse stationnaire.

Le modèle numérique est constitué principalement de la géométrie (ou microstructure maillée) du matériau et les conditions aux limites qui y sont associées, et les paramètres mécaniques des lois constitutives (Figure 56). Pour avoir un bon compromis entre précision et consommation des ressources de calcul, une analyse de la sensibilité du maillage est mise en place. En effet, un maillage fin produit une solution plus précise. En contrepartie, ce maillage plus fin augmente le risque de divergence, le temps de calcul et la mémoire nécessaires pour ce calcul, d'où vient l'intérêt de l'analyse de la sensibilité du maillage qui repose sur l'augmentation de la densité du maillage, et sur l'analyse du modèle jusqu'à ce que la convergence des résultats soit satisfaisante.

Les conditions aux limites peuvent être validées par la cartographie des champs de déplacement, déformation et contraintes, et par la vérification de leur conformité au mode de chargement appliqué (flexion, nanoindentation, traction). Comme les éléments peuvent subir des déformations/contraintes qui changent avec la position, leur mesure doit être une mesure locale (ponctuelle). Généralement, la déformation/contrainte est présentée par une matrice symétrique (tenseur) contenant 6 composantes qui sont nécessaires pour connaître localement la déformation/contrainte :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad \sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

Le choix des composantes des tenseurs de déformation et de contrainte à étudier dépend du type de chargement. Ces champs sont aussi présentés (après la validation du modèle) pour mieux comprendre le comportement mécanique des matériaux.

Le choix des lois constitutives est basé sur l'allure des courbes expérimentales ($\sigma_{EXP}=f(\varepsilon_{EXP})$), et la prédiction de leurs paramètres mécaniques est basée sur des analyses paramétriques. Ces analyses permettent de résoudre les équations en balayant différentes valeurs et combinaisons de ces paramètres, ce qui permet d'avoir plusieurs solutions en même temps. Elles sont arrêtées lorsqu'un rapprochement satisfaisant est atteint entre les courbes $\sigma_{NUM}=f(\varepsilon_{NUM})$ et $\sigma_{EXP}=f(\varepsilon_{EXP})$, où σ_{NUM} et ε_{NUM} sont la contrainte et la déformation, déduites respectivement de la force de réaction et du déplacement en direction de chargement (X, Y, Z).

L'analyse paramétrique est également programmée pour incrémenter le déplacement ($U= d$) avec le pas souhaité.

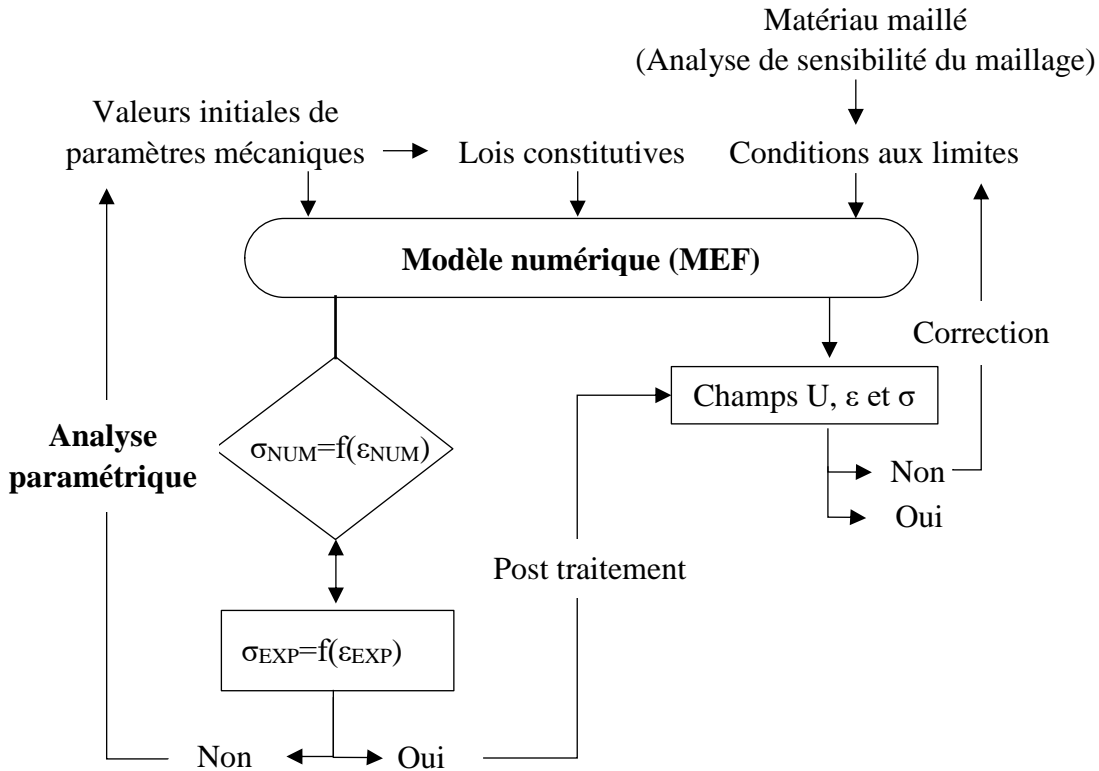


Figure 56. Démarche de modélisation numérique (MEF), avec U , σ et ε sont le déplacement, la contrainte et la déformation, respectivement.

6.2. Détermination de la loi constitutive des composites à l'échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, les matériaux extrudés sont considérés comme continus et homogènes, c.-à-d. la morphologie explicite n'est pas prise en compte. Les lois constitutives de ces composites sont déterminées par la simulation du test de flexion 3-points. La Figure 57 résume les principaux composants de ce modèle, décrit plus en détails ci-après.

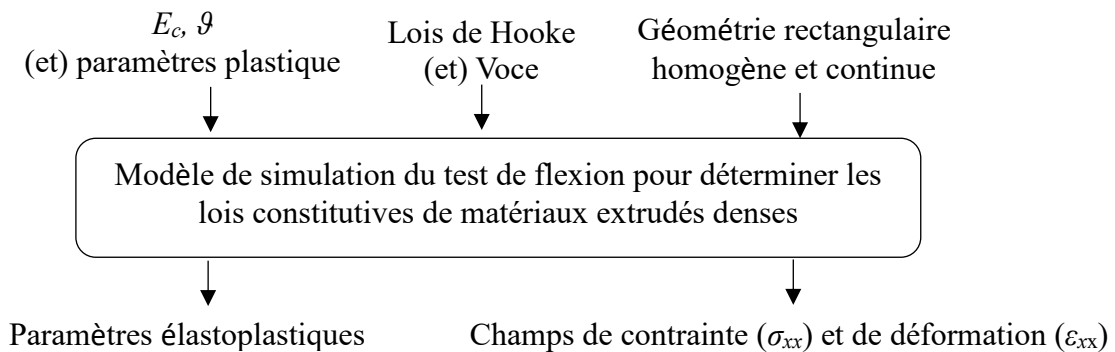


Figure 57. Paramètres d'entrée et de sortie pour la simulation du test de flexion sur les extrudés denses. E_c : module de Young de l'extrudé dense et ν : coefficient de poisson.

Géométrie et maillage

Une géométrie parallélépipédique est créée avec les mêmes dimensions d'épaisseur ($e=1-2$ mm) et de largeur ($h=10$ mm) que les échantillons analysés par le test expérimental, et la longueur correspond à la distance entre les deux supports ($L=40$ mm). Le maillage de la géométrie est réalisé en utilisant des éléments tétraédriques 3D (Figure 58). Chaque élément est décrit par quatre nœuds, et chaque nœud présente trois degrés de liberté (DDL) correspondant à des déplacements dans les directions X, Y et Z.

L'analyse de convergence du maillage est effectuée en diminuant la taille des éléments de 1,5-2,3 mm à 0,05-0,09 mm, puis en représentant le module de Young prédit (E_c) en fonction du nombre d'éléments (\approx de 1000 à 38000). Plus le maillage est fin, plus le nombre d'éléments est élevé. La taille de maillage optimale correspond aux nombres d'éléments à partir desquels la valeur de E_c est stable.

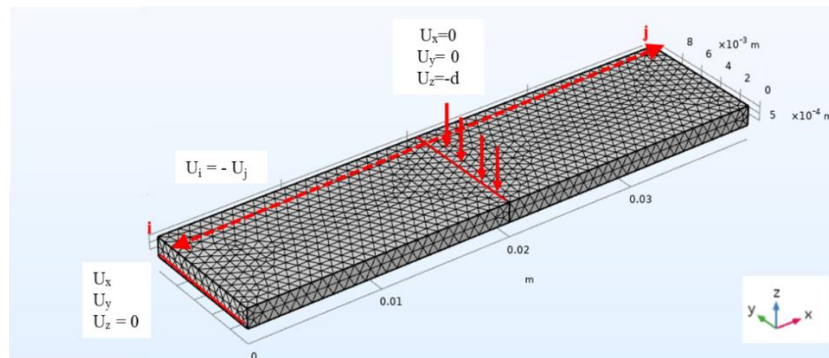


Figure 58. Géométrie, maillage et conditions aux limites utilisées dans le modèle « éléments finis » pour simuler le test de flexion, d : le déplacement imposé (mm).

Conditions aux limites

Les conditions aux limites appliquées à la géométrie sont présentées en Figure 58. Les nœuds de la ligne centrale supérieure ($X=20$ mm, $Z=e$) sont contraints à un déplacement vertical (d) dans la direction de chargement Z, tandis que le déplacement dans les autres directions est nul: $U_x = U_y = 0$, $U_z = -d$. Les nœuds de la ligne inférieure latérale ($X=0$ et 40 mm, $Z=0$ m) sont contraints au déplacement vertical ($U_z = 0$) et sont libres de se déplacer dans les autres directions (U_x, U_y). Afin d'éviter la rotation des corps rigides, le déplacement latéral des nœuds latéraux ($X=0$ et 40 mm, $Z=0$ m) est couplé par des conditions antipériodiques ($U_j = -U_i$), où i et j sont les nœuds des surfaces latérales opposées ayant les mêmes coordonnées Y et Z.

Lois de comportement

Un modèle élastique isotrope est utilisé pour simuler le comportement mécanique des matériaux à base de la farine de pois et de PPI, et un modèle élasto-plastique est appliqué aux matériaux à base d'amidon et de mélanges AP. L'élasticité du matériau est décrite par le module E_c et le coefficient de Poisson ν (0,34, (Hearn, 1997)), selon la loi de Hooke:

$$\sigma = E_c \times \varepsilon_{\text{élastique}} \quad (\sigma \leq \sigma_{ys0}) \quad (\text{Eq. 56})$$

La partie plastique est décrite par la loi de durcissement isotrope de Voce (1955) :

$$\sigma_{ys} = \sigma_{ys0} + \sigma_{sat} (1 - e^{-\beta \varepsilon_{\text{plastique}}}) \quad (\sigma > \sigma_{ys0}) \quad (\text{Eq. 57})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{élastique}} + \varepsilon_{\text{plastique}} \quad (\text{Eq. 58})$$

Où σ_{ys0} la limite élastique, $\varepsilon_{\text{élastique}}$ et $\varepsilon_{\text{plastique}}$ sont respectivement les déformations élastique et plastique, σ_{sat} est la contrainte de saturation et β l'exposant de saturation. La loi de durcissement de Voce est illustrée en Figure 59, σ_{sat} correspond à l'augmentation de la contrainte de la partie plastique non linéaire. Le paramètre β contrôle la rapidité d'approche de l'état de saturation et définit la forme de courbure de la partie non linéaire (Guessasma & Nouri, 2016 ; Zhang & Wang, 2012). Ce modèle est choisi en raison de ses performances d'ajustement, de sa simplicité (Zhang & Wang, 2012) et de sa capacité à fournir une transition progressive entre la contrainte linéaire et la contrainte irréversible de la courbe contrainte-déformation (Guessasma & Nouri, 2016).

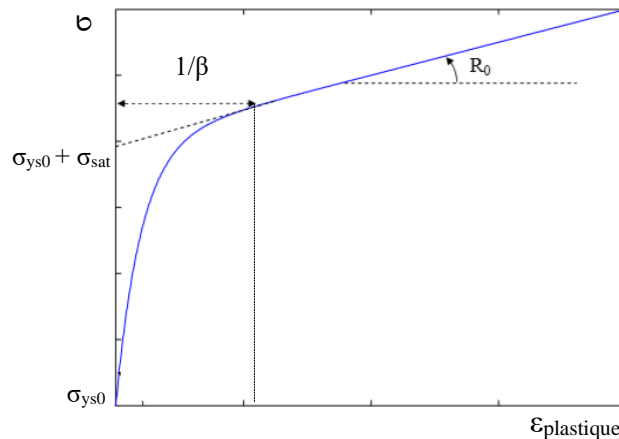


Figure 59. Modèle de durcissement isotropique de Voce: $\sigma_{ys} = \sigma_{ys0} + R_0 \varepsilon_{pe} + \sigma_{sat} (1 - e^{-\beta \varepsilon_{\text{plastique}}})$ (R_0 n'est pas déterminé dans notre cas d'étude car la rupture de l'échantillon a lieu avant la partie asymptotique).

Des analyses paramétriques sont programmées pour prédire les paramètres mécaniques (E_c , σ_{ys0} , σ_{sat} , β) des lois constitutives de matériaux et aussi pour incrémenter le déplacement (UZ = -d) avec un pas de 0,08 mm. A la fin du calcul, les forces de réaction sont intégrées sur

la ligne supérieure au milieu de la géométrie ($\sum_i^n F_{Zi}$, où n est l'ensemble des nœuds (i) appartenant à cette ligne) pour tracer les courbes force-déplacement. Ces courbes sont ensuite converties en courbes σ - ε comme suit :

$$\sigma = \frac{3 \times L \times \sum_i^n F_{Zi}}{2 \times h \times e^2} \quad (Eq. 59)$$

$$\varepsilon = \frac{6 \times UZ \times e}{L^2} \quad (Eq. 60)$$

Les paramètres de lois constitutives, permettant d'avoir un meilleur rapprochement entre les courbes σ - ε expérimentales et prédites, sont sélectionnés. Puisque la mécanique de la rupture n'est pas étudiée, la contrainte maximale est estimée survenir pour une valeur de déformation à la rupture mesurée expérimentalement.

6.3. Simulation du test de nanoindentation

Le test expérimental de nanoindentation sur les extrudés permet de déterminer les propriétés mécaniques locales, en particulier le module de Young des phases d'amidon (E_a), de protéines (E_p) et de l'interphase. Néanmoins, l'approche expérimentale utilisée ne permet pas d'accéder aux paramètres de plasticité des phases et des propriétés de l'interphase (épaisseur e , module de Young E_i) indispensables pour la modélisation de microstructure. Rappelons que le module d'interphase, mesuré expérimentalement, implique la contribution de l'élasticité de la phase d'amidon et de protéines, alors que le module de l'interphase « absolu » (E_i) est recherché pour la modélisation sur la microstructure. Une approche numérique, basée sur la simulation du test de la nanoindentation est mise en place pour prédire l'ensemble de ces paramètres (Figure 60). En premier, le modèle est constitué d'une seule phase (soit amidon, soit protéine) pour prédire leurs paramètres élastoplastiques. Ensuite, un modèle triphasique (deux phases et interphase) est utilisé pour prédire les propriétés de l'interphase (e , E_i) (Figure 61).

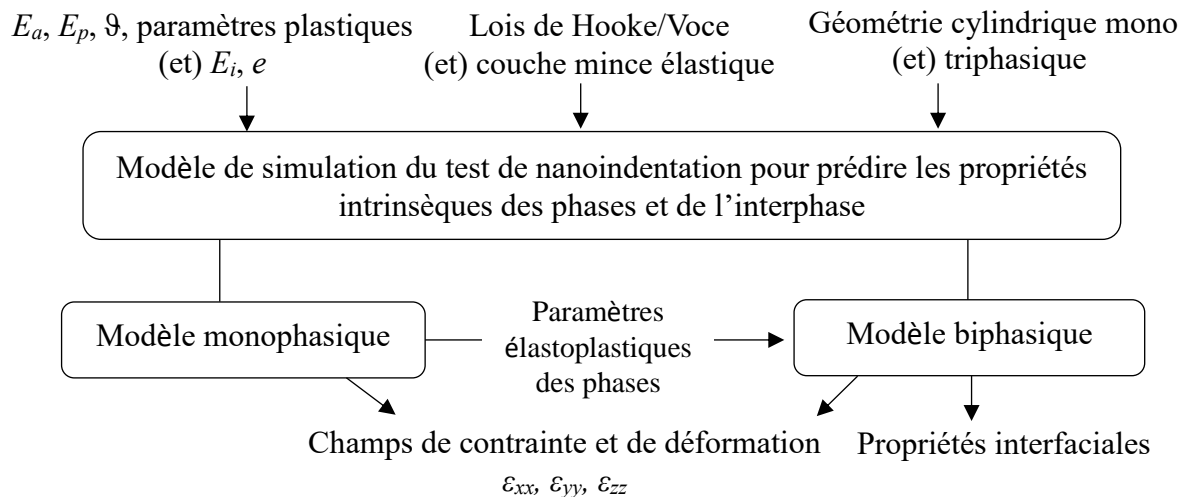


Figure 60. Paramètres d'entrée et de sortie pour la simulation du test de nanoindentation sur les composites denses. E_a , E_p et E_i sont les modules de Young des phases d'amidon, de protéine et de l'interphase, respectivement, e est l'épaisseur de l'interphase et ν est le coefficient de Poisson.

Géométrie et Maillage

La géométrie est un cylindre de rayon 75 μm correspondant à la distance entre les indentations expérimentales, et de hauteur 150 μm , suffisamment plus élevée que la profondeur de l'indentation (3 μm). La Figure 61 présente le modèle de la géométrie monophasique et triphasique. Un indenteur de type Berkovitch est aussi créée à 1 μm au-dessus du cylindre. Il correspond à une pyramide à base triangulaire de hauteur 6 μm et d'un angle entre l'axe de la pyramide et les 3 faces de $65,3^\circ$. L'indenteur et la partie centrale de la géométrie où est effectuée l'indentation (la région de contact) sont maillés en utilisant des éléments tétraédriques 3D. La zone centrale est maillée en utilisant des éléments plus fins ($\sim 2 \mu\text{m}$) pour avoir une meilleure précision de calcul. Le reste de la géométrie est maillé par des éléments quadrangles générés à partir des nœuds entourant la zone centrale étroitement maillée, 8 éléments de taille $\sim 20 \mu\text{m}$ sont distribués sur la hauteur du cylindre. Chaque élément tétraédrique ou quadrangulaire est décrit par quatre ou 8 nœuds, respectivement. Chaque nœud présente trois degrés de liberté (DDL) correspondant à des déplacements dans les directions X, Y et Z.

Conditions aux limites

Les conditions aux limites appliquées au modèle sont présentées dans la Figure 61.

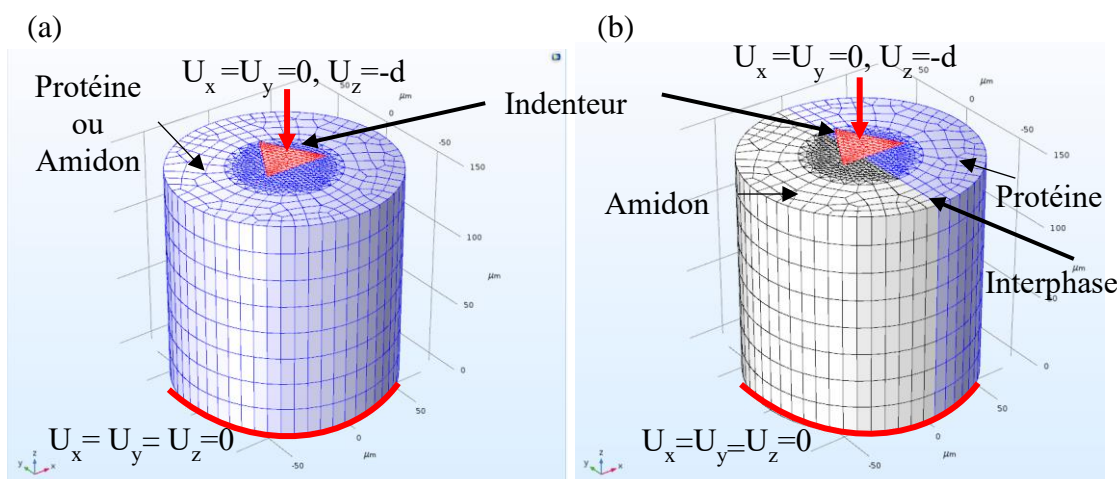


Figure 61. La géométrie, le maillage et les conditions aux limites utilisées dans le modèle de simulation de la nanoindentation sur les phases d'amidon ou de protéines (a) et à l'interphase (b), avec d : le déplacement imposé (μm).

Les nœuds de la surface supérieure de l'indenteur sont contraints à un déplacement vertical (d) dans la direction de chargement Z , tandis que le déplacement dans les autres directions est nul ($U_X = U_Y = 0, U_Z = -d$). Les nœuds de la surface inférieure du cylindre ($Z=0$ m) sont contraints au déplacement dans toutes les directions ($U_X=U_Y=U_Z=0$).

Un contact entre la surface du cylindre et l'indenteur est introduit, plus précisément entre la partie étroitement maillée (la région de l'indentation) du cylindre et les trois faces de l'indenteur. Le contact est appliqué quand la distance de pénétration entre la surface de l'échantillon et l'indenteur est négative. Le coefficient de friction utilisé dans ce modèle est $= 0,2$ (Guessasma et al., 2008). Le problème du contact entre l'échantillon (la géométrie cylindrique) et l'indenteur est résolu en utilisant la méthode de pénalité avec la fonction de pénalité nulle de décalage. L'indenteur est considéré comme la source de la contrainte, tandis que l'échantillon est la destination. Le déplacement de l'indenteur est décrit par une fonction triangulaire (Figure 62) permettant de prédire la réponse mécanique du matériau en phase de chargement et déchargement. Pendant le chargement, l'indenteur se déplace avec un pas de $0,15 \mu\text{m}$ dans la direction Z et pénètre dans l'échantillon jusqu'à $3 \mu\text{m}$ de profondeur; pendant le déchargement, l'indenteur revient à la position initiale avec le même pas de $0,15 \mu\text{m}$.

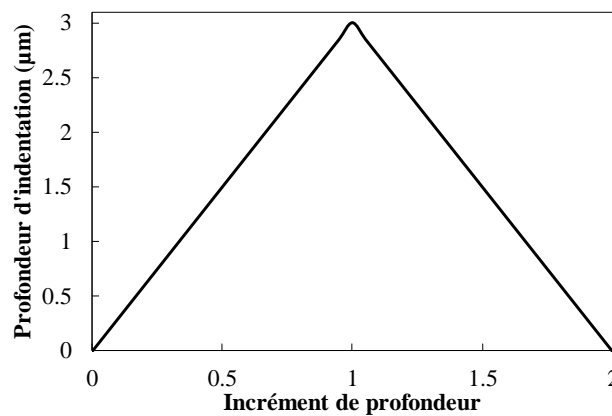


Figure 62. La fonction triangulaire appliquée pour configurer le déplacement de l'indenteur en phase de chargement et déchargement lors de l'indentation.

Lois de comportement

Les lois constitutives utilisées correspondent aux lois déterminées par la simulation du test de flexion (modèle élastique linéaire et élastoplastique basé sur la loi de Voce) avec adaptation des paramètres du modèle à l'échelle locale. Pour le modèle triphasique, l'interphase est simulée par une couche mince élastique (E_i, e, ϑ). L'indenteur Berkovich fonctionne uniquement dans un champ élastique et ses paramètres d'élasticité correspondent aux valeurs typiques d'un matériau rigide (module de Young $E_i = 1140 \text{ GPa}$, coefficient de Poisson $\vartheta =$

0,07). Les paramètres du modèle élastoplastique (E , σ_{ys0} , σ_{sat} , β) et de l'interphase (E_i , e) sont déterminés grâce à des analyses paramétriques. Les forces de réaction dans la direction de chargement (Z) sont intégrées sur la surface supérieure de l'indenteur, et la courbe force-déplacement prédite est tracée et comparée aux courbes d'indentation expérimentales de la région correspondante (amidon, protéine, interphase).

6.4. Détermination de la loi constitutive des composites à l'échelle de la microstructure

La modélisation sur la microstructure (images MCBL) est réalisée en deux étapes, la première consiste à implémenter, dans les phases d'amidon et de protéines, les paramètres mécaniques prédits par la simulation du test de flexion sur les échantillons d'amidon et de PPI, respectivement, avec l'hypothèse d'interface parfaite (Figure 63A). La deuxième consiste à implémenter les paramètres mécaniques des phases et de l'interphase prédits par la simulation du test de nanoindentation pour chaque matériau, avec l'hypothèse d'interface imparfaite (Figure 63B). Une sollicitation en traction est réalisée sur la microstructure.

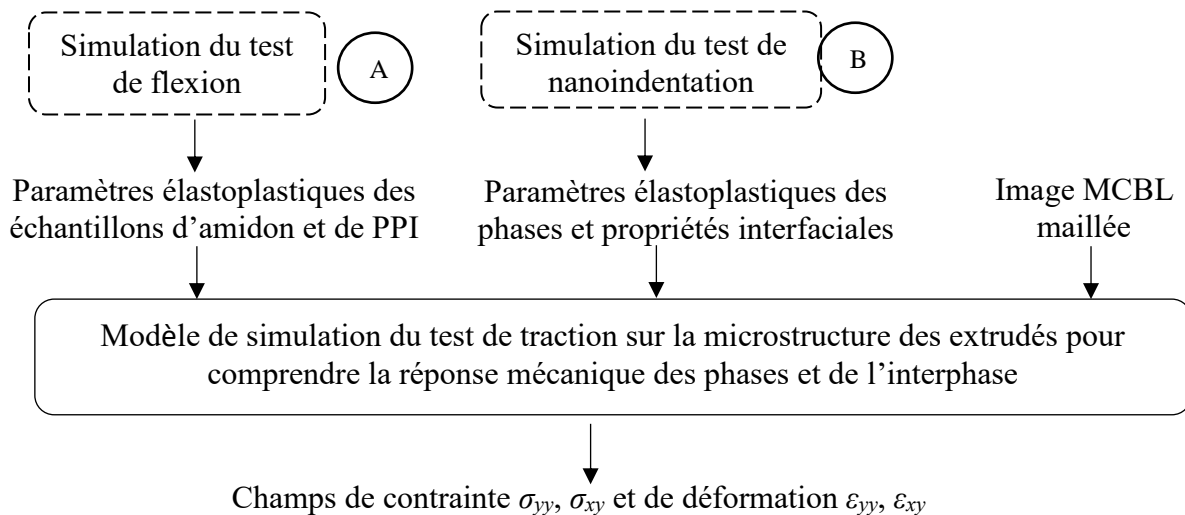


Figure 63. Paramètres d'entrée et de sortie pour la simulation du test de traction sur la microstructure des extrudés denses.

Maillage

Le logiciel Simpleware™ ScanIP est utilisé pour convertir les images de microstructures acquises par MCBL en un modèle d'éléments finis. Premièrement, l'image 2D de la microstructure ($634 \times 634 \mu\text{m}^2$) est binarisée comme décrit dans la section 3.2.1. (Figure 64a). Deuxièmement, cette image est dupliquée 5 fois pour obtenir une image 3D de volume $634 \times 634 \times 5 \mu\text{m}^3$. Cette image 3D est maillée en utilisant des éléments 3D de forme tétraédrique. Chaque élément est décrit par 4 nœuds et chaque nœud comprend 3 degrés de liberté (DDL) correspondant aux déplacements dans les directions X, Y et Z.

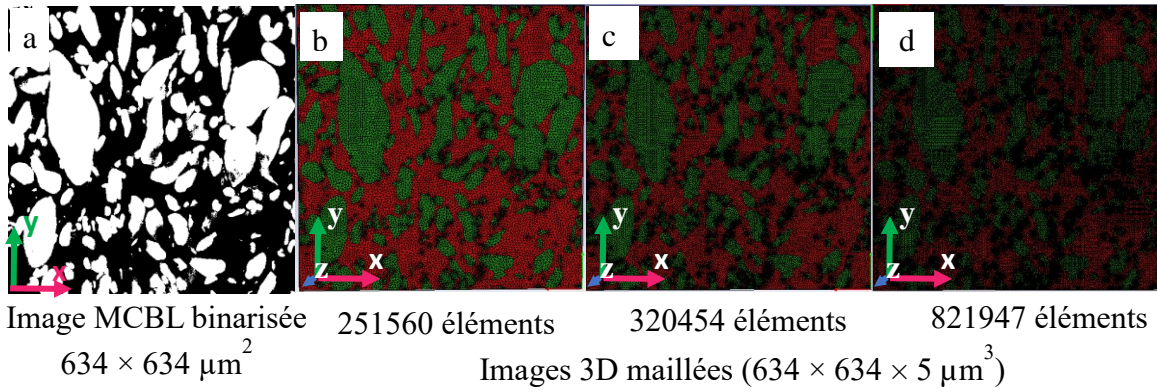


Figure 64. Image 2D de MCBL binarisée (a) et convertie en un modèle d'éléments finis avec une densité du maillage croissante de (b) à (c).

Différentes densités du maillage sont générées sur la microstructure par le logiciel Simpleware™ ScanIP (Figure 64b,c,d). Les microstructures maillées sont ensuite importées dans le logiciel COMSOL® pour l'analyse de la sensibilité du maillage.

Les conditions aux limites

Pour simuler la configuration réelle du test de traction, les conditions aux limites suivantes sont appliquées (Figure 65) :

1) un déplacement (d) est imposé dans la direction Y sur la surface supérieure de l'image 3D, alors que le déplacement est libre dans les directions X et Z:

$$\text{À } Y=634 \mu\text{m} \begin{cases} UX \\ UY = d \\ UZ \end{cases}$$

2) la surface inférieure est encastree :

$$\text{À } Y = 0 \mu\text{m}: UX = UY = UZ = 0$$

3) des conditions anti-périodiques sont imposées au niveau des surfaces latérales pour éviter la rotation des éléments rigides.

$$\text{À } Y_i=Y_j: UX_i + UX_j = 0, \text{ où } i \text{ et } j \text{ sont des nœuds sur les surfaces latérales opposées.}$$

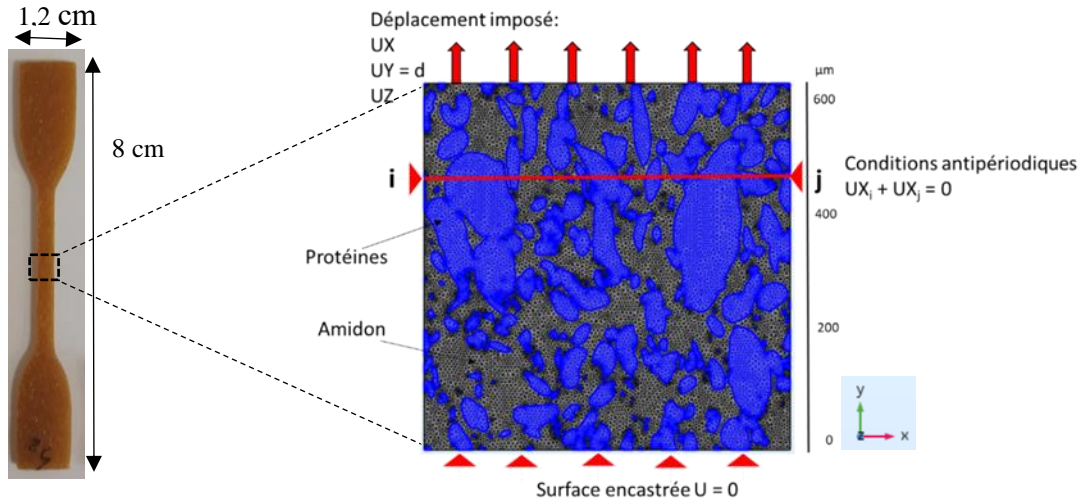


Figure 65. Les conditions aux limites imposées sur la microstructure de composites de pois pour la simulation du test de traction.

Lois de comportement

Les lois de Hooke et de Voce sont utilisées pour les phases d'amidon et de protéines. Les paramètres de ces lois correspondent à ceux obtenus par la simulation du test de flexion 3-points sur les échantillons d'amidon et de PPI (Figure 63A), ou ceux issus de la simulation du test de nanoindentation sur les phases d'amidon et de protéines des composites (Figure 63B).

Les forces de réaction dans la direction de chargement (Y) sont intégrées sur la surface supérieure de la microstructure ($\sum_i^n F_{Yi}$, avec n est l'ensemble des nœuds (i) appartenant à cette surface) pour tracer les courbes force-déplacement. Ces courbes sont ensuite converties en courbes σ - ϵ comme suit :

$$\sigma = \frac{\sum_i^n F_{Yi}}{S} \quad (Eq. 61)$$

$$\epsilon = \frac{d}{l} \quad (Eq. 62)$$

Où F_Y est la force de réaction dans la direction Y (N); n correspond à l'ensemble des nœuds appartenant à la surface supérieure de la microstructure ($Y=634 \mu\text{m}$) ; S est la section transversale de la microstructure qui est perpendiculaire à la direction de la traction ($S= 634 \times 5 = 3145 \mu\text{m}^2$) ; d est le déplacement (μm); l= longueur de la microstructure (μm).

Pour la démarche utilisant les paramètres élastoplastiques des phases d'amidon et de protéines prédits par la simulation du test de nanoindentation (Figure 663B), deux approches sont utilisées. La première consiste à utiliser les valeurs de E_a et E_p prédits, et la deuxième consiste à abaisser les valeurs de E_a et E_p en raison de la différence de teneur en eau des échantillons du test de nanoindentation et de traction. Pour la deuxième approche, différentes combinaisons des valeurs de E_a et E_p sont testées, grâce à des analyses paramétriques, en gardant

la même valeur du ratio (E_a/E_p), que sa valeur initiale obtenue à partir des valeurs calculées à l'issue du test de nanoindentation (Figure 66).

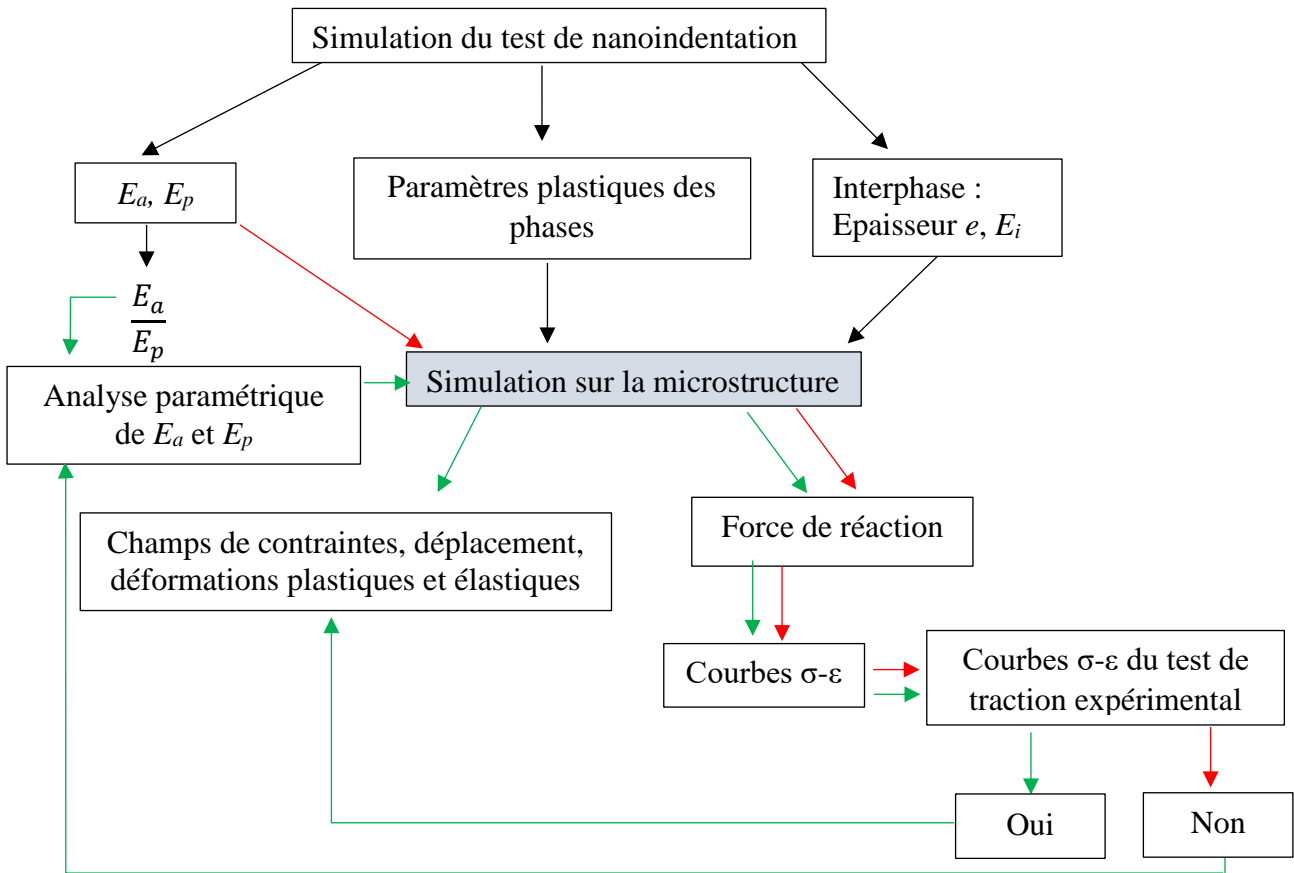


Figure 66. La démarche/ Les données d'entrée et de sortie de la modélisation numérique du test de traction sur la microstructure de composites. E_a , E_p et E_i sont les modules de Young de la phase d'amidon, protéines, et interphase.

CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Partie 1: Mise au point des matériaux extrudés et caractérisation de leurs transformations

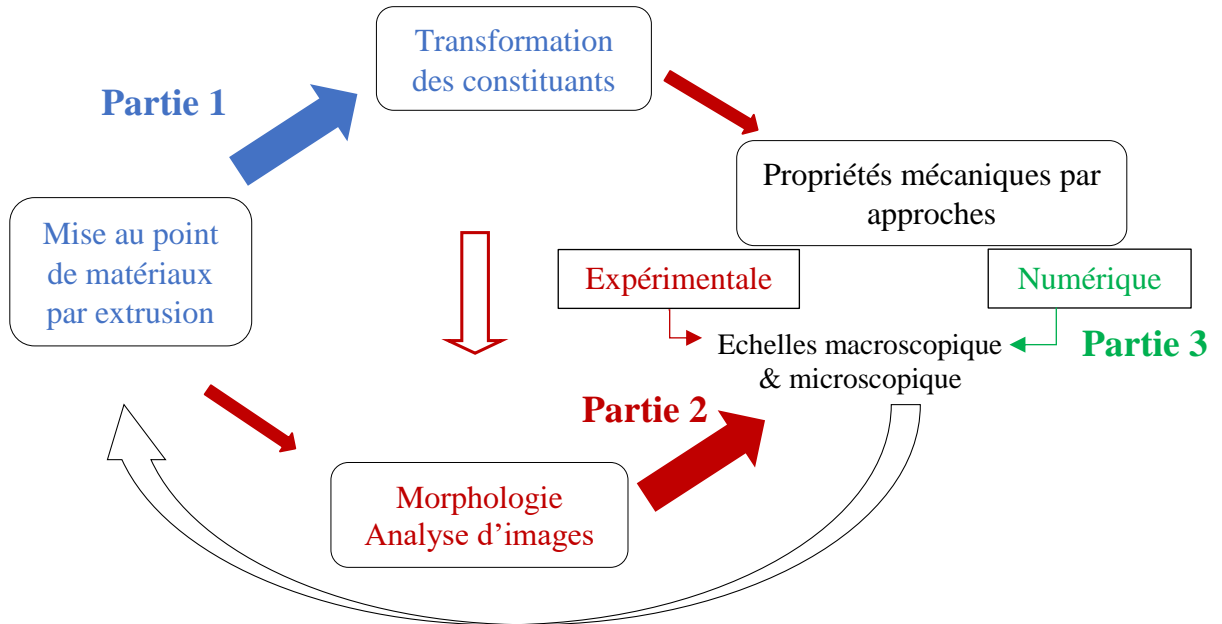


Schéma des relations procédé/ transformation/ structure/ propriétés des matériaux amyloprotéiques (la taille des flèches reflète le niveau de connaissance des relations et la flèche « retour » symbolise le lien qu'on souhaite établir *in fine*).

1. Conditions opératoires du procédé d'extrusion

Des échantillons d'isolats de protéines de pois (PPI) extrudés sont obtenus à une énergie mécanique spécifique faible (*EMS*, 95 kJ/kg), en raison de leur teneur en eau élevée (45%, b.h.) lors de l'extrusion (Tableau Annexe-1.1).

L'extrusion n'a pas permis de produire des échantillons d'amidon avec un aspect suffisamment conforme pour les tests mécaniques, des rubans d'amidon amorphe sont donc obtenus par thermomoulage.

L'ensemble des conditions opératoires et des variables d'extrusion des matériaux à base de la farine de pois (FP) et de mélanges amidon-protéines (AP) sont présentés en annexe 1 (Tableau Annexe-1.2-5). Les variations de teneur en eau (*MC*) de 25% à 35%, de la température de la dernière section (5) du fourreau (T_5) de 92-165°C, et de vitesse de rotation des vis (*N*) de 120 à 700 rpm, conduisent à des *EMS* de 130 à 2200 kJ/kg et des températures de la matière en sortie de filière (*T*) de 95-140°C. Le Tableau 9 présente des exemples de conditions et variables d'extrusion typiques pour des extrudés, sélectionnés pour couvrir un domaine de transformation le plus large possible. Dans ce tableau, la dénomination des échantillons est la suivante: la formulation (FP, AP 2/1, AP 1/1, AP 1/2 ou PPI) _ le niveau d'*EMS* (low : L, medium : M ou high : H). Par exemple, la farine de pois (FP) extrudée à faible *EMS* (141 kJ/kg) est nommée FP_L.

L'intervalle des valeurs d'*EMS* pour les extrudés de FP et de mélange AP 2/1 est bien plus large (150-2200 kJ/kg) que celui obtenu pour les mélanges AP1/1 et AP 1/2 (140-1100 kJ/kg). Cette différence est reflétée par les différences de variation de la pression (*P*) avec le débit de sortie du produit (*Q*) selon la composition de la matière première, qui suggère que ces matières présentent un comportement visqueux différent.

La température du produit à la filière (*T*), nommée « température du produit », est supérieure à la température T_5 , et souvent à la température de fusion (T_f) de la matière ce qui montre l'importance des effets dissipatifs, tels que la dissipation visqueuse et la friction interparticulaire, sur l'apport de chaleur au produit. Les valeurs de T_f déterminées par AED sont présentées dans la prochaine section 2.1.

Les matériaux denses élaborés se présentent sous la forme de ruban, de largeur et d'épaisseur approximatives $2,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$. La Figure 67 présente des exemples d'échantillons obtenus à partir de la farine de pois (FP) et des mélanges AP 2/1, 1/1 et 1/2 ainsi qu'un échantillon de PPI extrudé et d'amidon thermomoulé.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 9. Paramètres et variables d'extrusion des échantillons sélectionnés pour l'étude de la relation entre leurs propriétés mécaniques et morphologie (MC : teneur en eau, Q_F : débit de farine, Q_w : débit d'eau, N : vitesse de rotation des vis, $T_{filière}$: température de la filière, T_f : température de fusion, T_5 : Température de la dernière section (5) du fourreau, Q : débit de la matière extrudée, T : température de la matière fondue dans la filière « température du produit », P : pression mesurée à la filière).

Echantillons	Conditions opératoires							Variables de l'extrusion			
	MC % wb	Q_F^* (kg/h)	Q_w (kg/h)	N (rpm)	$T_{filière}$ (°C)	T_f (°C)	T_5-T_f (°C)	Q (kg/h)	T (°C)	EMS (kJ/kg)	P (MPa)
FP_L	35	0,24	0,07	120	95	112	20	0,32	101	141	1,2
FP_M	25	0,21	0,02	300	95	121	20	0,3	124	1149	7,9
FP_H	25	0,21	0,03	650	95	121	0	0,31	138	1952	4
AP 2/1_L	35	0,22	0,06	120	90	112	-20	0,33	92	207	3,4
AP 2/1_M	25	0,24	0,02	300	95	134	20	0,27	134	992	5,7
AP 2/2_H	25	0,2	0,02	500	95	134	-20	0,26	126	1981	3,5
AP 1/1_L	35	0,33	0,1	150	90	112	-20	0,32	94	141	1
AP 1/1_M	25	0,33	0,1	150	95	134	20	0,35	116	354	5
AP 1/1_H	25	0,33	0,04	500	95	134	20	0,27	124	905	1
AP 1/2_L	35	0,25	0,08	200	95	112	20	0,52	109	188	2,1
AP 1/2_M	35	0,25	0,08	500	90	112	-20	0,47	98	511	1,5
AP 1/2_H	25	0,25	0,04	700	95	134	-12	0,46	128	1077	1,6
PPI	45	0,18	0,1	150	95	-	-**	0,35	112	95	1,3

* Q_F correspond au débit calculé lors de la calibration du doseur volumétrique pour chaque matière.

** T_5 est égale à 155°C.



Figure 67. Photo des extrudés amylo-protéiques de pois et des constituants purs transformés

Les variations de l'*EMS* avec le rapport entre le débit de sortie et la vitesse de rotation des vis (Q/N), pour toute les teneurs en eau (MC) et matières premières, conduisent à une corrélation négative ($R^2 = 0,8$; Figure 68a). Ce résultat, classique pour l'extrusion bi-vis, notamment des produits amylacés, suggère que l'*EMS* est contrôlée par la longueur de vis remplie de matière avant sa fusion, lorsque l'élément de vis à pas inverse est placé juste avant la filière, et ce, quelle que soit la composition de la matière. Ce graphe montre que l'*EMS* dépend aussi de la teneur en eau (MC): lorsque MC est de 25%, les valeurs d'*EMS* sont toujours supérieures à 400 kJ/kg, alors qu'elles sont toujours inférieures à 1350 kJ/kg quand la teneur en eau vaut 30-35% (lignes horizontales en Figure 68a). Cette variation est probablement due à l'effet lubrifiant de l'eau, et donc à une diminution du couple de l'extrudeuse en raison de moindres dissipation visqueuse et friction solide interparticulaire.

La matière peut être considérée comme étant à l'état fondu au niveau de la dernière section (5) de l'extrudeuse et la filière (Figure 69). La température du produit (T), qui varie environ de 95 à 140°C, suit une tendance croissante en fonction de l'*EMS*, ce qui souligne l'importance des effets dissipatifs au sein de la matière (Figure 68b). En général, pour les produits amylacés à base de céréales, une augmentation de l'énergie mécanique dissipée conduit à une augmentation de la température du produit, en raison de l'influence de la friction entre les solides (la friction inter granulaire de l'amidon) et de la dissipation visqueuse de la matière fondue (Colonna et al., 1989, Kristiawan & Della Valle, 2020).

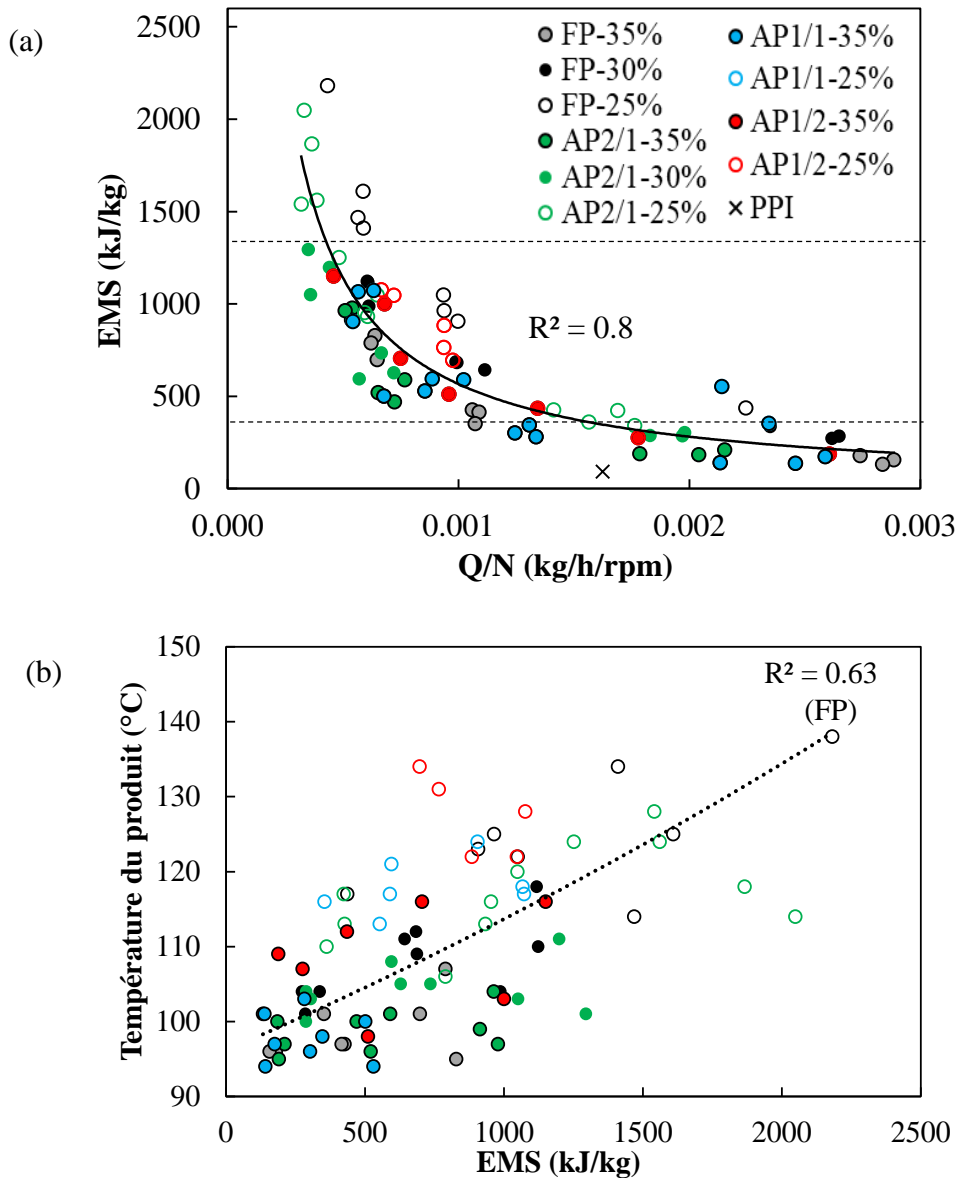


Figure 68. (a) Variations de l'énergie mécanique spécifique (EMS) en fonction du rapport entre le débit de sortie (Q) et la vitesse de rotation des vis (N) pour l'extrusion de la farine (●) et de mélanges AP 2/1 (●), 1/1 (●) et 1/2 (●) à différentes teneurs en eau : 25%, 30% et 35% ainsi que pour le PPI extrudé (●). La courbe pointillée représente l'ajustement des données à l'aide d'une fonction de puissance ($y = 0,5x^{-1}$) et (b) variations de la température du produit fondu mesurée dans la filière avec l' EMS : la corrélation, par une fonction exponentielle ($y=96e^{0,0002x}$) correspond à la farine de pois seulement ($R^2 = 0,63$). Les lignes pointillées horizontales correspondent aux limites de l' EMS par rapport à la teneur en eau d'extrusion.

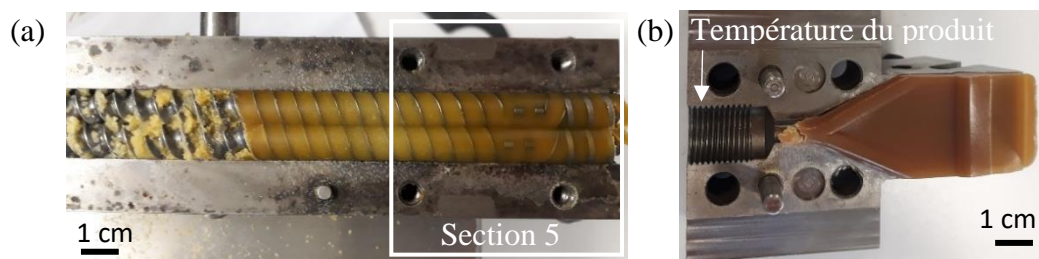


Figure 69. Photo de la farine de pois extrudée (a) au niveau de la dernière section (5) du fourreau et (b) dans la filière.

2. Transformation des constituants

La caractérisation des transitions thermiques de la matière native et de la transformation des produits extrudés permet de quantifier l'impact du traitement thermomécanique sur la transformation des constituants (amidon, protéines).

2.1. Transition thermique de l'amidon

2.1.1. Fusion des substrats natifs

Il est primordial de déterminer la température de fusion T_f de l'amidon en fonction de la teneur en eau (MC) afin de régler les conditions opératoires d'extrusion (Figure 15, chapitre 1). L'humidification des poudres (FP et mélanges AP natifs) pour obtenir les teneurs en eau souhaitées est réalisée par ajout de la quantité d'eau nécessaire ou par la mise en équilibre sur des solutions salines saturées à 20°C pendant une semaine. Les valeurs de l'humidité relative (HR) du conditionnement ainsi que les teneurs en eau obtenues sont indiquées dans le Tableau 10.

Tableau 10. Teneurs en eau de l'amidon et de la farine de pois natifs équilibrés à différentes humidités relatives (HR).

	NaBr	CuCl ₂	NaCl	KBr	BaCl ₂	K ₂ SO ₄
HR 20°C	0,58	0,616	0,692	0,728	0,844	0,888
Amidon	14,9	16	17,3	17,3	18,2	23,9
Farine	12,8	15	16,2	18,3	20,6	29,0
Mélange A/P	13,9	14	16,2	16,7	18,6	25,5

La Figure 70a présente des exemples de thermogrammes de l'amidon de pois natif à différentes teneurs en eau (entre 15 et 40% b.h.). Les températures T_f sont déterminées au maximum des pics endothermiques de fusion marqués par des lignes verticales pointillées. Les valeurs de T_f pour chaque MC de l'amidon, mélange AP 2/1 et farine, sont présentées dans le

Tableau 11. Les températures T_f de mélanges AP sont proches de celles de l'amidon. Les températures T_f diminuent quand la teneur en eau augmente (Figure 70b) comme montré initialement par Donovan (1979) dans le cas de l'amidon de pomme de terre, et bien d'autres après (Barron et al., 2000a; Kristiawan et al., 2018; Li & Ganjyal, 2017; Logié et al., 2018). Les valeurs de T_f déterminées par ces études ainsi que notre étude sur l'amidon et la farine de pois, sont ajustées par l'équation de Flory- Huggins (Equation 1, voir §2.1.4, chapitre 1) (Figure 70b).

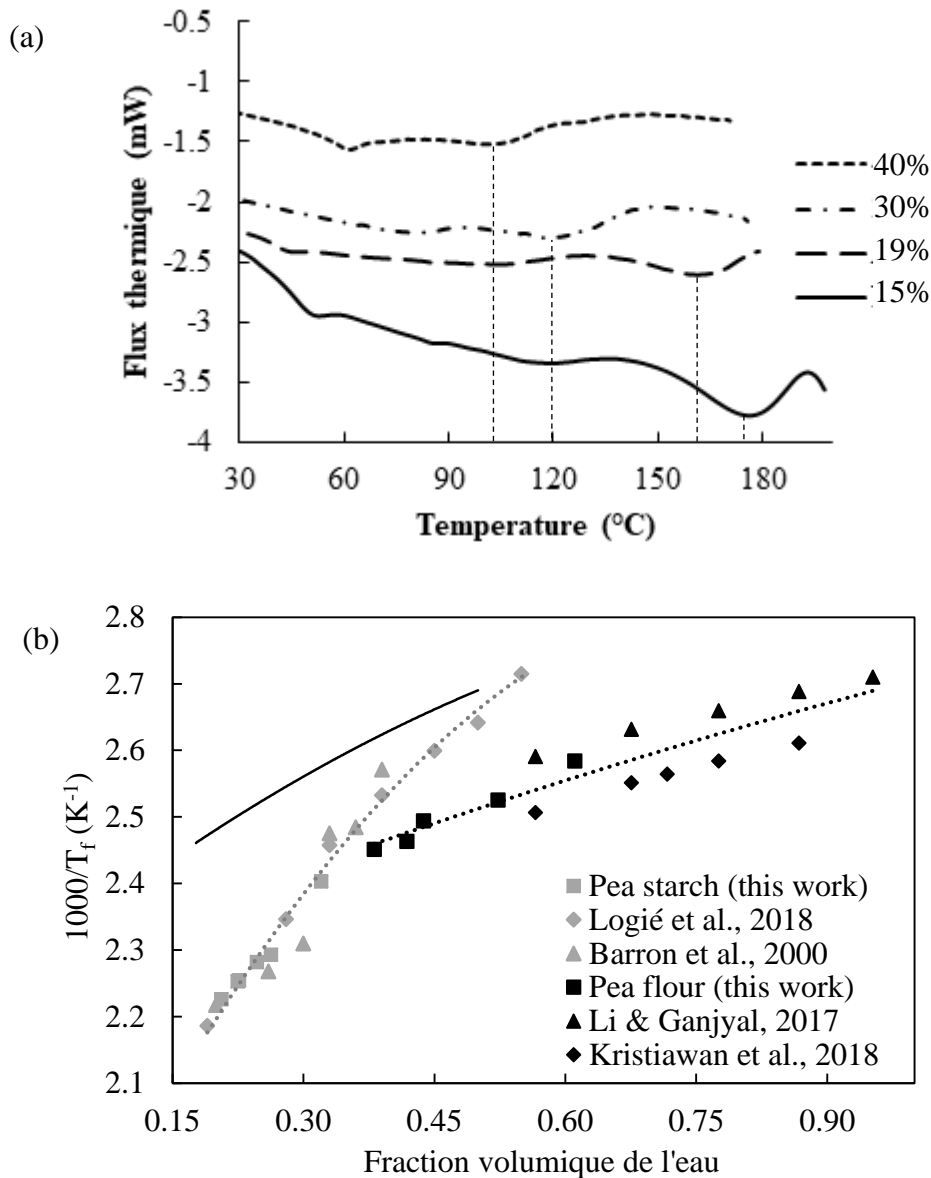


Figure 70. (a) Exemples de thermogramme obtenus par AED de l'amidon de pois natif à différentes teneurs en eau. Les lignes verticales pointillées correspondent aux pics endothermiques à partir de lesquels sont déterminées les températures de fusion T_f . (b) Variations de l'inverse de T_f de la farine et l'amidon avec la fraction volumique de l'eau. Les points se réfèrent aux valeurs de T_f mesurées par AED au maximum du pic de l'endotherme,

dans cette étude et dans d'autres références bibliographiques. Pour la farine de pois, la fraction volumique est calculée par rapport à l'amidon de la farine (symbole noir : toute l'eau est supposée absorbée par l'amidon) et à la farine complète (—, l'eau est supposée uniformément répartie entre les différents composants). Les courbes se réfèrent à l'ajustement des données issues de ce travail (■, ■) et des autres références, par l'équation de Flory-Huggins.

Tableau 11. Températures de fusion (T_f) de la phase cristalline de l'amidon dans la farine de pois, l'amidon et le mélange AP 2/1 natifs (ND : non déterminé).

Teneur en eau (%)	Farine de pois	Amidon de pois	Mélange AP2/1
13	135	ND	ND
14	133	ND	180
15	128	176	ND
16	ND	171	176
18	123	165	ND
19	ND	163	ND
22	114	ND	ND
24	ND	134	132
30	116	119	121
35	112	112	112
40	ND	105	ND
45	ND	95	ND

Les paramètres de Flory-Huggins obtenus pour l'amidon et la farine de pois sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12. Paramètres de l'équation de Flory-Huggins pour l'amidon et la farine de pois

Matière	T_f^0 (K)	ΔH_u (kJ/mol)	χ_1
Amidon de pois	574,6	20,9	0,57
Farine de pois	431	131	0,03

La valeur de la température de fusion du matériau anhydre (T_f^0), obtenue par extrapolation de l'équation de Flory-Huggins, est de 301°C pour l'amidon de pois et 157°C pour la farine de pois. Cette valeur est élevée par rapport à celles obtenues par d'autres études (214-240°C ; Colonna & Mercier, 1985; Logié, 2017), alors que pour la farine de pois, elle en est proche (168°C, Kristiawan et al., 2018).

Les températures d'extrusion sont choisies aux alentours de la température de fusion T_f de matières premières [T_f-20 ; T_f , T_f+20] afin d'obtenir différents niveaux de déstructuration de l'amidon.

2.1.2. Evaluation de la transformation d'amidon

La Figure 71 présente des exemples de thermogrammes obtenus pour des matières natives (farine et amidon) et des échantillons extrudés de pois broyés et hydratés à 80% (b.h).

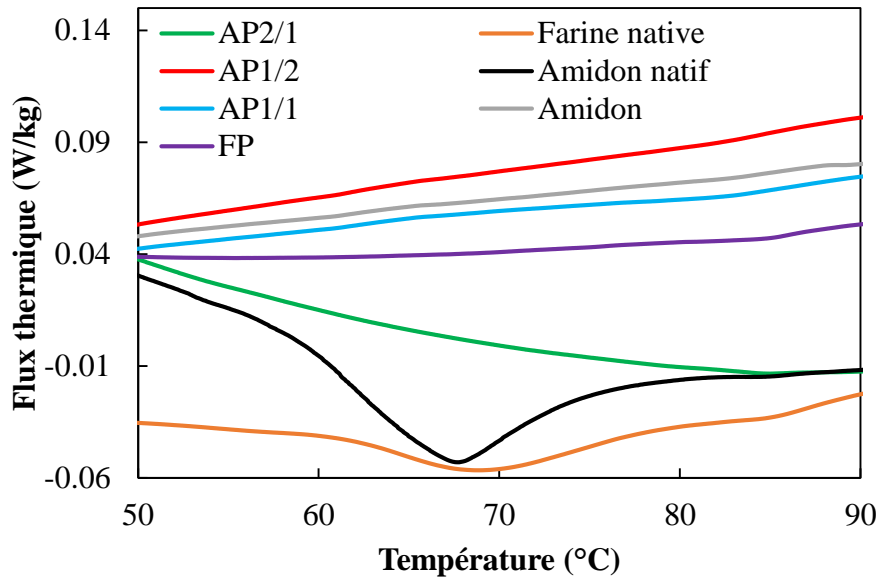


Figure 71. Thermogrammes obtenus par AED de matières natives (amidon et farine) et des extrudés de la farine de pois et de mélanges AP en excès d'eau. Ces thermogrammes montrent l'absence de l'enthalpie de gélatinisation résiduelle pour les extrudés.

En excès d'eau, l'amidon et la farine de pois natifs, montrent une transition endothermique, reflétant la gélatinisation de l'amidon, avec des enthalpies de 6,6 J/g et 3,7 J/g, respectivement, à des températures de 67-69°C. Aucune enthalpie de gélatinisation résiduelle n'a été obtenue pour les extrudés, soit un taux de déstructuration de l'amidon de 100%, indiquant que le traitement assure la perte de la structure granulaire et la fusion complète des cristaux des grains d'amidon. D'après les études antérieures sur les amidons purs, la disparition de la structure granulaire serait complète lorsque l'*EMS* serait supérieure à une valeur seuil, de l'ordre de 400 kJ/kg (pour une teneur en eau de 30% et une température de 110°C) (Barron et al., 2002). Dans notre cas, l'amidon est considéré comme amorphe pour tous les matériaux extrudés sur un intervalle d'*EMS* de 130 à 2200 kJ/kg.

2.2. Hydrosolubilité de la fraction solide

Les indices de solubilité des solides totaux ($WSI_{solides}$) et de l'amidon (WSI_{amidon}) dans l'eau sont déterminés pour des échantillons d'extrudés de pois et de constituants purs à l'état natif et après leur transformation (extrusion pour PPI et thermomoulage pour l'amidon). Ces deux indices, qui varient de 5 à 40% environ, sont corrélés ($R^2 = 0,62$) (Figure 72a). Les valeurs de $WSI_{solides}$ sont supérieures à celles de WSI_{amidon} , car, outre l'amidon, $WSI_{solides}$ prend en compte la solubilité d'autres composants tels que les fibres et les protéines, susceptibles d'être solubilisés pendant l'extrusion.

Constituants purs

Le thermomoulage favorise la solubilisation de l'amidon : WSI_{amidon} croît de 6% à l'état natif, à 23% après transformation (Figure 72a).

Contrairement aux autres formulations, le traitement thermomécanique de PPI diminue la solubilité des solides et de l'amidon par rapport à la matière native. La diminution de $WSI_{solides}$ peut être attribuée à la réorganisation moléculaire des protéines lors de l'extrusion qui favorise leur agrégation et leur hydrophobicité (Onwulata et al., 2010; Silva et al., 2010; Stanley, 1989). L'agrégation des protéines est étudiée plus précisément dans la prochaine section 2.3.

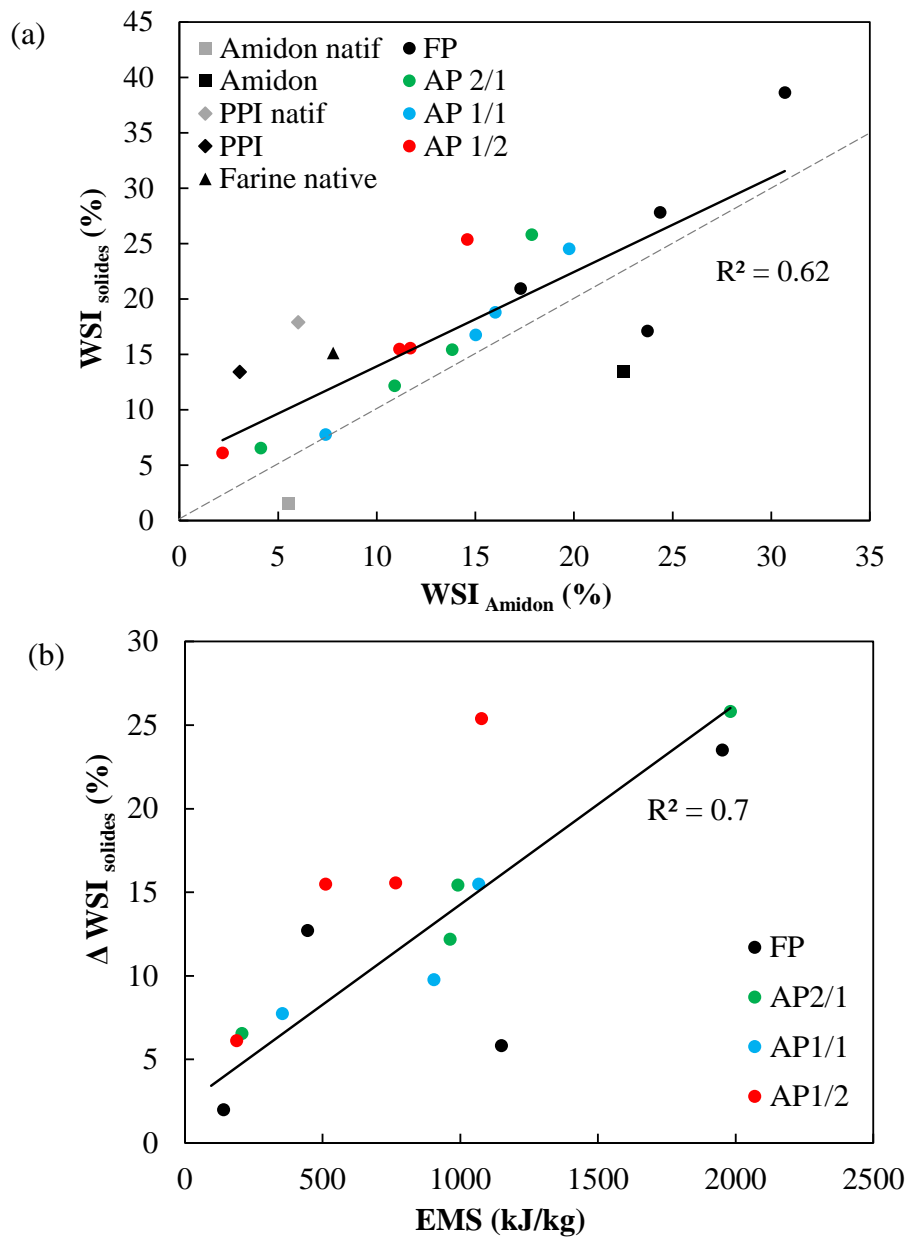


Figure 72. Variations de l'indice de solubilité des solides dans l'eau avec (a) celui de l'amidon et (b) l'énergie mécanique spécifique (EMS). Les courbes et lignes pointillées correspondent à l'ajustement linéaire des données. La ligne en pointillés (a) correspond à la bissectrice.

Farine et mélanges AP

Les indices de solubilité de solides et l'amidon dans les extrudés atteignent des valeurs de 40 et 30%, respectivement, inférieures, mais proches de celles obtenues pour des extrudés expansés de farine de pois qui atteignent 50% et 40%, respectivement (Kristiawan et al., 2018).

Les indices $WSI_{solides}$ et WSI_{amidon} de farine de pois augmentent respectivement depuis 15% et 8% à l'état natif jusqu'à 39% et 31% après extrusion. Ces valeurs sont plus élevées que celles des matériaux à base de mélanges AP (26 et 20%, respectivement) (Figure 72a). La différence de $WSI_{solides}$ est probablement due à la solubilisation de fibres, qui constituent environ 20% de la farine en base sèche, et sont quasi absentes des mélanges AP. En effet, l'extrusion de fibres de l'écorce de pois peut conduire à un accroissement de la solubilité des fibres dans l'eau de 4 à 15 % pour une EMS variant de 40 à 1360 kJ/kg (Ralet et al., 1993).

Effet de l'EMS

Les variations de $\Delta WSI_{solides}$ avec l'EMS conduisent à une corrélation positive pour les extrudés à base de farine et de mélanges AP ($R^2=0,7$) (Figure 72b), indiquant l'augmentation de la déstructuration de l'amidon et la solubilisation des fibres insolubles avec l'intensification du traitement (de Mesa et al., 2009; Kristiawan et al., 2018).

2.3. Transformation des protéines

L'effet du traitement thermomécanique sur la transformation des protéines a été étudié selon deux méthodes : colorimétrie et mesure de solubilité des protéines dans différents agents réducteurs sélectifs.

2.3.1. Colorimétrie

L'espace colorimétrique LAB CIELAB est défini par trois paramètres caractérisant la couleur L^* , a^* et b^* . La clarté L^* est le paramètre qui varie le plus entre les extrudés, de 43 à 65 (Figure 73), par rapport au rougissement a^* et au jaunissement b^* (Figure Annexe-2.1). Plus la valeur de L^* est faible, plus le produit est bruni. Le brunissement des extrudés est probablement dû au développement des réactions de Maillard, qui se produisent à des températures élevées ($> 75^\circ\text{C}$ pour une teneur en eau de 15-18%) entre les groupes aminés des protéines et les saccharides réducteurs dérivés principalement de l'amidon dépolymérisé (Acquistucci, 2000; Camire, 1991).

Pour un intervalle d'EMS de 140-1100 kJ/kg et de température du produit de 95-135°C, les extrudés à base de mélanges AP 1/1 et AP 1/2 (L^* 50-55) conduisent aux valeurs de L^* les plus faibles, comparées à la farine de pois et aux extrudés AP 2/1 (L^* 53-66). Cette différence

est probablement due à des teneurs en protéines plus élevées dans les mélanges AP 1/1 et 1/2 donc à un développement plus important de réactions de Maillard, même à faible EMS.

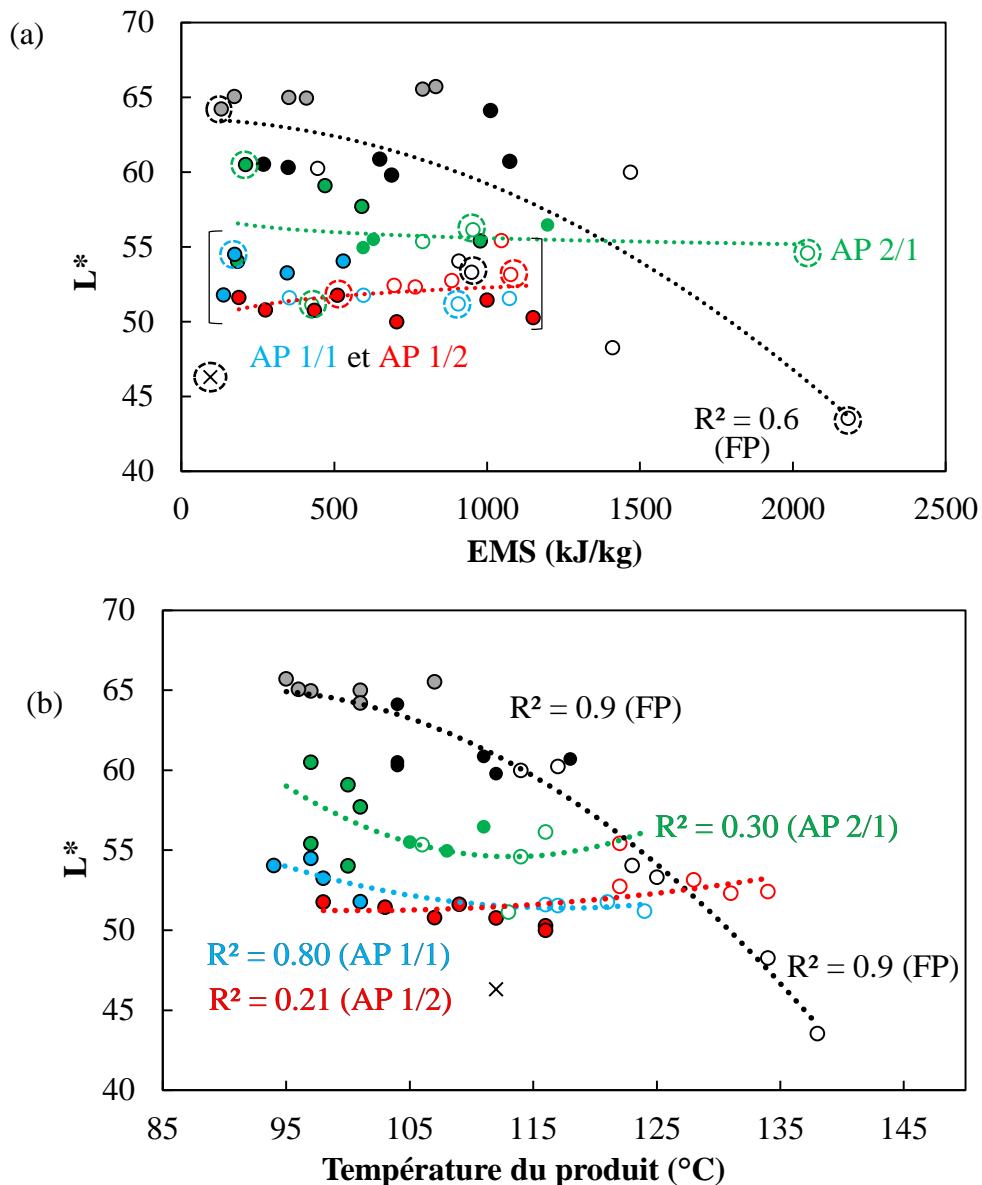


Figure 73. Variations de la clarté L^* des extrudés de la farine de pois (●), de mélanges AP 2/1 (●), 1/1 (●), 1/2 (●) et de PPI extrudés (croix noire) avec (a) l'énergie mécanique spécifique (EMS) et (b) la température du produit à la filière de l'extrudeuse, à différents teneurs en eau: 25% (cercles vides), 30% (cercles avec une couleur) et 35% (cercles avec un contour noir). Les courbes représentent l'ajustement des données des extrudés par une fonction polynomiale du deuxième degré. Les points entourés par des cercles pointillés correspondent aux échantillons sélectionnés pour l'analyse de solubilité de protéines.

Le faible écart de L^* pour les extrudés à base de mélanges AP montre que l' EMS et la température ont peu d'influence sur le développement de la couleur. En revanche, pour les

extrudés à base de farine de pois, des corrélations négatives sont observées entre la clarté L^* et l' EMS d'une part ($R^2= 0,6$; Figure 74a) et la température du produit d'autre part ($R^2= 0,9$; Figure 74b). Ainsi, plus le traitement thermomécanique est intense, plus la transformation des constituants et les interactions entre leurs dérivés sont importantes. Les valeurs de L^* très faibles (42-47) à EMS de 2200 kJ/kg et à température 138 °C peuvent être dues à des réactions de Maillard supplémentaires entre les protéines et les sucres réducteurs présents dans les fibres de FP (Santillán-Moreno et al., 2011). L'intensification du traitement thermomécanique favoriserait la solubilisation des fibres insolubles et les rendrait plus réactives aux réactions de Maillard.

2.3.2. Solubilité de protéines

La connaissance des liaisons protéiques impliquées dans les modifications structurales des protéines, lors de l'extrusion, est généralement déduite de la mesure de la solubilité des protéines des produits extrudés, après dissolution dans un tampon contenant des agents réducteurs sélectifs, capables de rompre des liaisons spécifiques.

La distribution de masse molaire des fractions ou des agrégats protéiques présents dans les extraits solubilisés dans le SDS, déterminée par chromatographie d'exclusion stérique à haute performance (SE-HPLC), conduit à des profils d'élution de protéines semblables pour les matières natives et les extrudés (Figure 74a).

Les extraits solubles dans SDS pour le PPI natif sont divisés en huit fractions principales : S1 (1,4%), S2 (11,4%), S3a (8,1%), S3b (17,2%), S4a (13,1%), S4b (9,9%), S5a (8%) et S5b (7,4%). Les protéines de pois sont constituées essentiellement de protéines de taille intermédiaire et de petite taille ayant des poids moléculaires allant de 41 à 91 kDa (S2, S3a, S3b) et de 9 à 24 kDa (S4b, S5a) (Barac et al., 2010; Mession et al., 2013). L'albumine 2 (5-80 kDa) peut contribuer aux fractions S4a et S5b. Certaines globulines de pois (150-420 kDa), convicine (~290 kDa) et viciline (~170-180 kDa), font partie de S1. Les profils d'élution de fractions protéiques dans DTE sont différents de ceux de SDS et entre les échantillons (Figure 74b). Quel que soit le profil d'élution, nous nous intéressons à l'analyse de l'aire sous les chromatogrammes comme expliqué ci-après.

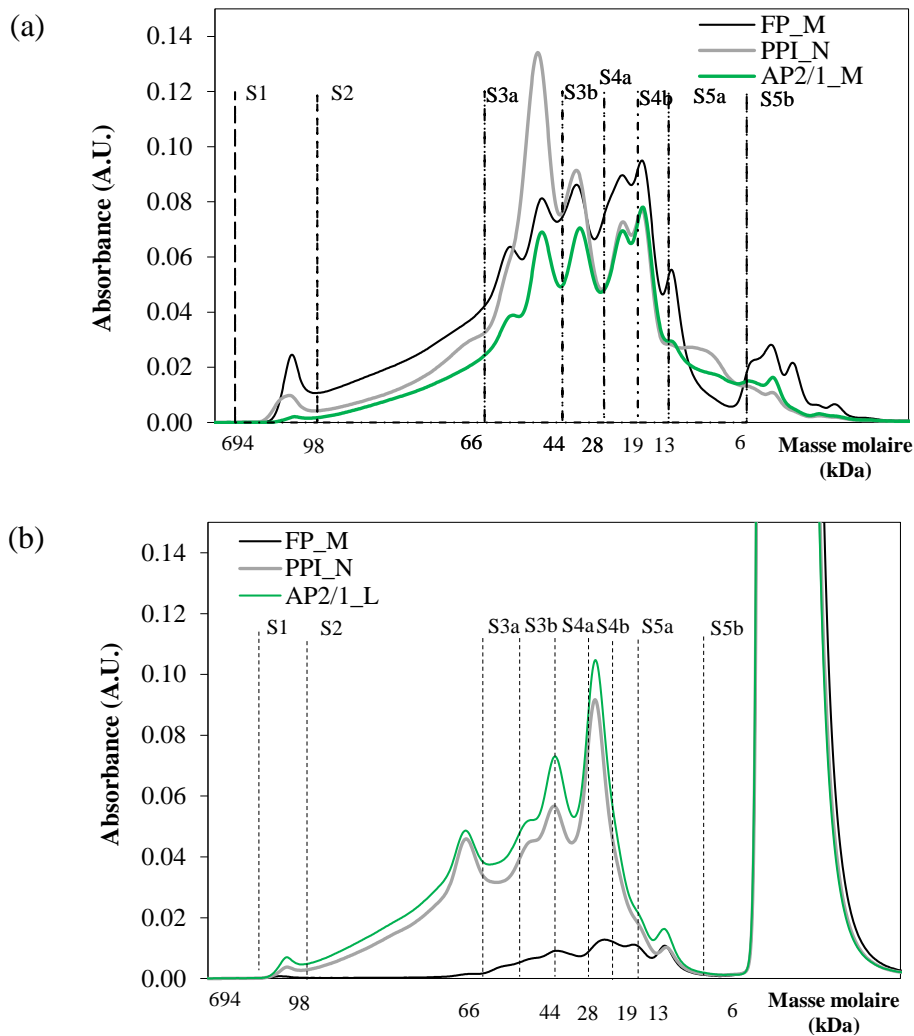


Figure 74. Exemples de profil d'éluion SE-HPLC des protéines solubles dans (a) SDS et (b) DTE pour des échantillons PPI natif (PPI_N) et de matériaux extrudés. L'axe des abscisses correspond au temps d'éluion qui est converti en masse molaire, pour mieux illustrer la distribution de masses molaires de fractions/agrégats protéiques extraites des matériaux extrudés.

La solubilité des protéines dans les réactifs spécifiques (SDS et DTE) est exprimée en pourcentage (%) de l'aire chromatographique par rapport à celle de toutes les protéines extractibles (SDS + DTE) d'un échantillon de référence. Ce dernier correspond à l'échantillon qui présente l'aire chromatographique totale la plus élevée (Figure 75). L'échantillon de référence pour les extrudés de FP est l'échantillon FP_M, et pour ceux à base de mélanges AP, le PPI natif. Une répétition de l'analyse de solubilité est effectuée pour les échantillons FP_N, FP_M, PPI_N et AP2/1_M, la variabilité de mesure de l'aire sous les chromatogrammes (SDS+DTE) est de 3-5%. Le Tableau 13 résume la solubilité de protéines dans SDS et DTE ainsi que le pourcentage de protéines inextractibles pour les échantillons analysés.

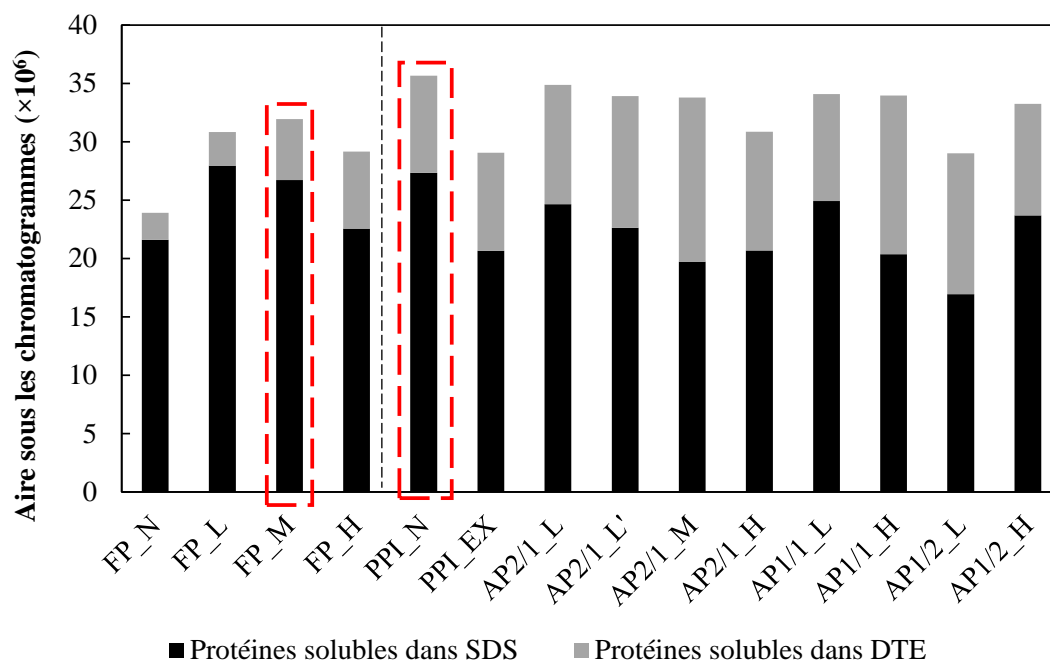


Figure 75. Comparaison de l'aire sous les chromatogrammes d'éluion des protéines solubles dans SDS et DTE. Les histogrammes encadrés correspondent aux échantillons références : FP_M pour les matériaux à base de la farine de pois et PPI_N pour les matériaux à base de mélanges AP. Ces échantillons sont sélectionnés comme références en raison de leurs sommes maximales d'aire sous les chromatogrammes (SDS+DTE).

Matières natives

Les protéines dans la farine native (F_N) et de PPI natif (PPI_N) sont constituées d'une fraction élevée de protéines solubles dans le SDS (92% et 76% respectivement) et d'une faible fraction de protéines solubles dans le DTE (8% et 24% respectivement). La forte solubilité de protéines dans SDS peut être expliquée par leur composition en globulines solubles en présence de sels (45-60%) et d'albumines hydrosolubles (14-30%), avec une faible quantité de gluténines solubles en milieu acide ou alcalin et de prolamines solubles dans l'alcool (Gueguen & Barbot, 1988). La faible teneur en protéines solubles dans le DTE peut s'expliquer par la faible teneur en protéines d'acides aminés contenant du soufre, tels que la méthionine et la cystéine, qui sont capables de produire des ponts disulfures (Leterme et al., 1990).

Tableau 13. Solubilité de protéines dans les agents réducteurs SDS et DTE, ainsi que le pourcentage de protéines inextractibles des échantillons analysés. FP_M_Ref et PPI_N_Ref sont les échantillons de référence pour les matériaux à base de la farine de pois et de mélanges AP, respectivement.

Echantillons	Solubilité dans SDS (%)	Solubilité dans DTE (%)	Protéines inextractibles
FP_M_Ref*	84	16	0
Farine native	92	8	0
FP_L	87	9	3
FP_M*	78	16	5
FP_H	71	21	9
PPI_N_Ref	76	24	0
AP2/1_L	69	29	2
AP2/1_M	56	39	6
AP2/1_L'***	63	32	5
AP2/1_H	58	29	13
AP1/1_L	70	26	4
AP1/1_H	57	38	5
AP1/2_L	48	34	19
AP1/2_H	66	27	7
PPI_EX	58	24	19

* L'échantillon FP_M est analysé trois fois, une analyse est sélectionnée comme la référence FP_M_Ref (aire maximale sous les chromatogrammes SDS+DTE) et FP_M correspond à la moyenne des trois analyses.

*** AP2/1_L est extrudé à 110°C et 361 kJ/kg

Matériaux extrudés

La comparaison des solubilités des protéines entre les matières natives et les extrudés montre que les extrudés présentent une solubilité de protéines dans SDS inférieure à celle de matières natives (71-87%), et une solubilité dans DTE plus importante (9-39%). La Figure 76a montre une corrélation négative entre la solubilité de protéines dans SDS et DTE, indiquant que ces transformations sont concomitantes. Les extrudés présentent 2 à 19% de protéines inextractibles, ce qui montre que des interactions supplémentaires, autres que les liaisons faibles et les ponts disulfures, sont générées par le traitement thermomécanique. Selon Stanley et al. (1989), des liaisons covalentes (isopeptidique) et non-covalentes (hydrogène, hydrophobes, ioniques) seraient responsables de l'agrégation des sous-unités de protéines. Par conséquent, l'extrusion favoriserait le dépliement des protéines par la rupture de liaisons faibles (diminution de solubilité dans SDS), et ensuite leur réassociation par la formation de ponts disulfures (augmentation de solubilité de DTE) et d'autres liaisons covalentes (protéines inextractibles). Ces transformations structurales ont été également identifiées dans d'autres études sur

l'extrusion de la farine de pois (Alonso et al., 2000; Della Valle et al., 1994), de protéines de soja (Fang et al., 2013) et du gluten (Pommet et al., 2003), ainsi que sur les pâtes alimentaires enrichies en légumineuses (Laleg et al., 2016).

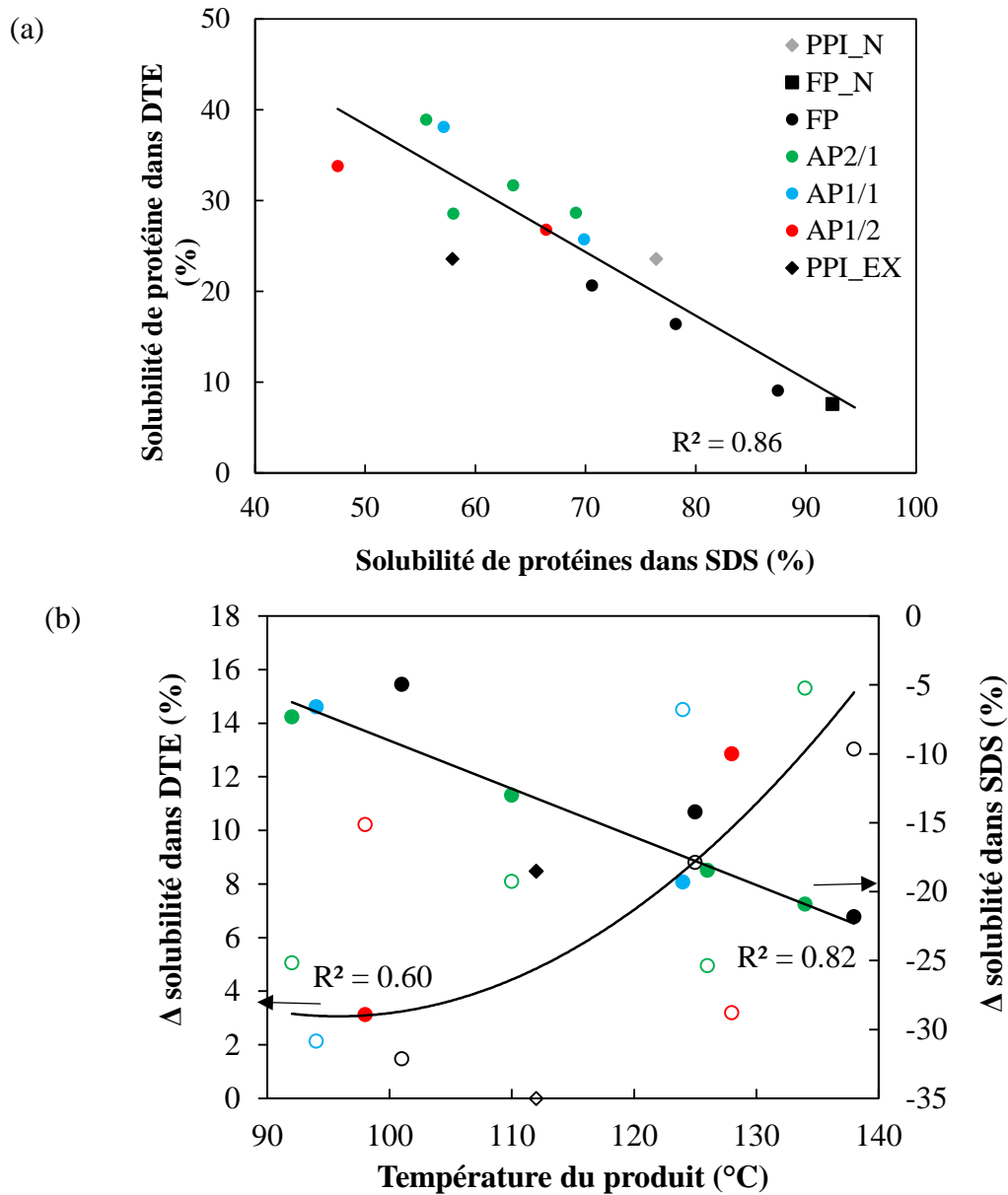


Figure 76. Variations de la solubilité de protéines dans SDS avec celle dans DTE (a) et variations de la perte (SDS) et du gain (DTE) de ces solubilités avec la température du produit à la filière (b) pour les extrudés de farine de pois (●), des mélanges AP 2/1 (●), 1/1 (●) et 1/2 (●) et de PPI extrudé (◆). Les symboles remplis correspondent à Δ solubilité dans SDS, et ceux vides correspondent à Δ solubilité dans DTE en (b). Les courbes continues correspondent à l'ajustement linéaire des données en (a) et selon une fonction polynomiale pour Δ solubilité

dans DTE, et linéaire pour Δ solubilité dans SDS. Les corrélations ne prennent pas compte de points AP1/2 en (b).

Effet de la température

Les variations de Δ solubilité dans SDS des protéines (la différence de solubilité des protéines du matériau par rapport à celle de la matière native) des matériaux extrudés montrent une perte de solubilité de plus en plus importante en fonction de la température du produit en cours d'extrusion, tandis que les variations de Δ solubilité des protéines dans DTE montre un gain de solubilité croissant (Figure 76b). Les variations analogues en fonction de l'*EMS* sont présentées en annexe 2 (Figure Annexe-2.2), ces tendances étant moins prononcées, nous considérons que la transformation de protéines est influencée par la température plus que par l'*EMS*. Ces tendances indiquent que l'augmentation de la température du produit favorise essentiellement la formation des ponts disulfures concomitamment à la disparition des liaisons faibles. D'autres travaux ont montré que l'intensification du traitement thermomécanique (augmentation de l'*EMS*) favorise la réticulation des protéines par des liaisons covalentes (S-S et autres), grâce à l'accentuation du dépliement et de la réassociation des agrégats protéiques sous un cisaillement élevé (Camire, 1991; Della Valle et al., 1994).

Contrairement à la tendance observée pour les autres mélanges, la solubilité de protéines dans les extrudés à base de mélange AP1/2 augmente dans le SDS, et diminue dans le DTE, avec l'augmentation de la température. Cette différence est probablement due à la transformation de protéines par d'autres liaisons covalents (7-19% de protéines inextractibles) accentuée par la présence de la teneur la plus élevée en protéines.

Les résultats de cette analyse sont comparés à ceux d'une étude récente sur des solides alvéolaires extrudés à base de la farine de pois (Kristiawan et al., 2018). Ces auteurs ont montré que les variations de solubilité de protéines dans SDS et DTE suivent le modèle sigmoïde suivant :

$$y = a / (1 + \exp(-k*(T-T_c))) \quad (\text{Eq. 63})$$

où y est la solubilité de protéines dans SDS ou DTE, T est la température du matériau mesurée à la filière, T_c est la température au point d'inflexion, a et k sont les paramètres dans le modèle sigmoïde. Ce modèle est adapté pour calculer Δ solubilité de protéines dans SDS et DTE en fonction de la température pour les extrudés denses et expansés (Tableau Annexe-2.1). La Figure 77 montre que l'insolubilisation des protéines, due à leur agrégation par des liaisons S-S et d'autres liaisons covalentes, est initiée dans l'intervalle 125-145°C.

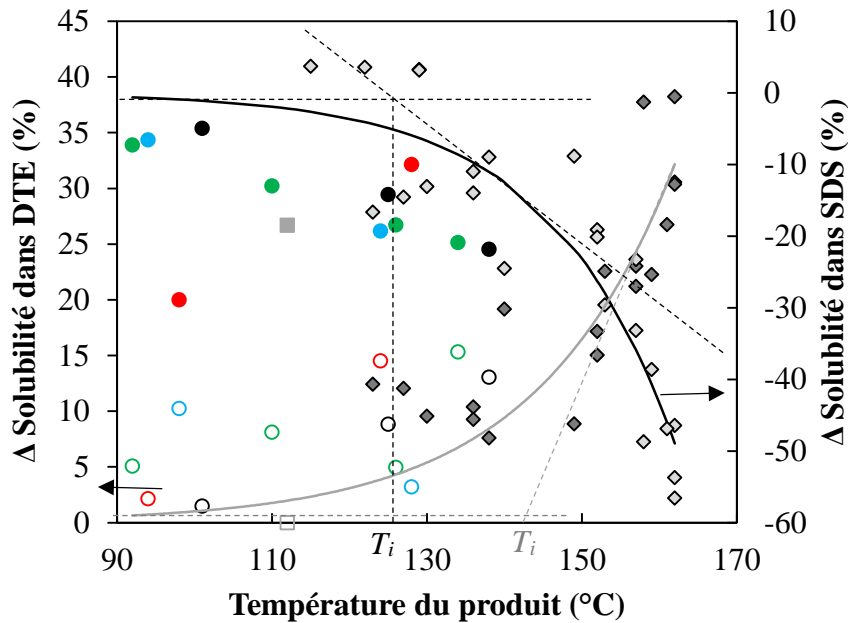


Figure 77. Ajustement de la perte et du gain de solubilité de protéines dans SDS et DTE, respectivement, des extrudés de farine de pois (●), des mélanges AP 2/1 (●), 1/1 (●) et 1/2 (●), et de PPI extrudé (◆), par des modèles adaptés de littérature (Kristiawan et al., 2018) sur la solubilité de protéines, des solides alvéolaires extrudés à base de la farine de pois, dans SDS (courbe noire) et DTE (courbe grise). T_i correspond à la température de début de changement de la solubilité.

2.3.3. Relation entre la transformation de protéines et la couleur

La variation de la solubilité de protéines dans SDS et DTE est présentée en fonction du rougissement a^* et du jaunissement b^* (Figure 78). La variation de la solubilité de protéines avec la clarté L^* ne présente pas de tendance remarquable (Figure Annexe-2.3). De même, le pourcentage de protéines inextractibles ne présente pas de relation avec la couleur des produits.

La transformation structurale des protéines, notamment leur dépliement (solubilité dans SDS) et leur réassociation par des ponts disulfures (solubilité dans DTE) est positivement corrélée ($R^2=0,7-0,8$) avec le rougissement a^* , et négativement corrélée ($R^2=0,6$) avec le jaunissement b^* . Le rougissement des matériaux, généralement associé au développement des réactions de Maillard, est concomitant à la transformation des protéines. Ces résultats sont en accord avec d'autres études qui confirment que les réactions de Maillard se développent concomitamment à l'agrégation des protéines (Stanley, 1989 ; Kristiawan et al., 2018). La couleur du matériau peut être ainsi utilisée comme indicateur de la transformation protéique et aider à sélectionner des échantillons pour d'autres analyses.

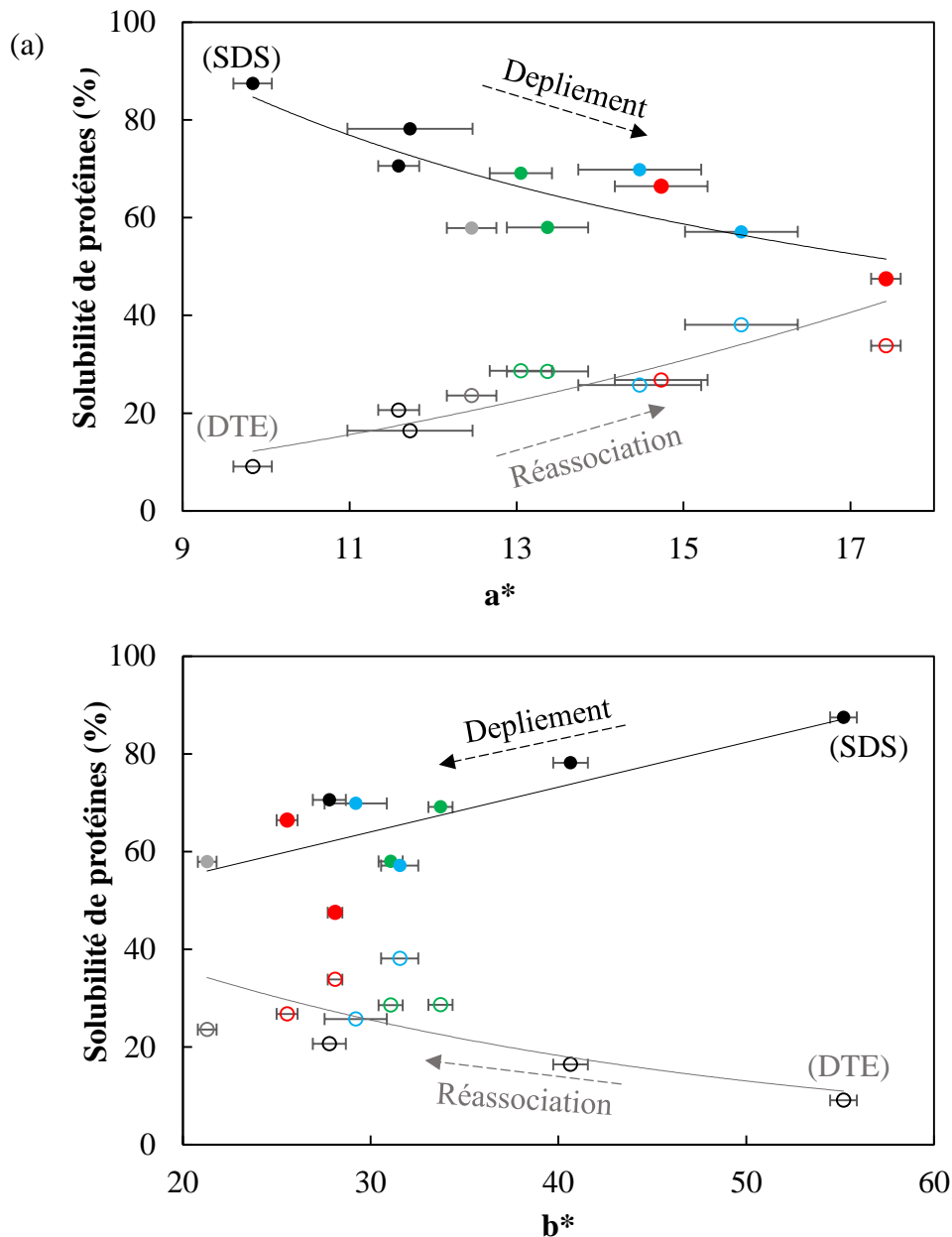


Figure 78. Variation de la solubilité de protéines dans SDS (symboles pleins) et DTE (symboles vides) avec la couleur des matériaux extrudés : (a) le rougissement a^* et (b) le jaunissement b^* dans les extrudés de farine de pois (●) et des mélanges AP 2/1 (●), 1/1 (●) et 1/2 (●) ainsi que dans le PPI extrudé (●). Les lignes en pointillé correspondent à l'ajustement de données selon la fonction de puissance.

3. Comportement rhéologique de matériaux à l'état fondu

La farine de pois et le mélange AP 2/1 sont transformés à l'aide du Rhéoplast®, par un traitement thermomécanique correspondant à une EMS variant de 100-200 kJ/kg. Les courbes d'écoulement sont présentées en utilisant la géométrie du capillaire (L/D 16), qui maximise

l'écoulement en cisaillement et permet de couvrir le plus large domaine de traitements thermomécaniques. En effet, les corrections de Bagley n'ont pu être appliquées systématiquement, en raison du manque de données avec ($L/D \geq 8$), pour certaines conditions de traitement, et du manque de linéarité des graphes $P=f(L/D)$ dans d'autres cas.

A l'instar de l'amidon fondu, les courbes d'écoulement peuvent être décrites par la loi de puissance $\eta = K \dot{\gamma}^{(n-1)}$ (Voir section 3.5 de chapitre 1), typique du comportement pseudo-plastique de la farine et de mélange AP 2/1, aux températures et teneurs en eau testées. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Kristiawan et al. (2016) sur la farine de pois.

Effet de la température

La Figure 78a présente des exemples de courbes d'écoulement obtenues pour la FP à 35% teneur en eau et traitée à différentes températures 84, 104, 124, 144°C qui correspondent respectivement à $T_f - 20$, T_f , $T_f + 20$, $T_f + 40$. Comme prévu, une diminution de la viscosité est obtenue en augmentant la température de 104 à 144°C, cependant cette diminution est moins prononcée lors de l'augmentation de la température de 84 à 104 °C. Cette tendance est également observée pour d'autres teneurs en eau de la matière.

Pour chaque teneur en eau, il est possible d'obtenir des courbes maîtresses à partir des courbes d'écoulement, par le calcul de la viscosité réduite (η/a_T) en fonction du taux de cisaillement réduit ($\dot{\gamma} \times a_T$). Le principal intérêt de cette approche est de prédire la viscosité sur une large gamme de taux de cisaillement, et de confirmer la validité du comportement de la loi de puissance avec une détermination plus précise des paramètres correspondants. Un exemple de la courbe maîtresse est illustré en Figure 79b pour la farine de pois à 35% et à la température de référence ($T_0 = 110^\circ\text{C}$).

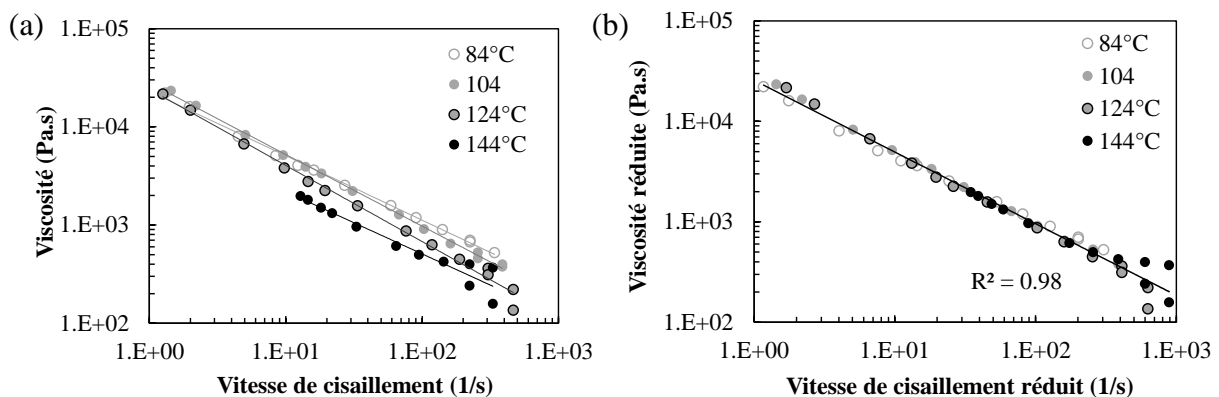


Figure 79. Exemples des courbes d'écoulement à différentes températures (a) et de la courbe maîtresse calculée à $110 \pm 5^\circ\text{C}$ (b) pour la farine de pois à 35% teneur en eau. Les lignes correspondent à l'ajustement de données selon la loi de puissance.

Comme appliqué par Della Valle et al. (2007), le facteur de décalage a_T peut être défini par la loi d'Arrhenius (Figure 80a):

$$a_T = \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{Eq. 64})$$

où E est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T_0 est la température de référence (110°C). Les valeurs de E/R pour FP et le mélange AP 2/1 sont très proches (4210 K et 4237 K, respectivement), indiquant que ces deux matières présentent la même sensibilité à la température. Ces valeurs sont proches de celle obtenue pour l'amidon de blé (5150 K) par Berzin et al. (2007), ce qui indique que la présence de composés non amylicés a un moindre effet sur la sensibilité thermique du comportement visqueux de la matière.

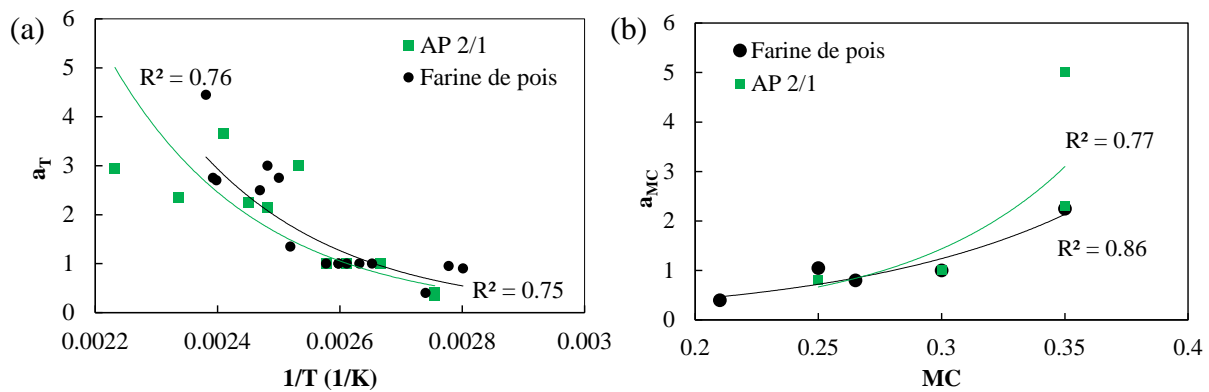


Figure 80. Facteur de décalage (a) a_T en fonction de l'inverse de température obtenu à la température de référence $110 \pm 5^\circ\text{C}$ et (b) a_{MC} en fonction de la teneur en eau obtenu à teneur en eau de référence 30% pour la farine et le mélange AP 2/1. Les courbes correspondent à l'ajustement de données selon la loi exponentielle.

Effet de la teneur en eau

Les mesures ayant été effectuées à des températures différentes pour chaque teneur en eau, puisque $T_f = f(MC)$, la comparaison est effectuée une fois les courbes maitresses déterminées à une température de référence pour chaque valeur de MC . L'augmentation de la teneur en eau (de 21 à 35%) a également un effet négatif sur la viscosité de FP et des mélanges AP2/1 (Figure 81a). La différence de viscosité est moins prononcée pour les teneurs en eau 25 et 30%. Cette tendance est également observée pour d'autres températures de traitement.

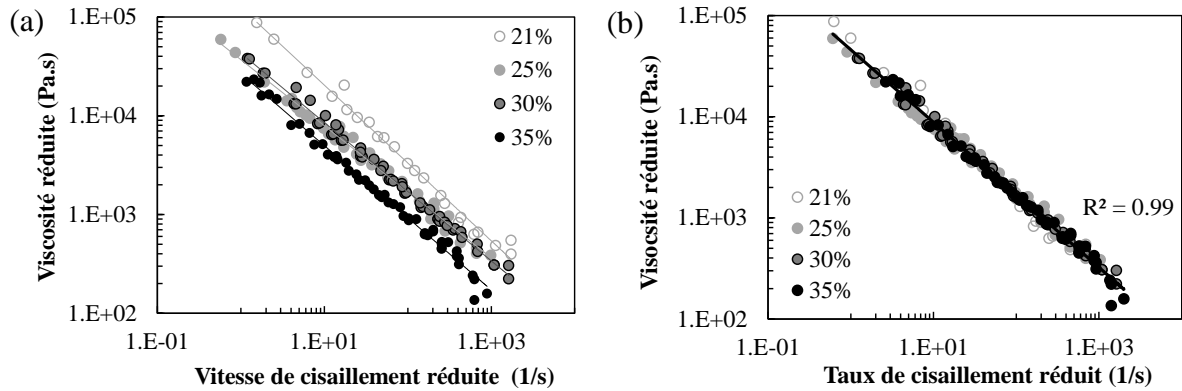


Figure 81. Exemples de courbes maitresses calculées à différentes teneurs en eau de la farine de pois pour une température de référence 110°C (a) et de la courbe maitresse calculée avec température de référence 110°C et teneur en eau de référence 30% (b). Les lignes correspondent à l'ajustement de données selon la loi de puissance.

Le même principe que pour la température est appliqué pour déterminer l'influence de la teneur en eau sur le comportement visqueux entre des deux matières (Figure 81b). Le facteur de décalage a_{MC} est défini comme suit (Figure 80b) :

$$a_{MC} = \exp[-\alpha(MC - MC_0)] \quad (\text{Eq. 65})$$

où MC_0 est la teneur en eau de référence (30%). La valeur de α obtenue est 10,8 et 15,3 pour FP et le mélange AP 2/1, respectivement. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par (Berzin et al., 2007) sur l'amidon de blé (10,9). Ces résultats montrent que la viscosité de FP présente une moindre sensibilité à l'eau que le mélange AP 2/1, ce qui pourrait être interprété par la distribution de l'eau entre les constituants plutôt hydrophiles (amidon, fibres) et hydrophobes (protéines agrégées).

Comparaison des courbes d'écoulement maitresses de FP et de mélange AP2/1

Les courbes maitresses d'écoulement de FP et de mélange AP 2/1 calculées pour $T_0=110^\circ\text{C}$ et $MC_0=30\%$ sont très proches (Figure 82a), ce qui suggère que le comportement visqueux de ces matières dépend peu de la teneur en protéines et en fibres. Les courbes d'écoulement de ces matières ainsi que les paramètres de leur modèle de puissance sont comparés aux résultats d'autres études sur l'amidon de pois (Figure 82b, Tableau 14). La consistance K est calculée selon l'équation :

$$K = K_0 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \alpha(MC - MC_0) \right] \quad (\text{Eq. 66})$$

Avec $K_0 = 32\,880$ Pa.s et $29\,060$ Pa.s pour FP et le mélange AP2/1, respectivement.

Les valeurs de l'indice d'écoulement n de FP et de mélange AP2/1 sont proches (0,28-0,29), mais elles sont plus élevées que celles de l'amidon de pois seul (0,18-0,19) (Barron et al., 2002 ; Logié, 2017). La présence de protéines dans FP et dans le mélange AP2/1 pourrait expliquer cette différence, les agrégats protéiques accroissant la mobilité des chaînes d'amylose et d'amylopectine.

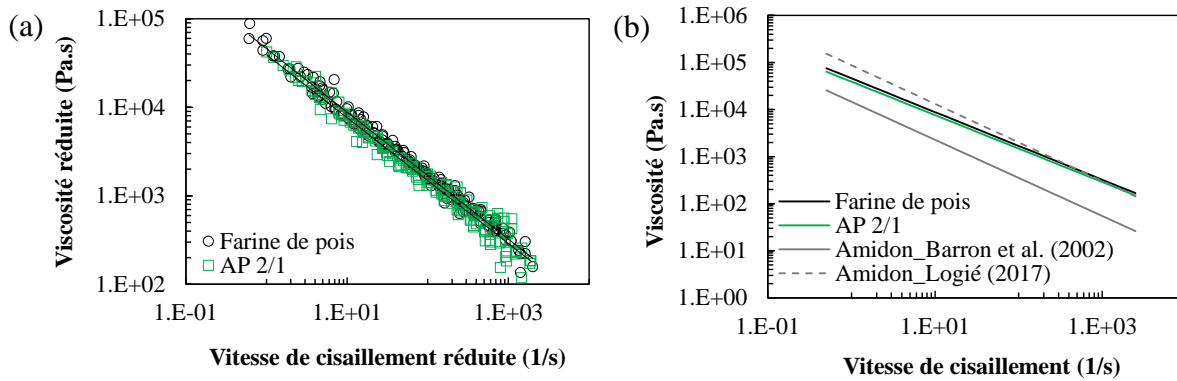


Figure 82. Comparaison des courbes maitresses d'écoulement de la farine de pois et du mélange AP 2/1 calculées avec $MC_0=30\%$ et $T_0=110^\circ\text{C}$ (a), et des courbes d'écoulement de ces matières et de l'amidon de pois issues d'autres études, à teneur en eau 30% et température $115\pm 2^\circ\text{C}$ (b). Les lignes correspondent à l'ajustement de données selon la loi de puissance.

Tableau 14. Comparaison des paramètres de loi de comportement de FP, mélange AP2/1 et amidon de pois traités à 30% teneur en eau et $115\pm 2^\circ\text{C}$.

Matière première	K (Pa.s ^{n})	n	Référence
Farine de pois	46 043	0,28	Ce travail
Mélange AP 2/1	39 122	0,29	Ce travail
Amidon de pois lisse	14 680	0,19	Barron et al. (2002)
Amidon de pois	69 900	0,18	Logié (2017)

Les valeurs de consistance K de FP et de mélanges AP 2/1 sont également proches, ce qui suggère que la différence de teneur en composés non-amylacés n'influence pas significativement le comportement mécanique de ces matériaux. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues par Barron et al., (2002) et inférieures à celle obtenues par Logié (2017) pour l'amidon de pois. La différence peut être due à la différence de la technique de mesure, filière Rhéopac en ligne d'extrusion (Barron et al., 2002) entraîne une dépolymérisation plus importante de l'amidon.

La comparaison des courbes d'écoulement obtenues pour ces matières à l'état fondu confirme que les comportements de FP et du mélange AP 2/1 sont proches. Leur viscosité est légèrement inférieure à celle de l'amidon de pois. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Chanvrier et al. (2015) sur la farine de maïs, le mélange amidon /zéine (85-15%) et l'amidon de maïs qui ont présenté des viscosités en cisaillement très proche. Cependant, ces auteurs ont trouvé que les viscosités élongationnelles de la farine et de mélange prennent des valeurs supérieures à celles de l'amidon, ce qui a été attribué à des effets dissipatifs dans l'interphase.

En conclusion, quelle que soit la fraction minoritaire (protéines, fibres), en phase fondue et en cisaillement, la viscosité de la matière est gouvernée par le comportement de l'amidon.

4. Simulation des essais d'extrusion

Les essais d'extrusion de FP et de mélange AP2/1, ont été simulés à l'aide du logiciel Ludovic® en utilisant le profil de vis expérimental ($L/D=26,5$) et les propriétés des matières décrites en Tableau Annexe-2.2.

Les profils des variables d'extrusion (Figure 83) montrent que la température du produit augmente brutalement à $T > T_f = 112^\circ\text{C}$ dans la zone où se trouvent les derniers éléments de transport à pas positif avant les éléments restrictifs (les disques malaxeurs 90° et l'élément à pas inverse). Dans cette zone, la matière fond. L'accroissement de la température est dû non seulement au transfert de chaleur par conduction à travers le fourreau, mais aussi à des forces de cisaillement intenses et donc à la forte dissipation visqueuse. La température atteint un maximum à la sortie de l'élément inverse, et diminue légèrement dans les éléments de transport de la matière fondue avant l'entrée de la filière.

L'*EMS* cumulée est calculée en sommant les valeurs d'*EMS* dans chaque chambre C^2 à partir de la fin de la section de transport de la matière à l'état solide où la contribution à l'énergie mécanique est négligeable. L'écoulement de la matière fondue à travers les éléments restrictifs (disques malaxeurs et élément à pas inverse) apporte la contribution la plus importante à l'*EMS* (Figure 83). L'augmentation brusque de l'*EMS* est concomitante de celle de la température, ce qui souligne l'importance de la dissipation visqueuse, principalement régie par le profil de l'élément de vis restrictif.

L'écoulement de la matière à travers les disques malaxeurs entraîne une augmentation de la température de l'ordre de $10-15^\circ\text{C}$, en fonction des conditions d'écoulement (Figure 84).

² La matière occupe sur chacun des éléments des vis un espace en forme de « C ».

L'augmentation de la température est plus importante pour une teneur en eau MC plus faible (Figure 84a) et une vitesse de rotation des vis N plus élevée (Figure 84c). La vitesse de rotation des vis a un effet positif sur la dissipation visqueuse donc sur la température, contrairement à la teneur en eau qui a un effet négatif sur le comportement rhéologique de FP et de mélange AP2/1 fondus (Figure 81, voir §3, la partie 1).

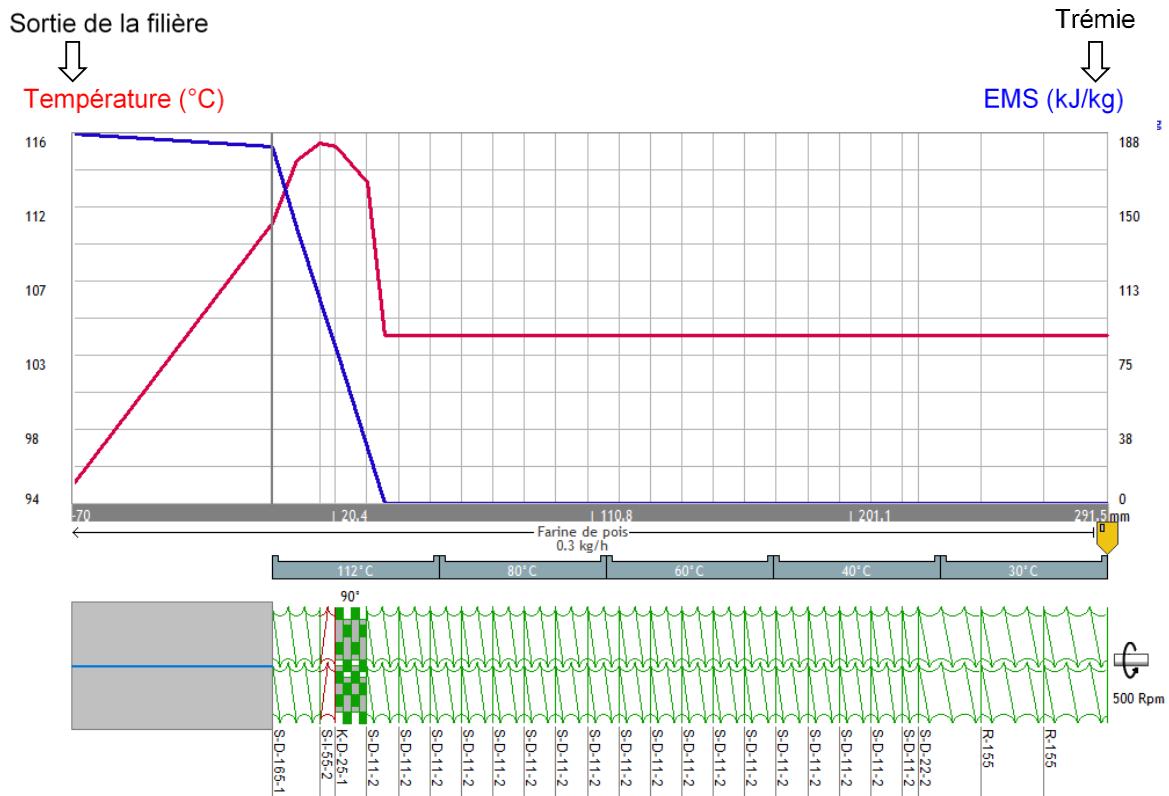


Figure 83. Profils calculés par le logiciel Ludovic® de, la température du produit (T) et l'énergie mécanique spécifique (EMS), en fonction de la distance axiale de vis, pour la farine de pois à 35% teneur en eau ($Q=5$ g/min, $N=500$ rpm).

L'évolution de la pression le long des vis est liée aux éléments restrictifs (Figure 84b-d). Les éléments restrictifs et de transport du fondu situés juste avant la filière sont totalement remplis de matière fondue sous pression. En revanche, dans les autres sections où la matière est transportée à l'état solide, la pression est nulle (Figure 84b-d), ces sections sont partiellement remplies.

Le profil axial de pression montre une forte augmentation de la pression juste avant les disques malaxeurs, suivie par une diminution au niveau de l'élément inverse, puis une augmentation dans la section du transport du fondu avant l'entrée de la filière. Finalement, l'écoulement à travers la filière induit une chute de la pression.

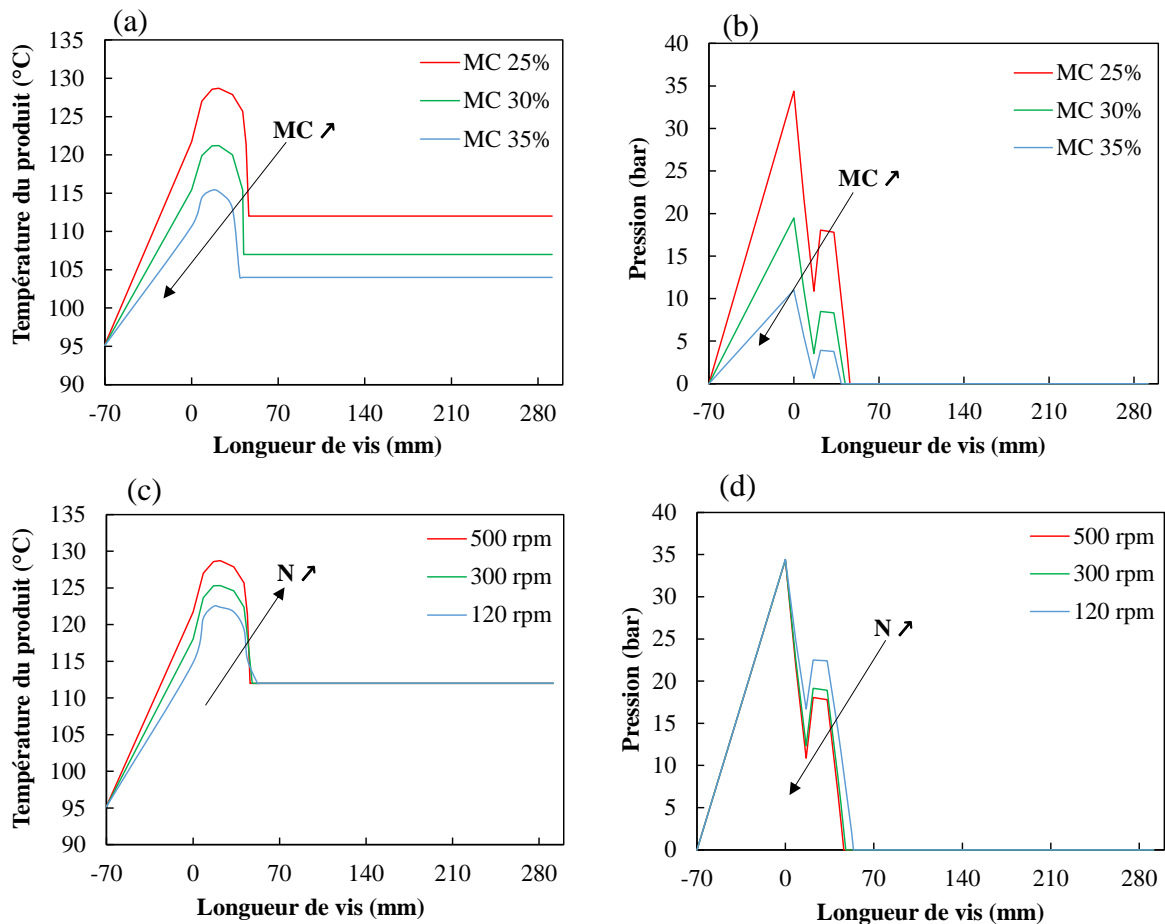


Figure 84. Profils axiaux des variables d'écoulement, température du produit et pression, calculés par le logiciel Ludovic® pour la farine de pois à différentes teneurs en eau MC , pour une vitesse de rotation de vis de 500 rpm (a, b) et à différentes vitesses de rotation de vis pour une teneur en eau de 25% (c, d). Les simulations sont réalisées pour un débit total de 5 g/min et une température de la dernière zone du fourreau T_5 égale à T_f .

La diminution du pic de pression à travers les disques malaxeurs et à l'entrée de la filière, ainsi que de la chute de pression dans de la filière avec la teneur en eau (Figure 84b), peut être expliquée par l'influence de la teneur en eau sur la viscosité. La vitesse de rotation des vis influence seulement l'amplitude du pic de pression à travers les disques malaxeurs (Figure 84d). En effet, l'augmentation de la température due à l'accroissement de la dissipation visqueuse, en raison de l'augmentation de la vitesse de rotation de vis (N), conduit à une diminution locale de la viscosité et par conséquent de la pression. Par contre, de façon inattendue, aucune variation significative du profil de pression à travers la filière en fonction de la vitesse de vis n'est observée. Ceci peut être expliqué par une éventuelle contribution de la transformation d'amidon et des protéines dans l'écoulement, qui n'est pas prise en compte dans la loi de comportement des fondus (Equation 66, voir §3, la partie 1). Ce résultat mis à part, toutes les tendances

représentées dans ces figures ont été observées pour la simulation de l'extrusion des produits amylicés (Berzin et al., 2010).

Il est indispensable de comparer les variables calculées à celles mesurées lors des expérimentations. Pour la plupart des simulations, la température calculée est bien corrélée à la température mesurée, pour chaque matériau et chaque condition thermique d'extrusion (T_5) ($R^2 > 0.85$ sauf pour FP à $T_5 = T_f - 20^\circ\text{C}$) (Figure 85a). Sa valeur est généralement surestimée par rapport à celle mesurée, ce qui peut être dû à l'imprécision de la mesure. En effet, le capteur de température est affleurant à la paroi de la filière, où la température mesurée diffère considérablement de la température réelle au cœur du produit.

Pour la plupart des simulations, la pression calculée est sous-estimée par rapport à la celle mesurée (Figure 85b), probablement en raison de la simplification géométrique de la filière où l'effet du convergent (Figure 43) n'est pas pris en compte pour la simulation. Néanmoins, une corrélation positive est obtenue entre les valeurs de pression calculées et mesurées ($R^2 = 0.75$). La dispersion des valeurs est due aux données de simulation d'extrusion à N la plus basse (120 rpm) conduisant à des EMS faibles. Cette dispersion peut être attribuée à la non prise en compte de la transformation de l'amidon dans le modèle rhéologique. En effet, la matière extrudée à faible EMS peut contenir des granules « fantôme » (Kristiawan et al., 2018) qui peuvent accroître la viscosité de l'amidon.

Une corrélation satisfaisante est obtenue entre les valeurs $d'EMS$ calculées et mesurées ($R^2 = 0,8-0,9$) (Figure 85c). Les valeurs calculées sont généralement sous-estimées car Ludovic[®] ne prend en compte que la dissipation visqueuse après la section de fusion et néglige l'énergie mécanique fournie au produit pour la fusion, ainsi que les frottements (interparticulaire et particule/métal, métal/métal).

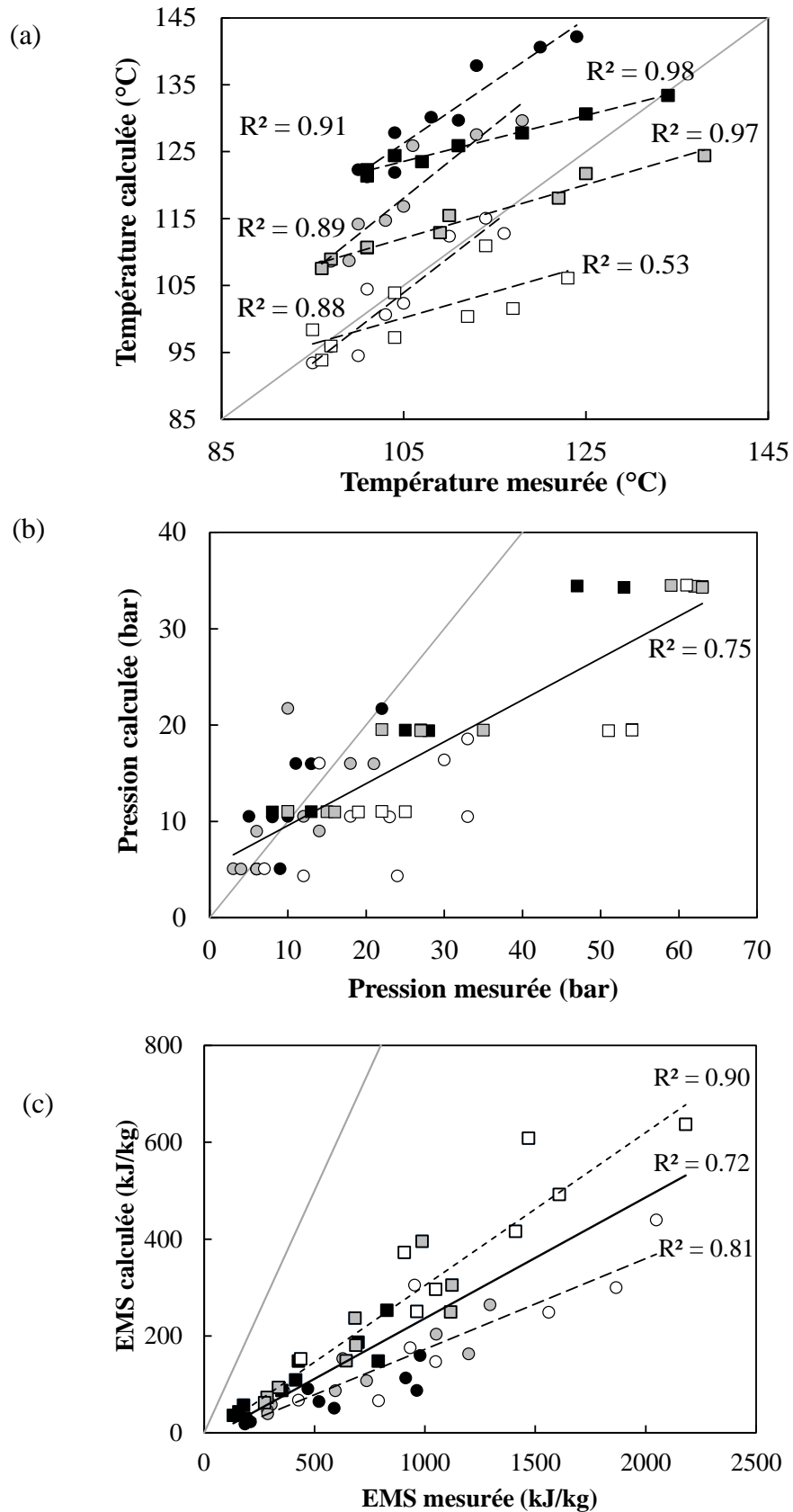


Figure 85. Variation des variables d'écoulement calculées et expérimentales, température du produit (a), pression (b) et énergie mécanique spécifique *EMS* (c) lors de l'extrusion de la farine de pois (■□) et du mélange AP 2/1 (●○).

a) La température du produit est étudiée à 3 niveaux de température de la dernière zone du fourreau T_5 : T_f-20 (□,○), T_f (■,●) et $T_f+20^\circ\text{C}$ (■,●)

b) La pression est étudiée à 3 niveaux de vitesse de rotation de vis : 120 (□,○), 300 (■,●) et 500 rpm (■,●)

c) $L'EMS$ est étudiée à 3 niveaux de teneur en eau : 25% (□,○), 30% (■,●) et 35% (■,●)

Les lignes noires continues correspondent aux corrélations, selon des fonctions linéaires, de la variation de toutes les données. Les lignes discontinues correspondent aux corrélations, également selon des fonctions linéaires, des données appartenant à la même condition d'extrusion (a) ou à la même formulation (c).

Compte-tenu de la bonne corrélation entre les variables mesurées et calculées, notamment T et EMS , il peut être envisagé de prédire la transformation d'amidon et des protéines à partir de ces deux variables (*Figure 86*). Une bonne corrélation est obtenue entre l'indice d'hydrosolubilité des solides $WSI_{solides}$ et l' EMS calculée ($R^2 = 0,89$) quel que soit la matière première (*Figure 86*). Cette tendance est en accord avec les résultats expérimentaux (*Figure 72b*) et avec d'autres études sur la farine de blé extrudée à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle (Della Valle et al., 1993; Robin et al., 2010). L'intensité de la déstructuration de l'amidon, évaluée par l'indice de l'hydrosolubilité d'amidon (WSI_{amidon}), peut être déduite à partir de $WSI_{solides}$ (*Figure 72a*).

Concernant la transformation protéique, la perte de la solubilité des protéines dans le SDS et le gain de solubilité dans le DTE sont positivement corrélés avec l' EMS et T calculées, respectivement (*Figure 86b-c*). Ces variations sont en accord avec celles trouvées expérimentalement en fonction de la température du produit (voir §2.3.2, a partie 1), mais elles sont encore trop imprécises pour affirmer que la rupture des liaisons faibles (solubilité SDS) serait plutôt due au cisaillement (EMS) tandis que la création de ponts disulfures (solubilité DTE) serait gouvernée par la température.

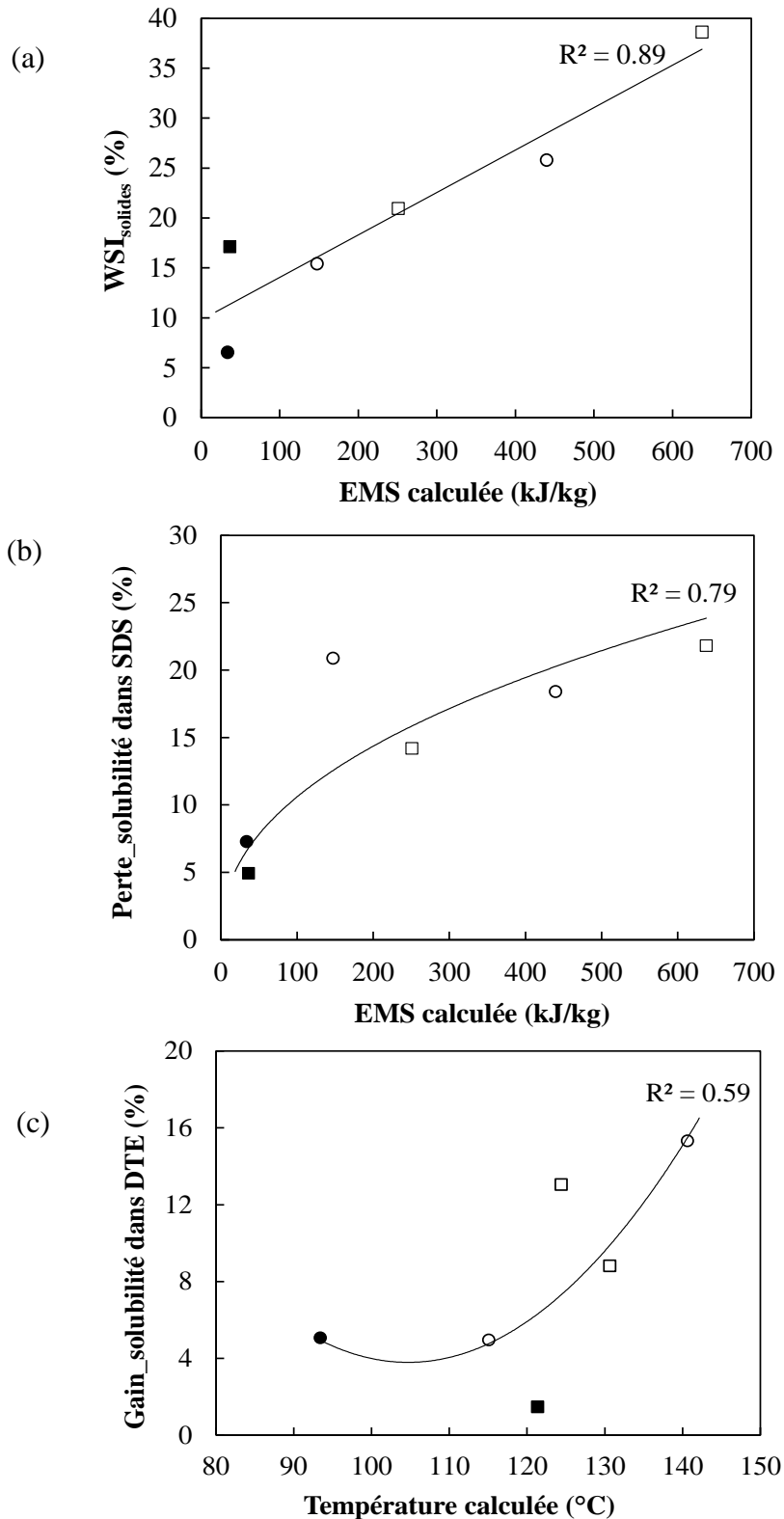


Figure 86. Variation de la transformation des constituants : (a) l'indice de solubilité des solides dans l'eau $WSI_{solides}$, (b) la perte de solubilité de protéines dans SDS et (c) le gain de solubilité de protéines dans DTE, en fonction des variables d'écoulement calculées lors de la simulation d'extrusion de la farine de pois (■ □) et de mélange AP 2/1 (● ○) à 25% (symboles vides) et 35

% (symboles remplis) teneurs en eau. Les courbes correspondent aux corrélations des données selon une fonction linéaire (a) de puissance (b) et polynomial (c).

La simulation par Ludovic® permet donc de prévoir le taux de transformation des biopolymères, à partir des conditions d'extrusion et d'un modèle approché du comportement visqueux des matériaux (FP et AP 21).

5. Conclusion

Des matériaux denses amylo-protéiques à base de pois sont élaborés par le procédé d'extrusion. Les apports d'énergies thermique et mécanique, par la variation des paramètres du procédé, ont permis d'obtenir des matériaux selon une large gamme d'énergie mécanique spécifique (EMS 130-2200 kJ/kg). L' EMS est principalement contrôlée par le rapport entre le débit de sortie et la vitesse de rotation des vis (Q/N). La fusion de l'amidon est complète pour tous les matériaux extrudés. L'analyse de l'hydrosolubilité des solides suggère que l'intensification du traitement (l'augmentation de la dissipation visqueuse) favorise la déstructuration de l'amidon et la solubilisation des fibres insolubles. Le traitement thermomécanique favorise le dépliement et la réassociation de protéines par des ponts disulfures et d'autres liaisons covalentes, ainsi que le développement des réactions de Maillard, essentiellement sous l'effet de la température. La transformation de fibres et de protéines ne semble pas influencer le comportement visqueux de la matière amylo-protéique à l'état fondu, qui suit une loi de puissance, à l'instar de l'amidon, prenant en compte les effets décroissants de la température et la teneur en eau. La détermination de ces lois de comportement a permis de simuler le procédé d'extrusion, de prédire correctement les valeurs de T , et ainsi de prévoir la transformation des biopolymères.

Partie 2: Caractérisation mécanique et structurale des matériaux

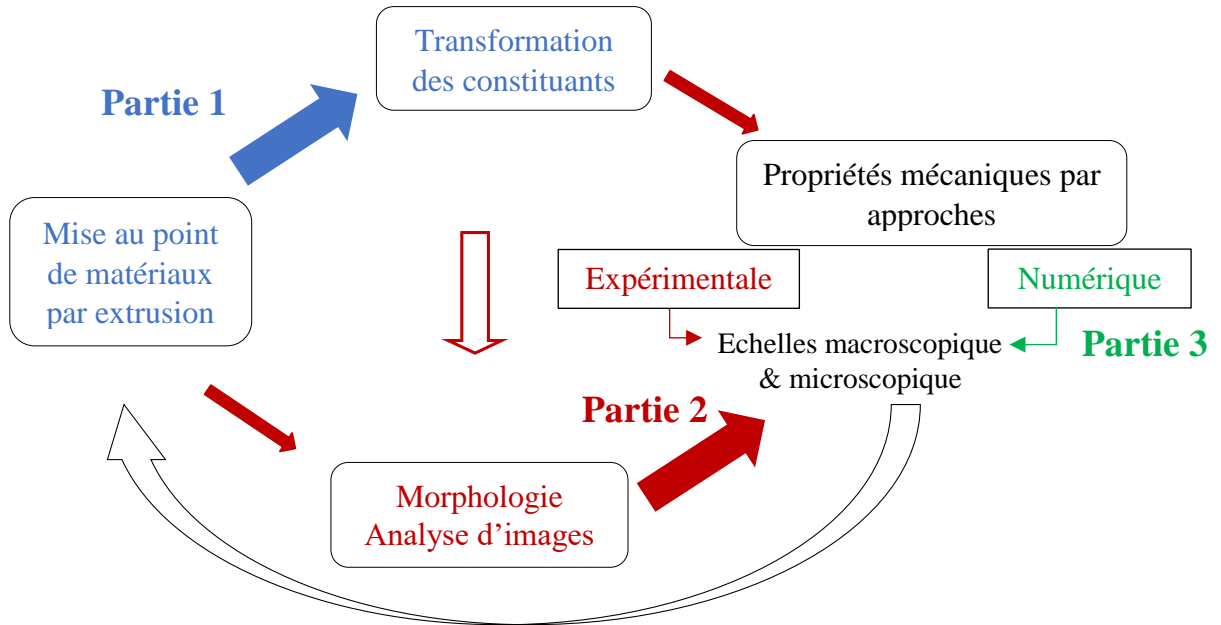


Schéma des relations procédé/ transformation/ structure/ propriétés des matériaux amyloprotéiques (la taille des flèches reflète le niveau de connaissance des relations et la flèche « retour » symbolise le lien qu'on souhaite établir *in fine*).

1. Teneur en eau de matériaux extrudés

Les matériaux extrudés sont conditionnés à une humidité relative (HR) de 59% (NaBr) à 20°C, pendant au moins une semaine, afin d'obtenir une distribution homogène de l'eau avant les tests mécaniques. La Figure 87 présente l'isotherme de sorption pour des échantillons de FP, mélanges AP et PPI extrudés, et de l'amidon thermomoulé. Dans l'intervalle d'humidité [0,32 ; 0,9], la courbe de sorption de ces échantillons est ajustable par une équation polynôme du 2^{ème} degré, dont les coefficients varient avec la composition de la matière. La teneur en eau des échantillons conditionnés à une HR de 59% à 20°C est de 12% (b.h.) pour FP, mélanges AP2/1 et PPI. L'amidon thermomoulé est conditionné à une HR de 43% (K₂CO₃) à 22°C pour atteindre ≈ 12% (b.h.) teneur en eau. Les résultats pour l'amidon thermomoulé sont proches de ceux de l'amidon de pomme de terre extrudé (Véchambre et al., 2010).

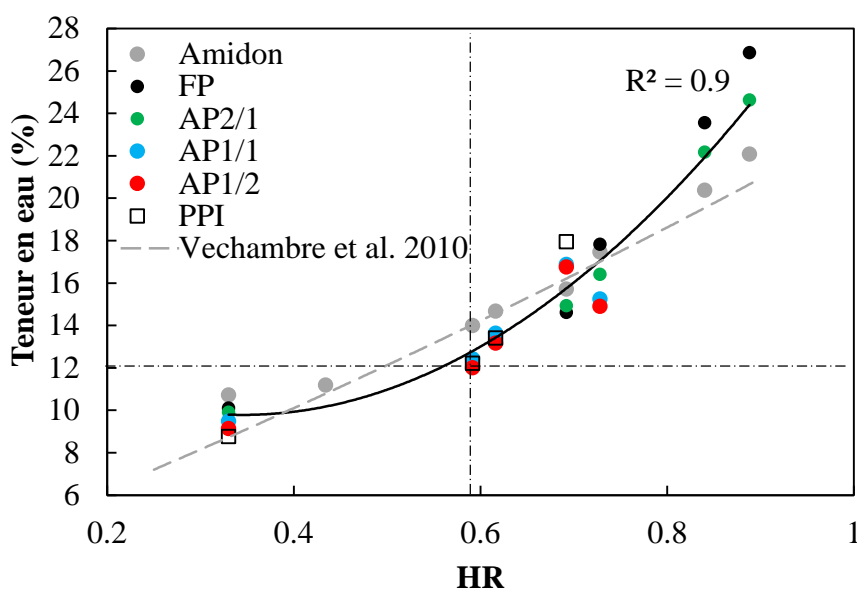


Figure 87. Variations, en fonction de l'humidité relative (HR) à 20 °C, de la teneur en eau (b.h.) pour l'amidon thermomoulé, les extrudés à base de farine de pois (FP), mélanges AP et PPI. La courbe continue correspond à la courbe de sorption selon l'équation $y = 50x^2 - 34x + 16$, les lignes (.....) correspondent à la teneur en eau des échantillons à HR 59% et (---) correspond aux résultats de Véchambre et al., (2010) sur l'amidon de pommes de terre.

2. Propriétés mécaniques

Les courbes contrainte-déformation σ - ϵ obtenues par le test de flexion 3-points révèlent une importante différence de comportement mécanique entre les matériaux à l'état vitreux (teneur en eau de $12 \pm 0,5\%$) (Figure 88). Le Tableau 15 résume les propriétés mécaniques déterminées à partir de ces courbes pour une sélection d'échantillons testés.

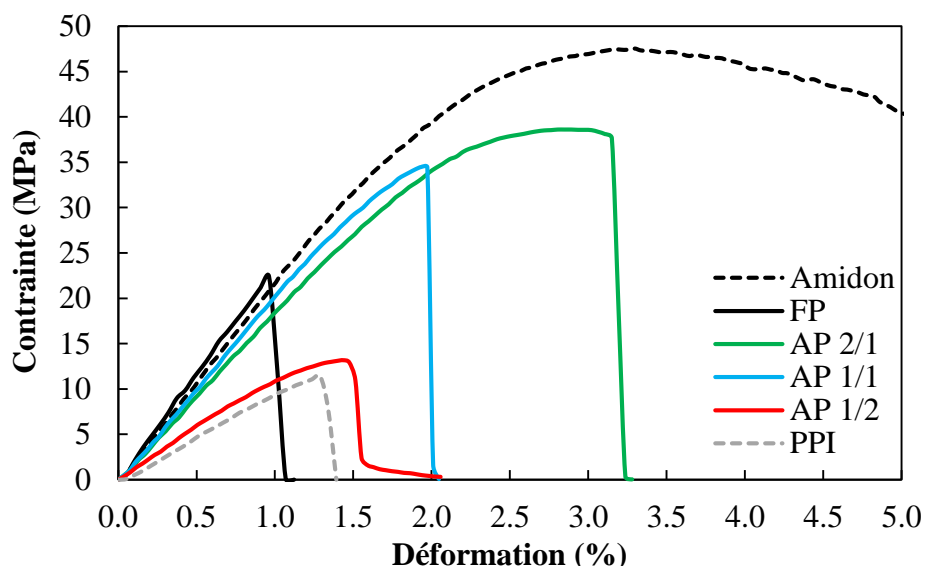


Figure 88. Exemples de courbes contrainte-déformation obtenues par le test de flexion 3-points pour des échantillons de matériaux à l'état vitreux (20°C, MC 12 ± 0,5% b.h.).

Tableau 15. Propriétés mécaniques des matériaux obtenues par le test de flexion 3-points

Matière première	Echantillons	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Module de flexion (GPa)
Farine de pois	FP_L	15 ± 2	0,8 ± 0,3	2 ± 0,6
	FP_M	25 ± 5	1,1 ± 0,3	2,4 ± 0,5
	FP_H	30 ± 7	1 ± 0,2	3,1 ± 0,5
AP 2/1	AP2/1_L	44 ± 5	2,1 ± 0,2	2,4 ± 0,2
	AP2/1_M	40 ± 2	2,8 ± 0,4	1,9 ± 0,1
	AP2/1_H	46 ± 2	2,5 ± 0,1	2,4 ± 0,1
A/P 1/1	AP1/1_L	32 ± 7	2 ± 0,2	1,8 ± 0,2
	AP1/1_M	28 ± 3	2,2 ± 0,3	1,7 ± 0,1
	AP1/1_D13*	32 ± 6	1,9 ± 0,2	2 ± 0,3
	AP1/1_H	30 ± 6	1,8 ± 0,3	2,1 ± 0,3
	AP1/1_D15*	35 ± 6	1,8 ± 0,1	2,2 ± 0,3
AP 1/2	AP1/2_M	29 ± 3	1,4 ± 0,1	2,4 ± 0,2
	AP1/2_C2**	25 ± 6	1,3 ± 0,2	2,3 ± 0,3
	AP1/2_H	13 ± 2	2 ± 0,6	1,1 ± 0,2
	AP1/2_C8**	17 ± 4	1,7 ± 0,4	1,4 ± 0,3
	AP1/2_C9**	19 ± 2	1,6 ± 0,5	2,4 ± 0,2
	AP1/2_L	28 ± 2	1,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1
PPI	PPI	10 ± 2	1,4 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Amidon	Amidon	51 ± 9***	3,1 ± 0,2****	2,52 ± 0,5

* AP1/1_D13 et AP1/1_D15 correspondent au mélange AP1/1 extrudé à 595 kJ/g et 1067 kJ/kg, respectivement.

** *AP1/2_C2, AP1/2_C8 et AP1/2_C9 correspondent au mélange AP1/2 extrudé à 1000 kJ/kg, 765 kJ/kg et 188 kJ/kg, respectivement.*

*** *La contrainte prise en compte est la contrainte maximale*

*** *La déformation correspond à la déformation au point de la contrainte maximale*

2.1. Comportement mécanique de constituants purs

Amidon thermomoulé

La courbe σ - ε de l'amidon thermomoulé montre que ce matériau a un comportement ductile (Figure 88). Au-delà d'une déformation de l'ordre de $3,1 \pm 0,2$ % (Tableau 15), l'échantillon glisse du support et la courbe n'est plus exploitable. Pour de faibles déformations, inférieures à 1,2 %, la variation de la contrainte avec la déformation est linéaire, ce qui caractérise le domaine élastique. Au-delà de 1,2 %, la déformation devient irréversible et le comportement de l'amidon est plastique. Le comportement ductile, à l'état vitreux, a déjà été mis en évidence par Nicholls et al. (1995) pour l'amidon de blé et Chanvrier et al. (2005) pour l'amidon de maïs. Compte tenu de ce comportement, la valeur de la contrainte, qui sera prise en compte ultérieurement pour l'amidon, sera celle de la contrainte maximale (51 ± 9 MPa, Tableau 15).

Isolats de protéines de pois

La courbe σ - ε du PPI extrudé met en évidence un comportement fragile avec une limite élastique à $\varepsilon \approx 1,3$ %, suivie par la rupture à ε_R et σ_R de l'ordre de $1,4 \pm 0,1$ % et 10 ± 2 MPa, respectivement (Figure 88, Tableau 15). Le comportement mécanique de PPI extrudé présente un comportement mécanique proche de celui de la zéine thermomoulée à l'état vitreux (8% teneur en eau, b.h) (Chanvrier et al., 2005).

2.2. Comportement mécanique des extrudés de farine et mélanges AP

Les courbes σ - ε des extrudés à base de la farine de pois montrent que leur comportement est fragile, ils présentent une rupture dans le domaine élastique, tandis que les extrudés à base de mélanges AP présentent une limite élastique suivie d'une déformation plastique, plus ou moins prononcée, au cours de laquelle se rompent les échantillons (Figure 88).

Les matériaux à base de farine de pois présentent de faibles valeurs de ε_R (0,8-1,1%), alors que pour une même proportion amidon-protéine, les extrudés de mélanges AP 2/1 présentent les valeurs de ε_R plus élevées (2,1-2,8%). Cette différence peut être due à la présence de fibres dans la farine de pois ainsi qu'à une différence d'organisation microstructurale des constituants (morphologie) qui sera abordée dans la prochaine section.

L'ensemble des valeurs de la contrainte et la déformation à la rupture, obtenues par le test de flexion 3-points, pour les matériaux testés sont représentées en Figure 89. Cette figure montre que les propriétés mécaniques des matériaux à base de mélanges AP se situent dans l'intervalle de σ_R de 13-46 MPa et ε_R de 1,4-3%. Ces valeurs décroissent avec l'augmentation de la proportion de PPI dans les mélanges, et elles sont plus faibles pour les matériaux à base de la farine de pois (Figure Annexe-3.1), ce qui suggère que les propriétés des matériaux dépendent de la formulation, notamment la fraction volumique de protéines et fibres.

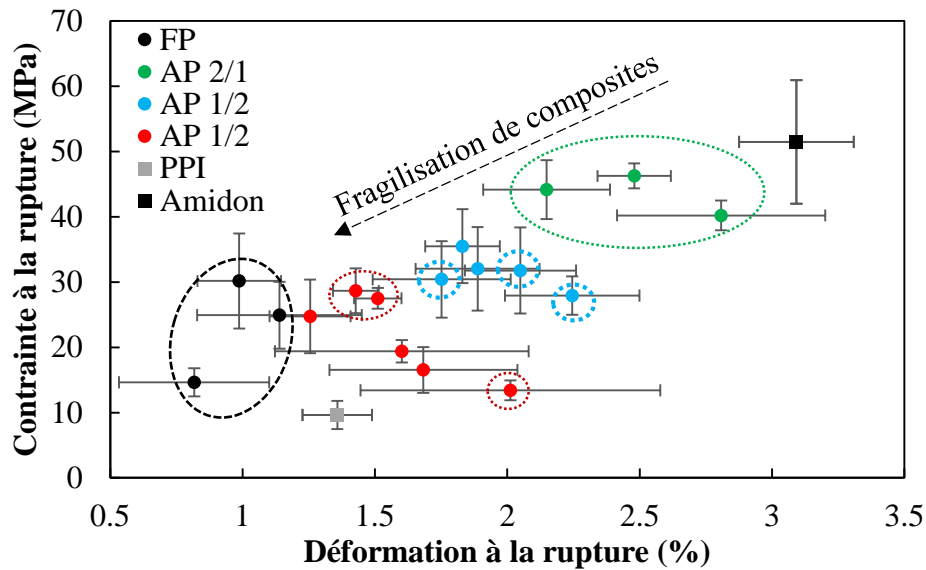


Figure 89. Variation de la contrainte à la rupture avec la déformation à la rupture, obtenues par le test de flexion 3-points (20°C, MC 12 ± 0,5% b.h.). Les points entourés par des pointillés correspondent aux échantillons sélectionnés pour l'étude de la relation entre les propriétés mécaniques et la morphologie des matériaux.

L'ensemble des valeurs de la contrainte et la déformation à la rupture, obtenues par le test de traction, pour les matériaux testés sont représentées en Figure 90. Les propriétés mécaniques des matériaux à base de FP et de mélanges AP se situent dans l'intervalle de σ_R de 14-36 MPa et ε_R de 0,85-2,5%, elles sont délimitées par ceux des constituants purs (amidon, PPI).

Les réponses mécaniques des matériaux en traction sont proches de celles obtenues par le test de flexion, qui induit différents modes de déformations (compression et traction) au sein de l'échantillon (Figure 90). La comparaison des résultats issus des deux tests est présentée en Figure Annexe-3.2. Les réponses mécaniques en traction sont exploitées dans la partie modélisation numérique (§2-4, la partie 3).

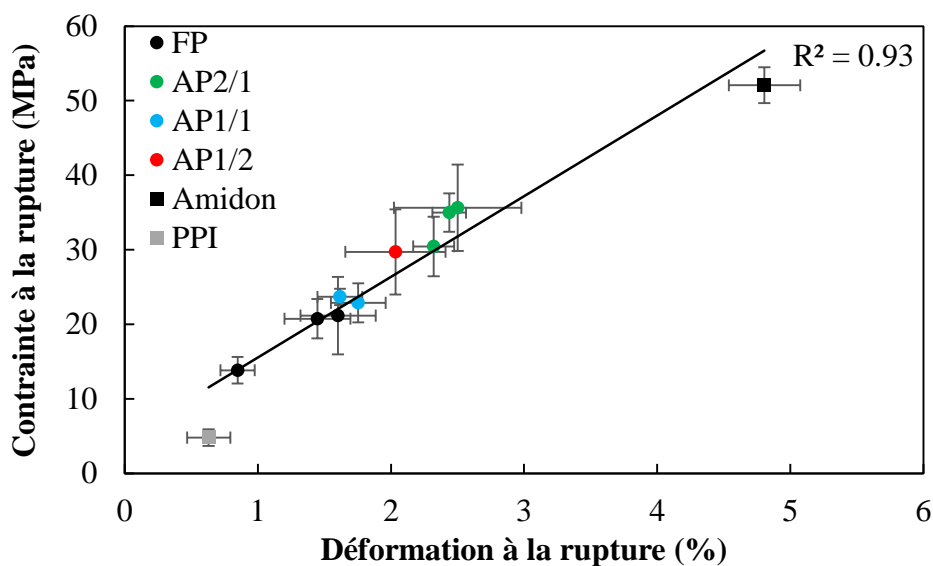


Figure 90. Variation de la contrainte à la rupture avec la déformation à la rupture, obtenues par le test de traction (20°C, MC 12 ± 0,5% b.h.).

2.3. Effet de la fraction volumique de composés non amylacés

Les propriétés mécaniques, déterminées à partir des courbes σ - ε sont présentées en fonction de la fraction volumique de protéines et fibres (P+F), Φ_{P+F} , calculée à partir de leur fraction massique en base sèche (Equation 31, voir §1.3, chapitre 2) (Figure 91).

La contrainte et la déformation à la rupture des matériaux diminuent significativement avec Φ_{P+F} ($R^2 \geq 0,7$, pour la déformation, la corrélation n'incluant pas les points « farine de pois »). Ce résultat précise l'effet négatif de l'addition de protéines aux matériaux sur leur résistance mécanique, et aussi l'effet négatif accru de la présence de fibres dans le cas de composites de la farine de pois.

Les variations de la contrainte à la rupture, σ_R , en fonction de Φ_{P+F} , sont calculées à l'aide du modèle de solides composites de Nicolais & Nicodemo (1974) qui rend compte d'une adhésion charges-matrice nulle :

$$\sigma_R = \sigma_{matrice}(1 - a \cdot \Phi_{P+F}^b) \quad (Eq. 67)$$

Où $\sigma_{matrice}$ est la contrainte maximale de la matrice (phase d'amidon) de « composite » = 51 MPa, a est une constante reliée à la concentration de contrainte et à l'adhésion, et b , à la géométrie de la charge. Les valeurs des paramètres a et b utilisées correspondent aux valeurs du modèle ($a=1,21$; $b=2/3$) avec l'hypothèse de particules sphériques, et aux valeurs adaptées à nos données ($a=0,94$; $b=1,4$).

La Figure 91a montre que le modèle, en utilisant les paramètres ($a=0,94$; $b=1,4$), se superpose avec l'ajustement linéaire de données expérimentales. En revanche, les valeurs de σ_R

des matériaux différent pour une même valeur de Φ_{P+F} , et certaines s'éloignent du modèle. Ces résultats montrent que l'effet fragilisant de particules ne s'explique pas seulement par leur fraction volumique, il doit être aussi associé à l'organisation structurale du matériau, sa morphologie (i. e. distribution des protéines, fibres dans l'amidon amorphe).

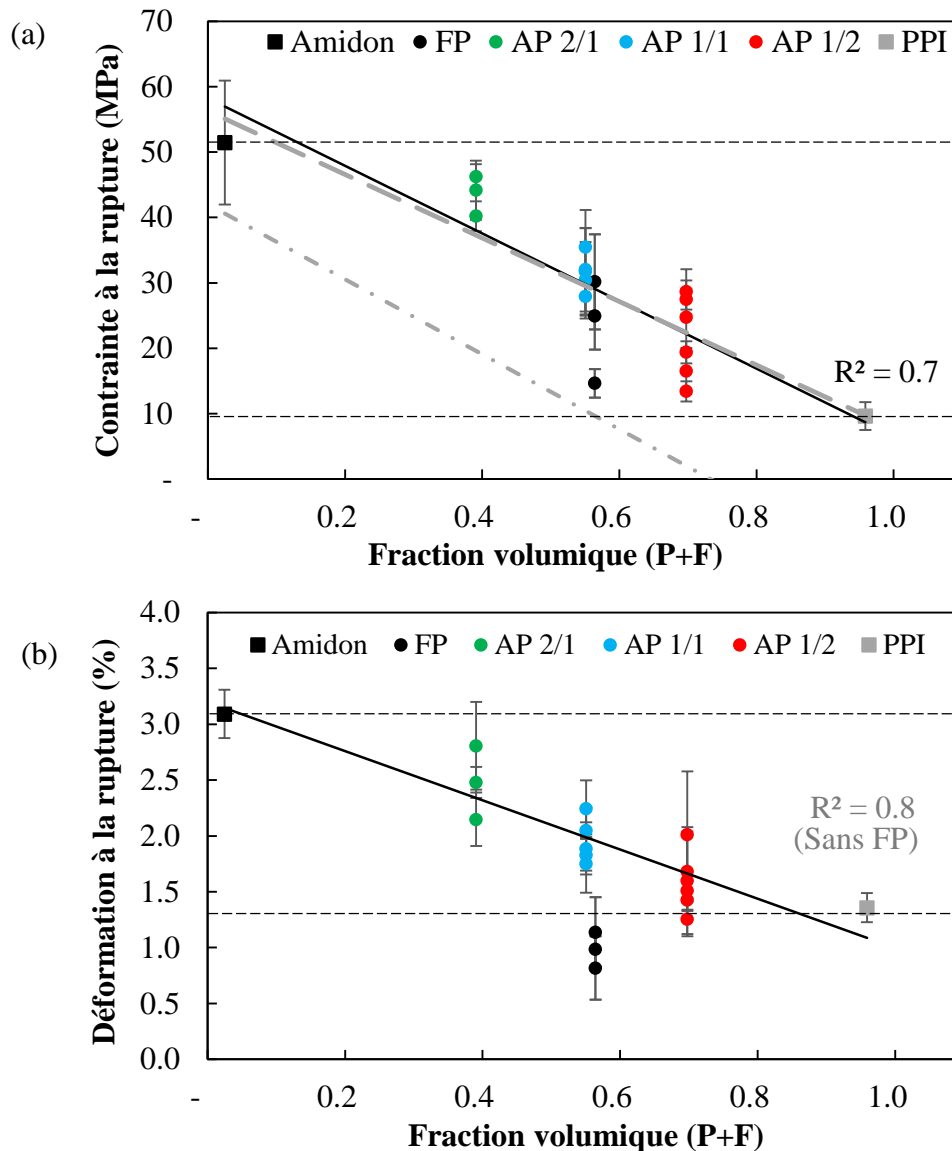


Figure 91. Impact de la fraction volumique de protéines et fibres (P+F) sur (a) la contrainte à la rupture et (b) la déformation à la rupture. Les courbes continues représentent l'ajustement linéaire des données pour tous les matériaux (a, contrainte $y = -52x + 58$), et sans la farine de pois (b, déformation $y = -2,2x + 3,2$). Les lignes pointillées horizontales correspondent aux propriétés mécaniques de constituants purs (amidon, PPI). Les lignes pointillées en (a) correspondent au modèle Nicolais & Nicodemo (1974) en utilisant (---) les paramètres du modèle $a=1,21$; $b=2/3$ et (—) les paramètres adaptés aux données expérimentales $a = 0,94$;

$b= 1,4$. La dispersion des points pour la même formulation correspond à la différence de conditions d'extrusion (*EMS* notamment).

La variation de module de flexion (E) avec Φ_{P+F} montre une grande dispersion de valeurs (Figure 92a). Ce module est calculé à l'aide des modèles de bornes pour les composites, de Voigt et Reuss, en fonction de Φ_{P+F} et la teneur en protéines des matériaux (voir section 5.1.3 de chapitre 1). La Figure 92 montre que certaines valeurs expérimentales du module E se situent entre les bornes de Voigt et Reuss, et d'autres sont supérieures aux prédictions de ce modèle. Ces résultats confirment que les propriétés mécaniques de matériaux ne dépendent pas exclusivement de la fraction volumique de particules ou de la teneur en protéines, mais bien d'autres caractéristiques telles que leur morphologie.

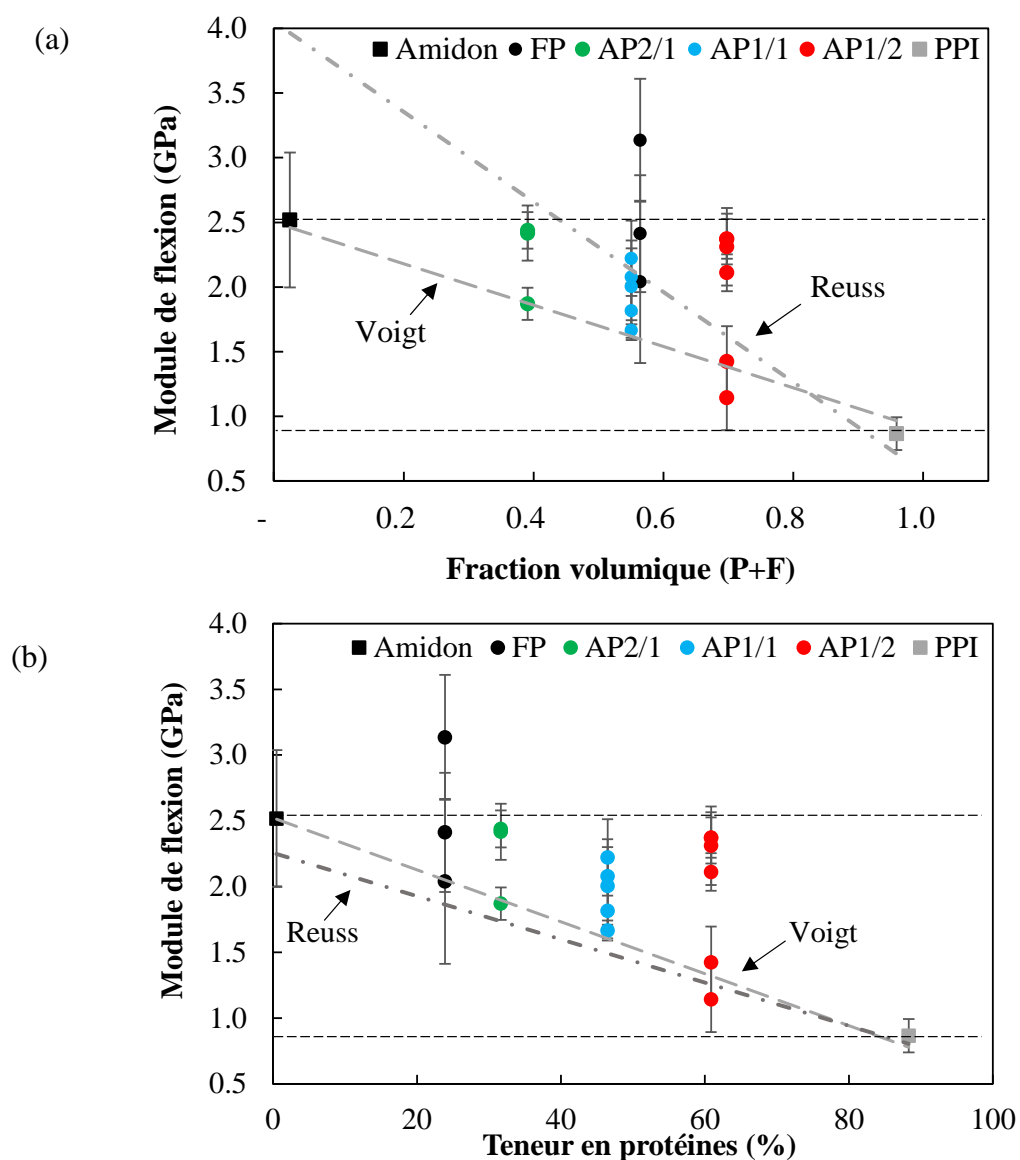


Figure 92. Variation de module de flexion avec (a) la fraction volumique de protéines et fibres (P+F), et (b) la teneur en protéines des matériaux. Les courbes pointillées correspondent à

l'ajustement de données selon les modèles phénoménologiques de Voigt ($E_c = \phi_M E_M + \phi_P E_P$) et Reuss ($E_c = \frac{E_M E_P}{(E_M \phi_P + E_P \phi_M)}$), où M et P correspondent à la matrice et particules, respectivement.

En conclusion, les Figure 91-92 ont montré une dispersion de propriétés mécaniques des matériaux, pour une même fraction volumique (P+F), ou teneur en protéines, mais élaborés sous différentes conditions d'extrusion, notamment *EMS*. En raison de l'influence de l'intensité du traitement thermomécanique sur la transformation de constituants, telle que la déstructuration de l'amidon et l'agrégation de protéines, comme discuté précédemment, il est probable que différentes morphologies aient été obtenues pour nos matériaux, même à composition identique (Corradini et al., 2006; Habeych et al., 2008). Il est ainsi primordial de caractériser la morphologie des matériaux pour comprendre la différence de leur comportement mécanique.

2.4. Synthèse

Le test de flexion 3-points révèle une importante différence de comportement mécanique, d'une part entre les constituants purs transformés et leurs mélanges, et d'autre part entre les différentes formulations. L'incorporation de protéines dans l'amidon est responsable de l'affaiblissement du comportement mécanique des extrudés amylo-protéiques. La présence des fibres dans la farine de pois fragilise la résistance mécanique des matériaux extrudés. Les modèles phénoménologiques ne permettent pas de modéliser précisément la réponse mécanique des matériaux en fonction de la fraction volumique de leurs particules. En effet, pour une même formulation (même fraction volumique de protéines et fibres), les propriétés mécaniques diffèrent selon les conditions de transformation ce qui suggère une influence des caractéristiques morphologiques.

3. Morphologie

La morphologie des matériaux extrudés est caractérisée par microscopie confocale à balayage laser avec un marquage des protéines afin de pouvoir quantifier les caractéristiques morphologiques grâce à l'analyse d'image.

3.1. Observations microscopiques

Matières natives

Les observations microscopiques de FP et de mélange AP 2/1 à l'état natif sont présentées en Figure 93. Les protéines de la farine native forment une phase continue qui entoure les grains d'amidon alors que les protéines de mélange AP 2/1 forment une structure indépendante. L'assemblage des protéines dans le mélange AP peut-être dû au processus d'extraction hydrothermique du PPI. La phase protéique contient probablement des corpuscules protéiques, qui ne sont pas décelables par MCBL en raison de leur faible taille (1 μm).

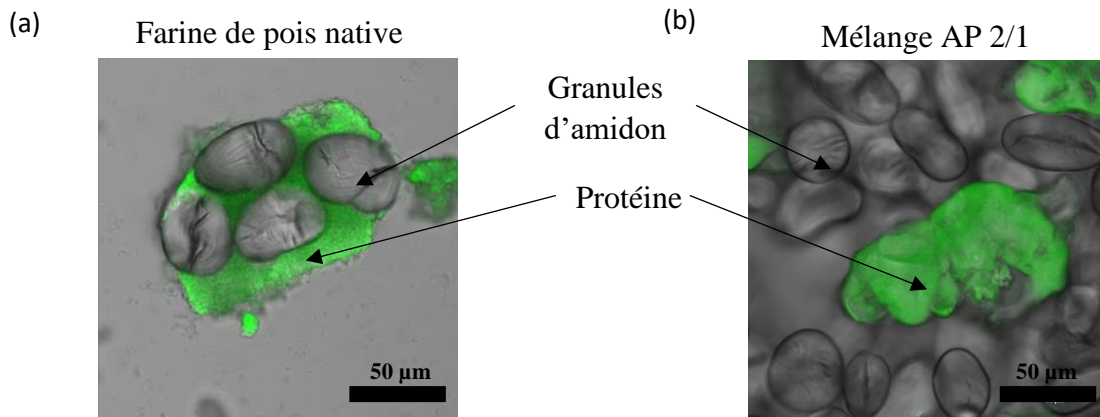


Figure 93. Observation au microscope confocal à balayage laser de (a) la farine et (b) mélange AP 2/1 à l'état natif.

Matériaux extrudés

Les images de MCBL des matériaux extrudés montrent des agrégats protéiques dispersés dans une matrice continue d'amidon (Figure 94).

Les agrégats protéiques de taille très variable (environ 10-400 μm en longueur) se présentent sous différentes formes, irrégulières (sphérique, ellipsoïde, fibrillaire). Ces agrégats forment des particules dispersées de manière aléatoire dans la matrice d'amidon amorphe, ce qui confère à ces matériaux une morphologie de composite. Ils sont faiblement orientés dans la direction de l'écoulement en sortie de l'extrudeuse. Cette faible orientation s'expliquerait par la faible vitesse de cisaillement apparente dans la filière d'extrusion ($\approx 11 \pm 2 \text{ s}^{-1}$) calculée d'après les conditions d'extrusion (Jebalia et al., 2019). Par la suite, les matériaux seront dénommés

composites. Les composites extrudés à $EMS \leq 200$ kJ/kg présentent une surface d'agrégats protéiques plus élevée que ceux extrudés à des EMS plus élevées.

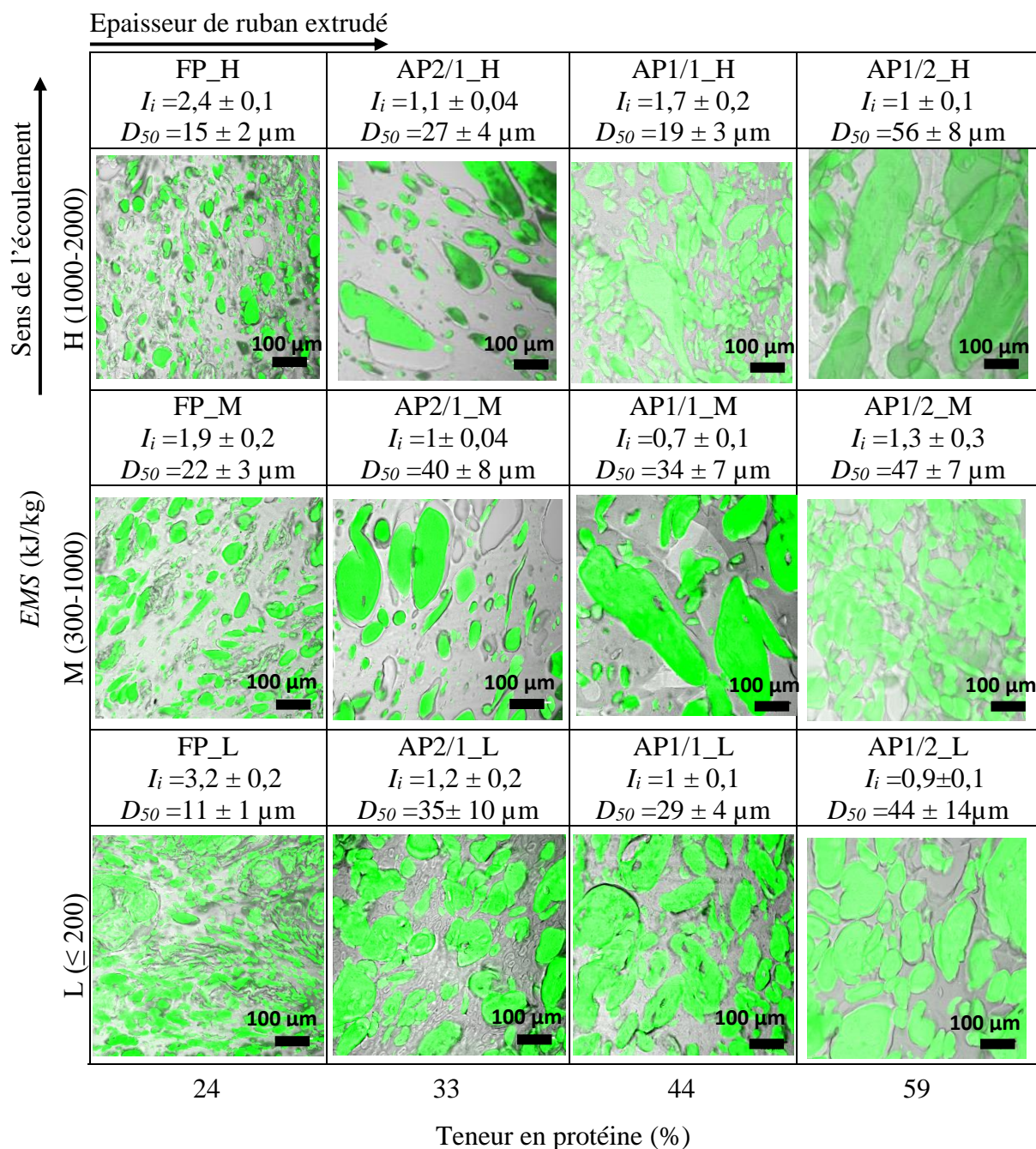


Figure 94. Images obtenues par MCBL, des morphologies des matériaux amylo-protéiques extrudés présentées en fonction de leur teneur en protéines (direction horizontale) et de leur EMS durant l'extrusion (direction verticale). Les protéines sont colorées en vert grâce à l'acide fuchsine. L'amidon amorphe, non coloré, est en gris. L'espace blanc, à l'interface de l'amidon et des agrégats de protéines, indique les vides. I_i est l'indice d'interface entre les deux phases. D_{50} est la taille médiane d'agrégats protéiques.

Les granules d'amidon sont transformés en une matrice homogène d'amidon amorphe, à l'exception des composites FP_L et AP2/1_L qui présentent des granules d'amidon fantômes déformés (taille $\approx 22 \mu\text{m}$) piégés par des protéines dans FP_L, et dispersés et allongés en phase continue (amidon amorphe) dans AP2/1_L (Figure 95a et b respectivement). Le composite FP_L présente ainsi une moindre continuité de la phase d'amidon.

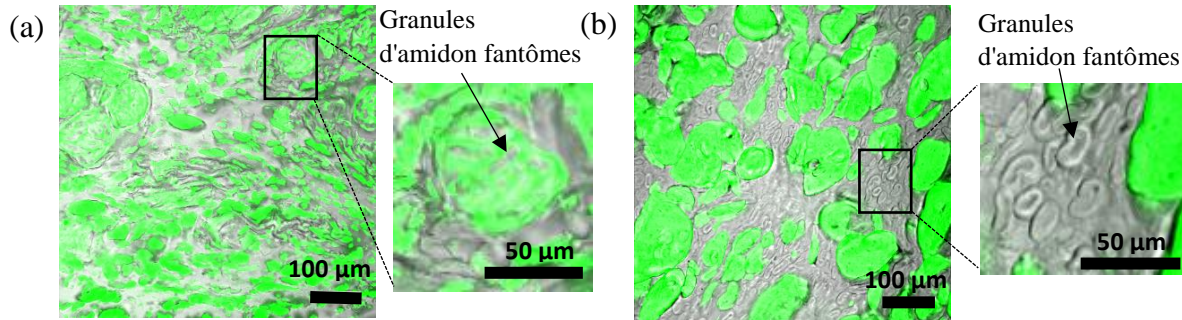


Figure 95. Observation des granules d'amidon fantômes dans les composites (a) FP_L et (b) AP2/1_L. Les protéines sont colorées en vert grâce à l'acide fuchsine. L'amidon amorphe non coloré est en gris.

Une morphologie similaire, de particules dispersées dans une matrice, a également été observée pour la farine de maïs thermomoulée ou extrudée, et pour les mélanges amidon de maïs-zéine thermomoulés de concentration en zéine inférieure à 20 % (b.s.) (Chanvrier et al., 2005), et aussi pour le mélange amidon de blé-zéine avec une teneur en zéine de 30 % (b.s.) soumis au cisaillement ($\dot{\gamma} = 36- 120 \text{ s}^{-1}$ à $T = 95^\circ\text{C}$) (Habeych et al., 2008). Selon Batterman-Azcona et al. (1999), les agrégats protéiques résultent de la libération des protéines des corpuscules protéiques, leur dénaturation et agrégation sous l'action de l'énergie thermomécanique. Lors de l'extrusion, cette détérioration des corpuscules protéiques est vraisemblablement concomitante à la fusion et déstructuration des grains d'amidon sous l'effet du cisaillement et des hautes températures.

Les images de la Figure 94 suggèrent que les agrégats protéiques dans les composites de mélanges AP sont de plus grande taille que dans les composites à base de FP. Cette différence est probablement due à l'organisation initiale de constituants dans la matière native où les protéines de mélange AP sont assemblées, alors que dans la farine, elles enchâssent les grains d'amidon qui vont être déstructurés (Figure 93).

Les images de mélange AP 1/2 suggèrent que les agrégats protéiques sont connectés et forment une morphologie co-continue avec la phase d'amidon. Cependant, la génération des

chemins géodésiques et la mosaïque d'images ont montré que la phase protéique est discontinue et que les particules sont dispersées (Figure Annexe-4.1-2).

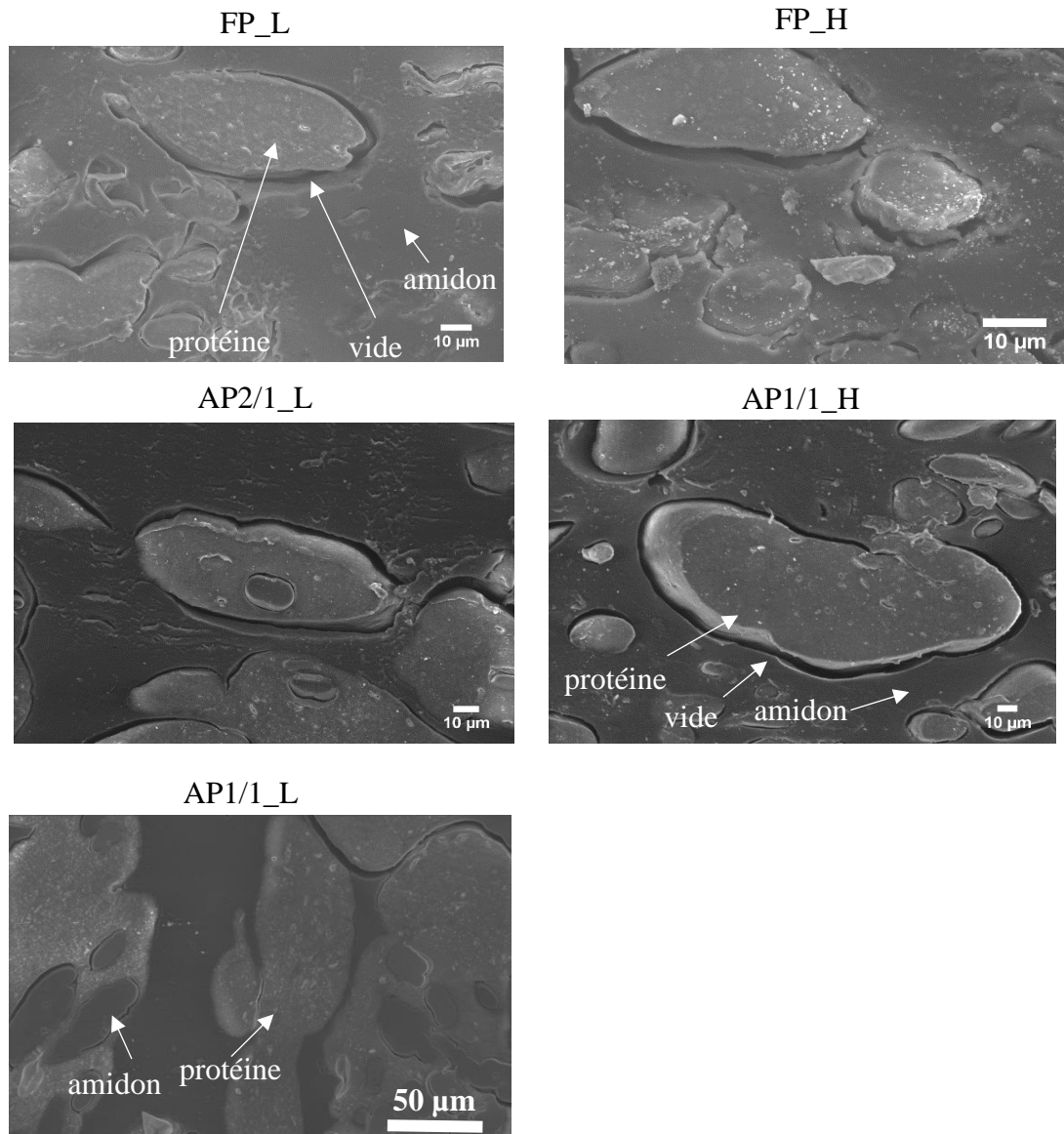


Figure 96. Images de microscopie électronique à balayage des composites de farine de pois (a) et de mélange amidon-protéine (b). Des vides ont été observés à l'interface entre l'amidon amorphe et les agrégats de protéines.

Les images de MCBL démontrent une séparation de phases entre l'amidon et les agrégats protéiques en raison de la présence de vides à l'interface. La présence de ces vides est confirmée par l'observation des échantillons de composites par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 96). Ces vides peuvent résulter d'un décollement interfacial lors du refroidissement de composite à la sortie de la filière de l'extrudeuse, ou bien lors de la découpe des échantillons pour l'analyse au microscope (cryosection pour MCBL et lame de rasoir pour

MEB). Dans d'autres études, des vides ont été observés à l'interface entre l'amidon et les protéines, indiquant une mauvaise adhérence interfaciale, sur des mélanges amidon-zéine (Habeych et al., 2008). Utracki (2002) explique la présence de vides dans les mélanges de polymères par la mauvaise compatibilité des phases. Ces vides peuvent être le siège de concentration de contraintes et d'initiations de fissure, puis de rupture, et leur présence peut ainsi expliquer le comportement moins ductile (ou plus fragile) des mélanges par rapport au matériau qui leur sert de matrice (amidon amorphe), à l'instar de ce qui avait été observé pour les mélanges amidon/zéine et la farine de maïs (Chanvrier et al., 2006; Guessasma et al., 2008).

En raison de l'importante teneur en fibres (26% b.s) dans les composites à base de FP, une coloration de ce composant est effectuée en utilisant le calcofluor-white, qui se fixe sur la cellulose des fibres. Le protocole de la coloration est décrit dans annexe 4 (Figure Annexe-4.3). Les fibres peuvent se présenter sous la forme de particules indépendantes des autres phases, de largeur environ 60 μm et de longueur 200 μm (Figure 97a) ou bien sous forme fibrillaire avec une dispersion à travers les particules de protéines (Figure 97b) ou au sein de la matrice d'amidon (Figure 97c). Ces différentes caractéristiques peuvent s'expliquer par l'effet destructurant et dispersant du traitement mécanique (cisaillement) sur les fibres elles-mêmes.

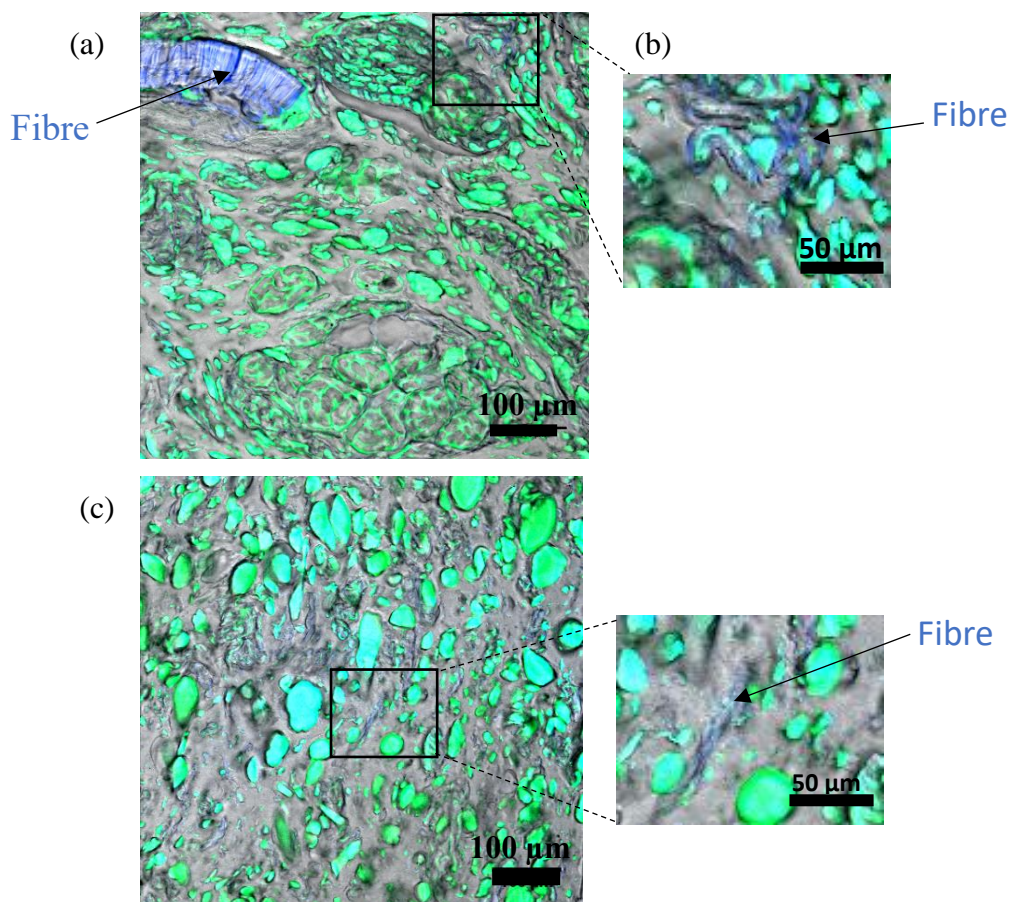


Figure 97. Observation microscopique des fibres dans les composites de la farine de pois (a) FP_L et (b) FP_H par MCBL. Les fibres sont colorées en bleu, et les protéines sont colorées en vert. Quelques protéines ont une couleur verte bleuâtre à cause du contraste élevé.

En conclusion, les observations au MCBL de composites de pois montrent clairement que la variation de l'intensité du traitement thermomécanique (*EMS*) et la formulation de la matière première conduit à différentes morphologies. Dans la section suivante, une analyse d'images est mise en œuvre pour quantifier les caractéristiques morphologiques de composites.

3.2. Analyse de la morphologie des phases

Pour obtenir des données quantitatives sur la morphologie des composites, une analyse d'images a été réalisée à partir des images obtenues par MCBL, afin de relier la morphologie, d'une part, au traitement thermomécanique et à la transformation des constituants, et d'autre part, aux propriétés mécaniques des composites.

Les caractéristiques morphologiques des composites sélectionnés pour cette partie d'étude sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16. Caractéristiques morphologiques des composites de pois déterminées par analyse des images MCBL ($634 \times 634 \mu\text{m}^2$).

Matière première	Echantillons	Périmètre total des agrégats protéiques (mm)	Aire totale des agrégats protéiques (mm^2)	Indice d'interface I_i	Taille médiane des agrégats protéiques D_{50} (μm)	Ratio surfacique de protéines RS
Farine de pois	FP_L	35 ± 4	$0,13 \pm 0,02$	$3,2 \pm 0,2$	11 ± 1	$0,31 \pm 0,05$
	FP_M	18 ± 1	$0,1 \pm 0,01$	$1,9 \pm 0,2$	22 ± 3	$0,24 \pm 0,02$
	FP_H	21 ± 1	$0,08 \pm 0,01$	$2,4 \pm 0,1$	15 ± 2	$0,19 \pm 0,02$
AP 2/1	AP2/1_L	13 ± 1	$0,13 \pm 0,04$	$1,2 \pm 0,2$	35 ± 10	$0,31 \pm 0,01$
	AP2/1_M	10 ± 1	$0,1 \pm 0,02$	$1 \pm 0,04$	40 ± 4	$0,24 \pm 0,05$
	AP2/1_H	9 ± 2	$0,07 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,04$	27 ± 4	$0,17 \pm 0,05$
AP 1/1	AP1/1_L	15 ± 1	$0,23 \pm 0,03$	$1 \pm 0,1$	29 ± 4	$0,55 \pm 0,07$
	AP1/1_M	9 ± 2	$0,17 \pm 0,07$	$0,7 \pm 0,1$	34 ± 7	$0,40 \pm 0,07$
	AP1/1_H	22 ± 1	$0,18 \pm 0,04$	$1,7 \pm 0,2$	19 ± 3	$0,43 \pm 0,01$
AP 1/2	AP1/2_M	18 ± 2	$0,21 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,3$	47 ± 7	$0,50 \pm 0,05$
	AP1/2_H	11 ± 1	$0,14 \pm 0,04$	$1 \pm 0,1$	56 ± 8	$0,33 \pm 0,01$
	AP1/2_L	13 ± 1	$0,21 \pm 0,04$	$0,9 \pm 0,1$	44 ± 14	$0,50 \pm 0,01$

Le périmètre total des agrégats protéiques (P) est plus élevé pour les extrudés de FP (18 à 35 μm) que les extrudés à base de mélanges AP (9 à 22 μm). L'aire totale des agrégats protéiques (A) et le ratio surfacique (RS) qui en résulte, sont environ 2 fois plus faibles dans le cas des extrudés avec un ratio A/P de 2 (FP, mélange AP 2/1) ($A=0,07-0,13 \text{ mm}^2$; $RS=0,17-0,31$) que les extrudés de mélanges AP 1/1 et 1/2 ($A=0,14-0,23 \text{ mm}^2$; $RS=0,4-0,55$). Cette différence de valeurs de A et P , résulte en un indice d'interface (I_i) entre l'amidon et les protéines plus élevée dans le cas des extrudés de la farine de pois, 1,9-3,2 contre 0,7- 1,7 pour les extrudés de mélanges AP. Les écart-type de A , RS et I_i sont très variables tant en fonction de la composition que du traitement.

Les courbes de distribution de la taille des agrégats protéiques sont présentées par les variations de pourcentage cumulé de l'aire totale occupée par les agrégats protéiques en fonction de leur taille (Figure 98). L'ajustement très satisfaisant de ces courbes par la fonction de Gompertz (Equation 45, voir §4.2, chapitre 2) a permis de déterminer avec précision ($R^2 > 0,98$) la taille médiane des agrégats protéiques (D_{50}) (Tableau 16). Les composites à base de mélange AP 1/2 présentent les plus larges agrégats protéiques (44-56 μm), viennent ensuite le mélange AP 2/1 (27-40 μm), AP 1/1 (19- 34 μm) et finalement la farine de pois (11-22 μm).

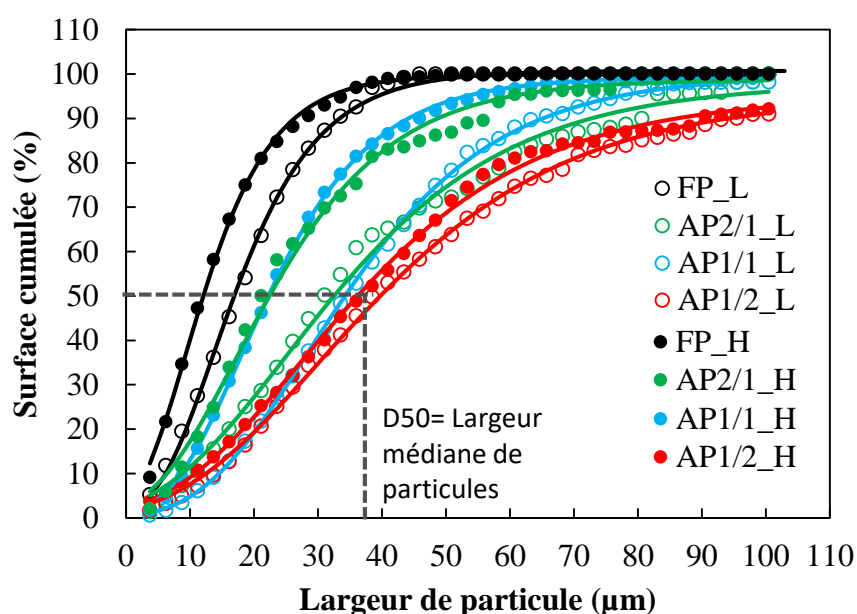


Figure 98. Distributions cumulatives de la taille des agrégats protéiques des échantillons de composites. Les courbes représentent l'ajustement des données avec la fonction de Gompertz (Equation 45, $R^2 > 0,98$). Les symboles vides et pleins correspondent aux échantillons extrudés à une EMS faible et élevée, respectivement.

Pour une même formulation, les courbes de distribution de taille, et les valeurs de D_{50} sont différentes selon l' EMS . Les composites de mélange AP 1/2, présentent des écart-type de

D_{50} très importants (7-14 μm) probablement en raison de la morphologie de la phase protéique, qui est, d'une part très hétérogène, et d'autre part, quasi continue, ce qui rend difficile la délimitation des agrégats protéiques pour mesurer leurs tailles.

Relations entre les caractéristiques morphologiques

Une analyse en composante principale est réalisée pour les caractéristiques morphologiques et la formulation: teneur en protéines, et la fraction volumique de particules Φ_{P+F} calculée à partir de la fraction massique en base sèche (Equation 31, voir §1.3, chapitre 2). La Figure 99 montre les principales corrélations : la surface (A) de protéines est indépendante de leur périmètre mais positivement corrélée avec la teneur en protéines et Φ_{P+F} . L'indice d'interface (I_i) est positivement corrélé avec le périmètre, et négativement corrélé avec la taille médiane des agrégats protéiques (D_{50}), ($R^2=0,74$), indiquant que plus la taille des agrégats protéiques est élevée, plus l'interface entre protéines et amidon est faible (Figure 100a).

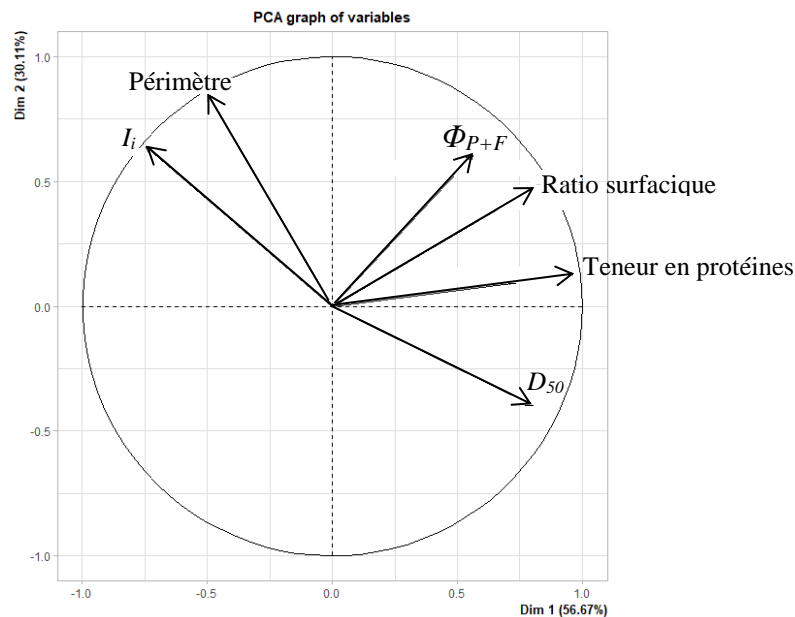


Figure 99. Analyse en composantes principales des caractéristiques morphologiques (Indice d'interface I_i , taille médiane des agrégats protéiques D_{50} , périmètre, ratio surfacique et surface de la phase protéique) ainsi que la teneur en protéines et la fraction volumique de particules (P+F) des composites amyloprotéiques extrudés.

Cette tendance confirme les observations des composites au MCBL (Figure 94) où les composites à base de mélanges AP présentent quelques larges agrégats protéiques, dont le périmètre total est plus faible que celui de nombreux petits agrégats protéiques des composites de la farine de pois, ce qui est géométriquement logique.

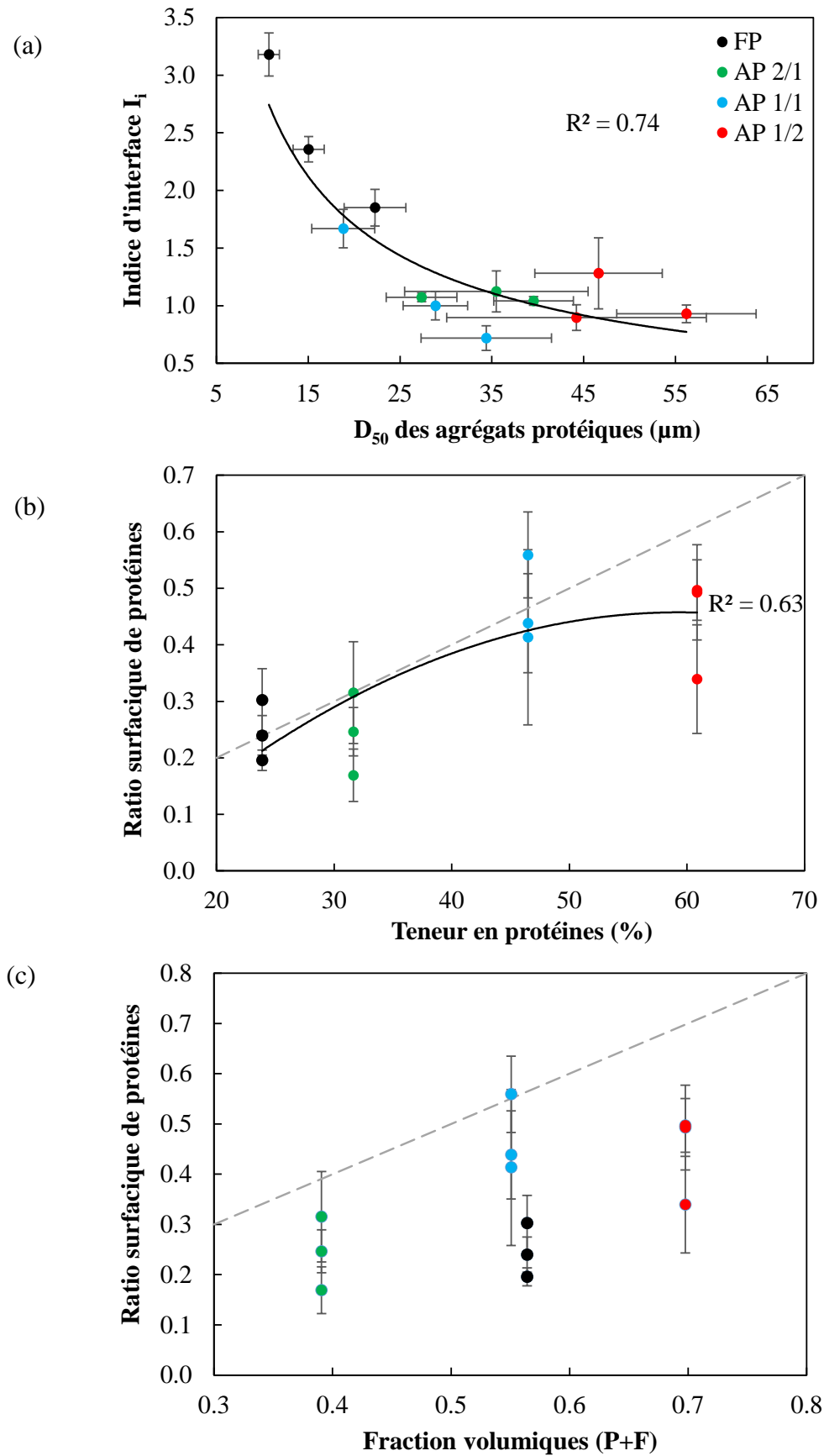


Figure 100. Variation de l'indice d'interface amidon-protéine (I_i) avec la taille médiane des agrégats de protéines (D_{50}) (a) et du ratio surfacique de protéines avec la teneur en protéines (b)

et la fraction volumique de particules (c) dans les composites. Les courbes continues correspondent à l'ajustement de données selon une fonction de puissance ($y = 17x^{-0,8}$) en (a) et une fonction polynômiale ($y = -0,0002x^2 + 0,02x - 0,23$) en (b). La dispersion de données pour la même formulation est due à la différence de l'*EMS* appliquée.

Les variations du ratio surfacique de protéines *RS* avec la teneur en protéines conduisent à une bonne concordance entre ces deux indicateurs, sauf pour les composites du mélange AP 1/2 en raison de la faible valeur de *RS* obtenue dans ce cas (Figure 100b). En outre, les valeurs de *RS* ne sont pas en bon accord avec la fraction volumique de particules, d'une part, parce que la fraction volumique prend en compte les 3 dimensions des particules, alors que le ratio surfacique résulte d'observations en 2D, et d'autre part parce que, dans le cas des composites FP, *RS* ne prend pas en compte la surface occupée par les fibres (Figure 100c).

Caractéristiques morphologiques et transformation des constituants

Pour les composites de même formulation élaborés selon différentes conditions d'extrusion (*EMS*), les valeurs de *RS* sont dispersées. En effet, la surface de protéines ne dépend pas uniquement de la proportion de protéines mais aussi de leur état de transformation, ainsi que de celui de l'amidon, qui varient selon l'intensité du traitement thermomécanique et le ratio surfacique (*RS*) de protéines est négativement corrélé avec l'*EMS* ($R^2=0,63$). Or, l'hydro-solubilité de solides ($WSI_{solides}$) est positivement corrélée ($R^2=0,74$) avec l'*EMS* (Figure 101a). La tendance inverse des variations de *RS* et $WSI_{solides}$ avec l'*EMS* peut donc être attribuée à l'accentuation de la déstructuration de l'amidon qui favoriserait le gonflement de l'amidon amorphe, conduisant ainsi à une plus grande surface de la phase continue d'amidon amorphe au détriment de la phase dispersée constituée d'agrégats protéiques.

L'indice d'interface est négativement corrélé avec la solubilité de protéines dans DTE, en raison de l'agrégation des protéines par des ponts disulfures, qui réduit ainsi l'interface entre les deux phases (Figure 101b).

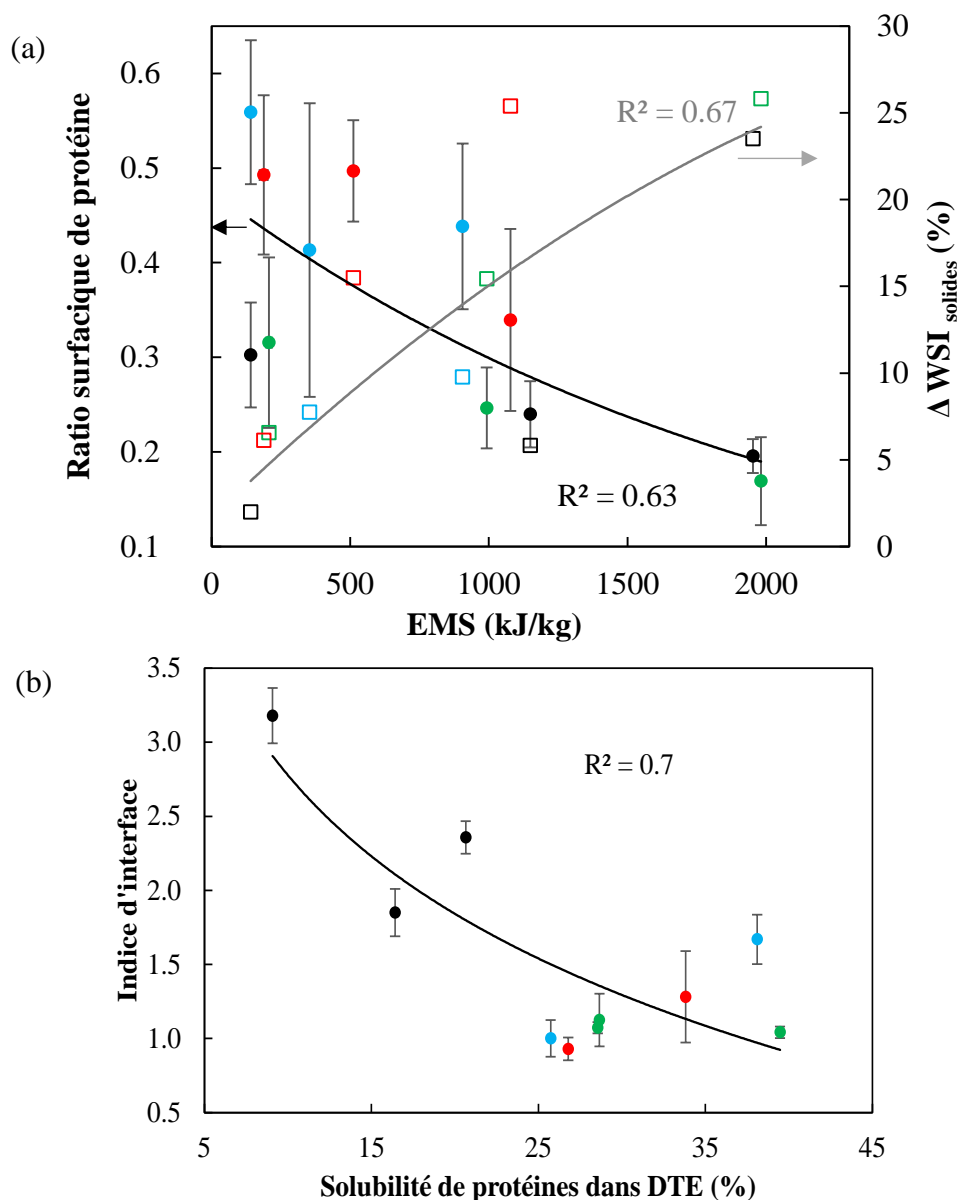


Figure 101. (a) Variation du ratio surfacique de protéines et de l'indice de solubilité des solides ($WSI_{solides}$) en fonction de l'énergie mécanique spécifique (EMS), et (b) variation de l'indice d'interface I_i avec la solubilité de protéines dans DTE. Les courbes représentent l'ajustement de données selon une fonction de la loi exponentielle $y = 0,4759e^{0,0005x}$ pour le ratio surfacique et une fonction linéaire $y = 0,01x + 8,28$ pour l'indice de solubilité (a) et selon une fonction logarithmique $y = -1,4 \ln(x) + 6$ pour (b).

La simulation du procédé d'extrusion par Ludovic® (voir §4, partie 1) a permis de révéler une corrélation négative entre le ratio surfacique des protéines et l' EMS calculée, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux, mais la prévision explicite de la morphologie nécessite sans doute une connaissance plus précise du comportement rhéologique par la prise en compte de la transformation des biopolymères.

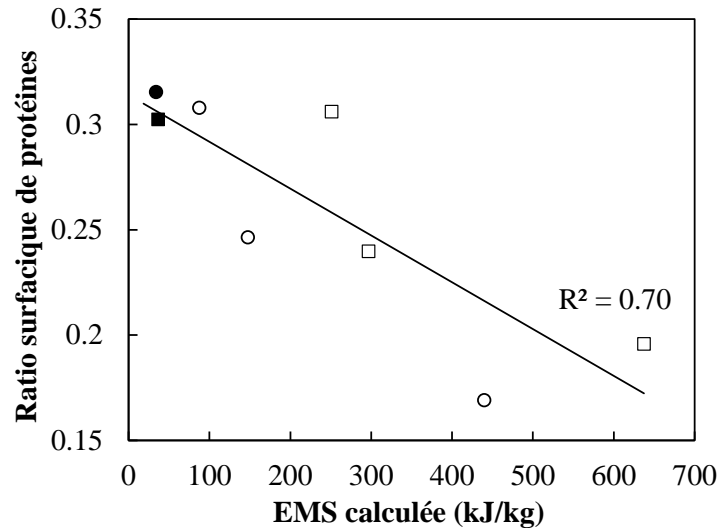


Figure 102. Variation du ratio surfacique de la phase protéique en fonction de l'EMS calculée par le logiciel Ludovic®. Les simulations sont effectuées pour la farine de pois (■ □) et le mélange AP 2/1 (● ○) à 25% (symboles vides) et 35 % (symboles remplis) teneur en eau.

3.3. Synthèse

L'observation de matériaux extrudés à base d'amidon et de protéines de pois par MCBL a révélé une morphologie composite, caractérisée par des agrégats protéiques dispersés dans une matrice continue d'amidon amorphe, avec présence de vides à l'interface. La transformation de l'amidon et de protéines, gouvernée par l'intensité du traitement thermomécanique (*EMS*), et la formulation de la matière première ont conduit à différentes caractéristiques morphologiques, notamment en termes de ratio surfacique de protéines et d'indice d'interface entre l'amidon et les protéines. L'intensification du traitement thermomécanique conduit à une surface plus importante de la phase d'amidon amorphe, en raison de sa forte hydrosolubilité et son gonflement à des *EMS* élevées, au détriment de la phase protéique.

4. Relation entre comportement mécanique et morphologie

La taille médiane des agrégats protéiques, D_{50} , étant bien corrélée avec l'indice d'interface I_i , l'étude de la relation entre les propriétés mécaniques et la morphologie est présentée dans cette partie en considérant l' I_i comme indicateur de la morphologie des composites. La contrainte à la rupture est négativement corrélée ($R^2=0,88$) à l'indice d'interface des composites issus de FP et du mélange AP2/1 (Figure 103a). Cependant, les composites à base de mélanges AP 1/1 et 1/2 présentent des valeurs dispersées de contrainte à la rupture, indépendantes de l'indice d'interface. Par exemple, les composites à base de mélange AP1/2 ayant le même I_i ($\approx 0,9$) présentent des valeurs différentes de la contrainte à la rupture (13 et 28 MPa).

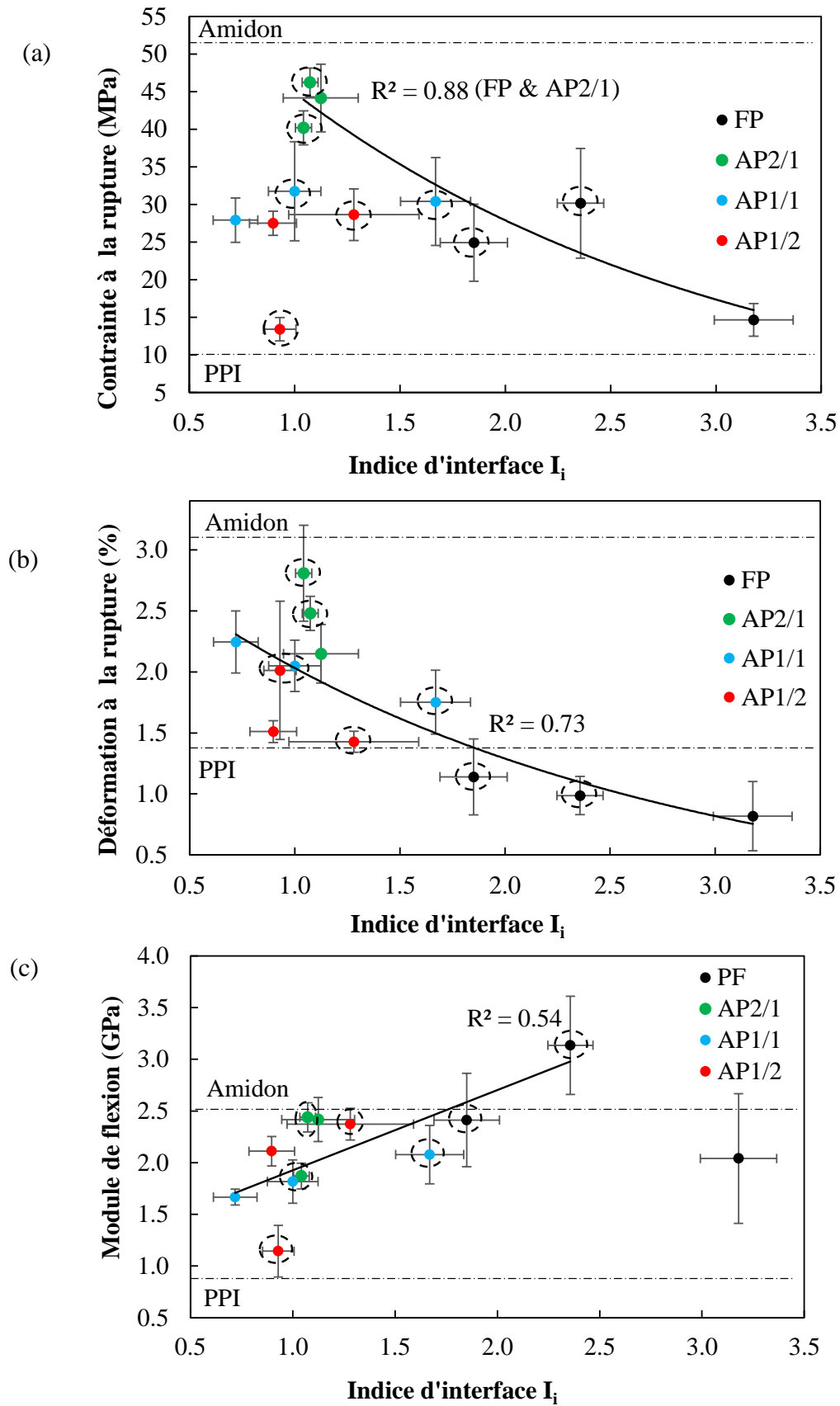


Figure 103. Variations des propriétés mécaniques de composites avec l'indice d'interface. Les lignes horizontales pointillées correspondent aux propriétés mécaniques de constituants purs

(PPI, amidon). Les courbes correspondent à l'ajustement de données en utilisant une fonction exponentielle, $y = 72e^{-0,47x}$ pour (a) et $y = 3,2e^{-0,45x}$ pour (b), et une fonction linéaire $y = 0,78x + 1,1$ pour (c, mis à part le dernier point). Les cercles pointillés correspondent aux échantillons sélectionnés pour l'analyse de propriétés mécaniques locales.

Une corrélation négative satisfaisante ($R^2=0,73$) est obtenue entre la déformation à la rupture et l'indice d'interface, indépendamment de la formulation (Figure 103b). Cette tendance peut être expliquée par la faible adhésion interfaciale entre la matrice d'amidon et les agrégats protéiques, suggérée par la présence de vides à l'interface dans les images de microstructure révélées par MCBL et MEB (Figure 94-96). Ainsi, plus l'indice d'interface est élevé, plus la quantité de vides et la décohésion des phases, sous l'effet de la contrainte, sont accentuées et plus la résistance mécanique du composite est affaiblie. Comme leur indice d'interface est le plus élevé, les composites de la farine de pois sont les matériaux les plus fragiles.

Les variations de module de flexion (E) avec l'indice d'interface montrent, qu'en dépit d'une importante dispersion de ces valeurs, une corrélation positive peut être obtenue (Figure 103c ; $R^2=0,54$), l'échantillon PF_L mis à part, en raison d'une moindre continuité de la phase amidon de sa morphologie. Les variations des valeurs de (E) ont également été étudiées en fonction d'autres caractéristiques morphologiques, notamment la taille médiane des agrégats protéiques (D_{50}) et le ratio surfacique (RS) (Figure Annexe-5.1-2) mais la dispersion des points ne permet pas de mettre en évidence une corrélation avec ces caractéristiques morphologiques.

La morphologie, seule, ne permet donc pas d'expliquer la dispersion des valeurs de propriétés mécaniques, notamment dans le cas de la contrainte à la rupture pour les composites à teneur élevée en protéines (AP 1/2).

Synthèse

L'étude de la relation entre les propriétés mécaniques de composites amylo-protéiques et leur morphologie a révélé d'une part, que la déformation à la rupture de composites dépend de l'indice d'interface entre l'amidon et les protéines, reflétant la décohésion des agrégats protéiques de la matrice d'amidon sous l'effet de la contrainte, et d'autre part, que les variations de contrainte à la rupture et du module de flexion ne peuvent être expliquées seulement par les caractéristiques morphologiques de composites. La dispersion de ces propriétés mécaniques peut être due à une différence de propriétés intrinsèques des phases et de l'interphase.

5. Propriétés mécaniques locales de composites

Les propriétés mécaniques locales sont mesurées pour les composites : FP_M, FP_H, AP2/1_M, AP2/1_H, AP1/1_L, AP1/1_H, AP1/2_M et AP1/2_H, indiqués en *Figure 103*, qui couvrent la plus large gamme de module et de l'indice d'interface. Deux échantillons sont ainsi sélectionnés pour chaque formulation. La profondeur optimale de l'indentation est déterminée à partir de la courbe présentant la variation du module de Young (E) en fonction de la profondeur d'indentation pour les échantillons de constituants purs (amidon thermomoulé, PPI extrudé) et de composite FP_H (*Figure 104*). La profondeur d'indentation optimale est de 3 μm car au-delà de cette valeur, la variation de E est négligeable. La dispersion des valeurs de E pour des profondeurs inférieures à 3 μm est due à la difficulté de mesurer correctement la surface de contact en raison de la rugosité résiduelle de l'échantillon. Ainsi, dans tous les tests de nanoindentation, une profondeur d'indentation de 3 μm est utilisée, correspondant à une largeur d'indentation, d , de $\sim 21 \mu\text{m}$.

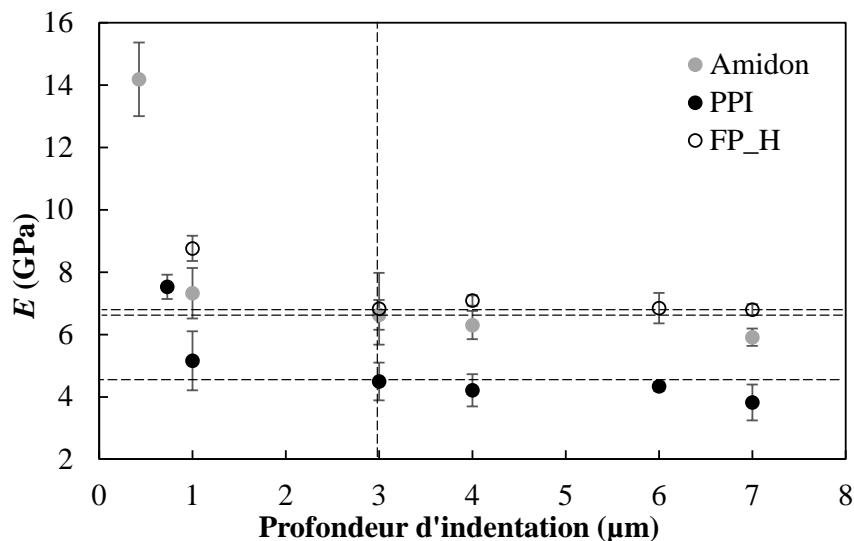


Figure 104. Variation du module de Young (E) avec la profondeur d'indentation, dans le cas des échantillons de l'amidon thermomoulé, PPI extrudé et de composite FP_H. Pour chaque échantillon et profondeur, E est calculé comme la moyenne des valeurs obtenues pour toutes les indentations indépendamment de la position. Les pointillés horizontaux se réfèrent aux valeurs de E obtenues à une profondeur de 3 μm .

La position de chaque indentation sur les composites est identifiée en utilisant les images de microscopie optique obtenues après le test de nanoindentation (*Figure Annexe-6.1*). La *Figure 105* présente des exemples d'images microscopiques de composites montrant les empreintes de l'indenteur générées lors de l'indentation. Les empreintes peuvent se situer sur les phases d'amidon, de protéines et de fibres, et sur les interphases amidon/protéines (A/P) et

amidon/fibres (A/F). Les propriétés de l'interphase prennent en compte la contribution des deux phases, en plus de l'interface. Des empreintes au contact entre les particules de protéines (P/P) sont observées sur les composites AP 1/2 qui ont la plus forte teneur en protéines (61% b.s.). Les empreintes sur la phase fibreuse et l'interphase A/F sont détectées seulement sur le composite FP_M. Toutes les grilles d'indentation (5 lignes \times 5 colonnes, Figure 105) montrent des empreintes sur les phases d'amidon et de protéines, et l'interphase A/P, sauf pour AP1/2_M, pour lequel aucune empreinte n'est observée sur la phase d'amidon, en raison de la surface importante de la phase protéique qui réduit la probabilité d'indenter la phase d'amidon. Une valeur moyenne de module de Young (E) est calculée pour chaque phase et interphase de composites, et aussi pour les constituants purs (Figure 107, Tableau 17).

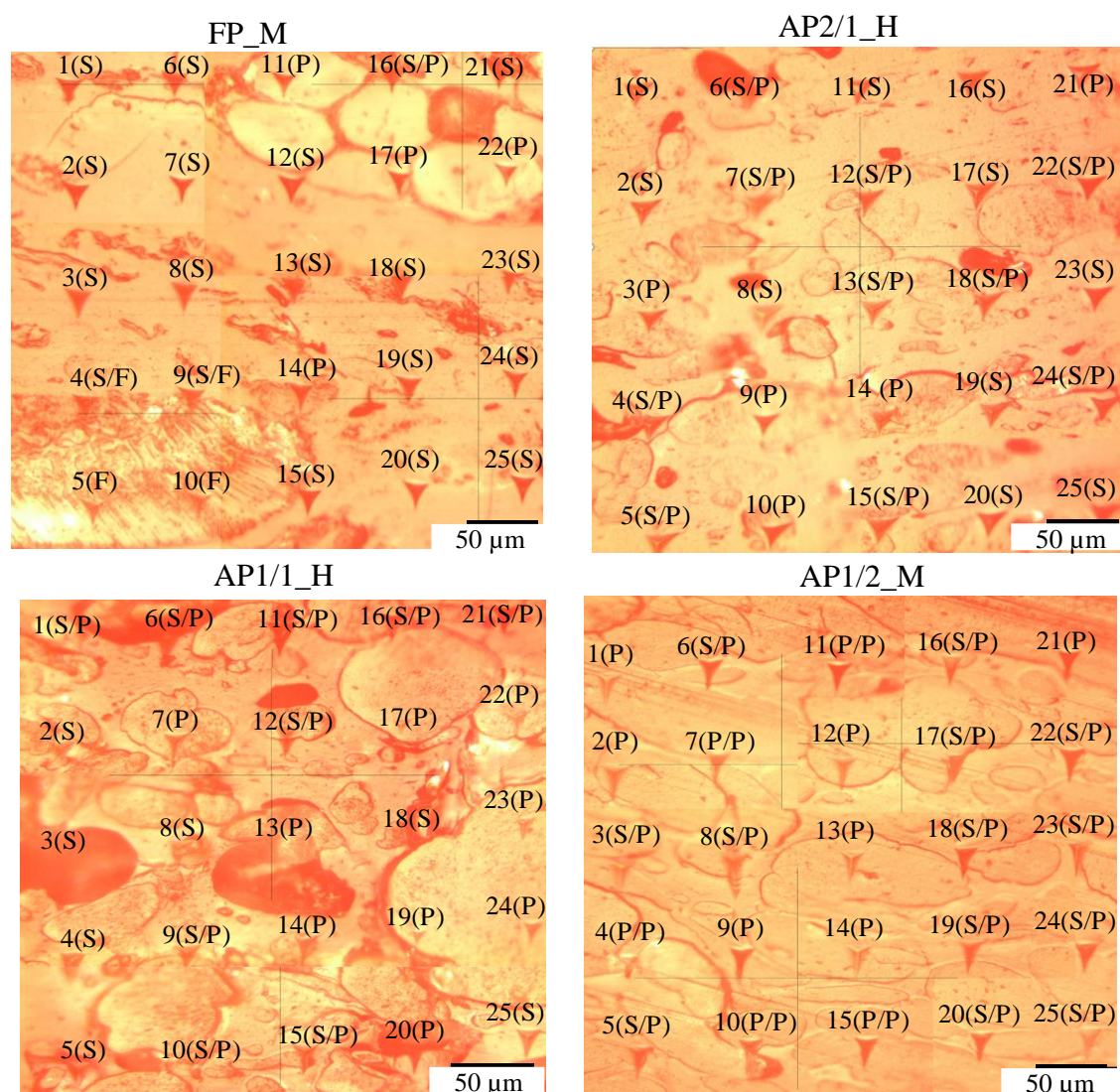


Figure 105. Images de microscopie optique obtenues après le test de nanoindentation montrant les empreintes générées lors de l'indentation des composites de pois (S: amidon, P: protéine, F:

fibre, S/P: amidon/protéine, S/F: amidon/fibre et P/P: empreintes au contact entre les particules de protéines). Aucune empreinte sur la phase d'amidon n'est identifiée pour AP1/2_M.

La Figure 106 montre des exemples de courbes typiques de nanoindentation, obtenues pour trois positions différentes, pour le composite AP1/1_L.

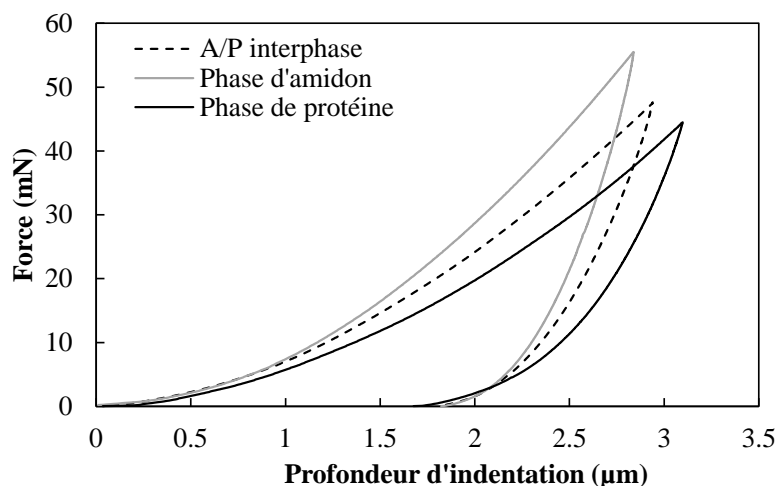


Figure 106. Courbes typiques de nanoindentation obtenues aux phases de l'amidon et de protéine, et à l'interphase amidon/protéine (A/P) pour le composite AP1/1_L.

Constituants purs

Le module de Young (E) des échantillons d'amidon thermomoulé ($6,6 \pm 0,5$ GPa) est plus élevé que celui de PPI extrudé ($4,5 \pm 0,6$ GPa) (Tableau 17). Ce résultat est cohérent avec celui du test de flexion 3-points où l'amidon thermomoulé présente un module plus élevé que le PPI extrudé (2,52 GPa et 0,9 GPa, respectivement).

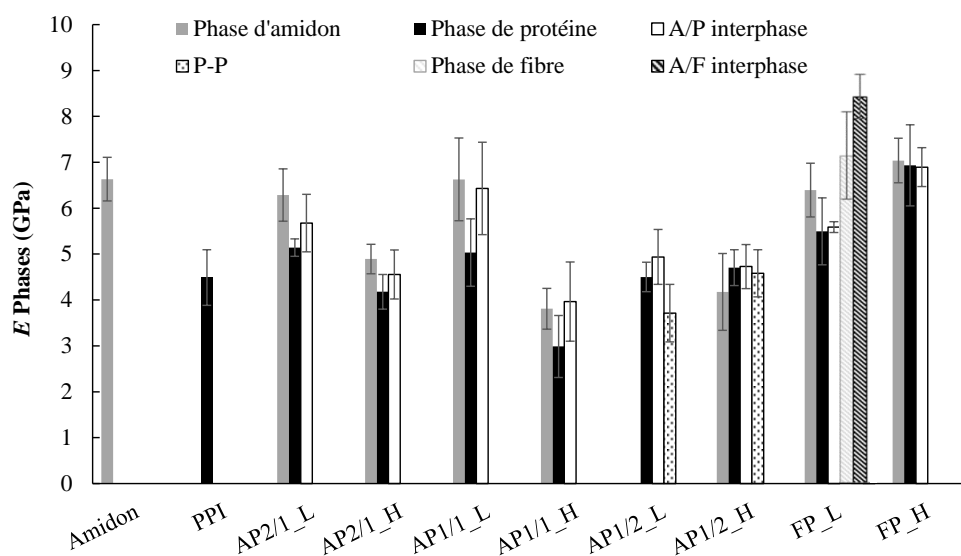


Figure 107. Valeurs des modules de Young (E) obtenues pour les constituants purs, et les composites sur les différentes phases et interphases (A/P amidon/protéine, A/F amidon/fibre)

et au contact entre les particules protéiques (P-P). Le module de la phase fibre et de l'interphase A/F n'a pu être mesuré que pour le composite FP_M. Le module de la phase d'amidon n'a pu être mesuré pour le composite AP1/2_M car aucune courbe d'indentation n'a pu être obtenue sur cette phase.

Tableau 17. Valeurs du module de Young des phases d'amidon et de protéines, et de l'interphase A/P obtenues pour les composites de pois (ANOVA, $p < 0,5$, à un niveau de confiance de 5%). L'ANOVA est réalisée pour étudier à la fois la variance de modules entre les phases pour un même échantillon, et aussi entre les composites de différentes compositions et niveaux de transformation.

Echantillons	E de la phase d'amidon (GPa)	E de la phase de protéine (GPa)	E de l'interphase A/P (GPa)
Amidon	6,6±0,5 ^(abc)	-	-
PPI	-	4,5±0,6 ^(efg)	-
FP_H	7±0,5 ^(a)	6,9±0,9 ^(a)	6,9±0,4 ^(ab)
FP_M	6,4±0,6 ^(abc)	5,5±0,7 ^(cde)	5,6±0,1 ^(cde)
AP2/1_M	6,3±0,6 ^(abcd)	5,1±0,2 ^(def)	5,7±0,6 ^(bcde)
AP2/1_H	4,9±0,3 ^(efg)	4,2±0,4 ^(fg)	4,6±0,5 ^(efg)
AP1/1_L	6,6±0,9 ^(abc)	5±0,7 ^(efg)	6,4±1 ^(abc)
AP1/1_H	3,8±0,5 ^(gh)	3±0,7 ^(h)	4±0,9 ^(fgh)
AP1/2_M	-	4,5±0,3 ^(efg)	4,9±0,6 ^(efg)
AP1/2_H	4,2±0,5 ^(fg)	4,7±0,4 ^(efg)	4,7±0,5 ^(efg)

Les lettres correspondent aux groupes de modules des phases et(ou) interphase non significativement différents.

Composites

Les valeurs du module de Young (E) des composites sont comprises entre 3 et 6,9 GPa pour la phase protéique, 4 et 6,9 GPa pour l'interphase A/P, et 4,2 et 7 GPa pour la matrice d'amidon. Elles sont du même ordre de grandeur, quoiqu'un peu supérieures que les valeurs obtenues par nanoindentation sur d'autres composites amylo-protéiques élaborés par extrusion de la farine de maïs et de mélanges amidon-zéine: 4,4±0,2 GPa, 4,6±0,2 GPa et 3,7±0,2 GPa pour la phase d'amidon, de zéine et de l'interphase A/P, respectivement (Guessasma et al., 2017).

Le composite à base de la farine (FP_L) présente des indentations dans la phase fibreuse, et l'interphase A/F conduit aux valeurs de modules les plus élevées 7±1 GPa et 8±0,5 GPa,

respectivement. Par conséquent, la présence de fibres dans la farine de pois peut expliquer les valeurs de module les plus élevées, à l'échelle globale, pour les composites de FP, 2-3,1 GPa, contre 1,1-2,4 GPa pour les composites à base de mélanges AP. En effet, les fibres servent de renforts en favorisant la rigidité des biocomposites (Bourmaud & Baley, 2012; Lee et al., 2007). En utilisant le test de nanoindentation, Rodriguez-Castellanos et al., (2015) ont montré que l'ajout de fibres de cellulose à la matrice amidon-gélatine augmente le module du matériau composites de 1,1 GPa à 2,4 GPa. Ce résultat a été attribué à une bonne adhésion et à la compatibilité chimique entre la cellulose et la matrice amidon/gélatine.

Les valeurs de module de Young (E) des matériaux testés par nanoindentation sont environ trois fois plus élevées que celles obtenues par le test de flexion 3-point (0,9-3,1 GPa) (Figure 108). Deux raisons peuvent expliquer cet écart. D'abord, la méthode de calcul, puisque le module est déterminé lors de la phase de déchargement dans le cas du test de nanoindentation, alors qu'il est déduit de la courbe de chargement dans l'essai de flexion 3-points. Ensuite, la teneur en eau des échantillons est diminuée à cause de l'évaporation de l'eau lors de la préparation des échantillons pour le test de nanoindentation, conduisant à une teneur en eau de $8\pm 1\%$ pour le test local alors qu'elle est de $12\pm 1\%$ pour les essais macroscopiques. Or, les propriétés mécaniques de l'amidon amorphe dépendent de la teneur en eau (Kristiawan et al., 2016), dans un rapport de 1,5 à 2 pour cet écart de teneur en eau. L'écart de module entre les constituants purs est plus marqué à l'échelle globale (par un facteur de 2,8) qu'à l'échelle locale (par un facteur de 1,5).

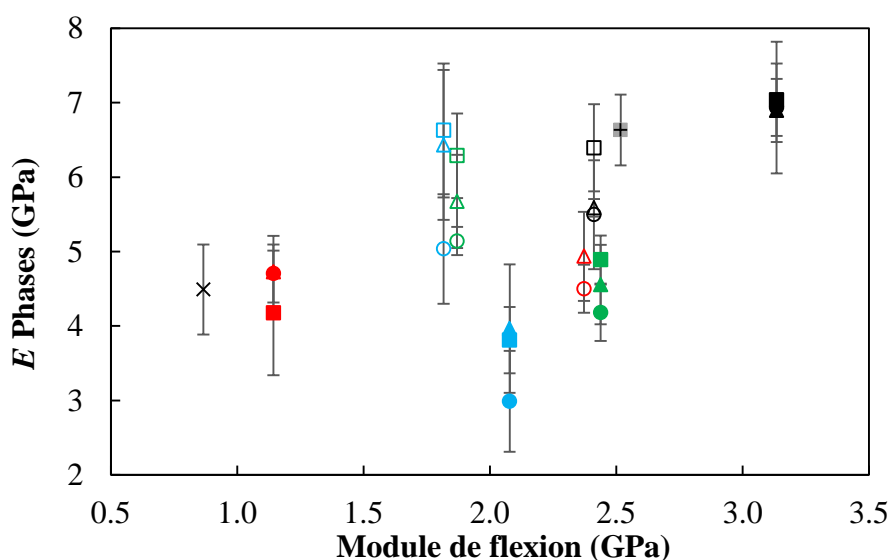


Figure 108. Comparaison des valeurs de modules de Young des phases de l'amidon (□, ■) et de protéine (○, ●), et de l'interphase A/P (▲, △) obtenues par nanoindentation instrumentée avec les modules de flexion obtenus par le test de flexion 3-points. Les symboles vides et pleins

font référence aux échantillons extrudés à une *EMS* faible et élevée, respectivement. Les couleurs se réfèrent à la formulation des composites : **farine de pois**, **AP2/1**, **AP 1/1** et **AP 1/2**. Les modules E de l'amidon thermomoulé (■) et de PPI extrudé (×) sont aussi indiqués.

Quelles que soient les raisons de la différence de valeurs de module de Young entre le test global et local, cette étude permet de : (1) comparer les propriétés mécaniques locales des phases et de l'interphase entre les composites, (2) contribuer à expliquer les différences de propriétés mécaniques globales et (3) alimenter un modèle mécanique.

Pour chaque formulation (FP ou AP2/1 ou AP1/1), les composites présentent une différence significative de valeurs de E pour chaque phase et interphase ($p < 0,5$, ANOVA, Tableau 17, Figure 107), selon le niveau d'*EMS*, probablement en raison de niveaux de transformation différents des biopolymères, en termes de déstructuration de l'amidon et d'agrégation de protéines (Figure 101). Deux groupes de composites à base de mélanges AP peuvent être distingués (Tableau 17). Le premier correspond aux composites extrudés à *EMS* élevée et présentant des valeurs de module de 3 à 4,9 GPa, et le deuxième correspond aux composites extrudés à *EMS* plus faible et présentant des valeurs de module de 4,5 à 6,4 GPa. En revanche, les composites à base de mélange AP1/2 présentent des valeurs de module E de 4,2 à 4,9 GPa, proches de celles du PPI extrudés, indépendantes de l'*EMS* ($p > 0,5$, ANOVA, Tableau 17, Figure 107).

Effet de la teneur en protéines et des caractéristiques morphologiques

Les variations des modules de Young (E) des phases d'amidon, de protéines et de l'interphase A/P sont présentées en fonction de la teneur en protéines (Figure 109a).

Le module E de l'amidon thermomoulé est égal ou supérieur à celui de la phase d'amidon dans tous les composites, tandis que le module E de PPI extrudé est égal ou inférieur à celui de la phase protéique dans les composites, sauf pour le composite AP1/1_H, qui présente les valeurs les plus faibles de module de phase et d'interphase. Les propriétés locales de composites sont donc délimitées par les modules de l'amidon thermomoulé ($6,6 \pm 0,5$ GPa) et PPI extrudé ($4,5 \pm 0,6$ GPa) pour la plupart de composites.

Pour des composites de teneur en protéines inférieure à 50%, le module E de la phase d'amidon est plus élevé que celui de la phase protéique ($p < 0,5$, ANOVA, Tableau 17) sauf pour le composite FP_H dont le module E prend la même valeur (7 GPa) pour les deux phases et pour l'interphase. En outre, le module E des phases de composites extrudés à une *EMS* élevée diminue lorsque la teneur en protéines augmente (jusqu'à 50%).

Les variations des valeurs de E des phases et de l'interphase présentent une tendance différente en fonction de RS (Figure 109b). Mis à part pour le composite AP2/1_H, mais quel que soit la phase considérée, cette tendance se manifeste par une diminution de valeurs du module jusqu'à une valeur de RS d'environ 45%. Elle est suivie d'une augmentation progressive jusqu'à 60%, indépendamment de l' EMS . Le composite au minimum de cette tendance présente l' I_i le plus élevé des mélanges AP, les valeurs très faibles de E pourraient s'expliquer ainsi par la présence de micro-vides séparant les phases.

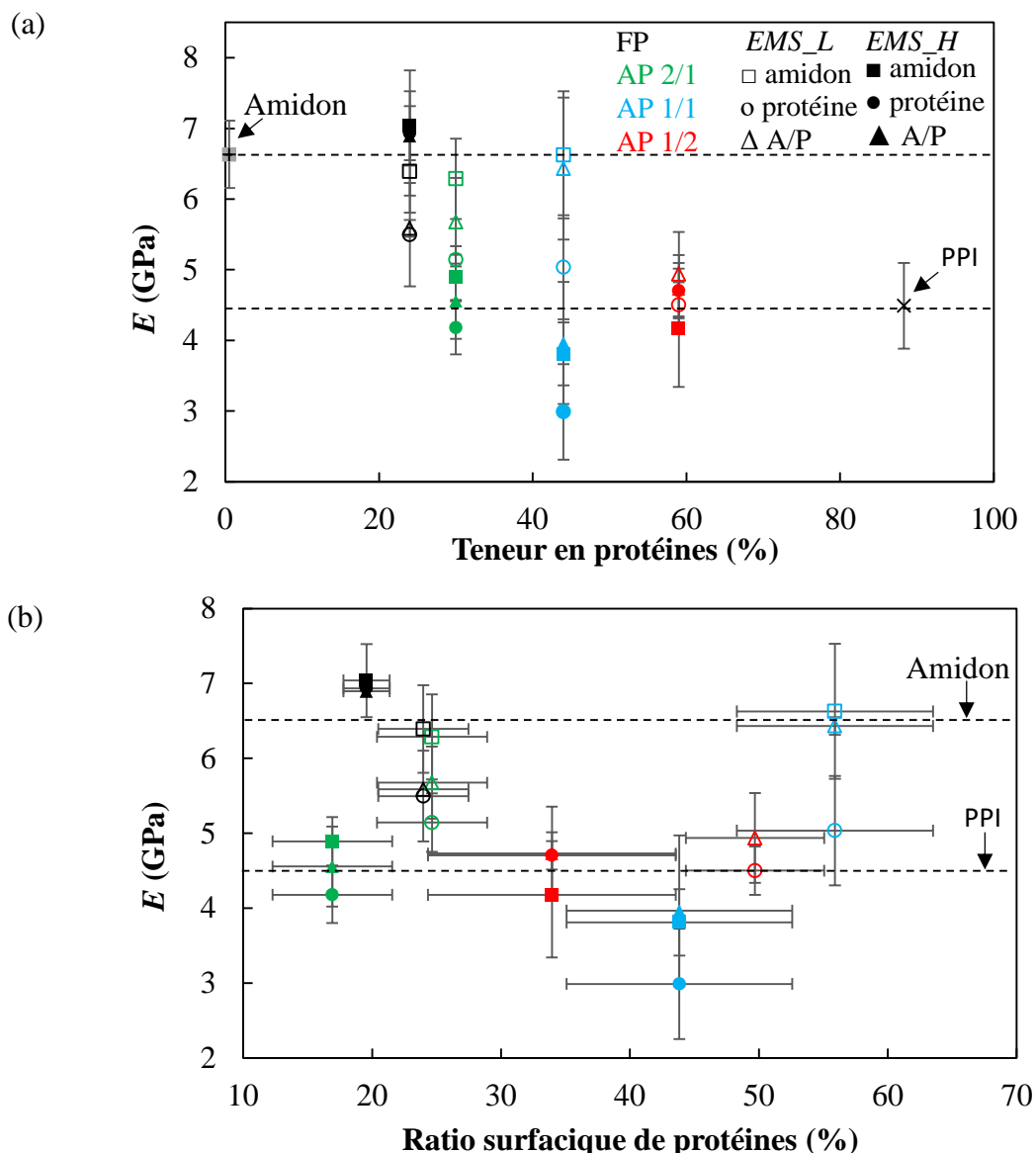


Figure 109. Variation du module de Young (E) des phases de l'amidon (□, ■) et de protéine (○, ●), et de l'interphase A/P (▲, △) avec (a) la teneur en protéines des composite et (b) le ratio surfacique de protéines déterminé par analyse des images MCBL pour les composites de farine de pois (●), mélanges AP2/1 (●), AP 1/1 (●) et AP 1/2 (●). Les symboles vides et pleins font référence aux échantillons extrudés à une EMS faible et élevée, respectivement. Les

modules E de l'amidon thermomoulé (■) et de PPI extrudé (×) sont indiqués en (a) et (b) par des lignes horizontales en pointillés. Le module de la phase d'amidon n'a pu être déterminé pour le composite AP1/2_M.

Effet des propriétés de l'interphase

La valeur du module de l'interphase est égale ou inférieure à celle de la phase d'amidon, et supérieure à celle de la phase protéique (Figure 110). Les valeurs du module de Young des phases de l'amidon et de protéines sont fortement et positivement corrélées avec celles de l'interphase ($R^2=0,8-0,9$), ce qui est en accord avec les résultats de (Rjafiallah et al., 2009). Ces auteurs ont suggéré que la variation des propriétés de l'interphase pourrait être due aux différentes teneurs en eau des phases d'amidon et de protéine, qui affectent le profil de distribution de l'eau à l'interphase et influencent ainsi les propriétés mécaniques locales à l'interphase.

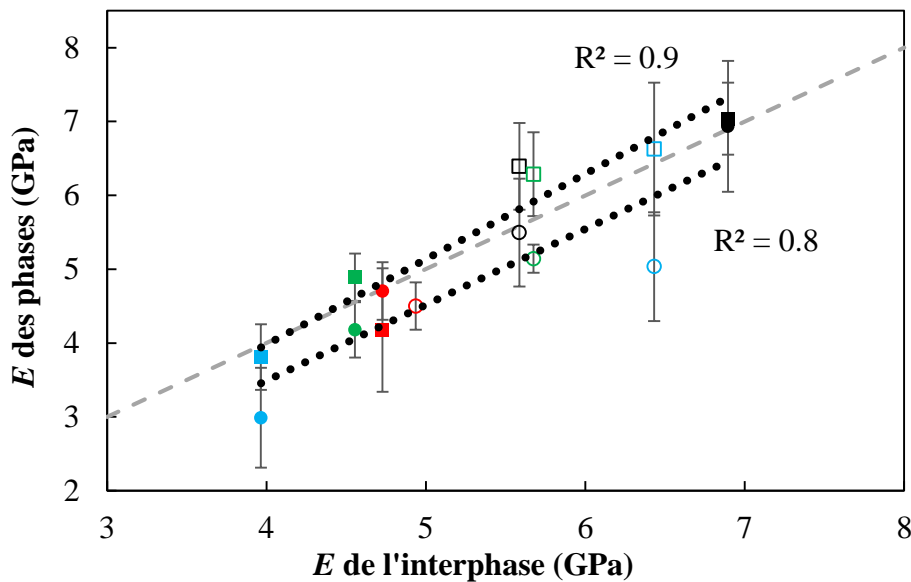


Figure 110. Variation du module de Young (E) des phases de l'amidon (□, ■) et des protéines (○, ●) par rapport au E de l'interphase amidon/protéines. Les symboles vides et pleins se réfèrent aux échantillons extrudés respectivement à EMS faible et élevée. Les lignes noires en pointillés représentent l'ajustement des données selon la fonction linéaire ($y=1,2x-0,6$; $R^2=0,9$) pour la phase d'amidon et ($y=x-0,6$; $R^2=0,8$) pour la phase protéique, et la ligne pointillée gris correspond à $y=x$.

Synthèse : Propriétés mécaniques locales

L'étude de propriétés mécaniques locales de composites a montré que les phases d'amidon, de protéines et de l'interphase présentent des propriétés mécaniques locales

différentes en termes de module de Young pour les composites à une teneur en protéines < 60% (b.s). Ces propriétés locales varient non seulement selon la teneur en protéines mais aussi selon les conditions d'extrusion de composites, notamment l'*EMS*. Le module de l'interphase prend des valeurs comprises entre celles des phases d'amidon et de protéines, et croît avec elles. Le module de Young de la phase d'amidon est plus élevé que celui des protéines pour la plupart des composites. Par conséquent, les protéines ne peuvent pas être utilisées comme renfort de composites amylo-protéiques. Pour des raisons méthodologiques, les valeurs de modules à l'échelle locale sont supérieures à celles obtenues à l'échelle macroscopique. Elles ne varient pas de la même façon avec les conditions d'extrusion et les caractéristiques morphologiques. Les valeurs de propriétés mécaniques locales vont alimenter le modèle mécanique présenté par la suite.

6. Conclusion

Les matériaux denses amylo-protéiques présentent, à l'échelle macroscopique, un comportement mécanique différent de celui de leurs constituants purs (amidon amorphe et PPI extrudé). L'incorporation de protéines dans les composites diminue les propriétés mécaniques (contrainte et déformation maximales, module) en augmentant la fraction volumique de particules (inc. protéines et fibres). Les modèles phénoménologiques n'ont pas permis de prédire le comportement mécanique de ces matériaux, car pour une même formulation, les matériaux présentent des propriétés mécaniques différentes. La différence de la déformation à la rupture peut être expliquée, en particulier, par la différence de la morphologie de composites. En effet, l'extrusion de la farine de pois et de mélanges AP sur une large gamme d'*EMS* a conduit à des morphologies de composites où des agrégats protéiques sont dispersés dans une matrice continue d'amidon. Ces morphologies sont caractérisées par une taille médiane des agrégats protéiques, un ratio surfacique de la phase protéique et l'indice d'interface entre l'amidon et les protéines. La création de la morphologie est gouvernée par la transformation de constituants qui est contrôlée essentiellement par l'*EMS* pour l'amidon et la température du produit pour les protéines. L'accroissement de l'*EMS* conduit à une augmentation de la surface d'amidon par rapport aux protéines en raison de la déstructuration de l'amidon et de l'agrégation de protéines, essentiellement par des ponts disulfures. L'indice d'interface entre l'amidon et les protéines est anti-corrélé avec la contrainte (de FP et mélange AP2/1) et la déformation à la rupture, reflétant la décohésion des agrégats protéiques de la matrice d'amidon sous l'effet de la contrainte. Néanmoins, les variations du comportement mécanique des

composites ne peuvent pas être expliquées seulement par leurs caractéristiques morphologiques, comme le montre la dispersion de propriétés pour le même indice d'interface. Cette dispersion est expliquée par la différence des propriétés intrinsèques des phases et de l'interphase, révélée par le test de nanoindentation, qui se manifeste par différentes valeurs de module élastique locale selon la formulation et l'intensité du traitement thermomécanique.

Etant données les grandes variations de transformation des constituants, de morphologie et de propriétés mécaniques locales, les composites amylo-protéiques sont des matériaux très complexes, contrairement aux composites à base de polymères synthétiques dont le comportement mécanique suit généralement les lois de mélanges et peut être prédit par divers modèles phénoménologiques.

Pour établir les lois constitutives de composites, une approche de modélisation numérique basée sur la méthode d'éléments finis (FEM) est développée. Le travail de la partie expérimentale fournit des données importantes pour la modélisation, notamment les images de microstructure (morphologie) et les propriétés mécaniques locales et globales de composites. L'exploitation de ces données permet d'envisager de modéliser le comportement mécanique de composites à différentes échelles en intégrant leur microstructure.

Partie 3: Modélisation multi-échelle du comportement mécanique des composites denses

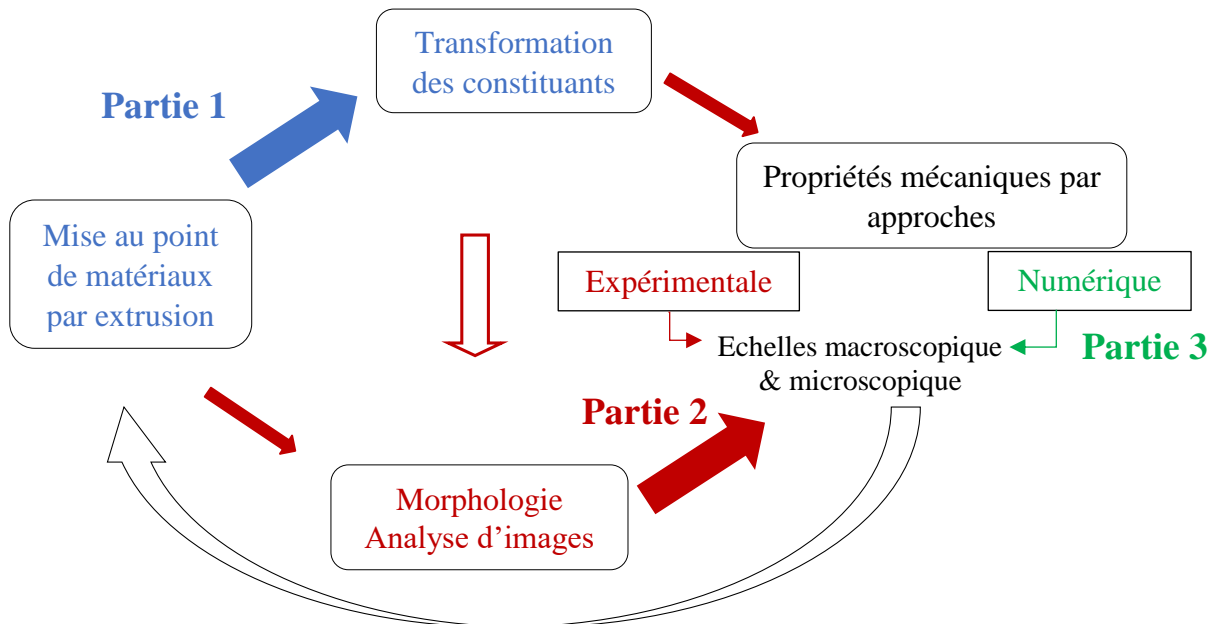
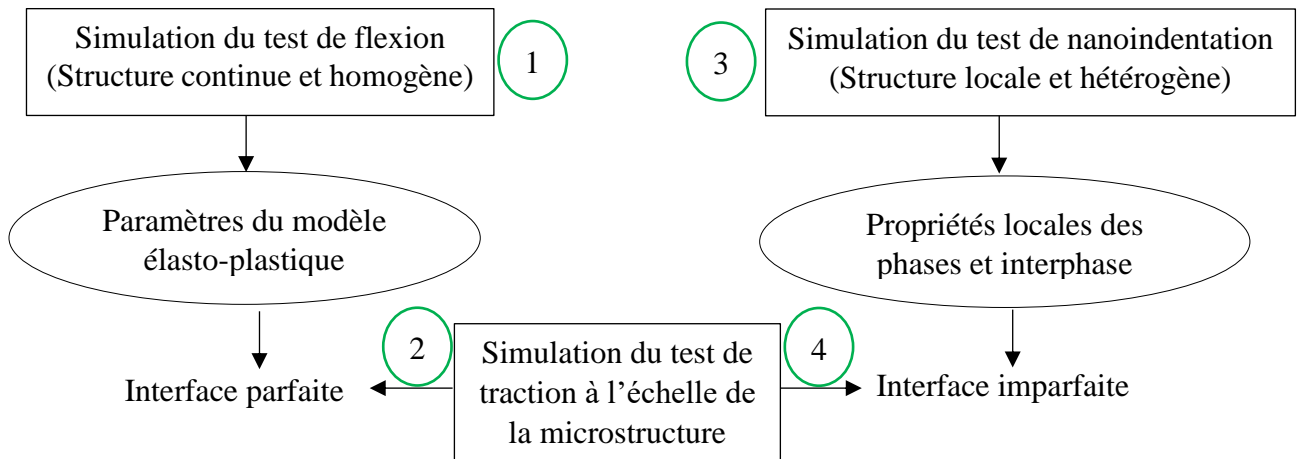


Schéma des relations procédé/ transformation/ structure/ propriétés des matériaux amylo-protéiques (la taille des flèches reflète le niveau de connaissance des relations et la flèche « retour » symbolise le lien qu'on souhaite établir *in fine*).

Les résultats de la modélisation numérique, par la méthode des éléments finis, sont présentés selon le diagramme suivant :



Démarche de la modélisation numérique par la méthode des éléments finis pour déterminer les lois constitutives des composites amylo-protéiques.

1. Flexion 3-points à l'échelle de la macrostructure

En première approche, les lois constitutives des matériaux composites denses sont déterminées par la modélisation numérique de leur comportement mécanique à l'échelle macroscopique, indépendamment de la connaissance précise de leur microstructure. Cette approche repose sur la simulation du test de flexion 3-points, et sur l'ajustement des courbes contrainte (σ) – déformation (ε) obtenues par le modèle numérique à celles des essais expérimentaux. Les composites sont considérés comme des matériaux isotropes dont le comportement élastique est défini par le module de Young et le coefficient de Poisson.

1.1. Analyse de la sensibilité au maillage

La sensibilité du calcul à la taille du maillage tétraédrique est étudiée par rapport à la valeur du module de Young pour le composite de la farine de pois (FP_M) (Figure 111). La différence obtenue pour les valeurs de module de Young (0,1%) est négligeable pour les maillages avec un nombre de degrés de liberté (DDL) supérieur ou égal à $2 \cdot 10^4$. Ainsi, pour réduire le temps et la mémoire du calcul, le maillage avec $2 \cdot 10^4$ DDL, correspondant à 15403 éléments (de taille 0,4-1 μm) et 6666 nœuds, est appliqué aux échantillons de composite.

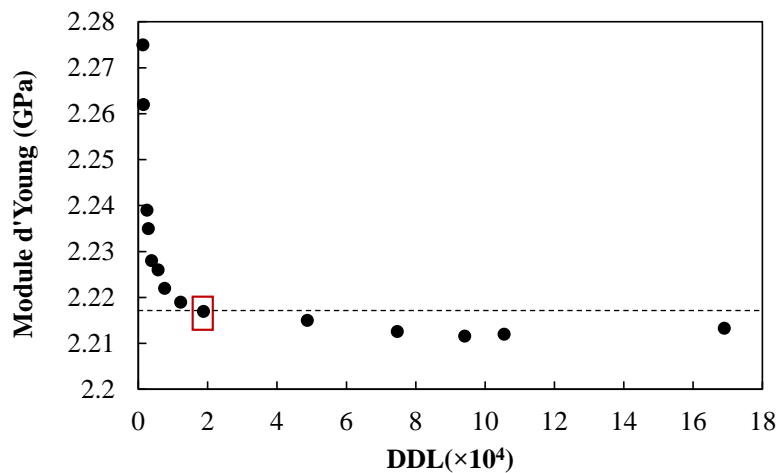


Figure 111. Variation du module de Young prédit par simulation du test de flexion 3-points en fonction du nombre de degrés de liberté (DDL). Le point entouré d'un carré rouge correspond à la taille du maillage optimale. La ligne horizontale correspond à l'ordonnée de DDL $2 \cdot 10^4$.

1.2. Identification des paramètres des lois constitutives

Dans le calcul EF, les lois constitutives utilisées sont (1) le modèle élastique pour le PPI extrudé et les composites à base de la farine de pois et (2) le modèle élasto-plastique pour l'amidon thermomoulé et les composites à base de mélanges AP, d'après les courbes contrainte-déformation obtenues par le test de flexion expérimental (Figure 88). Le test de flexion

expérimental à différentes vitesses a conduit à des réponses mécaniques proches, ce qui montre que les composites ne présentent pas un comportement visqueux dépendant du temps.

Analyses paramétriques

Les paramètres des lois constitutives : le module de Young (E) pour le modèle élastique et la limite élastique (σ_{ys0}), la contrainte de saturation (σ_{sat}) et l'exposant de saturation (β) pour le modèle élastoplastique, selon la loi de Voce (Voir § 6.2 de chapitre 2), sont prédits grâce à des analyses paramétriques. Ces analyses permettent de résoudre les équations en balayant différentes valeurs de paramètres mécaniques, ce qui permet d'obtenir plusieurs solutions en même temps. La Figure 112 présente une illustration de l'effet de la variation des paramètres mécaniques, sur l'allure des courbes σ - ε pour l'échantillon d'amidon.

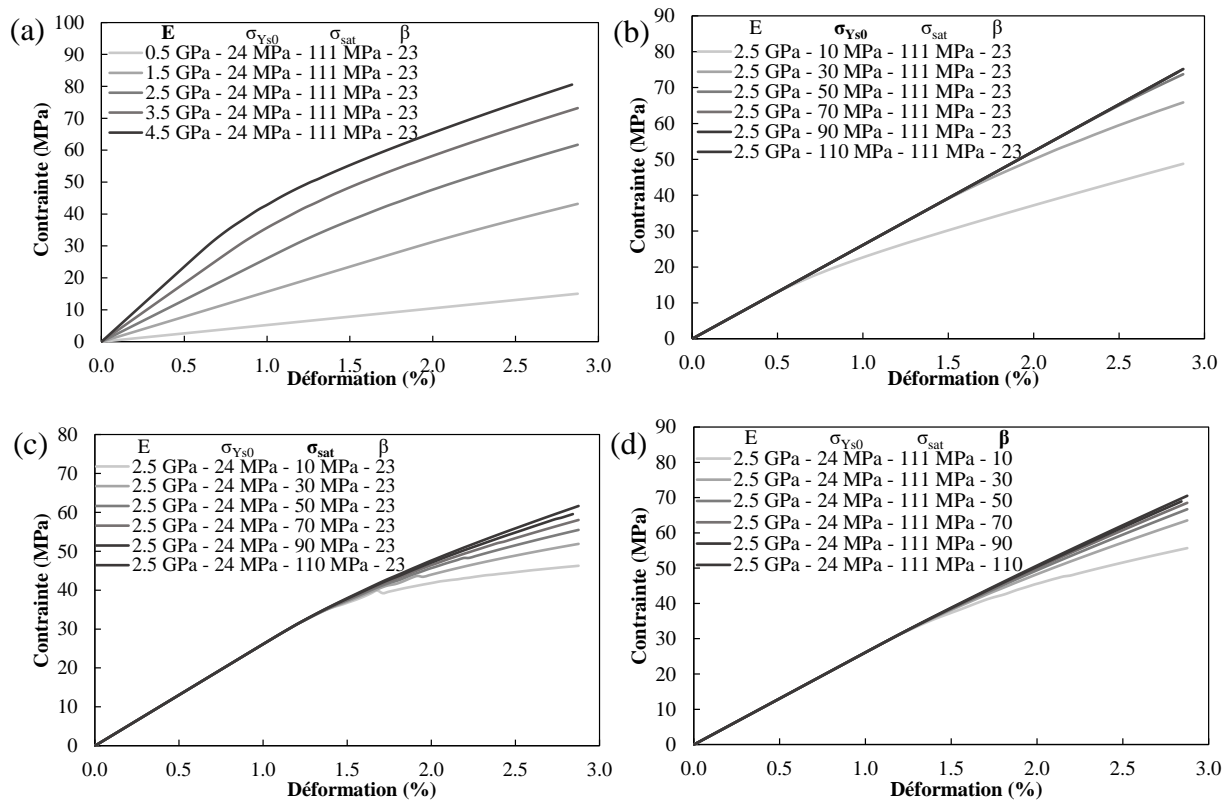


Figure 112. Effet de la variation des paramètres du modèle élastoplastique sur les courbes de flexion (a) module de Young E , (b) limite élastique σ_{ys0} , (c) contrainte de saturation σ_{sat} et (d) l'exposant de saturation β pour l'échantillon d'amidon.

L'augmentation du module de Young (de 0,5 GPa à 4,5 GPa) change l'allure de toute la courbe en augmentant la contrainte et en diminuant la déformation. L'augmentation de la limite élastique (de 10 MPa à 110 MPa) impacte une partie de l'allure des courbes σ - ε à partir d'une valeur de déformation $\sim 0,6\%$, avec augmentation de la contrainte et de la déformation à partir desquelles intervient la plasticité. En deçà d'une limite élastique de 50 MPa, les courbes se

superposent. L'augmentation de la contrainte de saturation ($10 \leq \sigma_{sat} \leq 110$ MPa) impacte la non linéarité de la partie plastique des courbes σ - ε , en augmentant la pente de la plasticité. L'augmentation de l'exposant de saturation β (de 10 MPa à 110 MPa) diminue le caractère plastique, l'impact est négligeable à partir de $\beta=50$.

Valeurs des paramètres prédits

Les combinaisons optimales de paramètres mécaniques (E , σ_{ys0} , σ_{sat} , β) permettant d'avoir le meilleur ajustement des courbes contrainte-déformation, obtenues par le calcul éléments finis, sur celles issues du test expérimental de flexion sont présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18. Paramètres mécaniques de composites amylo-protéiques et de constituants purs obtenus par le test expérimental de flexion 3-points et le calcul EF. E : Module de Young, σ_R : contrainte à la rupture qui correspond à la valeur de contrainte pour ε_R déterminée expérimentalement, σ_{ys0} : Limite élastique, σ_{sat} : contrainte de saturation et β : exposant de saturation.

Matériaux	Résultats expérimentaux		Résultats du calcul EF				
	E (GPa)	σ_R (MPa)	E (GPa)	σ_R (MPa)	σ_{ys0} (MPa)	σ_{sat} (MPa)	β
PPI	$0,87 \pm 0,13$	$9,6 \pm 0,1$	$0,91 \pm 0,11$	$10,2 \pm 0,1$	-	-	-
FP_L	$2,38 \pm 0$	14 ± 1	$2,36 \pm 0,13$	14 ± 1	-	-	-
FP_M	$2,26 \pm 0,16$	21 ± 2	$2,36 \pm 0,08$	20 ± 3	-	-	-
AP2/1_M	$1,84 \pm 0,02$	39 ± 0	$1,74 \pm 0,07$	42 ± 2	19 ± 0	30 ± 0	30 ± 0
AP1/1_M	$1,74 \pm 0,06$	28 ± 0	$1,59 \pm 0,01$	27 ± 1	15 ± 0	20 ± 0	30 ± 0
AP1/1_H	$2,11 \pm 0,16$	34 ± 1	$2 \pm 0,14$	34 ± 1	18 ± 1	45 ± 0	30 ± 0
AP1/2_M	$2,3 \pm 0,3$	29 ± 2	$2,3 \pm 0,1$	$29 \pm 0,1$	16 ± 1	30 ± 0	30 ± 0
AP1/2_H	$1,06 \pm 0,02$	14 ± 0	$1,28 \pm 0,32$	15 ± 1	6 ± 0	35 ± 14	31 ± 2
Amidon	$2,52 \pm 0,52$	54 ± 6	$2,5 \pm 0,3$	55 ± 6	24 ± 1	111 ± 16	23 ± 12

Les valeurs de module de Young (E) et de la contrainte à la rupture (σ_R) calculées par EF (0,9-2,5 GPa et 10-55 MPa, respectivement) sont proches des valeurs expérimentales (0,87-2,4 GPa et 10-54 MPa, respectivement), l'écart varie de 1 à 13% selon le matériau (Tableau 18). Les composites à base de mélanges AP présentent des valeurs de limite élastique, σ_{ys0} , variant de 6 à 19 MPa, des valeurs de contrainte de saturation, σ_{sat} , variant de 20 à 45 MPa et des valeurs très proches de l'exposant de saturation β (30-31). Les valeurs de la limite élastique σ_{ys0} sont beaucoup plus élevées que celles obtenues pour des composites d'amidon-zéine (15%, b.s.) à l'état vitreux (2,7- 5,2 MPa), calculées par le modèle d'écrouissage bilinéaire

(Guessasma et al., 2010). L'amidon thermomoulé présente des valeurs plus élevées de σ_{ys0} et σ_{sat} , 24 MPa et 111 MPa respectivement, et une valeur relativement plus faible de β (23 ± 12) que les composites à base de mélanges AP.

Les courbes σ - ϵ obtenues par le calcul EF présentent des allures très proches de celles obtenues par les essais expérimentaux (Figure 113), l'écart entre les aires sous ces courbes varie de 2 à 10%. Ces comparaisons indiquent que les lois constitutives utilisées et leurs paramètres prédits décrivent convenablement le comportement mécanique des matériaux étudiés. Une déviation du modèle élastoplastique est observée pour la dernière partie du stade plastique, pour l'amidon thermomoulé et le mélange AP 2/1. En effet, à partir de 2,4% de déformation, la contrainte mesurée est inférieure à la celle prédite par le calcul EF pour les deux matériaux (Figure 113). Ces écarts peuvent s'expliquer par l'effet de la microstructure ou bien des phénomènes de rupture (endommagement, fissuration) qui ne sont pas pris en compte dans le modèle.

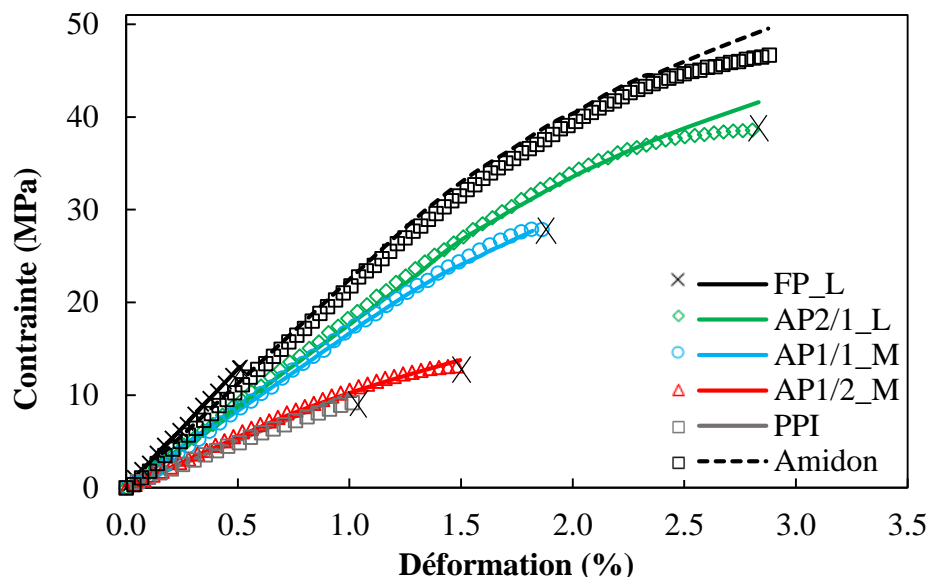


Figure 113. Courbes de contrainte-déformation obtenues par le calcul éléments finis (lignes) et le test expérimental de flexion 3-points (symboles) sur les composites de pois. Conditions du test mécanique : température 20°C , teneur en humidité $MC 12 \pm 0,5\%$ wb. X indique la contrainte et la déformation à la rupture déterminée expérimentalement. L'amidon de pois thermo-moulé est déformé sans rupture jusqu'au glissement.

Champs de contraintes et de déformation

Les distributions de la contrainte normale et de la déformation sont présentées en fonction de l'axe d'allongement du matériau (X), c.-à-d. en composantes σ_{xx} et ϵ_{xx} respectivement (Figure 114). Ces champs indiquent que le matériau est soumis simultanément

à la traction (surface inférieure/convexe) et à la compression (surface supérieure/concave), ce qui correspond bien à un mode de chargement en flexion (Young & Budynas, 1989). Les champs montrent l'absence de concentration de contraintes sur les points d'appui ce qui valide le test de flexion.

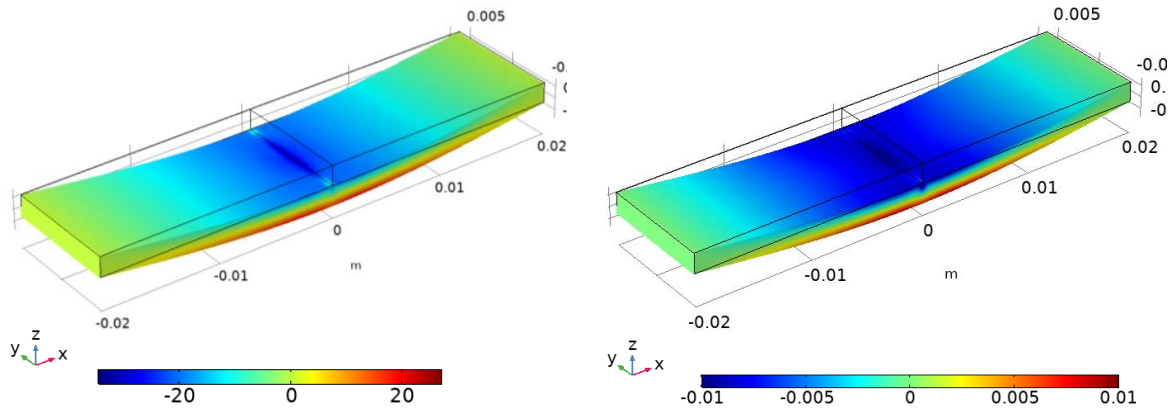


Figure 114. Distributions (a) de la contrainte σ_{xx} et (b) de la déformation ϵ_{xx} élastique du composite FP_M, mesurées à la déformation maximale du composite.

Les champs de contrainte (σ_{xx}) sur les deux surfaces de matériaux sont présentés en Figure 115. La contrainte σ_{xx} est plus concentrée au milieu des surfaces, où s'applique la déformation, et diminue progressivement en s'éloignant du centre jusqu'à devenir nulle sur les bords. Les champs de contraintes s'atténuent avec l'augmentation de la teneur en protéines dans la formulation, sauf AP2/1_M.

Les champs de déformation plastique (ϵ_{xx}) sur les deux surfaces de matériaux élastoplastiques sont présentés en Figure 116. Avec l'augmentation de la teneur en protéines dans la formulation (mis à part le composite AP1/2_H), ces champs sont de moins en moins étendus dans la grande dimension du matériau. L'amidon et le composite AP2/1 présentent les valeurs les plus élevées de ϵ_{xx} en traction et en compression.

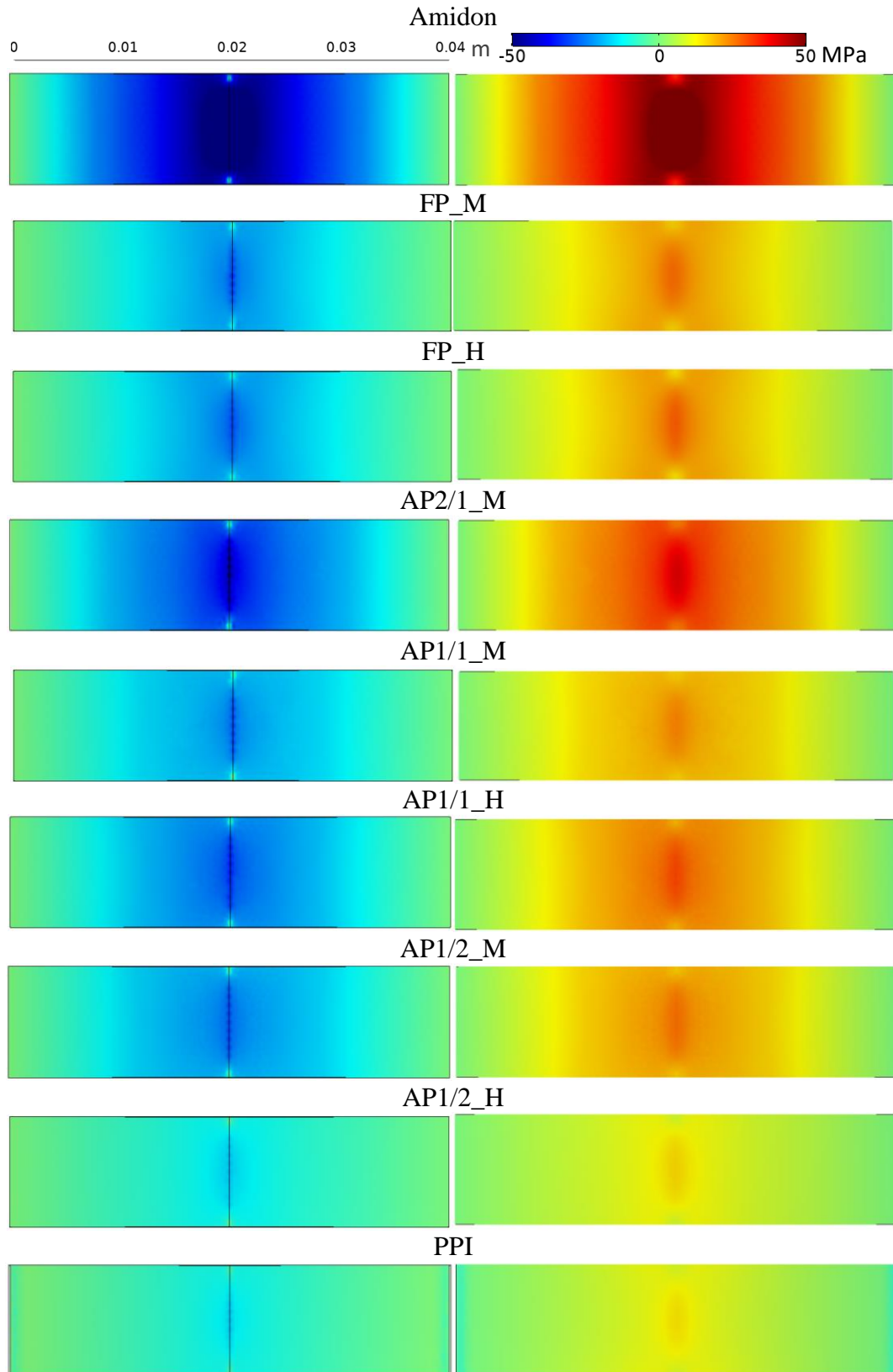


Figure 115. Distribution de la composante σ_{xx} de la contrainte à la déformation maximale du composite, la colonne à gauche correspond à la surface supérieure et celle à droite à la surface inférieure.

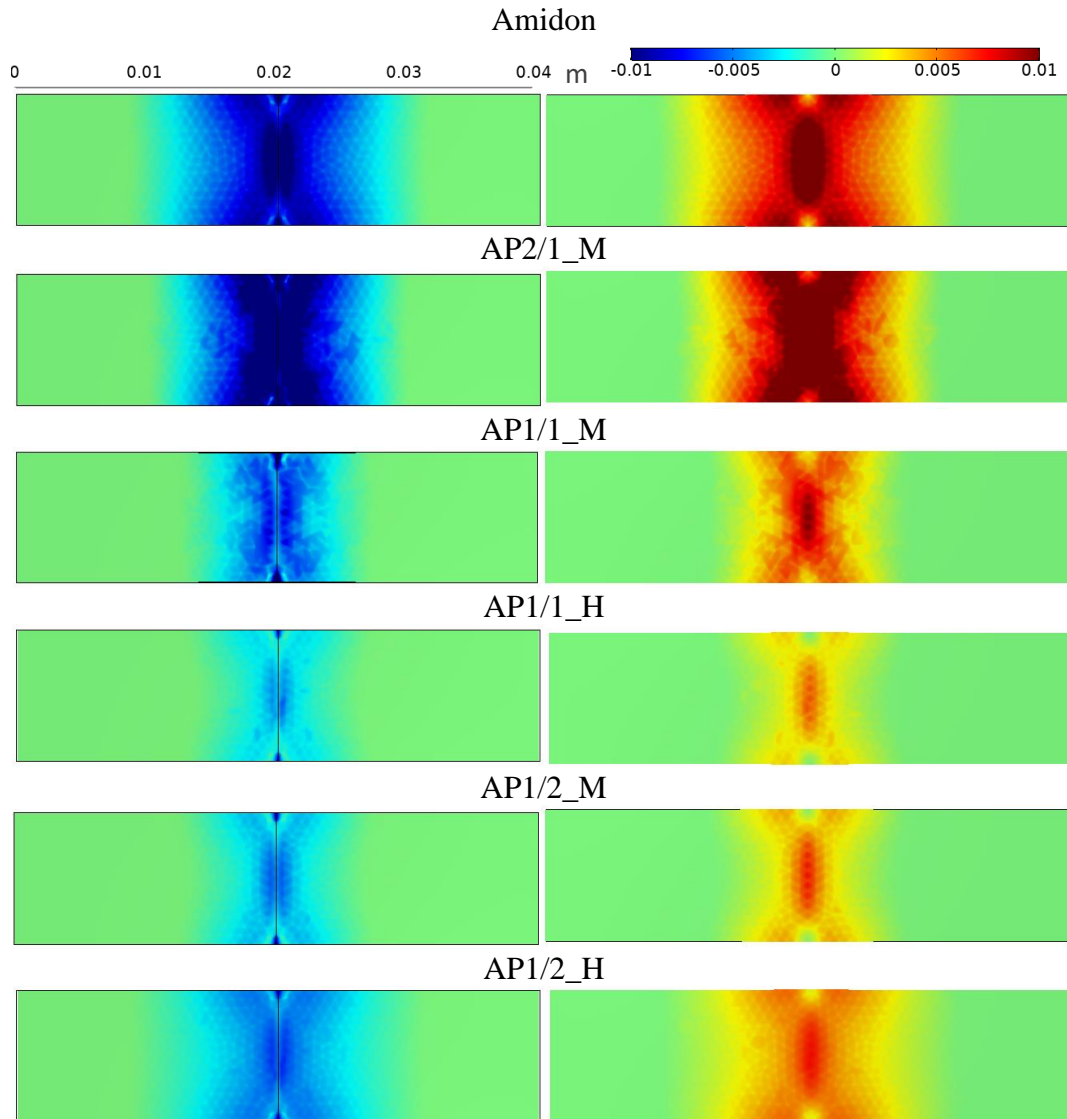


Figure 116. Distribution de la composante ϵ_{xx} de la déformation plastique des composites, la colonne à gauche correspond à la surface supérieure et celle à droite correspond à la surface inférieure, déterminée à la déformation maximale du composite.

1.3. Effet de la teneur en protéine et de la morphologie sur les paramètres élastoplastiques

Le module de flexion prédit (E), la limite élastique (σ_{ys0}) et la contrainte de saturation (σ_{sat}) diminuent avec l'augmentation de la teneur en protéines (*Figure 117*) ; la présence de protéines influence donc négativement à la fois l'élasticité et la plasticité des composites. Aucun effet n'est trouvé sur l'exposant de saturation (β). Les deux biopolymères, amidon et protéines, présentent un effet antagoniste sur la réponse mécanique des composites : les protéines favorisent leur fragilité, tandis que l'amidon augmente leur résistance par l'introduction de la plasticité. La *Figure 117a* montre que certains composites se situent dans l'intervalle défini par

les modèles phénoménologiques de Voigt et Reuss (lois de mélanges), ces composites présentent des valeurs d'indice d'interface les plus faibles ($I_i \sim 0,7-1$). D'autres composites ($I_i \sim 1,3-3,2$) divergent de ces modèles avec des valeurs plus élevées du module de flexion pour la même teneur en protéines. La Figure 117b montre aussi une dispersion des valeurs de σ_{ys0} et σ_{sat} pour la même formulation, qui peut être associée à la variabilité structurale et des effets d'interface. Ces résultats indiquent que les composites amylo-protéiques ne suivent pas parfaitement les lois de mélange et que leur microstructure influence leur comportement mécanique.

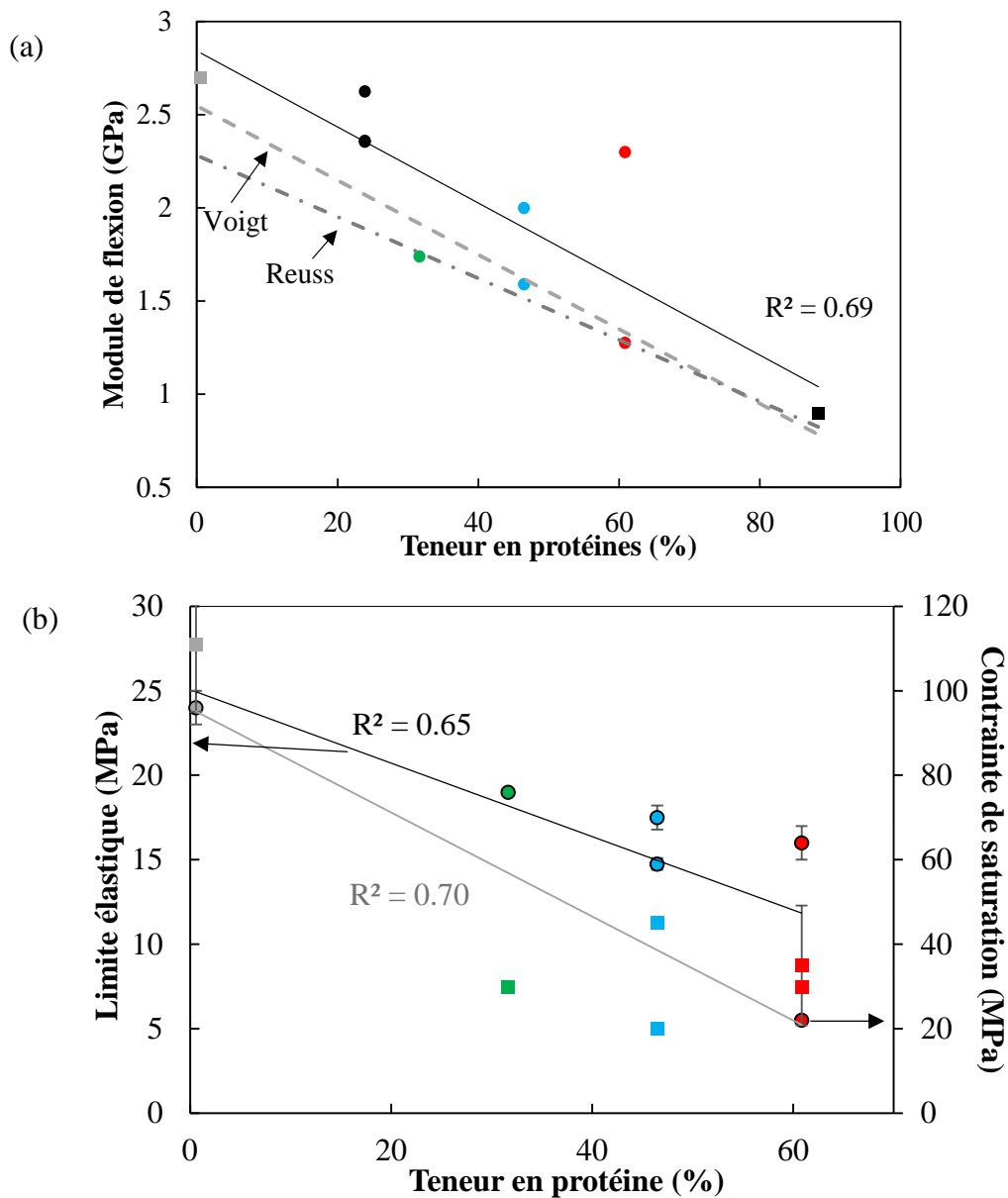


Figure 117. Effet de la teneur en protéines sur le module de flexion prédit (●) (a) ainsi que sur la limite élastique (○) et la contrainte de saturation (■) (b) de composites de farine de pois (●), mélanges AP2/1 (●), 1/1 (●) et 1/2 (●), PPI extrudé (■) et amidon thermomoulé (■). Les lignes

continues correspondent à l'ajustement de données selon les fonctions: $y = -0,02x + 2,84$ pour le module de flexion, $y = -0,22x + 25$ pour la limite élastique et $y = -1,2x + 96$ pour la contrainte de saturation. Les lignes pointillées correspondent à l'ajustement de données selon les modèles phénoménologiques de Voigt ($E_c = \phi_M E_M + \phi_P E_P$) et Reuss ($E_c = \frac{E_M E_P}{(E_M \phi_P + E_P \phi_M)}$).

L'analyse des paramètres mécaniques par rapport aux caractéristiques morphologiques révèle une corrélation positive ($R^2=0,72$) entre le module de flexion prédit E_c , la contrainte de saturation σ_{sat} et l'indice d'interface I_i entre l'amidon et les protéines (Figure 118). Cependant, les paramètres mécaniques présentent une certaine dispersion de résultats pour des valeurs d' I_i proches (par exemple à 0,7-1,1). Cette dispersion peut-être due à des imperfections de l'interface, comme une adhésion faible entre les constituants, qui ne sont pas identiques pour tous les composites. Ces résultats révèlent l'important effet de l'interface sur l'élasticité et la plasticité des composites. Aucun effet des caractéristiques morphologiques ne se dégage de l'étude de la limite élastique et de l'exposant de saturation.

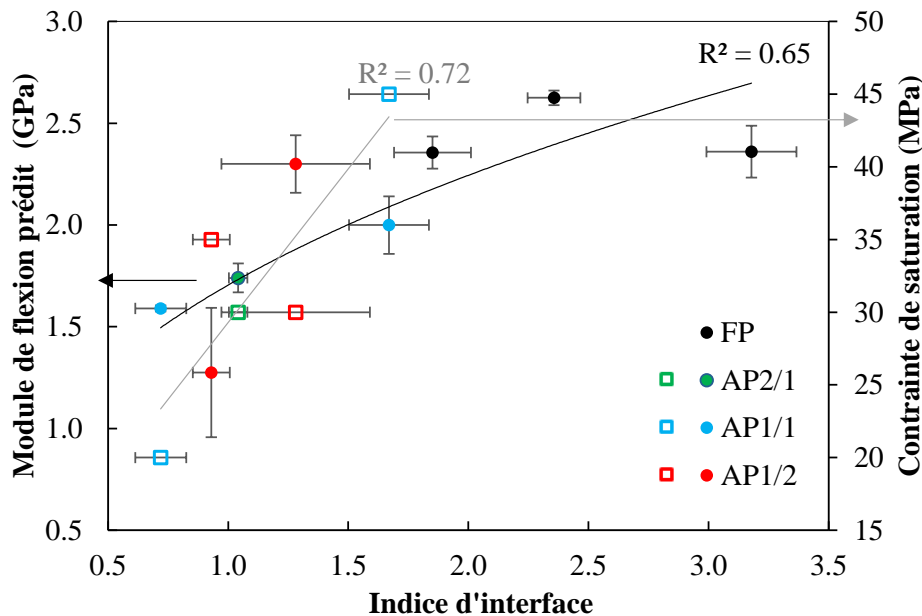


Figure 118. Effet de l'indice d'interface sur le module de flexion (●) et la contrainte de saturation (□) de composites. Les courbes correspondent à l'ajustement de données en utilisant les fonctions $y = 1,70x^{0,4}$ pour le module de flexion et $y = 21x + 8$ pour la contrainte de saturation.

1.4. Conclusion

Le modèle élastique linéaire a permis de décrire le comportement mécanique des composites à base de la farine de pois et de PPI extrudé. Le modèle élasto-plastique selon la loi

d'écroutissage de Voce a permis de décrire le comportement mécanique des composites à base de mélanges AP et de l'amidon thermomoulé. Les protéines et l'amidon présentent un effet antagoniste sur le comportement mécanique de composites : les protéines favorisent leur fragilité, l'amidon introduit de la plasticité. Les composites ne suivent pas parfaitement les lois simples des mélanges, en raison de la différence de leurs microstructures. Certains paramètres mécaniques tels que le module d'élasticité et la contrainte de saturation dépendent de l'indice d'interface entre l'amidon et les protéines. L'interface a donc un effet important sur les propriétés effectives des composites. Pour mieux comprendre la réponse mécanique des composites, la modélisation est réalisée sur leurs microstructures.

2. Modélisation de l'essai de traction en prenant en compte la microstructure avec interface parfaite

Les modèles usuels indiquent que les propriétés mécaniques des composites, par exemple le module de Young, se situent entre deux limites qui appartiennent aux propriétés des matériaux constitutifs (Hashin & Shtrikman, 1962) et l'interface y est considérée parfaite. Les lois constitutives déterminées par la simulation du test de flexion sont implémentées dans le modèle de la microstructure des composites, avec les valeurs des paramètres mécaniques de l'amidon thermomoulé pour la phase d'amidon, et celles de PPI extrudés pour la phase protéique. L'amidon thermomoulé présente un module $E_{amidon} = 2,5 \pm 0,3$ GPa, et le PPI extrudé présente un module $E_{PPI} = 0,91 \pm 0,11$ GPa (Tableau 18). Différentes combinaisons de valeurs de ces modules, c.-à-d. la combinaison de leurs valeurs moyennes, minimales, maximales et aléatoires, sont implémentées dans le modèle de la microstructure pour couvrir la plus large gamme de modules sur la microstructure des composites.

2.1. Analyse de convergence de maillage

La *Figure 119* présente la variation des valeurs de module de Young (E_c) en fonction du nombre de degrés de liberté (DDL ou DOF) correspondant à chaque densité du maillage pour les composites AP 2/1_M et AP 1/2_M (*Figure 64*). E_c est quasiment stable avec l'augmentation du nombre de DDL pour toutes les combinaisons de E_{amidon} et E_{PPI} testées, indiquant que le maillage ne change pas la morphologie et le pourcentage des phases (*Figure 119*). Le coefficient de variation de E_c entre les différentes densités du maillage est de 0,1-5%. Par conséquent, la densité du maillage qui correspond au nombre de DDL minimal ($\sim 5-10 \times 10^5$) est sélectionnée. La taille d'élément fini, qui correspond à la densité du maillage sélectionné, est de $2,3 \pm 0,2$ μm pour toutes les microstructures (635×635 μm^2).

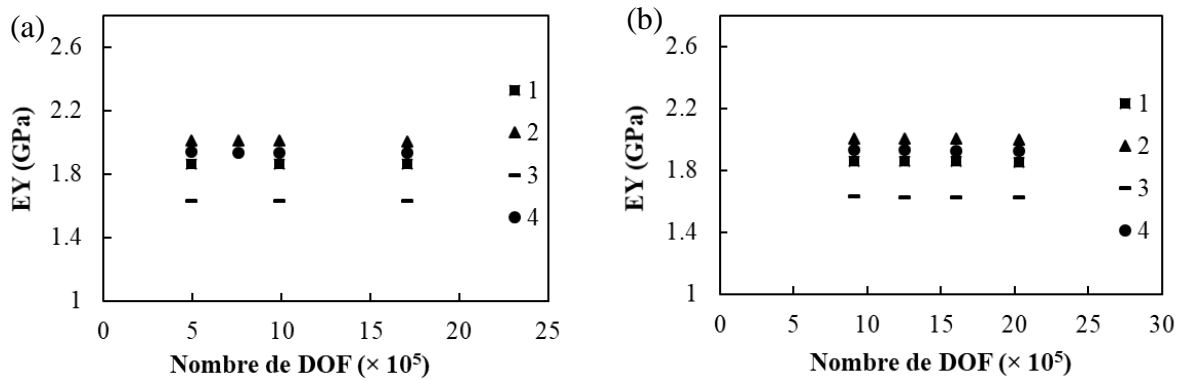


Figure 119. Variation du module de Young E_c des composites en fonction du nombre de DDL pour les composites (a) AP 2/1_M et (b) AP 1/2_M. Les symboles correspondent aux différentes combinaisons de E_{amidon} et E_{ppi} , les valeurs moyennes (■), maximales (▲), minimales (-) et aléatoires (●), respectivement.

2.2. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Une analyse de volume élémentaire représentatif à partir des microstructures a montré que la taille d'image ($634 \times 634 \mu\text{m}^2$) représente convenablement la structure des matériaux étudiés (Figure Annexe-7.1). Les courbes σ - ε prédites se situent au-dessus des courbes du test de traction expérimental (Figure 120), l'écart³ de l'aire sous les courbes est compris entre 10 et 35 %. La comparaison des valeurs de modules de Young (E_c) obtenues par les deux approches montre une dispersion de résultats pour certains composites avec un écart⁴ variant de 2 à 23% (Figure 121). Le module de Young calculé est plus élevé que celui mesuré expérimentalement pour la plupart des composites. Cette différence peut être due à l'effet de l'interface considérée parfaite dans le modèle. D'autres composites présentent des valeurs de E_c calculées plus faibles que celles mesurées, probablement en raison de la variabilité des propriétés mécaniques locales des composites, les phases d'amidon et de protéines ne présentant pas nécessairement les mêmes propriétés élastiques et plastiques pour tous les composites.

2.3. Conclusion

La simulation du test de traction sur la microstructure de composites, en utilisant les paramètres élastoplastiques des constituants purs déterminés par la simulation du test de flexion à l'échelle macroscopique, et en supposant que l'interface entre les deux phases est parfaite, n'a pas permis de prédire correctement la réponse mécanique des composites. L'écart entre les valeurs de module de Young calculées et mesurées est attribué à l'effet de l'interface et à la

³ L'écart est calculé par rapport à la valeur moyenne de l'aire sous les courbes expérimentales et de modélisation.

⁴ L'écart est calculé par rapport à la valeur moyenne des modules E expérimental et calculé.

variabilité des propriétés mécaniques des phases. Pour améliorer le modèle, il est primordial de déterminer les propriétés locales des phases d'amidon et de protéines ainsi que de leur interface dans les composites. Pour cela, le test de nanoindentation sur les composites a aussi été étudié par approche numérique.

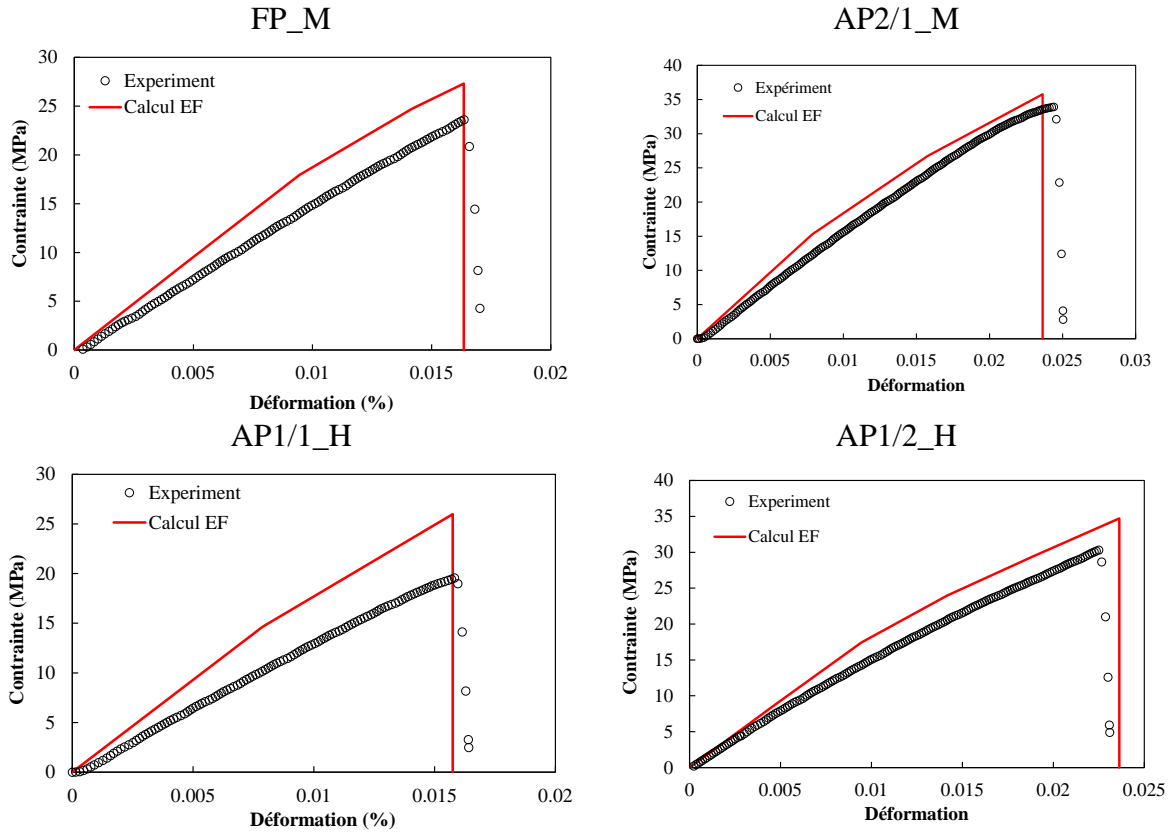


Figure 120. Comparaison des courbes contrainte-déformation obtenues par la simulation du test de traction avec l'hypothèse d'interface parfaite, en utilisant les valeurs moyennes de E_{amidon} et E_{PPI} , avec celles obtenues par le test de traction expérimental.

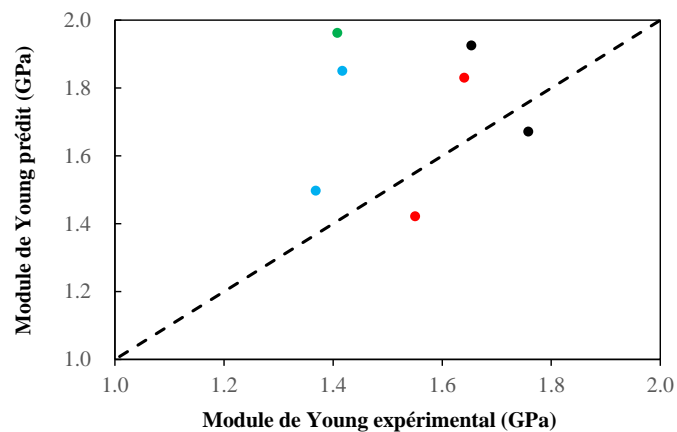


Figure 121. Comparaison des valeurs de modules de Young obtenues par la modélisation sur la microstructure, en utilisant les valeurs moyennes de E_{amidon} et E_{PPI} et le test de traction expérimental.

3. A l'échelle locale (modélisation de l'essai de nanoindentation)

3.1. Analyse de la sensibilité du maillage

Comme pour la simulation du test de flexion, une analyse de la sensibilité du maillage est mise en œuvre. C'est une étape primordiale pour l'identification des paramètres mécaniques des phases et de l'interphase pour chaque composite. Le premier maillage est basé sur des éléments tétraédriques ($\sim 2-10 \mu m$) avec une densification du maillage dans la partie centrale (la partie du contact entre l'indenteur et l'échantillon). Ce maillage est construit par 76135 éléments tétraèdres (372 444 DDL) générant un temps de calcul de 4-5 heures (Figure 122a). Pour réduire le temps et la mémoire du calcul, un autre type de maillage est utilisé, il est constitué par des éléments tétraédriques extrêmement fins ($\sim 2 \mu m$) au niveau la partie centrale et des éléments hexaédriques ($\sim 20 \mu m$) dans le reste de la géométrie (Figure 122b, Figure Annexe-7.2). Ce type de maillage a permis de réduire le nombre d'éléments par un facteur 5 (15210 éléments), le nombre DDL par un facteur 3 (112 599 DDL) et le temps de calcul à 20-60 min avec une bonne précision de calcul. La Figure 122a montre que les courbes d'indentation issues des deux types de maillage (76135 et 15210 éléments) se superposent parfaitement. Pour optimiser la densité du maillage, le nombre d'éléments de la partie périphérique de la géométrie est réduit à 14419 puis 12259 éléments (Figure 122b). Le maillage avec un nombre d'éléments de 14419 (100962 DDL) est sélectionné pour la suite de l'analyse, puisque, à partir de cette taille, les courbes d'indentation se superposent et ne changent pas avec la densification du maillage.

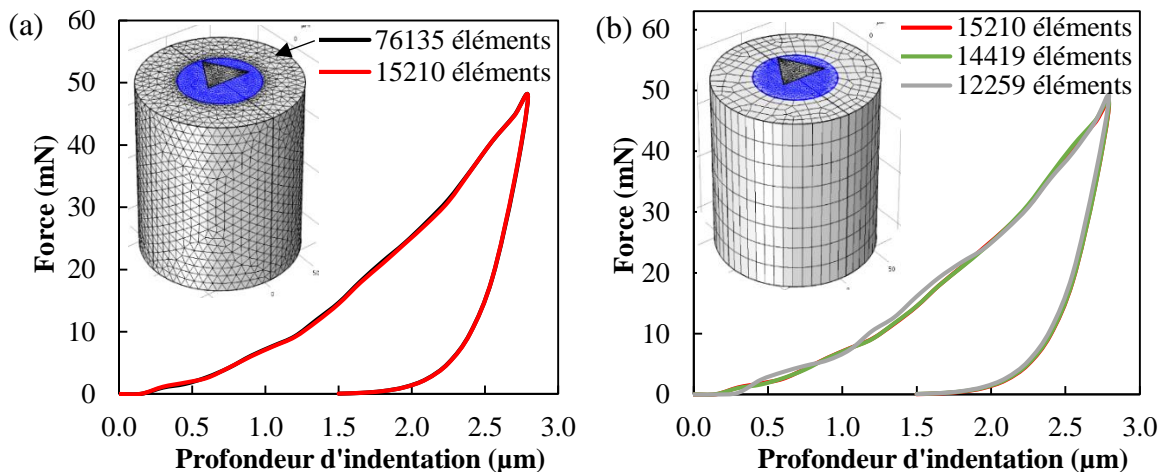


Figure 122. Analyse de la sensibilité du maillage en utilisant (a) les deux types du maillage : éléments tétraèdres avec présentation de la géométrie maillée (—), éléments tétraèdres et hexaédriques (—) et (b) différentes tailles d'éléments de la partie périphérique de la géométrie maillée par des éléments tétraèdres et quadrangles.

3.2. Vérification du test expérimental

L'espacement entre les indentations est fixé à $75\ \mu\text{m}$ lors de l'expérience. Pour vérifier si cette distance est suffisamment grande pour que l'aspect local soit préservé, c.-à-d. que les champs locaux de déformation et de contraintes élasto-plastiques ne sont pas affectés par leurs voisins, une simulation de deux indentations adjacentes est effectuée (Figure 123). Les champs de contrainte (rapportée à la résistance maximale) et de déformation montrent que les indentations adjacentes ne sont pas impactées par la localisation de contrainte et de déformations lors du chargement à la profondeur maximale de l'indentation ($3\ \mu\text{m}$).

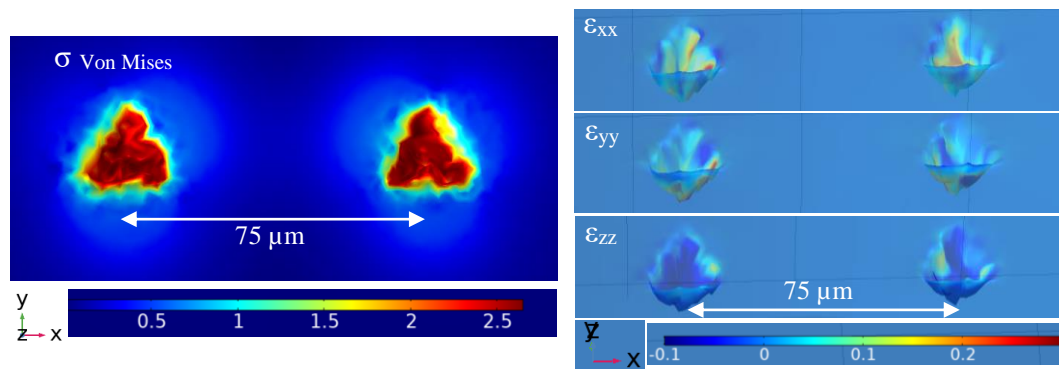


Figure 123. Distribution de la contrainte rapportée à la résistance mécanique en flexion du matériau et des composantes de déformation associés ε_{xx} , ε_{yy} et ε_{zz} suite à deux indentations juxtaposées, distantes de $75\ \mu\text{m}$, d'un échantillon d'amidon. Ces distributions sont présentées à la profondeur maximale ($3\ \mu\text{m}$).

La distribution des champs de contraintes rapportée à la résistance mécanique en flexion et de déformation plastique sur la distance radiale est présentée pour les deux indentations en Figure 124 à différents niveaux de déplacement de l'indenteur. Après le déchargement, la contrainte entre les deux indentations est sept fois plus faible par rapport à la contrainte maximale, elle induit une incertitude de 12% sur les mesures, et la déformation plastique est nulle. Les valeurs élevées de contrainte et de déformation sont limitées à environ $40\ \mu\text{m}$. Par conséquent, l'espacement de $75\ \mu\text{m}$ entre les indentations lors des essais expérimentaux permet d'éviter l'influence des contraintes et de diminuer significativement les effets des déformations générés par les indentations adjacentes.

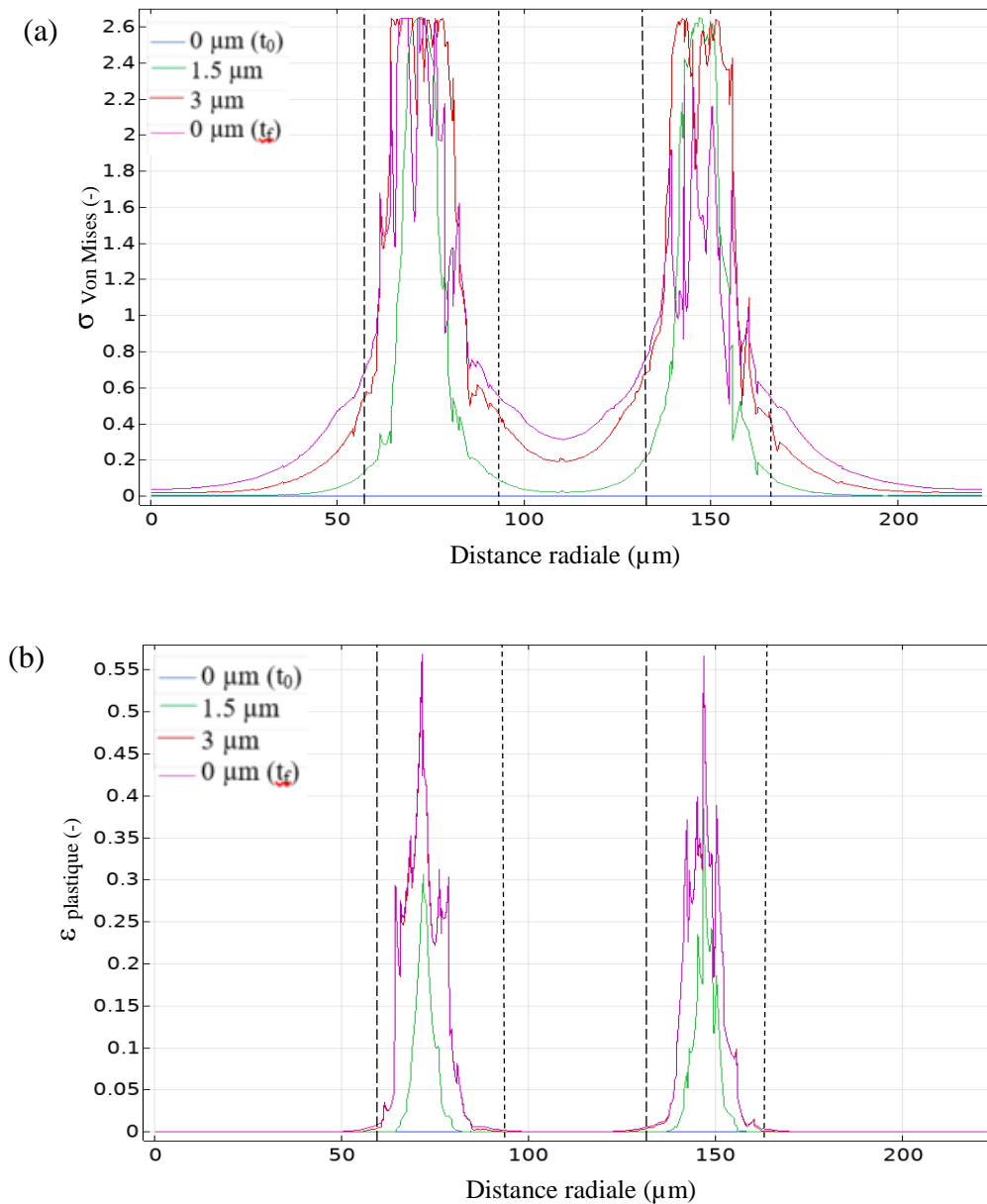


Figure 124. Profils de distribution radiale de (a) la contrainte de von Mises rapportée à la résistance mécanique en flexion du matériau et (b) la déformation plastique dans l'échantillon d'amidon avant le début de chargement (t_0), à 1,5 et 3 μm de profondeur et après le déchargement (t_f). Les lignes verticales pointillées correspondent à la taille équivalente de l'indenteur.

3.3. Identification des paramètres des lois constitutives

Analyses paramétriques

Dans le calcul EF, les propriétés mécaniques locales des phases à d'interphase sont variées, grâce à des analyses paramétriques, jusqu'à l'obtention d'un meilleur ajustement avec les courbes d'indentation issues des essais expérimentaux. Les modules de Young de la phase

d'amidon (E_a) et de protéines (E_p), sont variés dans un intervalle de 3,8 à 6,8 GPa et de 3,2 à 8,2 GPa (avec un pas de 0,2 GPa), respectivement. L'épaisseur (e) et le module de Young de l'interphase, considérée comme une couche mince élastique, sont variés de 1 à 10 μm et de 0,5 à 8 GPa, respectivement. Les valeurs des paramètres plastiques des phases d'amidon et de protéines varient dans un intervalle de 10 à 80 MPa pour la limite élastique (σ_{ys0}), de 30 à 120 MPa pour la contrainte de saturation (σ_{sat}) et de 10 à 70 pour l'exposant de saturation (avec un pas de 10 à 20 pour les trois paramètres). Différentes combinaisons de E_a et E_p peuvent conduire à des réponses mécaniques identiques, proches des résultats expérimentaux. Dans ce cas, les valeurs conduisant au ratio E_a/E_p le plus proche des résultats expérimentaux sont sélectionnés.

La Figure 125 présente une illustration de l'effet de la variation des paramètres mécaniques sur les courbes d'indentation.

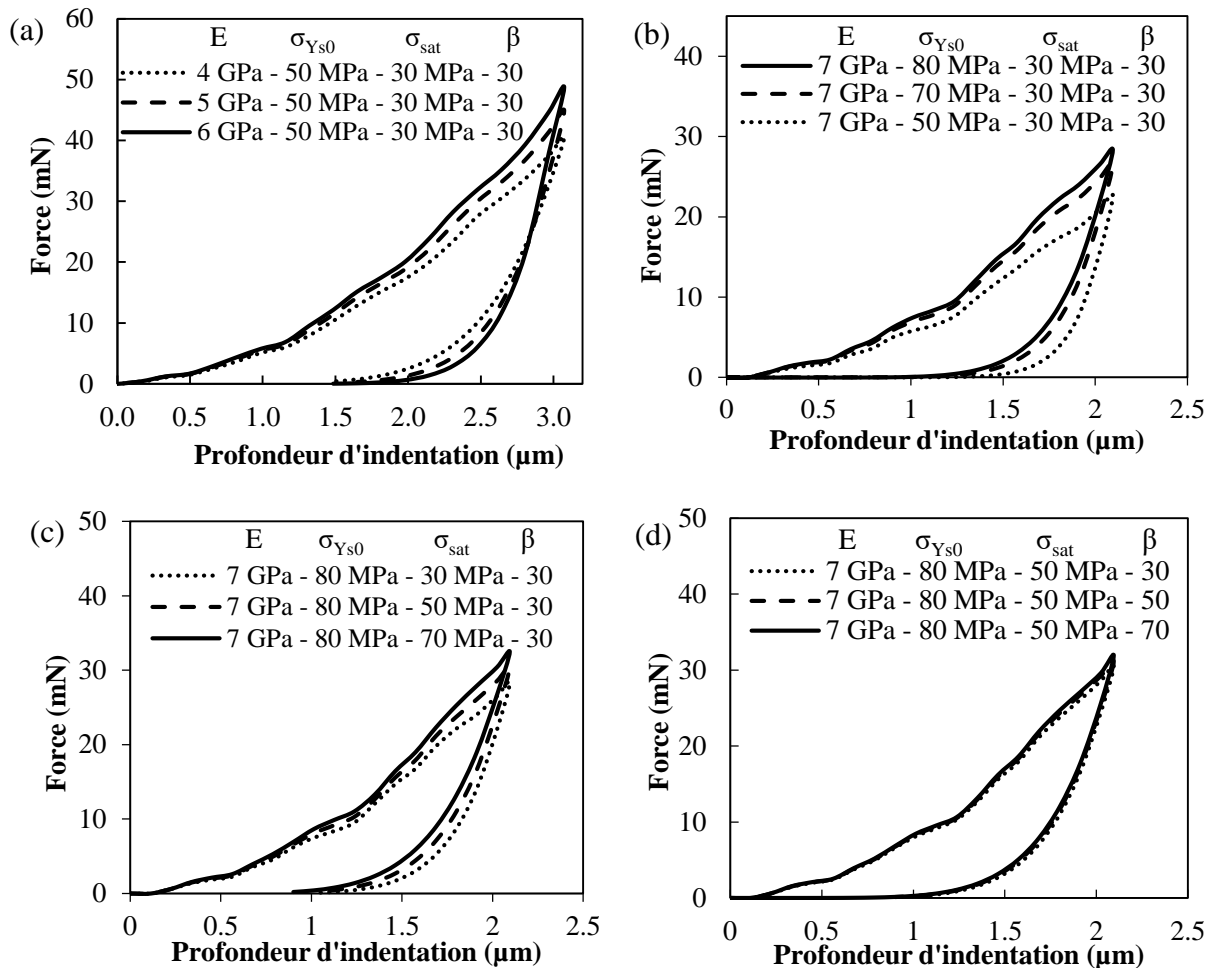


Figure 125. Effet de la variation de paramètres du modèle élastoplastique sur les courbes d'indentation : (a) module de Young E , (b) limite élastique σ_{ys0} , (c) contrainte de saturation σ_{sat} et (d) l'exposant de saturation β pour la phase « protéines » du composite FP_H.

L'augmentation du module de Young (E de 4 à 6 GPa), de la limite élastique (σ_{ys0} de 50 à 80 MPa) et de la contrainte de saturation (σ_{sat} de 30 à 70 MPa) soulève la partie de chargement de la courbe d'indentation. L'augmentation du module de Young induit un changement global de la courbe avec un effet réduit au début de la courbe de chargement (jusqu'à 0,7 μm), les valeurs de force sont plus élevées pour le matériau plus rigide. La déviation des courbes commence à partir de 0,7 μm pour σ_{ys0} et σ_{sat} . L'augmentation de la limite élastique élargit le domaine élastique et donc la réponse mécanique est plus haute. L'augmentation de l'exposant de saturation (β de 30 à 70) augmente légèrement la force maximale (de l'ordre de 0,72 mN pour une augmentation de β de 20), ce paramètre diminue le caractère plastique à l'échelle macroscopique (voir §1.2). La courbe de déchargement n'intègre pas des effets de viscoélasticité du matériau.

Application du modèle et calcul des paramètres

Pour appliquer le modèle numérique afin d'identifier les paramètres, l'écart⁵ de l'aire délimitée par les courbes d'indentation expérimentales et de simulation est calculé. Les combinaisons optimales des paramètres mécaniques (E , σ_{ys0} , σ_{sat} , β) ont conduit à des réponses mécaniques proches du test expérimental (Figure 126). Pour les composites à base de la farine de pois, qui ont un comportement élastique à l'échelle macroscopique, les valeurs locales calculées à partir du modèle élastoplastique sont proches des résultats expérimentaux. L'écart de l'aire sous les courbes varie de 2 à 12% pour tous les composites sur les phases d'amidon et de protéine et sur l'interphase sauf pour le composite AP1/1_H où le modèle a une validité limitée, l'écart étant de 30% sur la phase d'amidon et de 23% sur l'interphase.

⁵ L'écart est calculé par rapport à la valeur moyenne de l'aire sous les courbes expérimentales et de modélisation.

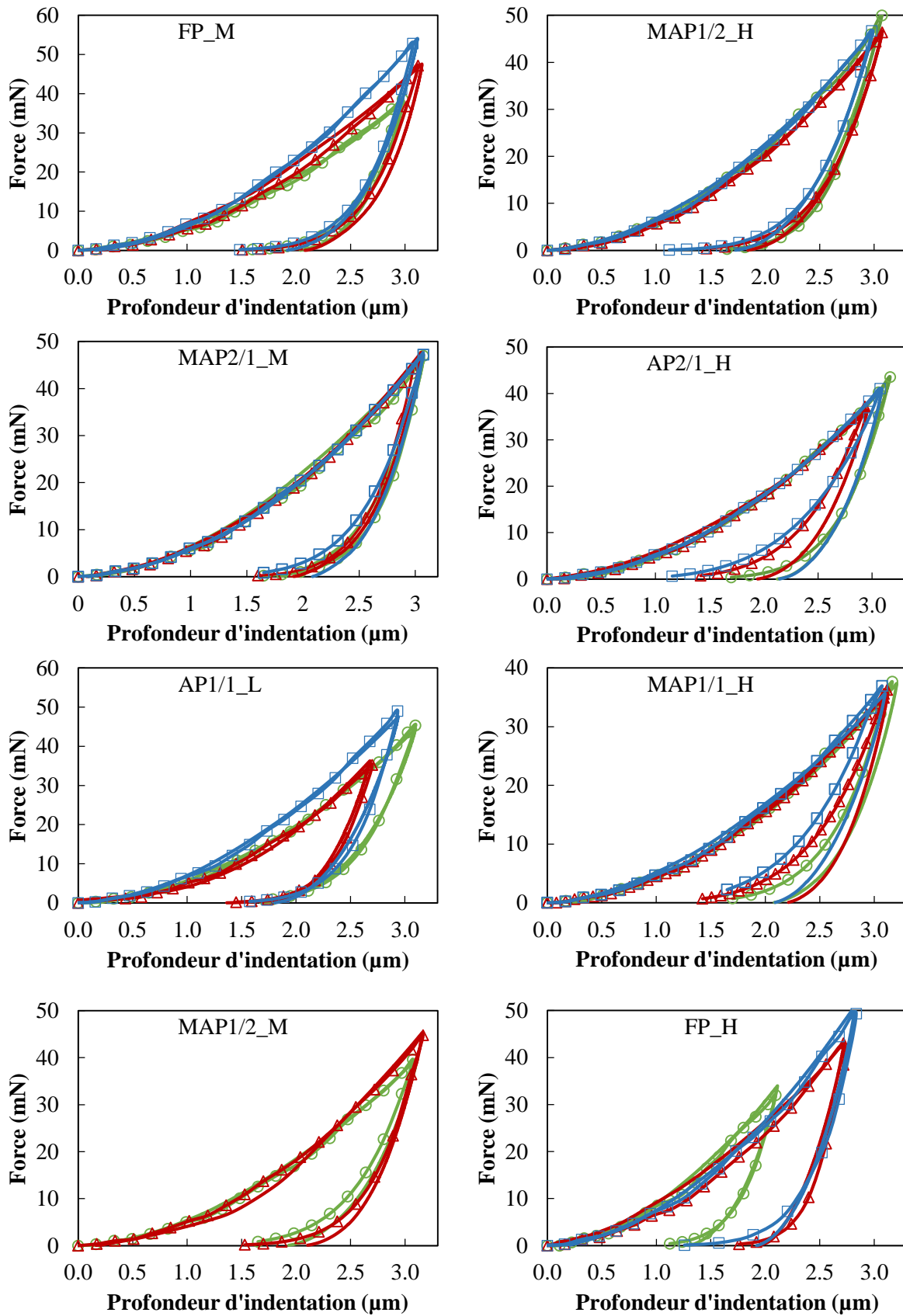


Figure 126. Comparaison des courbes d'indentation sur les phases d'**amidon**, **protéine** et l'**interphase** issues des essais expérimentaux (ligne continue) et de la simulation numérique (lignes avec symboles).

3.4. Champs de contraintes et de déformation

La Figure 127 montre des exemples de la distribution de la contrainte de von Mises et des composantes du tenseur de déformation (ϵ_{xx} , ϵ_{yy} et ϵ_{zz}) dans l'empreinte laissée par l'indenteur dans les phases d'amidon et de protéines et l'interphase pour le composite AP2/1_M. La contrainte de Von Mises est rapportée à la résistance maximale du composite déterminée par le test de flexion (40 MPa dans le cas AP2/1_M). La contrainte est plus élevée dans la phase d'amidon que dans la phase protéique. L'empreinte générée par l'indentation est symétrique mais les champs de contrainte de Von Mises et des déformations sont discontinus en raison de la différence des propriétés mécaniques locales des phases et de la présence de l'interphase imparfaite (couche mince élastique).

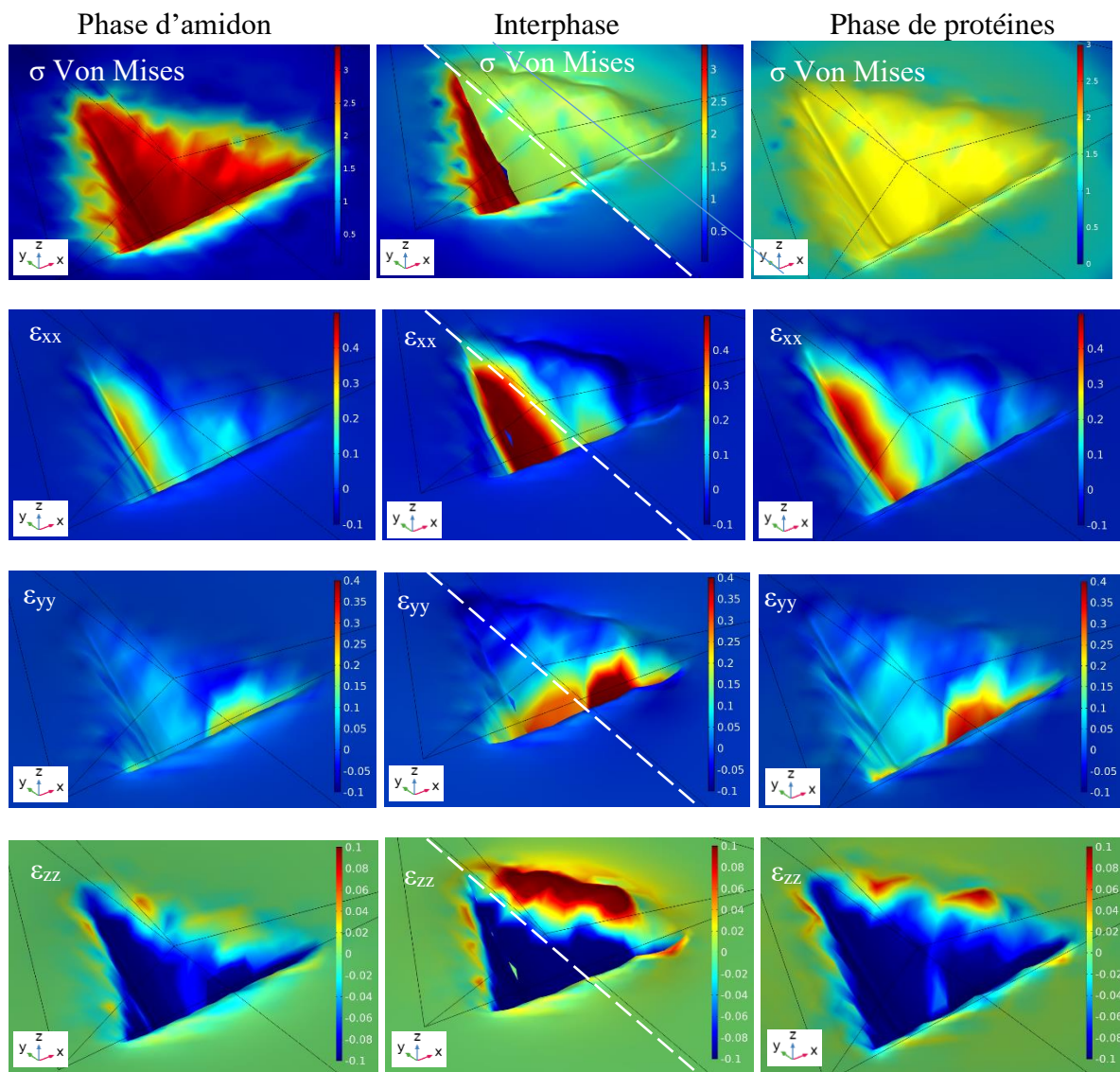


Figure 127. Distribution 3D de la contrainte et des déformations associées ϵ_{xx} , ϵ_{yy} et ϵ_{zz} dans l'empreinte laissée par l'indenteur dans la phase d'amidon (gauche), l'interphase A/P (milieu)

et la phase protéique (droite) pour le composite AP2/1_M à la profondeur maximale (3 μm). Les lignes discontinues sur les images de l'interphase schématisent la couche mince entre les deux phases.

3.5. Propriétés mécaniques locales

3.5.1. Phases d'amidon et de protéines

La Figure 128 compare les valeurs de modules de Young pour la phase d'amidon et de protéines (E_a , E_p) obtenues par le test de nanoindentation expérimental et le calcul EF. L'écart varie de 4 à 26% selon le matériau. Les valeurs de modules prédites, plus élevées que celles mesurées expérimentalement, peuvent s'expliquer par un endommagement ou un effet de rugosité de la surface de l'échantillon, qui ne sont pas intégrés dans le modèle EF.

Les modules d'élasticité des phases sont 2 à 3 fois plus élevés que ceux des composites obtenus à l'échelle globale, en raison de la différence de teneur en eau des échantillons testés expérimentalement à l'échelle locale (8%) et macroscopique (12%) (voir §5, la partie 2), dont les courbes σ - ε sont utilisées pour ajuster celles prédites.

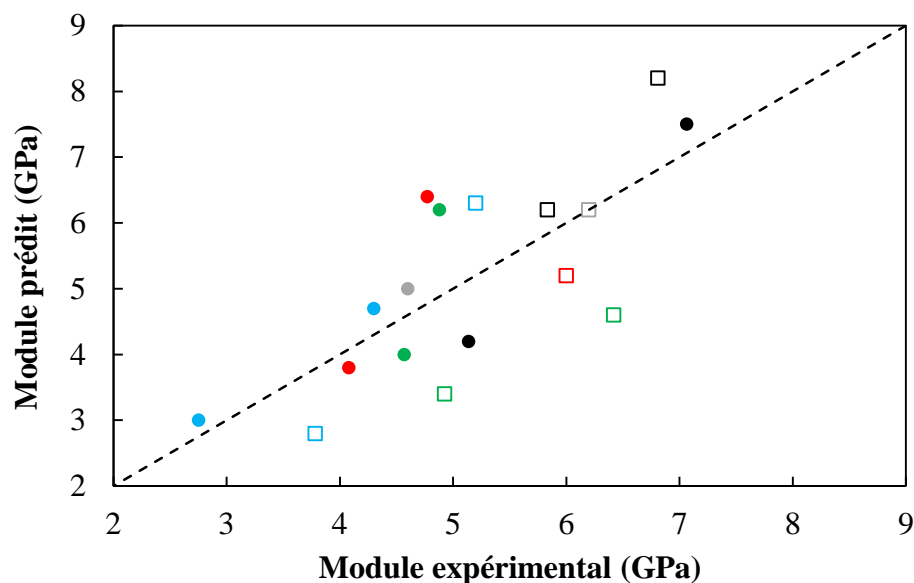


Figure 128. Comparaison de valeurs de module de Young (E) obtenues par le test de nanoindentation expérimental et par le calcul éléments finis pour les phases d'amidon (\square) et de protéines (\bullet) des composites de farine de pois, mélanges AP 2/1 (\square, \bullet), AP1/1(\square, \bullet) et AP1/2 (\square, \bullet), ainsi que pour l'amidon thermomoulé (\square) et le PPI extrudé (\bullet).

Les paramètres plastiques de la phase d'amidon prennent des valeurs proches pour tous les composites: la limite élastique, σ_{ys0} , est de 24 MPa, la contrainte de saturation, σ_{sat} , est de 111 MPa et l'exposant de saturation, β , est égal à 23. Le fait qu'elles ne dépendent pas de la

formulation ni du niveau de transformation peut être dû au domaine plastique réduit des composites. En outre, ces valeurs correspondent aux paramètres plastiques de l'amidon thermomoulé obtenus par la simulation du test de flexion 3-points (Tableau 18) et de nanoindentation, ce qui montre que les paramètres élastoplastiques de l'amidon sont indépendants de l'échelle de l'étude, macroscopique ou locale.

Concernant la phase protéique, la simulation du test de nanoindentation montre que le PPI extrudé et la phase protéique dans les composites présentent un comportement élastoplastique à l'échelle locale, à la différence des résultats obtenus à l'échelle macroscopique par le test expérimental et le calcul EF en flexion, où le PPI extrudé présente un comportement élastique (Figure 113). Par conséquent, l'étude des paramètres plastiques du PPI extrudé, ainsi que de la phase protéique dans les composites met en évidence un effet d'échelle. Les paramètres plastiques du PPI extrudé et de la phase protéique sont proches pour la plupart des composites ($\sigma_{ys0}=50$ MPa, $\sigma_{sat} = 30$ MPa, $\beta= 30$) sauf pour le composite FP_H qui présente des valeurs plus élevées ($\sigma_{ys0}=80$ MPa, $\sigma_{sat} = 50$ MPa, $\beta= 50$).

3.5.2. Propriétés interfaciales

Les valeurs de module de Young d'interphase obtenues par le test expérimental ($E_{i\ exp}$) sont plus élevées que celles obtenues par le calcul EF (E_i)⁶, en raison de la contribution de l'élasticité des phases d'amidon et de protéines dans $E_{i\ exp}$. En revanche, pour le calcul EF, E_i correspond à l'interphase amidon/protéines sans la contribution de l'élasticité des phases (Tableau 19).

Tableau 19. Propriétés interfaciales amidon/protéines dans les composites : Module ($E_{i\ exp}$) obtenu par le test de nanoindentation expérimental, et le module (E_i) et l'épaisseur (e) de l'interphase obtenus par la simulation du test de nanoindentation,

Echantillons	Essais expérimentaux	Calcul EF	
	$E_{i\ exp}$ (GPa)	E_i (GPa)	e (μm)
AP2/1_H	4,4	1,0	4-7
AP2/1_M	5,8	7,0	1
AP1/1_L	5,6	3,5	9
AP1/_H	4,5	1,0	7
AP1/2_M	5,2	1,0	10
AP1/2_H	4,7	1,0	10
FP_M	5,7	1,0	7
FP_H	6,6	0,2	7

⁶ Le module E_i correspond au module de Young implémenté sur la couche mince élastique entre les deux phases.

La plupart des composites présentent une interphase avec un module de Young (E_i) de 0,2 à 1 GPa et une épaisseur (e) de 7 à 10 μm (Tableau 19). Les faibles valeurs de E_i reflètent une faible adhésion entre les phases d'amidon et de protéines dans les composites, et donc une interphase imparfaite. En revanche, l'interphase des composites AP2/1_M et AP1/1_L présente des valeurs plus élevées de E_i , 7 et 3,5 GPa avec des épaisseurs de 1 et 9 μm respectivement, reflétant une adhésion plus élevée entre les phases d'amidon et de protéines.

Les épaisseurs de l'interphase prédites sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur les composites amylo-protéiques à base de maïs, où l'épaisseur de l'interphase, évaluée par la nanoindentation, est de $3,8 \pm 2 \mu\text{m}$ du côté de l'amidon et $4,1 \pm 2,8 \mu\text{m}$ du côté de la zéine (Guessasma et al., 2017).

3.6. Conclusion

Le comportement mécanique local des phases d'amidon et de protéines suit la loi élastoplastique pour tous les composites, même ceux qui avaient un comportement élastique à l'échelle globale. L'interphase est simulée par une couche mince élastique qui se caractérise par un module de Young E_i et une épaisseur e . Les faibles valeurs de E_i (0,2 – 1 GPa) pour la plupart des composites reflètent la faible adhésion entre les phases d'amidon et de protéines, et donc une interphase imparfaite. Les paramètres plastiques prennent des valeurs proches pour l'échantillon d'amidon aux échelles locale et globale, ceux des composites sont différents pour les deux échelles mais prennent des valeurs proches à l'échelle locale (phase d'amidon : $\sigma_{ys0}=24$ MPa, $\sigma_{sat} = 111$ MPa, $\beta= 23$; phase de protéines : $\sigma_{ys0}=50$ MPa, $\sigma_{sat} = 30$ MPa, $\beta= 30$). Les composites diffèrent plus par les valeurs de module de Young ($2,8 \leq E \leq 8,2$ GPa) et par les propriétés interfaciales estimées de l'interphase ($0,2 \leq E_i \leq 7$ GPa $1 \leq e \leq 10 \mu\text{m}$).

4. Modélisation de l'essai de traction en prenant en compte la microstructure avec interphase imparfaite

Les paramètres élastoplastiques (E , σ_{ys0} , σ_{sat} , β) de chaque phase d'amidon et de protéines des composites et les propriétés interfaciales (E_i , e), obtenues par la simulation du test de nanoindentation, sont implémentées dans le modèle de simulation du test de traction sur la microstructure avec l'hypothèse d'interface imparfaite (couche mince élastique) entre l'amidon et la phase protéique. Cette partie de l'étude n'a été possible que pour quatre composites (FP_M, AP2/1_M, AP1/2_M, AP1/2_H) en raison du temps disponible.

4.1. Analyse de convergence de maillage

La Figure 129 présente la variation des valeurs de module de Young des composites (E_c) en fonction du nombre de degrés de liberté (DDL) correspondant à différentes densités du maillage pour chaque composite. Les composites ne présentent pas les mêmes valeurs de DDL, car cette dernière dépend de la microstructure (ou morphologie) et donc, du nombre d'éléments qui en résultent pendant le maillage. Les valeurs E_c sont quasiment stables à partir de la plus faible densité du maillage et de DDL, le coefficient de variation est de 0,2-1 %, indiquant que le maillage ne change pas le pourcentage des phases. Par conséquent, la densité du maillage la plus faible est retenue pour la suite de l'étude. Cette densité correspond à un degré de liberté de $0,5-1,3 \times 10^6$, un temps de calcul d'une heure et un nombre d'éléments $\sim 2,5 \times 10^5$. La taille d'un élément fini, pour la densité optimale du maillage, est de $2,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$ pour tous les composites.

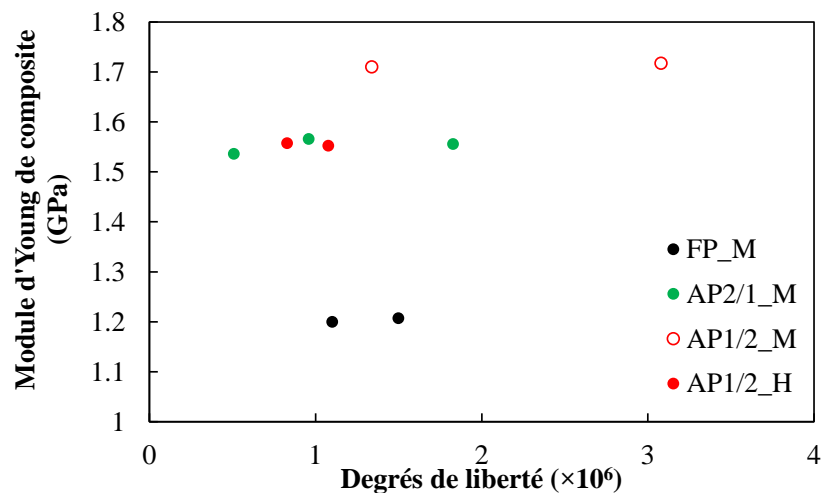


Figure 129. Variation du module de Young des composites en fonction de la taille du maillage exprimée en nombres de degrés de liberté.

4.2. Validation du modèle

Le modèle élastoplastique est utilisé pour chaque phase de composite (Eq. 61-62). L'interface entre les deux phases est considérée comme une couche mince élastique. La validation du modèle établi est basée sur la comparaison des courbes contrainte-déformation issues de la modélisation à celles obtenues par le test de traction expérimental (Figure 130). La simulation du test de traction sur la microstructure surestime la réponse mécanique des composites. Cette surestimation est probablement due aux valeurs très élevées de modules de Young des phases (E_a , E_p) obtenues par le test de nanoindentation (valeurs expérimentales et prédites) par rapport au module élastique des composites à l'échelle macroscopique (voir § 3.5.1).

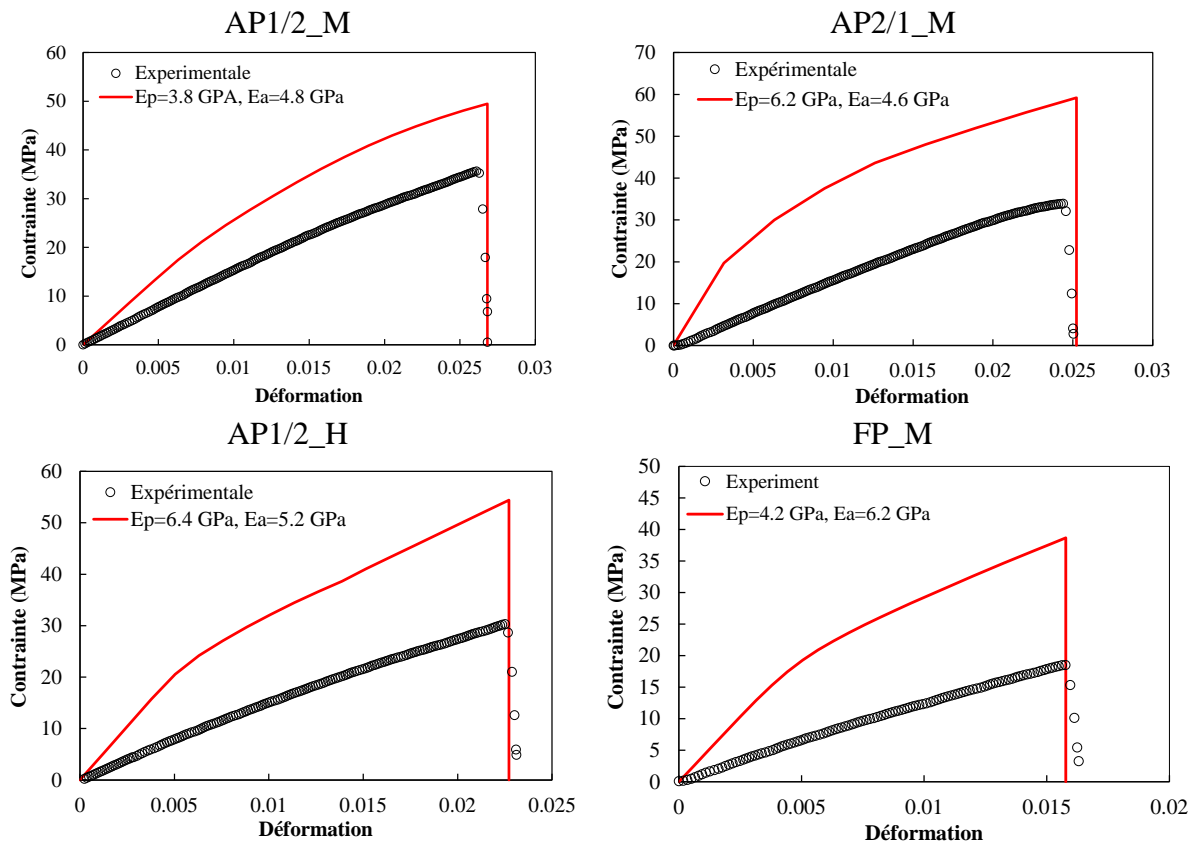


Figure 130. Comparaison de courbes contrainte-déformation obtenues par le test de traction expérimental sur les éprouvettes, et la simulation du test de traction sur la microstructure en utilisant les paramètres mécaniques obtenus par la simulation du test de nanoindentation.

Pour résoudre ce problème, la démarche initiale est modifiée en prenant en compte le ratio entre le module de Young de l'amidon et celui de protéines (E_a/E_p) (Figure 66). L'analyse paramétrique des modules E_a et E_p est donc effectuée avec différentes combinaisons de valeurs de E_a et E_p en gardant la valeur du ratio (E_a/E_p) constante et égale à sa valeur initiale obtenue à partir des valeurs calculées, à l'issue du test de nanoindentation (Tableau 20).

Il est à rappeler que le test de nanoindentation expérimental était réalisé à HR 23%, ce qui correspond à 8% de teneur en eau des échantillons, alors que le test de traction est réalisé sur des échantillons de teneur en eau $12 \pm 0,5\%$. Comme le calcul EF est basé sur l'ajustement des courbes prédites aux courbes mécaniques expérimentales, et sachant que le module de Young augmente lorsque la teneur en eau des matériaux amylicés diminue (voir chapitre 1-§4.3), il est nécessaire de diminuer les valeurs de E_a et E_p , tout en maintenant le contraste de phases, via (E_a/E_p) constant.

La Figure 131 présente les résultats des analyses paramétriques de E_a et E_p , les valeurs retenues correspondent à celles qui conduisent au meilleur rapprochement des courbes σ - ε

calculées et expérimentales. Le *Tableau 20* présente les modules (E_a , E_p) retenus ainsi que les valeurs de modules de Young des composites obtenues par la simulation du test de traction prenant en compte la microstructure (E_c *prédit*) et par le test de traction expérimental (E_c *expérimental*). Les valeurs de E_c (prédites ou expérimentales) des composites AP2/1_M, AP1/2_M et AP1/2_H sont très proches, ce qui suggère que les protéines n'ont que peu d'influence sur le comportement, le composite FP_M a des valeurs sensiblement plus faibles (de 20% env.), probablement en raison de leur microstructure plus marquée par un indice d'interface élevée (1,9 contre 0,9-1,3 pour les autres composites).

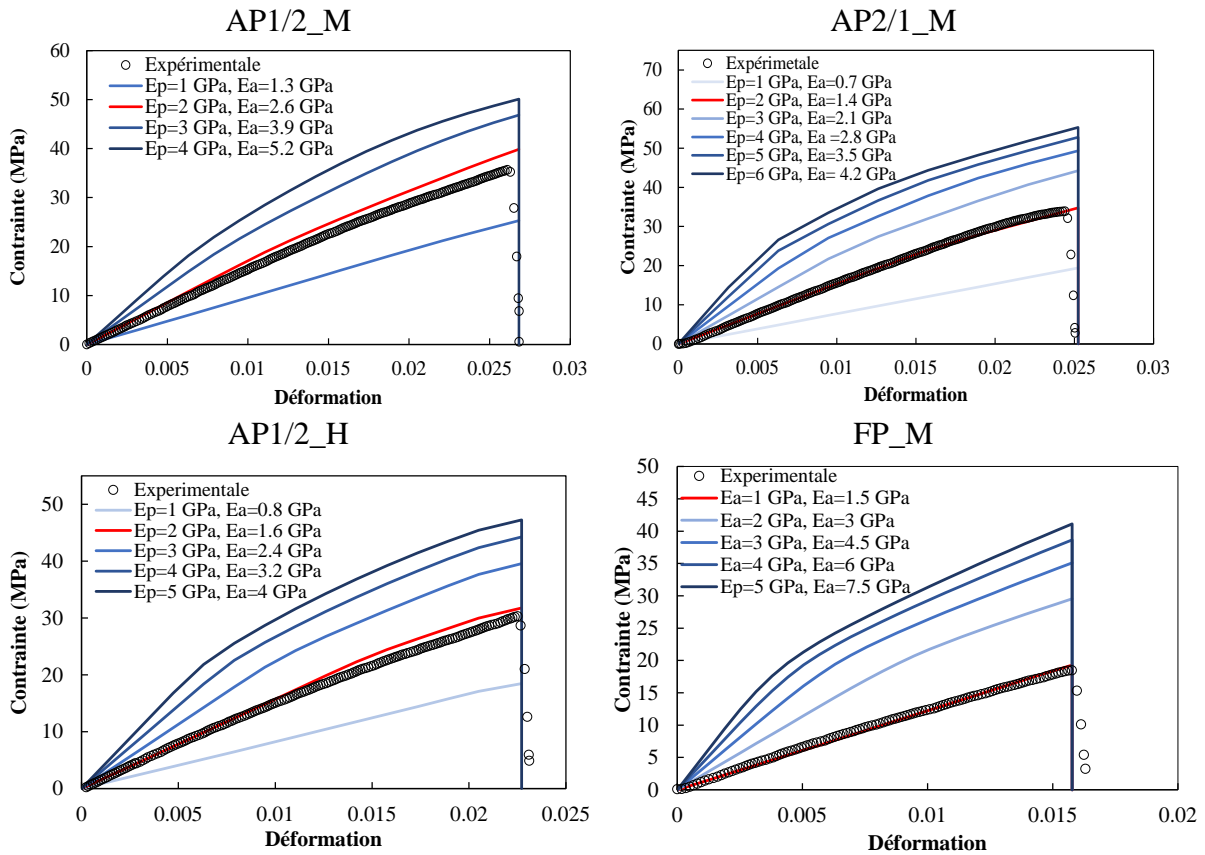


Figure 131. Courbes contrainte-déformation obtenues par la simulation du test de traction sur la microstructure en utilisant une analyse paramétrique des modules des phases d'amidon E_a et de protéines E_p et en gardant les ratios E_a/E_p prédits constants. Ces courbes sont présentées en bleu sauf celle qui se rapproche le plus de la courbe expérimentale (O), colorée en rouge.

Tableau 20. Ratios des modules de Young des phases d'amidon et des protéines E_a/E_p obtenus par la simulation du test de nanoindentation, valeurs de E_a et E_p retenues pour la simulation du test de traction et valeurs de module de Young qui en résultent pour les composites (E_c prédit) et obtenues par le test de traction (E_c expérimental) sur les échantillons macroscopiques

Composite	E_a/E_p	E_a (GPa)	E_p (GPa)	E_c prédit (GPa)	E_c expérimental (GPa)
FP_M	1,5	1,5	1	1,20	1,38
AP2/1_M	0,7	1,4	2	1,54	1,57
AP1/2_M	1,3	2,6	2	1,71	1,55
AP1/2_H	0,8	1,6	2	1,56	1,64

4.3. Champs de contrainte et de déformation

La distribution des champs de contrainte et de déformation est présentée en 2D, sur la vue de face de la microstructure. Les images de microstructures avant numérisation par EF sont présentées en Figure 94. Les champs de déplacement des nœuds dans la direction de traction (Y) correspondent bien à un mode de chargement en traction où la surface inférieure de la microstructure est fixée ($U_Y=0$) et le déplacement est imposé à la surface supérieure ($U_Y=10-17$) (Figure 132). La limite du déplacement est fixée au déplacement maximal lors du test de traction expérimental. Un allongement de la microstructure est bien illustré avec un léger rétrécissement de sa largeur ($\sim 5-15 \mu\text{m}$). Cet allongement s'accroît lorsqu'on s'éloigne de la surface inférieure, indépendamment de la morphologie. Ces distributions sont les mêmes quel que soit le matériau considéré.

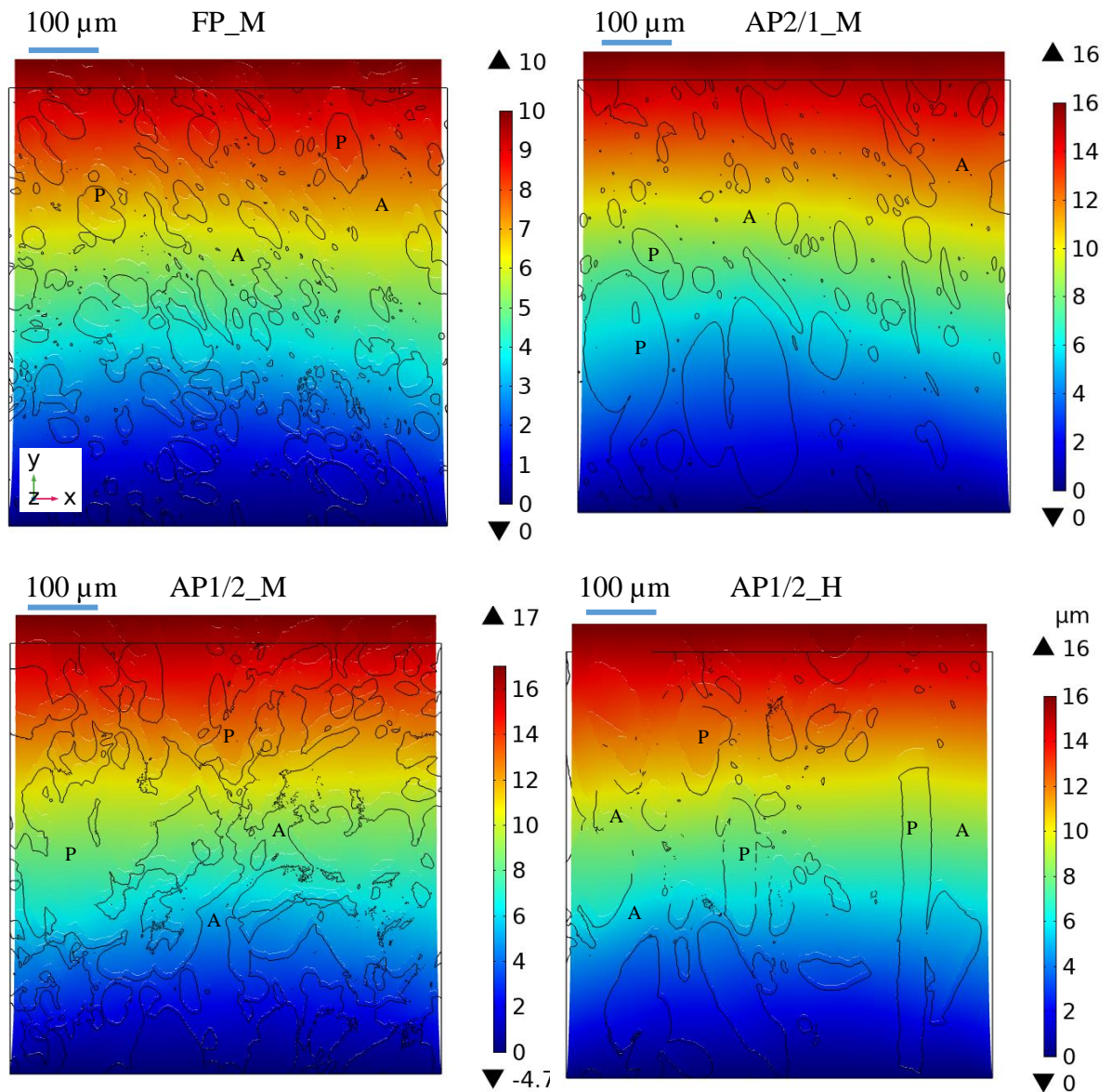


Figure 132. Distribution du déplacement dans la direction du chargement (Y) sur la microstructure ($634 \times 634 \times 5 \mu\text{m}^3$). Les tracés noirs correspondent au périmètre des particules protéiques à l'état initial avant la traction. L'espace blanc correspond à des vides à l'interface entre l'amidon et les protéines générés par la traction de la microstructure. P: Protéine, A: Amidon.

En revanche, la distribution de la contrainte de von Mises, à la déformation maximale du composite, est très variable selon les microstructures. La contrainte semble plus élevée dans la phase protéique, essentiellement les particules de plus faible dimension, à l'interface entre l'amidon et protéines, et au contact entre les agrégats protéiques (Figure 133). Les contraintes sont très élevées (>50 MPa), lorsque la morphologie présente de petits agrégats protéiques (FP_M), ou bien une phase protéique quasi continue (AP1/2_M). Les microstructures qui présentent des agrégats protéiques larges et bien dispersés (AP2/1 M et AP1/2 H) présentent

des contraintes plus faibles, de l'ordre de 25-40 MPa. La distribution des contraintes est très hétérogène en raison de la variabilité des tailles des agrégats protéiques et de leur dispersion au sein de la matrice d'amidon.

Les champs de contraintes, à la déformation maximale du composite, montrent des effets de localisation à l'interface entre l'amidon et les protéines, qui peuvent être attribués à des sites potentiels de départ de fissures. La contrainte dans ces sites peut s'élever à plus de 100 MPa (valeurs maximales sur les échelles de la contrainte), des valeurs beaucoup plus élevées que la résistance maximale en flexion des composites (13-40 MPa). Ces contraintes sont aussi plus élevées que la contrainte moyenne obtenue par l'intégration de forces de réactions sur la surface supérieure de la microstructure, 15 MPa pour le composite FP_M et 30-35 MPa pour les autres composites. Un zoom montre une discontinuité du champ de contrainte à l'interface amidon/protéines (Figure 133). La contrainte passe d'environ 30-35 MPa, du côté amidon, à 40-45 MPa du côté protéine pour le composite AP2/1. Pour les composites AP1/2, le contraste de contrainte à l'interface est plus intense : la contrainte passe de 45-60 MPa à 20-40 MPa, la contrainte est plus élevée du côté de protéines pour AP1/2_H. Pour le composite FP, la contrainte varie de moins de 10 à 70 MPa à l'interface, et le contraste entre les deux phases est très important. La discontinuité des champs de contrainte est probablement due d'une part à la différence des propriétés mécanique des phases, et d'autre part à la présence de vides, de l'ordre de 10 μm d'épaisseur, à l'interface. Ces vides sont dus à la décohésion des deux phases qui n'est pas homogène et régulière sur le périmètre des agrégats protéiques. Cette hétérogénéité de décohésion, pour la même microstructure et entre celles de différents composites, peut expliquer la dispersion de propriétés mécaniques pour des composites présentant des valeurs d'indice d'interface proches (Figure 118). La cohésion des phases pour le composite AP2/1_M reflète la valeur élevée du module de Young de l'interphase, 7 GPa contre 1 GPa pour le reste de composites (Tableau 19).

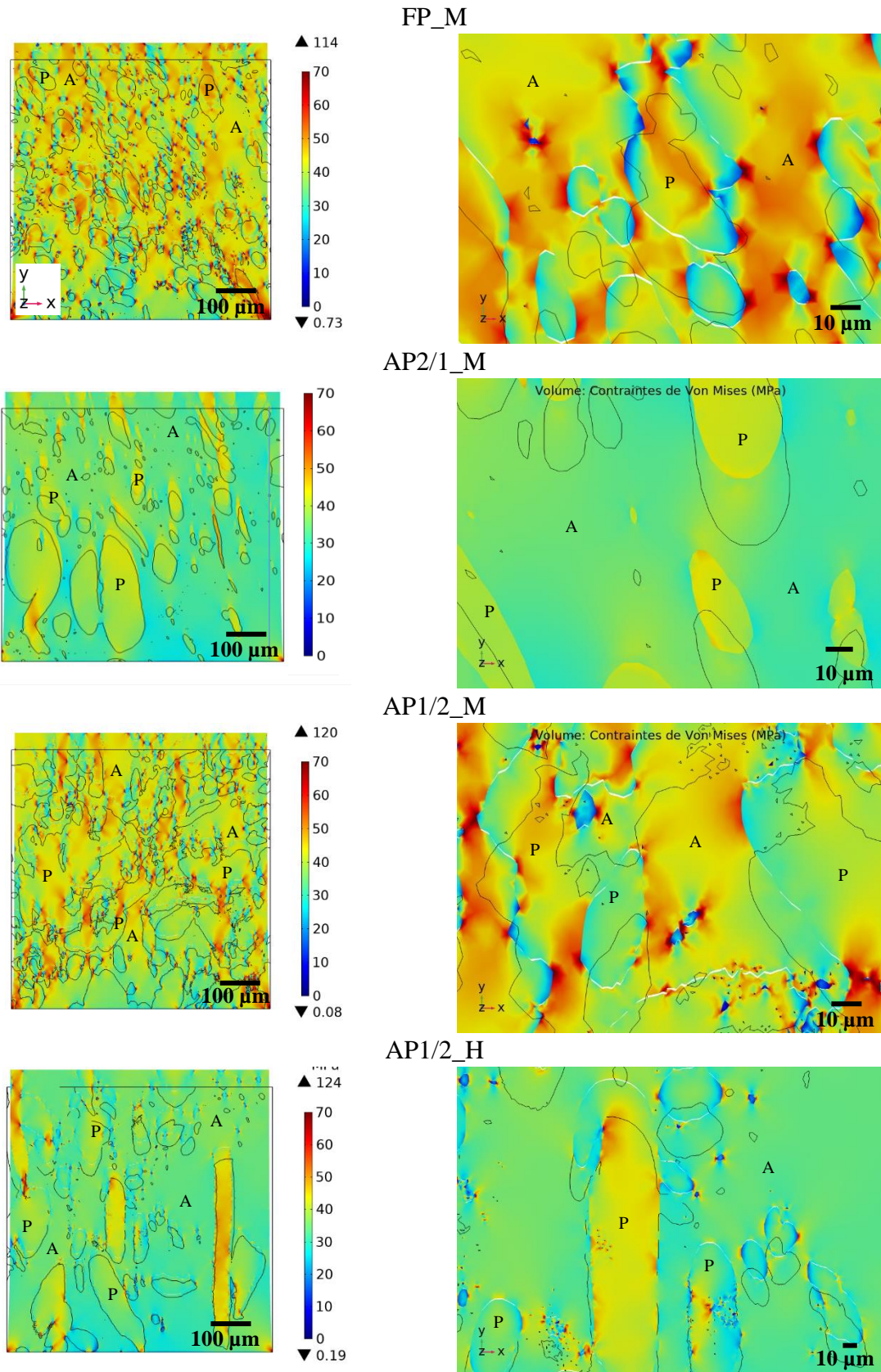


Figure 133. Distribution de la contrainte de Von Mises sur la microstructure (634 × 634 μm²). Les images à droite focalisent sur une zone (~120 x 120 μm²) de chaque microstructure de composite. Les tracés noirs correspondent au périmètre des particules protéiques à l'état initial

avant la traction. L'espace blanc correspond à des vides à l'interface entre l'amidon et les protéines générés par la traction de la microstructure. P: Protéine, A: Amidon.

La déformation maximale sur le plan de chargement ε_{yy} varie de 0,09 à 0,24 (Figure 134). Elle est plus élevée dans la matrice d'amidon que dans la phase protéique. En revanche la déformation de cisaillement ε_{xy} est uniformément distribuée sur la microstructure, avec une légère diminution de ε_{xy} (-0,03) sur le côté droite inférieur et une augmentation (0,03) sur le côté gauche inférieur (Figure 134).

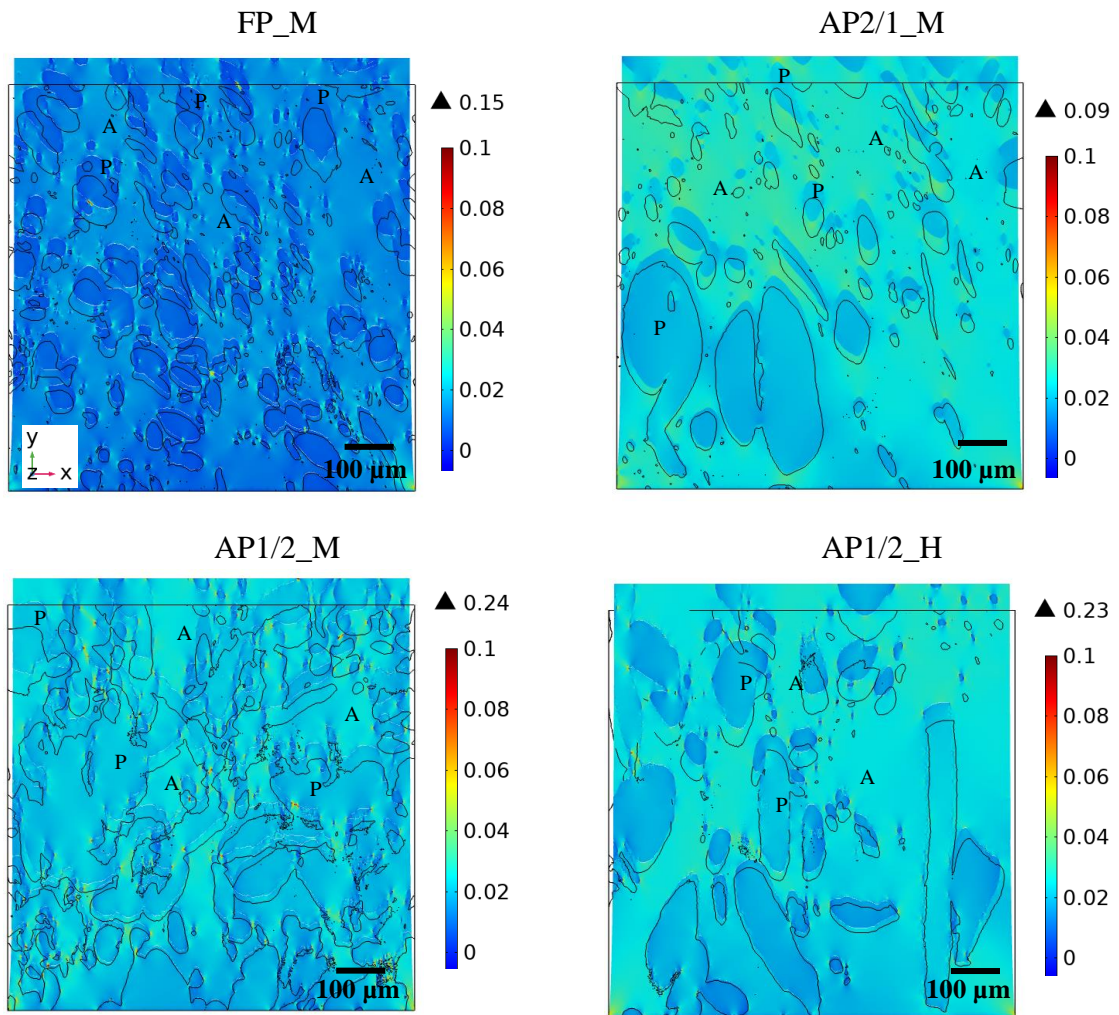


Figure 134. Distribution de la composante ε_{yy} du tenseur de déformation sur la microstructure ($634 \times 634 \times 5 \mu\text{m}^3$). Les tracés noirs correspondent au périmètre des particules protéiques à l'état initial avant la traction. P: Protéine, A: Amidon.

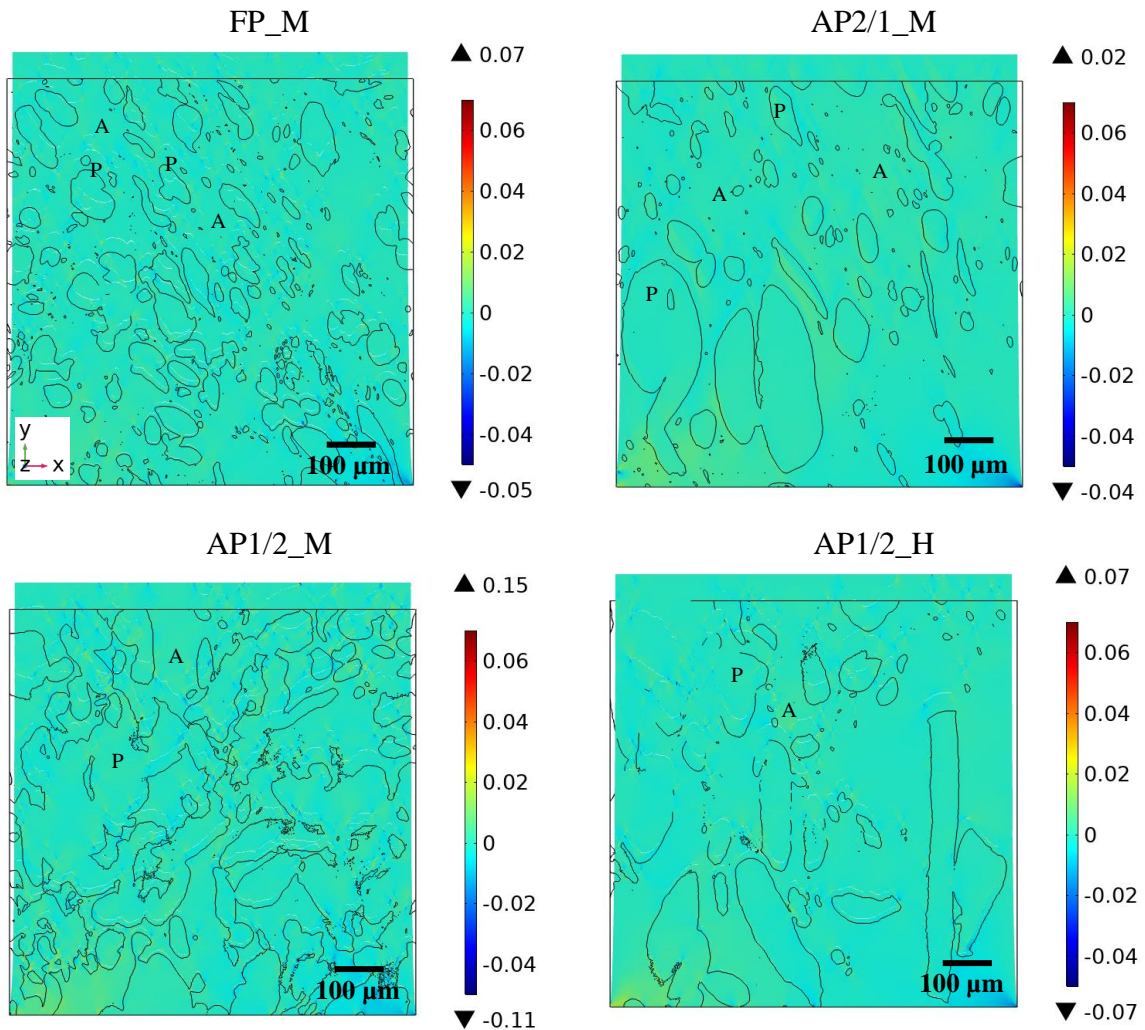


Figure 135. Distribution de la déformation locale en composante ε_{xy} (cisaillement) sur la microstructure ($634 \times 634 \times 5 \mu\text{m}^3$). Les tracés noirs correspondent au périmètre des particules protéiques à l'état initial avant la traction. L'espace blanc correspond à des vides à l'interface entre l'amidon et les protéines générés par la traction de la microstructure. P: Protéine, A: Amidon.

La déformation élastique sur le plan de chargement ε_{yy} est plus faible pour le composite FP_M, de l'ordre de 0,005 pour la phase de l'amidon, et 0,015 pour la phase protéique (Figure 136). Les composite AP2/1 et AP1/2_H présentent une déformation élastique dans la phase protéique de l'ordre de 0,015, plus faible que celle de la matrice d'amidon, de l'ordre de 0,02-0,035. Le composite AP1/2_M présente une déformation élastique dans la phase d'amidon (0,015), légèrement plus faible que celle de la phase protéique (0,025).

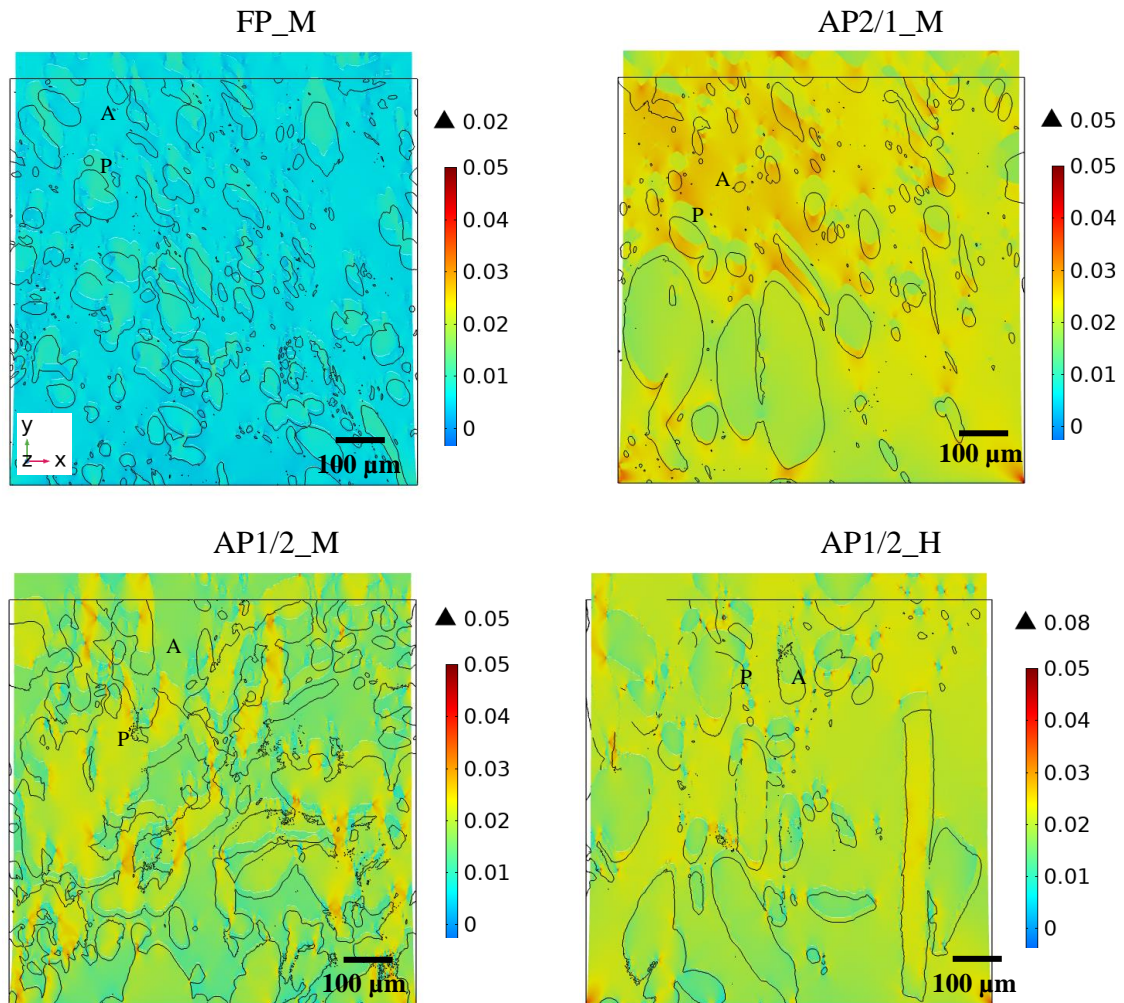


Figure 136. Distribution de la déformation élastique locale en composante ε_{yy} sur la microstructure ($634 \times 634 \times 5 \mu\text{m}^3$). Les tracés noirs correspondent au périmètre des particules protéiques à l'état initial avant la traction. L'espace blanc correspond à des vides à l'interface entre l'amidon et les protéines générés par la traction de la microstructure. P: Protéine, A: Amidon.

La déformation plastique sur la composante ε_{yy} , est plus élevée dans la matrice d'amidon (0,01-0,022) que dans la phase protéique (0,002-0,01) pour tous les composites (Figure 137). Des déformations plastiques plus élevées sont observées pour les composites FP_M et AP1/2_M sur certains éléments de l'interface entre amidon et agrégats protéiques. Le contraste de déformation plastique entre les deux phases pourrait être dû à la valeur élevée de la contrainte de saturation de la matrice d'amidon ($\sigma_{sat} = 111 \text{ MPa}$), 4 fois plus élevée que celle de protéines ($\sigma_{sat} = 30 \text{ MPa}$).

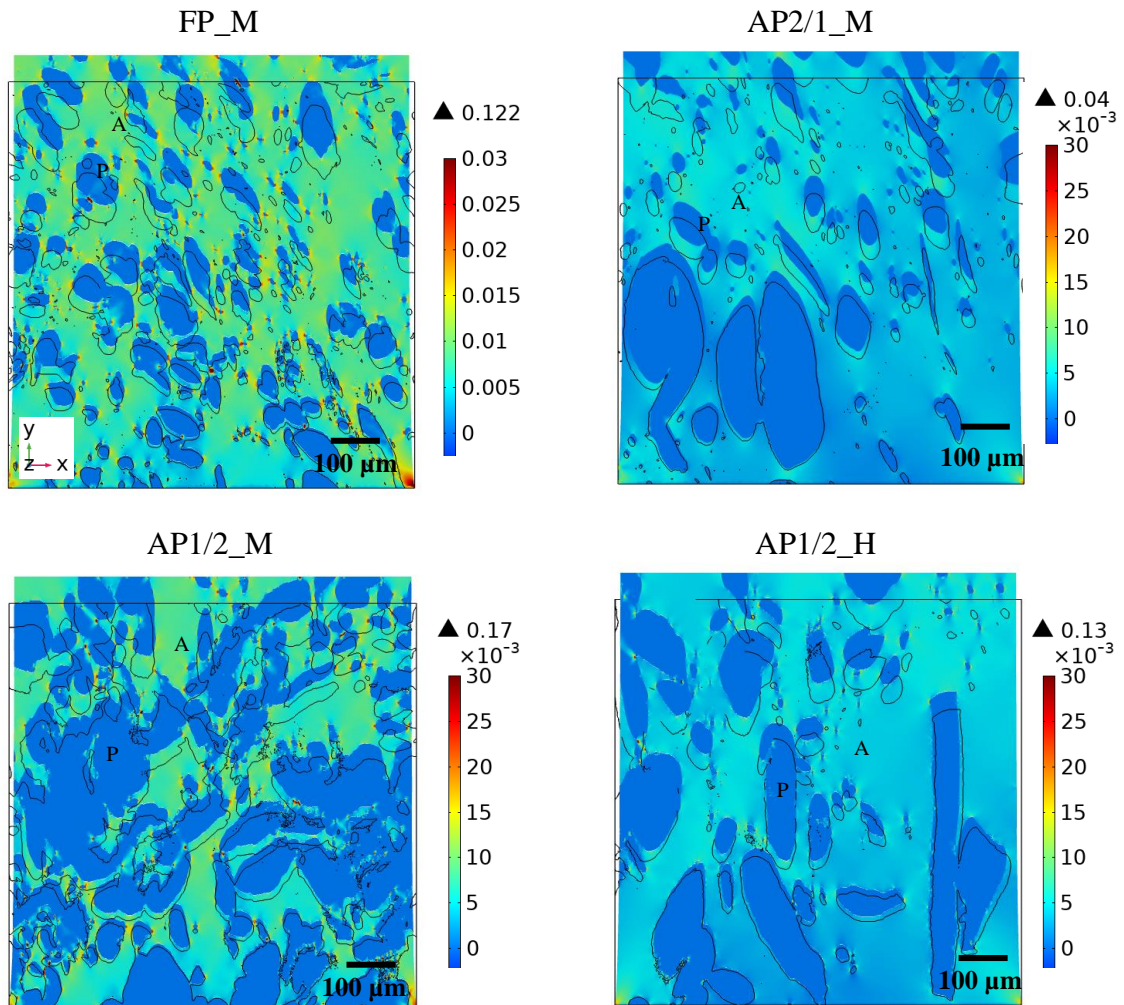


Figure 137. Distribution de la déformation plastique locale en composante ϵ_{yy} sur la microstructure ($634 \times 634 \times 5 \mu\text{m}^3$). P: Protéine, A: Amidon.

4.4. Effet de la teneur en protéines et de caractéristiques morphologiques

Les valeurs de module de Young des composites prédites (E_C) par la simulation du test de traction augmentent avec l'augmentation de leur teneur en protéine, le ratio surfacique de la phase protéique et la taille médiane des agrégats protéiques, mais diminuent avec l'accroissement de l'indice d'interface entre l'amidon et les protéines (Figure 138). Ces résultats soulignent l'important effet de l'interphase, caractérisé par une localisation de contraintes qui génère la décohésion entre les deux biopolymères.

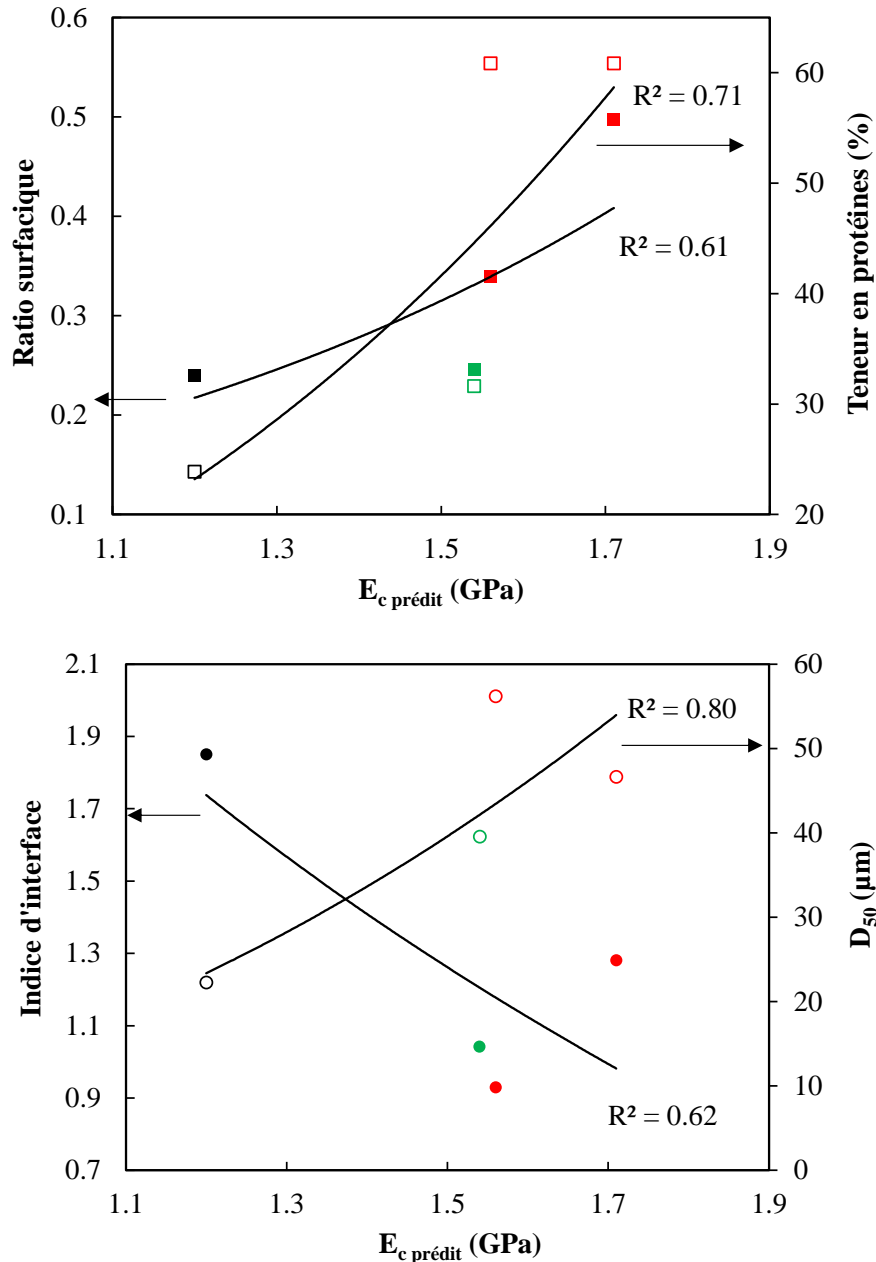


Figure 138. Variations en fonction des modules de Young prédits des composites (a) du ratio surfacique (■) et la teneur en protéine (□) et (b) l'indice d'interface I_i entre l'amidon et les protéines (●) et la taille médiane des agrégats protéiques D_{50} (○) pour les composites de la farine de pois (●) et les mélanges AP2/1 (●) et 1/2 (●).

4.5. Conclusion

La modélisation mécanique de la microstructure avec hypothèse d'une interface imparfaite, définie comme une couche mince élastique, permet d'obtenir des prédictions réalistes du comportement mécanique de composites amylo-protéiques grâce à la connaissance des paramètres définissant les propriétés mécaniques locales. Ces paramètres sont essentiellement les ratios de modules entre les deux phases, leurs paramètres plastiques ainsi

que le module de Young de l'interphase. Leurs valeurs ont été précisées grâce à la simulation du test de traction pour obtenir des courbes σ - ε proches de celles du test expérimental. Les résultats de la simulation montrent que les distributions de contrainte et de déformations élastique et plastique dans les phases, et à travers l'interphase, dépendent de la morphologie. La modélisation sur la microstructure confirme le rôle important de l'interface dans le comportement mécanique de composites, qui se manifeste par des effets de localisation de contraintes à l'interface entre l'amidon et les protéines. L'interface constituerait un site potentiel de départ de fissures.

5. Conclusion

La modélisation numérique par la méthode des éléments finis a permis de déterminer les lois constitutives de composites amylo-protéiques à l'échelle globale, par la simulation du test de flexion, et à l'échelle locale, par la simulation du test de traction sur la microstructure grâce à la détermination des propriétés mécaniques locales par le test de nanoindentation. La modélisation prenant en compte la microstructure a permis de prédire le comportement mécanique des composites à l'échelle globale.

Aux deux échelles, les composites et les constituant purs présentent un comportement élastoplastique, à l'exception des composites de la farine de pois et de PPI extrudé qui ont un comportement élastique à l'échelle globale.

Les valeurs des paramètres du modèle de comportement élastoplastique sont différentes pour les phases d'amidon et de protéines. Les composites ont des valeurs différentes pour les modules des phases et les propriétés interfaciales (module de Young, épaisseur), mais les paramètres plastiques prennent des valeurs proches.

La modélisation a confirmé que les composites ne suivent pas les lois de mélanges simples, d'une part en raison de la différence de leurs microstructures, et d'autre part en raison de l'effet d'interface imparfaite où se localisent les concentrations de contrainte, qui sont de potentiels points de départ des fissures. La décohésion de particules de la matrice est hétérogène, pour la même microstructure et entre celles de différents composites, ce qui explique la dispersion de propriétés mécaniques pour les composites présentant des valeurs d'indice d'interface proches.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour principal objectif une meilleure compréhension de la relation entre les propriétés mécaniques et la morphologie des matériaux denses à base d'amidon et de protéines de pois. Il était basé sur des approches expérimentales et de modélisation mécanique par la méthode des éléments finis (MEF). Des produits de structure et propriétés mécaniques différentes ont été obtenus grâce à l'étude des relations entre les variables du procédé et la transformation des constituants, ainsi que leurs effets sur la morphologie des matériaux élaborés.

Les variations des paramètres du procédé d'extrusion (teneur en eau, température, vitesse de rotation des vis) ont permis d'obtenir des matériaux denses dans un large intervalle d'énergie mécanique spécifique ($EMS \sim 130-2200$ kJ/kg). Dans ces conditions, l'amidon est complètement amorphe pour tous les matériaux extrudés. L'intensification du traitement, via l'augmentation d' EMS , favorise la déstructuration des granules d'amidon, la solubilisation des fibres insolubles, le développement des réactions de Maillard, le dépliement et la réassociation de protéines par des ponts disulfures et d'autres liaisons covalentes. Cette relation est importante dans la mesure où les lois de comportements visqueux des matières avec le même ratio $A/P=2$ ont été déterminées, ce qui nous a permis de simuler l'extrusion et de prédire correctement les valeurs de la température du fondu T , et ainsi de prévoir la transformation des biopolymères. Par rapport aux connaissances établies dans ce domaine, outre cette capacité de prévision, l'évaluation de la transformation des constituants a permis d'en préciser les mécanismes, notamment l'influence de la température sur l'agrégation des protéines par la formation des ponts disulfures. La température étant corrélée à l' EMS , il est toutefois difficile de distinguer l'effet de l'agitation thermique de celui du cisaillement.

L'étude des propriétés mécaniques et de la structure de ces matériaux extrudés a permis d'obtenir un certain nombre de résultats originaux décrits schématiquement dans la Figure 139:

- Les matériaux extrudés à base d'amidon ont un comportement ductile, tandis que les matériaux amylo-protéiques ont un comportement plus fragile, avec rupture dans le domaine plastique, et une contrainte et déformation de rupture plus élevées pour les extrudés de mélanges AP que les extrudés de farine de pois qui rompent dans le domaine élastique. La contrainte (σ_R) et la déformation (ε_R) à la rupture des matériaux extrudés diminuent avec l'augmentation de la fraction volumique de particules (protéines P + fibres F). Cette tendance est en accord avec le modèle des solides-composites dans le cas d'une adhésion faible. Cependant, les variations des modules de flexion ne suivent pas les lois de mélanges (modèles de Voigt et Reuss), en raison

de la différence de modules locaux des phases de l'amidon, de protéines et l'interphase, qui varie avec la composition et la transformation des constituants.

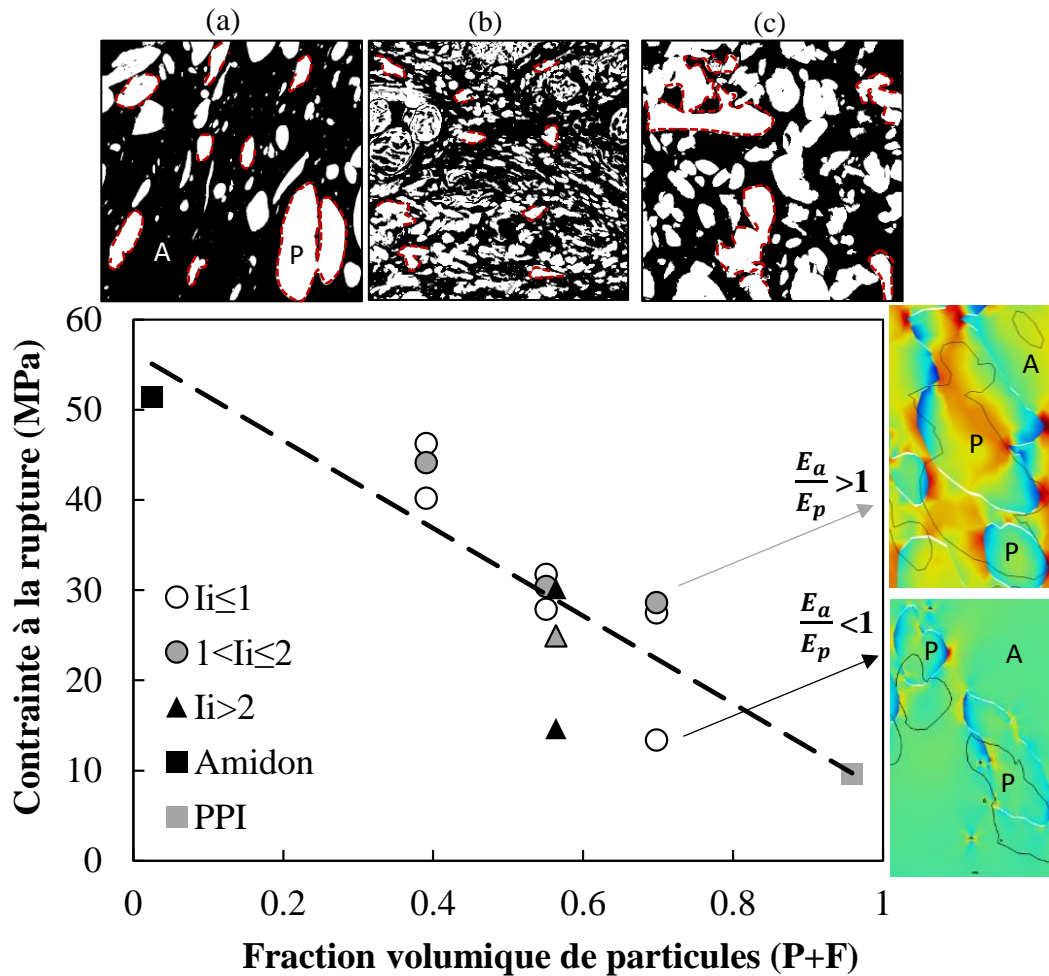


Figure 139. Synthèse des principaux résultats sur le comportement mécanique et la morphologie des composites amylo-protéiques à base de la farine de pois FP (▲) et des mélanges amidon-protéines AP (●). La ligne pointillée correspond au modèle des solides-composites dans le cas d'une adhésion faible. A : amidon, P : protéine ; I_i : Indice d'interface entre l'amidon et les protéines, E_a et E_p sont respectivement le module de la phase d'amidon et de protéines dans les composites. Les contours pointillés qui délimitent les particules (protéines) sur les images MCBL (a : AP2/1, b : FP, c : AP1/2) schématisent l'interphase.

- La morphologie des matériaux extrudés a été quantifiée par des caractéristiques, établies grâce à l'analyse d'images observées par microscopie confocale à balayage laser (MCBL). Elle est typique de matériaux composites (matrice / particule) avec des agrégats protéiques dispersés dans une matrice d'amidon amorphe. Outre la composition, elle est gouvernée par la transformation des constituants lors de l'extrusion ; en particulier, l'accroissement de l'EMS conduit à une augmentation de la surface occupée par la phase

d'amidon en raison de sa déstructuration, au détriment de la surface occupée par la phase protéique qui diminue, en raison de l'agrégation. Ces conditions ont conduit à des caractéristiques morphologiques très différentes en termes de taille médiane (D_{50} : ~11-56 μm), ratio surfacique des agrégats protéiques ($RS \sim 0,17-0,55$) et indice d'interface entre l'amidon et les protéines ($I_i \sim 0,7-3,2$). La farine de pois extrudée présente une morphologie plus marquée par de petits agrégats protéiques et donc un I_i plus élevé que les mélanges amidon/protéines. Cette différence est attribuée à l'organisation structurale différente de la matière native. De plus, des vides ont été observés à l'interface amidon / protéine ; ils peuvent résulter d'un décollement interfacial lors du refroidissement de matériau à la sortie de la filière de l'extrudeuse, ou bien lors de la découpe des échantillons pour l'analyse au microscope.

- La déformation à la rupture (ϵ_R) de composites décroît lorsque l'indice d'interface (I_i) entre l'amidon et les protéines croît, ce qui peut être expliqué par la faible adhésion interfaciale entre l'amidon et les agrégats protéiques. Néanmoins, la variable I_i seule ne permet pas d'expliquer suffisamment les variations de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité. En effet, les variations importantes du module d'élasticité des phases d'amidon et protéines et de leur interphase, déterminées par des essais en nanoindentation, suggèrent que les propriétés locales influencent grandement le comportement mécanique à l'échelle macroscopique.

Ces résultats viennent préciser les connaissances obtenues sur les bio-composites amylo-protéiques, notamment amidon-zéine (de maïs) et les étendent à un domaine de composition plus large. L'approche de modélisation mécanique par MEF développée, pour intégrer ces résultats aux différentes échelles structurales a permis de :

- montrer que les comportements mécaniques des composites aux échelles macroscopique et microscopique étaient bien représentés par la loi constitutive élasto-plastique suivant le modèle de Voce,

- obtenir des prédictions réalistes du comportement mécanique des composites amylo-protéiques, en prenant en compte la morphologie, sous l'hypothèse d'interface imparfaite, définie comme une interphase, et plus précisément comme une couche mince élastique, ainsi que les paramètres des propriétés mécaniques locales définis essentiellement par les ratios de modules entre les deux phases, leurs paramètres plastiques ainsi que le module de Young de l'interphase.

La modélisation confirme le rôle important de l'interface dans le comportement mécanique des composites, qui est probablement dû à des effets de localisation de contraintes à l'interface

entre l'amidon et les protéines, qui constituent des sites potentiels de départ de fissures, sans que le mécanisme de fracturation n'ait pu être mis en évidence clairement.

Plusieurs axes de recherche se dégagent de ce travail :

- pour une meilleure compréhension des mécanismes de développement de la morphologie, expliquée ici par la transformation des constituants, il serait important de préciser le comportement visqueux à l'état fondu afin de prévoir le développement de la morphologie. Les matières avec le même ratio $A/P=2$, présentent un comportement visqueux très proche, mais ce comportement est inconnu lorsque la fraction protéique est plus élevée (mélanges AP1/1, 1/2), et il n'est pas certain que l'agrégation des protéines conduise à des viscosités moins élevées. Une étude plus approfondie de la transformation des constituants, par la quantification de la dépolymérisation de l'amidon, et la mesure des tailles des agrégats protéiques, permettrait de préciser les lois de comportement, et de prévoir le développement de la morphologie. En effet, pour les mélanges de polymères synthétiques, les changements morphologiques locaux seraient contrôlés par le nombre capillaire local défini comme le rapport entre la contrainte visqueuse (calculée par la viscosité), qui tend à déformer la gouttelette, et la contrainte interfaciale, qui tend à rétablir sa forme initiale. Cette dernière propriété devrait donc être déterminée pour établir le lien entre la transformation des matières amylo-protéiques et leur morphologie.

- si les tests mécaniques à l'échelle locale (nanoindentation) ont mis en évidence des différences de propriétés mécaniques locales des phases et de l'interphase, il serait intéressant de pouvoir en préciser les causes, notamment la distribution d'eau dans les constituants, ce pourquoi des méthodes spectroscopiques telles que la RMN peuvent être adaptées. De plus, la microscopie de force atomique (AFM) permettrait de préciser les propriétés de l'interface, en combinant cette approche expérimentale avec d'autres types de modèles que celui d'une couche mince élastique.

- d'un point de vue plus finalisé, pour que l'ensemble de ces résultats expérimentaux et de modélisation fournisse une base de compréhension de la texture des aliments expansés, il conviendra d'introduire les propriétés mécaniques ainsi déterminées dans des modèles numériques qui permettent de calculer les propriétés des mousses solides à partir de leur structure alvéolaire tri-dimensionnelle.

COMMUNICATION ET VALORISATION DES RESULTATS OBTENUS AU COURS DE
LA THESE

Un article issu de ce travail a été publié dans le journal « Carbohydrate Polymers » :
Jebalia, I., Maigret, J.-E., Réguerre, A.-L., Novales, B., Guessasma, S., Lourdin, D., Della
Valle, G. et Kristiawan, M. (2019). Morphology and mechanical behaviour of pea-based starch-
protein composites obtained by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 223, 115086.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115086>

Un article est soumis dans le journal « Composites : Part A » en collaboration avec les
collègues des départements « Mechanical engineering » et « Material engineering » d'Imperial
College London:

Jebalia, I., Kristiawan, M., Charalambides, M. N., Humphry-Baker, S., Della Valle, G. et
Guessasma, S. Microstructure and local mechanical properties of starch / protein composites.
Composites : Part A.

Deux communications par affiche ont été réalisées lors de congrès français et
internationaux sans publication d'acte :

Jebalia, I., Kristiawan, Guessasma, S. et Della Valle, G. Elaboration et comportement
mécanique de matériaux composites amylo-protéiques. *Congrès annuel du Groupe Français
de Rhéologie*. Brest, 21-31 octobre 2019.

Jebalia, I., Kristiawan, Guessasma, S. et Della Valle, G. Elaboration and mechanical behavior
of starch-protein composites. *European Federation of Food Science and Technology*. Nantes,
6-8 novembre 2019.

Deux communications orales ont été réalisées :

Jebalia, I., Maigret, J.-E., Réguerre, A.-L., Guessasma, S., Lourdin, D., Della Valle, G. et
Kristiawan, M. Effect of morphology on the elastic-plastic behaviour of pea based starch-
protein composites. *Congrès annuel du Groupe Français de Mécanique*. Brest, 26-30 août
2019.

Jebalia, I., Kristiawan, Guessasma, S. et Della Valle, G. Elaboration et comportement
mécanique de composites amylo-protéiques de pois. Journées scientifiques de l'école doctorale
EGAAL. Rennes, 4-5 juillet 2019.

Article court soumis aux congrès français sans publication d'acte :

Jebalia, I., Maigret, J.-E., Réguerre, A.-L., Guessasma, S., Lourdin, D., Della Valle, G. et Kristiawan, M. Élaboration de différentes morphologies de composites d'amidon et de protéines de pois guidée par la simulation numérique de l'extrusion. *Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*. Nantes, 15-17 octobre 2019.

Jebalia, I., Maigret, J.-E., Réguerre, A.-L., Guessasma, S., Lourdin, D., Della Valle, G. et Kristiawan, M. Effect of morphology on the elastic-plastic behaviour of pea based starch-protein composites. *Congrès annuel du Groupe Français de Mécanique*. Brest, 26-30 août 2019.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aberle, T., Burchard, W., Vorwerg, W., & Radosta, S. (1994). Conformational Contributions of Amylose and Amylopectin to the Structural Properties of Starches from Various Sources. *Starch - Stärke*, 46(9), 329–335.
- Acquah, C., Zhang, Y., Dubé, M. A., & Udenigwe, C. C. (2020). Formation and characterization of protein-based films from yellow pea (*Pisum sativum*) protein isolate and concentrate for edible applications. *Current Research in Food Science*, 2, 61–69.
- Acquistucci, R. (2000). Influence of Maillard Reaction on Protein Modification and Colour Development in Pasta. Comparison of Different Drying Conditions. *LWT - Food Science and Technology*, 33(1), 48–52.
- Allen, O. N., & Allen, E. K. (1981). *The leguminosae, a source book of characteristics, uses and modulation*. Madison, WI, USA: The University of Wisconsin Press.
- Alonso, R., Orúe, E., Zabalza, M. J., Grant, G., & Marzo, F. (2000). Effect of extrusion cooking on structure and functional properties of pea and kidney bean proteins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 397–403.
- Amin, T., Bashir, A., Dar, B. N., & Naik, H. R. (2016). Development of high protein and sugar-free cookies fortified with pea (*Pisum sativum* L.) flour, soya bean (*Glycine max* L.) flour and oat (*Avena sativa* L.) flakes. *International Food Research Journal*, 23(1), 72–76.
- Anderson, R. A., Conway, H. F., & Penplinski, A. J. (1970). Gelatinization of Corn Grits by Roll Cooking, Extrusion Cooking and Steaming. *Die Starke*, 22, 130–135.
- Arrigoni, E., Caprez, A., Amado, R., & Neukom, H. (1986). Chemical composition and physical properties of modified dietary fibre sources. *Food Hydrocolloids*, 1, 57–64.
- Assad Bustillos, M., Jonchère, C., Garnier, C., Réguerre, A. L., & Della Valle, G. (2020). Rheological and microstructural characterization of batters and sponge cakes fortified with pea proteins. *Food Hydrocolloids*, 101, 105553.
- Avérous, L., Fringant, C., & Moro, L. (2001). Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*, 42, 6565–6572.
- Avérous, L., & Halley, P. J. (2012). Biocomposites based on plasticized starch. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3, 329–343.
- Averous, L., Moro, L., Dole, P., & Fringant, C. (2000). Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone. *Polymer*, 41, 4157–4167.
- Azevedo, V. M., Borges, S. V., Marconcini, J. M., Yoshida, M. I., Neto, A. R. S., Pereira, T. C., & Pereira, C. F. G. (2017). Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 157, 971–980.
- Babin, P., Della Valle, G., Dendievel, R., Lassoued, N., & Salvo, L. (2005). Mechanical properties of bread crumbs from tomography based Finite Element simulations. *Journal of Materials Science*, 40(22), 5867–5873.
- Bagheri, R. (1999). Effect of processing on the melt degradation of starch-filled polypropylene. *Polymer International*, 48(12), 1257–1263.

- Baltsavias, A., Jurgens, A., & Van Vliet, T. (1997). Short-dough biscuits. *Journal of Texture Studies*, 28, 205–219.
- Barac, M., Cabrilo, S., Pesic, M., Stanojevic, S., Zilic, S., Macej, O., & Ristic, N. (2010). Profile and functional properties of seed proteins from six pea (*Pisum sativum*) genotypes. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(12), 4973–4990.
- Barron, C. (1999). Déstructuration d'amidons peu hydratés sous cisaillement [Thèse]. Nantes.
- Barron, C., Buleon, A., Colonna, P., & Della Valle, G. (2000). Structural modifications of low hydrated pea starch subjected to high thermomechanical processing. *Carbohydrates Polymers*, 43, 171–181.
- Barron, C., Della Valle, G., Colonna, P., & Vergnes, B. (2002). Energy balance of low hydrated starches transition under shear. *Journal of Food Science*, 67, 1426–1437.
- Bassam, F., York, P., Rowe, R. C., & Roberts, R. J. (1991). The Young's modulus of binary powder mixtures. *Powder Technology*, 65(1–3), 103–111.
- Batterman-Azcona, S. J., Lawton, J. W., & Hamaker, B. R. (1999). Microstructural changes in zein proteins during extrusion. *Scanning*, 21, 212–216.
- Beck, S. M., Knoerzer, K., & Arcot, J. (2017). Effect of low moisture extrusion on a pea protein isolate's expansion, solubility, molecular weight distribution and secondary structure as determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). *Journal of Food Engineering*, 214, 166–174.
- Beck, S. M., Knoerzer, K., Foerster, M., Mayo, S., Philipp, C., & Arcot, J. (2018). Low moisture extrusion of pea protein and pea fibre fortified rice starch blends. *Journal of Food Engineering*, 231, 61–71.
- Benabou, L., Nait Abdelaziz, M., & Benseddiq, N. (2004). Effective properties of a composite with imperfectly bonded interface. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 41, 15–20.
- Bertoft Manelius, R., Qin, Z., E. (1993). Studies on the structure of pea starches. Part 2: alpha-amylolysis of granular wrinkled pea starches. *Starch*, 45(7), 258–263.
- Berzin, F., TARA, A., & Tighzert, L. (2007). In-line Measurement of the Viscous Behaviour of Wheat Starch during Extrusion. Application to Starch Cationisation. *Applied Rheology*, 17(2), 21222–21229.
- Berzin, F., Tara, A., Tighzert, L., & Vergnes, B. (2010). Importance of Coupling Between Specific Energy and Viscosity in the Modeling of Twin Screw Extrusion of Starchy Products. *Polymer Engineering and Science*, 50, 1758–1766.
- Bikiaris, D., & Panayiotou, C. (1998). LDPE / Starch Blends Compatibilized with. *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 1503–1521.
- Biliaderis, C. G., Lazaridou, A., & Arvanitoyannis, I. (1999). Glass transition and physical properties of polyol-plasticized pullulan-starch blends at low moisture. *Carbohydrate Polymers*, 40, 29–47.
- Biliaderis, C. G., Maurice, T. J., & Vose, J. R. (1980). Starch Gelatinization Phenomena Studied By Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Food Science*, 45(6), 1669–1674.

- Bourmaud, A., & Baley, C. (2012). Nanoindentation contribution to mechanical characterization of vegetal fibers. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2861–2866.
- Bouvard, J. L., Chaboche, J. L., Feyel, F., & Gallerneau, F. (2009). A cohesive zone model for fatigue and creep-fatigue crack growth in single crystal superalloys. *International Journal of Fatigue*, 31(5), 868–879.
- Boye, J., Zare, F., & Pletch, A. (2010). Pulse proteins: Processing, characterization, functional properties and applications in food and feed. *Food Research International*, 43(2), 414–431.
- Brown, S., Couchy, I., Fraissier, V., & Satiat-jeunemaitre, B. (2001). Microscopies, marquages et imageries de la cellule végétale: vers une analyse structurale et fonctionnelle du protéome. *Ecole Thématique Biologie Végétale*, 16.
- Camire, M. E. (1991). Protein Functionality Modification by Extrusion Cooking I. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 68(3), 200–205.
- Cano, A. I., Cháfer, M., Chiralt, A., & González-Martínez, C. (2015). Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA. *Journal of Food Engineering*, 167, 59–64.
- Chaboche, J. L., Girard, R., & Schaff, A. (1997). Numerical analysis of composite systems by using interphase / interface models. *Computational Mechanics*, 20.
- Chaidez-Laguna, L. D., Torres-Chavez, P., Ramírez-Wong, B., Marquez-Ríos, E., Islas-Rubio, A. R., & Carvajal-Millan, E. (2016). Corn proteins solubility changes during extrusion and traditional nixtamalization for tortilla processing: A study using size exclusion chromatography. *Journal of Cereal Science*, 69, 351–357.
- Chanvrier, H. (2004). Matériau à base de biopolymères du maïs : élaboration et comportement [Thèse]. Nantes.
- Chanvrier, H., Chaunier, L., Della Valle, G., & Lourdin, D. (2015). Flow and foam properties of extruded maize flour and its biopolymer blends expanded by microwave. *Food Research International*, 76, 567–575.
- Chanvrier, H., Colonna, P., Della Valle, G., & Lourdin, D. (2005). Structure and mechanical behaviour of corn flour and starch – zein based materials in the glassy state. *Carbohydrate Polymers*, 59(1), 109–119.
- Chanvrier, H., Valle, G. Della, & Lourdin, D. (2006). Mechanical behaviour of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state: A matrix-particle interpretation. *Carbohydrate Polymers*, 65(3), 346–356.
- Chaunier, L., Della Valle, G., & Lourdin, D. (2007). Relationships between texture, mechanical properties and structure of cornflakes. *Food Research International*.
- Cheftel, J. C., Kitagawa, M., & Quéguiner, C. (1992). New protein texturization processes by extrusion cooking at high moisture levels. *Food Reviews International*, 8, 235-275.
- Chen, F. L., Wei, Y. M., & Zhang, B. (2011). Chemical cross-linking and molecular aggregation of soybean protein during extrusion cooking at low and high moisture content. *LWT - Food Science and Technology*, 44(4), 957–962.
- Chen, F. L., Wei, Y. M., Zhang, B., & Ojokoh, A. O. (2010). System parameters and product properties response of soybean protein extruded at wide moisture range. *Journal of Food*

- Engineering*, 96(2), 208–213.
- Chen, J., Liu, C., Chen, Y., Chen, Y., & Chang, P. R. (2008). Structural characterization and properties of starch/konjac glucomannan blend films. *Carbohydrate Polymers*, 74, 946–952.
- Chen, L., Reddy, N., Wu, X., & Yang, Y. (2012). Thermoplastic films from wheat proteins. *Industrial Crops and Products*, 35(1), 70–76.
- Clyne, T. W., & Hull, D. (1996). *An introduction to composite materials*. Cambridge: Cambridge University press.
- Colonna, P., Buleon, A., & Mercier, C. (1981). Pisum sativum and Vicia faba Carbohydrates: Structural Studies of Starches. *Journal of Food Science*, 46, 88–93.
- Colonna, P., & Buleon, A. (1989). Transformation structurale de l'amidon. In C. Mercier, P. Linko, & J. M. Harper (Eds.), *Extrusion cooking* (pp. 18-40). St. Paul, Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists, Inc.
- Colonna, P., Della Valle, G. (1994). *La cuisson-extrusion*. Technique & Documentation-Lavoisier, Paris.
- Colonna, P., & Mercier, C. (1985). Gelatinization and melting of maize and pea starches with normal and high-amylose genotypes. *Phytochemistry*, 24(8), 1667–1674.
- Colonna, P., Tayeb, J., & Mercier, C. (1989). Extrusion-cooking of starch and starchy products. In C. Mercier, P. Linko, & J. M. Harper (Eds.), *Extrusion cooking* (pp. 247-320). St. Paul, Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists, Inc.
- Corradini, E., De Medeiros, E. S., Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S., & Mattoso, L. H. C. (2006). Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), 4133–4139.
- Da Matta, M. D., Sarmiento, S. B. S., De Oliveira, L. M., & Zocchi, S. S. (2011). Mechanical properties of pea starch films associated with xanthan gum and glycerol. *Starch/Staerke*, 63, 274–282.
- Dalgetty, D. D., & Baik, B. (2003). Isolation and Characterization of Cotyledon Fibers from Peas, Lentils, and Chickpeas. *Cereal Chemistry*, 30, 310–315.
- Dautant, F. J., Simancas, K., Sandoval, A. J., & Müller, A. J. (2007). Effect of temperature, moisture and lipid content on the rheological properties of rice flour. *Journal of Food Engineering*, 78, 1159–1166.
- Day, L., & Swanson, B. G. (2013). Functionality of protein-fortified extrudates. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12, 546–564.
- de Mesa, N. J. E., Alavi, S., Singh, N., Shi, Y. C., Dogan, H., & Sang, Y. (2009). Soy protein-fortified expanded extrudates: Baseline study using normal corn starch. *Journal of Food Engineering*, 90(2), 262–270.
- Dehaine, Q., & Filippov, L. O. (2016). Modelling heavy and gangue mineral size recovery curves using the spiral concentration of heavy minerals from kaolin residues. *Powder Technology*, 292, 331–341.
- Della Valle, G., Barrès, C., Plewa, J., Tayeb, J., & Vergnes, B. (1993). Computer simulation of starchy products' transformation by twin-screw extrusion. *Journal of Food*

- Engineering*, 19(1), 1–31.
- Della Valle, G., Boché, Y., Colonna, P., & Vergnes, B. (1995). The extrusion behaviour of potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 28, 255–264.
- Della Valle, G., Kozłowski, A., Colonna, P., & Tayeb, J. (1998). Starch transformation estimated by the energy balance on a twin screw extruder. *Lebensm Wiss Technol*, 22, 279–286.
- Della Valle, G., Quillien, L., & Gueguen, J. (1994). Relationships between processing conditions and starch and protein modifications during extrusion-cooking of pea flour. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 64, 509–517.
- Della Valle, G., Vergnes, B., Colonna, P., & Patria, A. (1997). Relations between rheological properties of molten starches and their expansion behaviour in extrusion. *Journal of Food Engineering*, 31, 277–295.
- Donovan, J. W. (1979). Phase Transitions of the Starch-Water System. *Biopolymers*, 18, 263–275.
- Dubois, P., & Narayan, R. (2003). Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends. *Macromolecular Symposia*, 198, 233–244.
- Duranti, M. (2006). Grain legume proteins and nutraceutical properties. *Fitoterapia*, 77, 67–82.
- Duranti, M., & Scarafoni, A. (1999). Modification of Storage Protein Content and Quality in Legume Seeds. *Journal of New Seeds*, 1, 17–35.
- Escarpini Filho, R. dos S., & Marques, S. P. C. (2016). A model for homogenization of linear viscoelastic periodic composite materials with imperfect interface. In *Latin American Journal of Solids and Structures*, 13, 2406–2435.
- Fahmi, R., Ryland, D., Sopiwnyk, E., & Aliani, M. (2019). Sensory and Physical Characteristics of Pan Bread Fortified with Thermally Treated Split Yellow Pea (*Pisum sativum* L.) Flour. *Journal of Food Science*, 84(12), 3735–3745.
- Fang, Y., Zhang, B., & Wei, Y. (2014). Effects of the specific mechanical energy on the physicochemical properties of texturized soy protein during high-moisture extrusion cooking. *Journal of Food Engineering*, 121, 32–38.
- Fang, Y., Zhang, B., Wei, Y., & Li, S. (2013). Effects of specific mechanical energy on soy protein aggregation during extrusion process studied by size exclusion chromatography coupled with multi-angle laser light scattering. *Journal of Food Engineering*, 115, 220–225.
- FAO. (2013). Statistical yearbook. Retrieved from <http://www.fao.org/docrep/018/i3107e/i3107e.pdf>
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). (1994). Definition and classification commodities, 4. Pulses and derived products. Retrieved from <http://www.fao.org/es/faodef/fdef04e.htm>
- Farhat, I. A., & Blanshard, J. M. V. (1997). On the extrapolation of the melting temperature of dry starch from starch-water data using the Flory-Huggins equation. *Carbohydrate Polymers*, 34, 263–265.

- Férey, N., Bouyer, G., Martin, C., Drif, A., Bourdot, P., Ammi, M., ... Autin, L. (2009). Docking de protéines en Réalité Virtuelle : une approche hybride et multimodale. *Technique et Science Informatiques*, 11(1), 1–34.
- Favero, J., Belhabib, S., Guessasma, S., Decaen, P., Reguerre, A. L., Lourdin, D., & Leroy, E. (2017). On the representative elementary size concept to evaluate the compatibilisation of a plasticised biopolymer blend. *Carbohydrate Polymers*, 172, 120–129.
- Gibson, L.J. and Ashby, M.F. (1997). *Cellular Solids: Structure and Properties*. 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge.
- Follain, N., Joly, C., Dole, P., & Bliard, C. (2005). Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(5), 1783–1794.
- Frogley, M. D., Ravich, D., & Wagner, H. D. (2003). Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers. *Composites Science and Technology*, 63, 1647–1654.
- Gueguen, J., & Barbot, J. (1988). Quantitative and qualitative variability of pea (*Pisum sativum* L.) protein composition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 42(3), 209–224.
- Guéguen, J., Walrand, S., & Bourgeois, O. (2016). Les protéines végétales : contexte et potentiels en alimentation humaine. *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, 51, 177–185.
- Guessasma, S., Babin, P., Valle, G. Della, & Dendievel, R. (2008). Relating cellular structure of open solid food foams to their Young's modulus : Finite element calculation. *International Journal of Solids and Structures*, 45, 2881–2896.
- Guessasma, S., Benseddiq, N., & Lourdin, D. (2010a). Effective Young's modulus of biopolymer composites with imperfect interface. *International Journal of Solids and Structures*, 47, 2436–2444.
- Guessasma, S., Benseddiq, N., & Lourdin, D. (2010b). International Journal of Solids and Structures Effective Young's modulus of biopolymer composites with imperfect interface. *International Journal of Solids and Structures*, 47, 2436–2444.
- Guessasma, S., Chaunier, L., Della Valle, G., & Lourdin, D. (2011). Mechanical modelling of cereal solid foods. *Trends in Food Science and Technology*, 22, 142–153.
- Guessasma, S., Chaunier, L., & Lourdin, D. (2010). Finite element modelling of the mechanical behaviour of vitreous starch / protein composite. *Journal of Food Engineering*, 98, 150–158.
- Guessasma, S., & Nouri, H. (2016). Comprehensive study of biopolymer foam compression up to densification using X-ray micro-tomography and finite element computation. *European Polymer Journal*, 84, 715–733.
- Guessasma, S., Sehaki, M., Lourdin, D., & Bourmaud, A. (2008). Viscoelasticity properties of biopolymer composite materials determined using finite element calculation and nanoindentation. *Computational Materials Science*, 44(2), 371–377.
- Guessasma, S., Zhang, W., & Zhu, J. (2017). Local mechanical behavior mapping of a biopolymer blend using nanoindentation, finite element computation, and simplex optimization strategy. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(24), 1–12.

- Guy, R.C.E., & Horne, A.W. (1988). Extrusion and co-extrusion of cereals. In Blanshard, J.M.V., & Mitchell, J.R. (Eds.), *Food Structure - its Creation and Evaluation* (pp. 331-349). Butterworths, London, UK.
- Habeych, E., Dekkers, B., Goot, A. J. Van Der, & Boom, R. (2008). Starch – zein blends formed by shear flow. *Chemical Engineering Science*, *63*, 5229–5238.
- Hashin, Z. (2002). Thin interphase/imperfect interface in elasticity with application to coated fiber composites. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, *50*, 2509–2537.
- Hashin, Z., & Shtrikman, S. (1963). A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, *11*(2), 127–140.
- Hoover, R., Hughes, T., Chung, H. J., & Liu, Q. (2010). Composition, molecular structure, properties, and modification of pulse starches: A review. *Food Research International*, *43*(2), 399–413.
- Hoover, R., & Sosulski, E. W. (1991). Composition, structure, functionality and chemical modification of legume starches: A review. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, *69*, 79–92.
- Huang, H. C., Chang, T. C., & Jane, J. (1999). Mechanical and physical properties of protein-starch based plastics produced by extrusion and injection molding. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, *76*(9), 1101–1108.
- Jain, A. K. (2010). Data clustering : 50 years beyond K-means. *Pattern Recognition Letters*, *31*, 651–666.
- Jebalia, I., Maigret, J.-E., Réguerre, A.-L., Novales, B., Guessasma, S., Lourdin, D., ... Kristiawan, M. (2019). Morphology and mechanical behaviour of pea-based starch-protein composites obtained by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, *223*, 115086.
- Jiménez-Rosado, M., Bouroudian, E., Perez-Puyana, V., Guerrero, A., & Romero, A. (2020). Evaluation of different strengthening methods in the mechanical and functional properties of soy protein-based bioplastics. *Journal of Cleaner Production*, *262*, 121517.
- Kargarzadeh, H., Johar, N., & Ahmad, I. (2017). Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. *Composites Science and Technology*, *151*, 147–155.
- Karger-Kocsis, J., Mahmood, H., & Pegoretti, A. (2015). Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Progress in Materials Science*, *73*, 1–43.
- Katz, J. L. (1971). Hard tissue as a composite material-I. Bounds on the elastic behavior. *Journal of Biomechanics*, *4*(5), 455–473.
- Kristiawan, M., & Della Valle, G. (2020). Transport phenomena and material changes during extrusion. In G. M. Ganjyal (Ed.), *Extrusion Cooking Cereal Grains Processing* (2nd ed., pp. 179–204).
- Kristiawan, M., Maladira, P., Micard, V., Della Valle, G. (2016). Viscous behavior of molten pea flours. *50^{ème} Colloque National du Groupe Français de Rhéologie*, Lille.
- Kristiawan, M., Micard, V., Maladira, P., Alchamieh, C., Maigret, J. E., Réguerre, A. L., ... Della Valle, G. (2018). Multi-scale structural changes of starch and proteins during pea flour extrusion. *Food Research International*, *108*, 203–215.

- Lagrain, B., Goderis, B., Brijs, K., & Delcour, J. A. (2010). Molecular basis of processing wheat gluten toward biobased materials. *Biomacromolecules*, *11*, 533–541.
- Laleg, K., Cassan, D., Barron, C., Prabhasankar, P., & Micard, V. (2016). Structural, culinary, nutritional and anti-nutritional properties of high protein, gluten free, 100% legume pasta. *Macromolecular Symposia*, *11(9)*, 1–19.
- Landreau, E., Tighzert, L., Bliard, C., Berzin, F., & Lacoste, C. (2009). Morphologies and properties of plasticized starch/polyamide compatibilized blends. *European Polymer Journal*, *45(9)*, 2609–2618.
- Lee, S. H., Wang, S., Pharr, G. M., & Xu, H. (2007). Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *38(6)*, 1517–1524.
- Leterme, P., Monmart, T., & Baudart, E. (1990). Amino acid composition of pea (*Pisum sativum*) proteins and protein profile of pea flour. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *53(1)*, 107–110.
- Li, C., & Ganjyal, G. M. (2017). Chemical composition, pasting and thermal properties of twenty-two different varieties of peas and lentils. *Cereal Chemistry Journal*, *94*, 392–399.
- Li, C., Kowalski, R. J., Li, L., & Ganjyal, G. M. (2016). Extrusion expansion characteristics of samples of Select varieties of whole yellow and green dry pea flours. *Cereal Chemistry Journal*, *94*, 385–391.
- Li, M., Hasjim, J., Xie, F., Halley, P. J., & Gilbert, R. G. (2014). Shear degradation of molecular, crystalline, and granular structures of starch during extrusion. *Starch/Staerke*, *66*, 595–605.
- Li, M., & Lee, T. C. (1996). Effect of extrusion temperature on solubility and molecular weight distribution of wheat flour proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *44*, 763–768.
- Li, M., Liu, P., Zou, W., Yu, L., Xie, F., Pu, H., ... Chen, L. (2011). Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. *Journal of Food Engineering*, *106(1)*, 95–101.
- Liu, K., & Hsieh, F.-H. (2008). Protein–Protein Interactions during High-Moisture Extrusion for Fibrous Meat Analogues and Comparison of Protein Solubility Methods Using Different Solvent Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*, 2681–2687.
- Liu, W., Wang, Y., & Sun, Z. (2003). Crystallization Behavior of Starch-Filled Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, *92*, 484–492.
- Liu, Z., Chuah, C. S. L., & Scanlon, M. G. (2003). Compressive elastic modulus and its relationship to the structure of a hydrated starch foam. *Acta Materialia*, *51*, 365–371.
- Logié, N. (2017). Modifications structurales et comportement rhéologique d'amidons faiblement hydratés sous traitement thermomécanique [Thèse]. Lille.
- Logié, N., Della Valle, G., Rolland-sabaté, A., & Descamps, N. (2018). How does temperature govern mechanisms of starch changes during extrusion ? *Carbohydrate Polymers*, *184*, 57–65.

- Lourdin, D., Bizot, H., & Colonna, P. (1996). ““ Antiplasticization ”” in Starch – Glycerol Films ? *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 1047–1053.
- Lourdin, D., Della Valle, G., & Colonna, P. (1995). Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, 27(4), 261–270.
- Lu, Y., Tighzert, L., Dole, P., & Erre, D. (2005). Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Polymer*, 46(23), 9863–9870.
- Ludwigson, D. C., & Steel, U. S. (1971). Modified Stress-Strain Relation for FCC Metals and Alloys. *Metallurgical Transactions*, 2, 2825–2828.
- Lutz, M. P., & Zimmerman, R. W. (2005). Effect of an inhomogeneous interphase zone on the bulk modulus and conductivity of a particulate composite. *International Journal of Solids and Structures*, 42, 429–437.
- Lyngaae-Jorgensen, J., Lunde Rasmussen, K., Chtcherbakova, E. A., & Utracki, L. A. (1999). Flow Induced Deformation of Dual-Phase Continuity in Polymer Blends and Alloys. Part I. *Polymer*, 39, 1060–1071.
- Lyu, S. P., Bates, F. S., & Macosko, C. W. (2000). Coalescence in polymer blends during shearing. *AIChE Journal*, 46(2), 229–238.
- Mackenzie, J. K. (1950). The elastic constants of a solid containing spherical holes. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 63(1), 2–11.
- Madsen, B., & Lilholt, H. (2003). Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites-an evaluation of the influence of porosity. *Composites Science and Technology*, 63(9), 1265–1272.
- Mamlouk, H., & Guessasma, S. (2013). Finite element simulation of the compression behaviour of airy breakfast cereals. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 19, 190–203.
- Marconi, E., Ruggeri, S., Cappelloni, M., Leonardi, D., Ardeatina, V., & Biologia, D. (2000). Physicochemical, Nutritional, and Microstructural Characteristics of Chickpeas (*Cicer arietinum* L.) and Common Beans (*Phaseolus vulgaris* L.) Following Microwave Cooking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 5986–5994.
- Mehyar, G. F., & Han, J. H. (2004). Physical and mechanical properties of high-amylose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. *Journal of Food Science*, 69(9), 449–454.
- Mercier, C. (1994). Comment aborder la cuisson-extrusion. In P. Colonna & G. Della Valle (Eds.), *La cuisson-extrusion* (pp.1-13), Technique & Documentation- Lavoisier, Paris.
- Mession, J. L., Chihi, M. L., Sok, N., & Saurel, R. (2015). Effect of globular pea proteins fractionation on their heat-induced aggregation and acid cold-set gelation. *Food Hydrocolloids*, 46, 233–243.
- Mession, J. L., Sok, N., Assifaoui, A., & Saurel, R. (2013). Thermal denaturation of pea globulins (*Pisum sativum* L.) - Molecular interactions leading to heat-induced protein aggregation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(6), 1196–1204.

- Mitchell, J.R., Areas, J.A.G, Rasul, S. (1994). Modifications chimiques et texturation des protéines à faibles teneurs en eau. In P. Colonna & G. Della Valle (Eds.), *La cuisson-extrusion* (pp.87-105), Technique & Documentation- Lavoisier, Paris.
- Mohammed, M. A. P., Tarleton, E., Charalambides, M. N., & Williams, J. G. (2013). Mechanical characterization and micromechanical modeling of bread dough. *Journal of Rheology*, 57(1), 249–272.
- Morel, M., Dehlon, P., Autran, J. C., Leygue, J. P., & Helgouac, C. B. (2000). Effects of Temperature, Sonication Time, and Power Settings on Size Distribution and Extractability of Total Wheat Flour Proteins as Determined by Size-Exclusion High-Performance Liquid Chromatography. *Cereal Chemistry*, 77(5), 685–691.
- Moriana, R., Vilaplana, F., Karlsson, S., & Ribes-Greus, A. (2011). Improved thermo-mechanical properties by the addition of natural fibres in starch-based sustainable biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 30–40.
- Nam, S., Scanlon, M. G., Han, J. H., & Izydorczyk, M. S. (2007). Extrusion of pea starch containing lysozyme and determination of antimicrobial activity. *Journal of Food Science*, 72(9), 477–484.
- Needleman, A. (1990). An analysis of tensile decohesion along an interface. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 38, 289–324.
- Nicholls, R. J., Appelqvist, I. A. M., Davies, A. P., Ingman, S. J., & Lillford, P. J. (1995). Glass Transitions and the Fracture Behaviour of Gluten and Starches within the Glassy State. *Journal of Cereal Science*, 21, 25–36.
- Nicolais, L., & Nicodemo, L. (1974). The effect of particles shape on tensile properties of glassy thermoplastic composites. *Polymeric Materials*, 4, 229–243.
- Nielsen, L. E. (1966). Simple theory of stress-strain properties of filled polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 10(1), 97–103.
- Nuona, A., Li, X., Zhu, X., Xiao, Y., & Che, J. (2015). Starch/polylactide sustainable composites: Interface tailoring with graphene oxide. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 69, 247–254.
- Oliver, W. C., & Pethica, J. B. (1989). Method for continuous determination of the elastic stiffness of contact between two bodies. *US Patent*, 4(848), 141.
- Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(1), 1564–1583.
- Onwulata, C. I., Phillips, J. G., Tunick, M. H., Qi, P. X., & Cooke, P. H. (2010). Texturized Dairy Proteins. *Journal of Food Science*, 75(2), 100–109.
- Osen, R., Toelstede, S., Eisner, P., & Schweiggert-weisz, U. (2015). Effect of high moisture extrusion cooking on protein – protein interactions of pea (*Pisum sativum* L.) protein isolates. *International Journal of Food Science and Technology*, 50, 1390–1396.
- Perrot, C. (1995). Les protéines de pois : de leur fonction dans la graine à leur utilisation en alimentation animale. *INRA Prod. Anim*, 151–164.
- Petitot, M., Barron, C., Morel, M. H., & Micard, V. (2010). Impact of Legume Flour Addition on Pasta Structure: Consequences on Its In Vitro Starch Digestibility. *Food Biophysics*,

- 5(4), 284–299.
- Philipp, C., Buckow, R., Silcock, P., & Oey, I. (2017). Instrumental and sensory properties of pea protein-fortified extruded rice snacks. *Food Research International*, *102*, 658–665.
- Pommet, M., Redl, A., Morel, M. H., Domenek, S., & Guilbert, S. (2003). Thermoplastic processing of protein-based bioplastics: Chemical engineering aspects of mixing, extrusion and hot molding. *Macromolecular Symposia*, *197*, 207–218.
- Ralet, M. C., Della Valle, G., & Thibault, J. F. (1993). Raw and extruded fibre from pea hulls . Part I : Composition and physico-chemical properties. *Carbohydrate Polymers*, *20*, 17–23.
- Ratnayake, W. S., Hoover, R., Shahidi, F., Perera, C., & Jane, J. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars. *Food Chemistry*, *74*(2), 189–202.
- Ratnayake, W. S., Hoover, R., & Warkentin, T. (2002). Pea starch: Composition, structure and properties - A review. *Starch/Stärke*, *54*(6), 217–234.
- Rawal, V., & Navarro, D. K. (2019). *The Global Economy of Pulses*. FAO, Rome.
- Reddy, N., Chen, L., & Yang, Y. (2013). Thermoplastic films from peanut proteins extracted from peanut meal. *Industrial Crops and Products*, *43*(1), 159–164.
- Redl, A., Morel, M. H., Bonicel, J., Vergnes, B., & Guilbert, S. (1999). Extrusion of wheat gluten plasticized with glycerol: Influence of process conditions on flow behavior, rheological properties, and molecular size distribution. *Cereal Chemistry*, *76*, 361–370.
- Rjafiallah, S., & Guessasma, S. (2011). Three-phase model and digital image correlation to assess the interphase effect on the elasticity of carbohydrate polymer-based composites reinforced with glass-silica beads. *Carbohydrate Polymers*, *83*, 246–256.
- Rjafiallah, S., Guessasma, S., & Lourdin, D. (2009). Effective properties of biopolymer composites : A three-phase finite element model. *Composites Part A*, *40*, 130–136.
- Robin, F., Engmann, J., Pineau, N., Chanvrier, H., Bovet, N., & Della, G. (2010). Extrusion , structure and mechanical properties of complex starchy foams. *Journal of Food Engineering*, *98*, 19–27.
- Rodriguez-Castellanos, W., Flores-ruiz, F. J., Mart, F., & Espinoza-beltr, F. J. (2015). Nanomechanical properties and thermal stability of recycled cellulose reinforced starch – gelatin polymer composite. *Journal of Applied Polymer Science*, *41787*, 35–41.
- Rodriguez-Gonzalez, F. J., Ramsay, B. A., & Favis, B. D. (2003). High performance LDPE/thermoplastic starch blends: A sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, *44*(5), 1517–1526.
- Rodriguez, R., Jimenez, A., Fernandez-Bolanos, J., Guillen, R., & Heredia, A. (2006). Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients. *Trends in Food Science & Technology*, *17*, 3–15.
- Rouilly, A., Mériaux, A., Geneau, C., Silvestre, F., & Rigal, L. (2006). Film extrusion of sunflower protein isolate. *Polymer Engineering and Science*, *46*(11), 1635–1640.
- Sandoval, A. J., & Barreiro, J. A. (2007). Off-line capillary rheometry of corn starch: Effects of temperature, moisture content and shear rate. *LWT - Food Science and Technology*,

40, 43–48.

- Sanei, S. H. R., & Fertig, R. S. (2016). Length-scale dependence of variability in epoxy modulus extracted from composite prepreg. *Polymer Testing*, 50, 297–300.
- Santillán-Moreno, A., Martínez-Bustos, F., Castaño-Tostado, E., & Amaya-Llano, S. L. (2011). Physicochemical characterization of extruded blends of corn Starch – whey protein concentrate – agave tequilana fiber. *Food and Bioprocess Technology*, 4, 797–808.
- Silva, A. C. C., Arêas, E. P. G., Silva, M. A., & Arêas, J. A. G. (2010). Effects of extrusion on the emulsifying properties of rumen and soy protein. *Food Biophysics*, 5(2), 94–102.
- Simar, A., Nielsen, K. L., Meester, B. De, Tvergaard, V., & Pardoën, T. (2010). Micro-mechanical modelling of ductile failure in 6005A aluminium using a physics based strain hardening law including stage IV. *Engineering Fracture Mechanics*, 77, 2491–2503.
- Singh, N., Sandhu, K. S., & Kaur, M. (2004). Characterization of starches separated from Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. *Journal of Food Engineering*, 63, 441–449.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., & Gill, B. S. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81, 219–231.
- Singh, N., & Smith, A. C. (1999). Rheological behaviour of different cereals using capillary rheometry. *Journal of Food Engineering*, 39, 203–209.
- Soille, P. (2003). Morphological image analysis: principles and applications. Germany: Springer-Verlag.
- Stanley, W. D. (1989). Protein reactions during extrusion processing. In C. Mercier, P. Linko, & J. M. Harper (Eds.), *Extrusion cooking* (pp. 321–341). St. Paul, Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists, Inc.
- Sun, Q., Sun, C., & Xiong, L. (2013). Mechanical, barrier and morphological properties of pea starch and peanut protein isolate blend films. *Carbohydrate Polymers*, 98, 630–637.
- Sun, X. D., & Arntfield, S. D. (2010). Gelation properties of salt-extracted pea protein induced by heat treatment. *Food Research International*, 43(2), 509–515.
- Sundararaj, U., & Macosko, C. W. (1995). Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. *Macromolecules*, 28(8), 2647–2657.
- Swift, H. W. (1952). Plastic instability under plane stress. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1(1), 1–18.
- Szczebyło, A., Rejman, K., Halicka, E., & Jackowska, M. (2019). Analysis of the Global Pulses Market and Programs Encouraging Consumption of This Food. *Scientific Journal Warsaw University of Life Sciences*, 19, 85–96.
- Theocaris, P. S. (1983). Definition of Interphase in Composites. In N. L. Seferis J.C. (Ed.), *The Role of the Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties Composite Materials* (pp. 481–502). Boston, MA.: Springer.
- Tiwari, U., & Cummins, E. (2008). Functional and physicochemical properties of legume

- fibers. In *Pulse Foods* (1st ed., pp. 121–156). Elsevier Ltd.
- Tollier, M. T., & Robin, J. P. (1979). Adaptation de la méthode à l'orcinol sulfurique au dosage automatique des glucides neutres totaux: conditions d'application aux extraits d'origine végétale. *Annales de Technologie Agricole*, 28, 1–15.
- Tömösközi, S., Lásztity, R., Haraszi, R., & Baticz, O. (2001). Isolation and study of the functional properties of pea proteins. *Food/Nahrung*, 45(6), 399–401.
- Tosh, S. M., & Yada, S. (2010). Dietary fibres in pulse seeds and fractions : Characterization , functional attributes , and applications. *Food Research International*, 43, 450–460.
- Utracki, L. A. (2002). Compatibilization of Polymer Blends. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80, 1008–1016.
- Van De Velde, F., Weinbreck, F., Edelman, M. W., Van Der Linden, E., & Tromp, R. H. (2003). Visualisation of biopolymer mixtures using confocal scanning laser microscopy (CSLM) and covalent labelling techniques. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 31, 159–168.
- Véchambre, C., Chaunier, L., & Lourdin, D. (2010). Novel shape-memory materials based on potato starch. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(2), 115–122.
- Vergnes, B., & Villemaire, J. P. (1987). Rheological behaviour of low moisture molten maize starch. *Rheologica Acta*, 26, 570–576.
- Walenta, E., Fink, H. P., Weigel, P., & Ganster, J. (2001). Structure-property relationships in extruded starch, 1: Supermolecular structure of pea amylose and extruded pea amylose. *Macromolecular Materials and Engineering*, 286(8), 456–461.
- Wollerdorfer, M., & Bader, H. (1998). Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. *Industrial Crops and Products*, 8, 105–112.
- Wu, J. (2003). The interfacial properties and porous structures of polymer blends characterized by synchrotron small-angle X-ray scattering. *Polymer*, 44(26), 8033–8040.
- Xie, F., Halley, P. J., & Avérous, L. (2012). Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, 37, 595–623.
- Xu, X. P., & Needleman, A. (1994). Numerical simulations of fast crack growth in brittle solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 42(9), 1397–1434.
- Xu, Y. X., Kim, K. M., Hanna, M. A., & Nag, D. (2005). Chitosan-starch composite film: Preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*, 21(2), 185–192.
- Yoo, S. I., Lee, T. Y., Yoon, J. S., Lee, I. M., Kim, M. N., & Lee, H. S. (2001). Interfacial adhesion reaction of polyethylene and starch blends using maleated polyethylene reactive compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(4), 767–776.
- Young, W. C., & Budynas, R. G. (1989). *Young, Budynas - Unknown - Roark ' s Formulas for Stress and Strain.pdf* (McGraw-Hil). New York.
- Zhang, C., & Wang, B. (2012). Identification of the hardening behavior of solids described by three- parameter Voce law using spherical indentation. *Materials Research Societ*, 27, 2624–2629.

- Zhou, D., Ma, Z., Yin, X., Hu, X., & Boye, J. I. (2019). Structural characteristics and physicochemical properties of field pea starch modified by physical, enzymatic, and acid treatments. *Food Hydrocolloids*, *93*, 386–394.
- Zhu, L. J., Shukri, R., De Mesa-Stonestreet, N. J., Alavi, S., Dogan, H., & Shi, Y. C. (2010). Mechanical and microstructural properties of soy protein - High amylose corn starch extrudates in relation to physicochemical changes of starch during extrusion. *Journal of Food Engineering*, *100*, 232–238.
- Zweifel, C., Handschin, S., Escher, F., & Conde-Petit, B. (2003). Influence of high-temperature drying on structural and textural properties of durum wheat pasta. *Cereal Chemistry*, *80*, 159–167.

ANNEXES

Annexe 1: Conditions opératoires du procédé d'extrusion

Annexe 2. Transformation des constituants et simulation de l'extrusion sur Ludovic®

Annexe 3 : Propriétés mécaniques de matériaux en traction

Annexe 4 : Morphologie de matériaux extrudés

Annexe 5 : Relation entre propriétés mécaniques et caractéristiques morphologiques

Annexe 6: Propriétés mécaniques locales des composites

Annexe 7: Modélisation numérique par la méthode des éléments finis

Annexe 1: Conditions opératoires du procédé d'extrusion

Tableau Annexe-1.121. Les conditions expérimentales de l'extrusion des isolats de protéines de pois PPI

N°=	Debit farine (g/min)	Debit eau (g/min)	Debit extrudé (g/min)	MC (%)	T_5 (°C)	$T_{filière}$ (°C)	N (rmp)	Pression (bar)	Torque (N/m)	T (°C)	EMS (kJ/kg)	T_f (°C)	$T_5 - T_f$ (°C)
PPI	3	1,8	5,94	45%	155	95	150	13	0,6	112	95	-	-

ANNEXES

Tableau Annexe-1.2. Les conditions opératoires de l'extrusion de la farine de pois

N°=	Débit farine (g/min)	Débit eau (g/min)	Débit extrudé (g/min)	MC (%)	T ₅ (°C)	T _{filière} (°C)	N (rmp)	Pression (bar)	Torque (N/m)	T (°C)	EMS(kJ/kg)	T _f (°C)	T ₅ - T _f (°C)
1	4	1,1	5	35%	92	90	500	10	1,4	95	828	112	-20
2	4		5		112	95		13	1,2	101	698		0
3	4		5		132	95		8	1,3	107	789		20
4	4		5		92	90	300	10	1,2	97	427		-20
5	4		5		112	95		15	1,2	97	415		0
6	4		5		132	95		16	1,0	101	352		20
7	4		5		92	90	120	22	1,3	96	179		-20
8	4		6		112	95		25	1,2	96	157		0
9	4		6		132	95		19	1,0	101	133		20
10	4	0,8	5	30%	96	95	500	27	1,6	104	987	116	-20
11	4		5		116	95		25	1,8	110	1123		0
12	4		5		136	95		28	1,8	118	1117		20
13	4		5		96	95	300	22	1,8	112	683		-20
14	4		5		116	95		35	1,8	109	687		0
15	4		6		136	95		27	1,9	111	643		20
16	4		5		96	95	120	54	2,1	104	337		-20
17	4		5		116	95		54	2,0	101	285		0
18	4		5		136	95		51	1,9	104	274		20
19	4	0,4	5	25%	101	95	500	47	2,2	114	1469	121	-20
20	4		5		121	95		63	2,5	125	1609		0
21	4		5		141	95		53	2,2	134	1410		20
22	4		5		101	95	300	59	2,4	123	907		-20
23	4		5		121	95		62	2,6	122	1049		0
24	4		5		141	95		63	2,4	125	964		20
25	4		4		101	95	120	61	2,6	117	437		-20
26	4		-		121	95		>95	-	-	-		0
53	4		5		121	95		650	57	2,5	138		2181

ANNEXES

Tableau Annexe-1.3. Les conditions expérimentales de l'extrusion de mélange AP (2/1)

N°=	Débit farine (g/min)	Débit eau (g/min)	Débit extrudé (g/min)	MC (%)	T ₅ (°C)	T _{filière} (°C)	N (rmp)	Pression (bar)	Torque (N/m)	T (°C)	EMS(kJ/kg)	T _f (°C)	T ₅ - T _f (°C)
1	4	1,1	4	35%	92	90	500	9	1,4	97	978	112	-20
2	4		4		112	95		6	1,3	99	913		0
3	4		4		132	95		6	1,3	104	963		20
4	4		4		92	90	300	3	0,9	100	470		-20
5	4		3		112	95		4	0,9	96	520		0
6	4		4		132	95		6	1,2	101	590		20
7	4		4		92	90	120	7	0,9	95	190		-20
8	4		4		112	95		24	1,2	97	210		0
9	4		4		132	95		12	1,0	100	185		20
10	4	0,8	3	30%	102	95	500	10	1,2	101	1295	122	-20
11	4		3		122	95		5	1,0	103	1051		0
12	4		4		142	95		8	1,4	111	1198		20
13	4		4		102	95	300	12	1,2	105	628		-20
14	4		3		122	95		14	1,3	105	736		0
15	4		3		142	95		6	0,9	108	595		20
16	4		4		102	95	120	18	1,6	103	305		-20
17	4		4		122	95		33	1,5	100	287		0
18	4		4		142	95		23	1,4	104	288		20
19	4	0,5	3	25%	114	95	500	22	1,8	114	2048	134	-20
20	4		3		134	95		11	1,8	118	1866		0
21	4		3		154	95		13	1,6	124	1561		20
22	4		3		114	95	300	10	1,5	116	953		-20
23	4		3		134	95		18	1,5	113	933		0
24	4		3		154	95		21	1,8	120	1049		20
25	4		3		114	95	120	14	1,5	110	361		-20
26	4		4		134	95		30	2	106	790		0
27	4		3		154	95		33	1,6	113	427		20

ANNEXES

Tableau Annexe-1.4. Les conditions expérimentales de l'extrusion de mélange AP (1/1)

N°=	Débit farine (g/min)	Debit eau (g/min)	Debit extrudé (g/min)	MC (%)	$T_5(^{\circ}C)$	$T_{filière} (^{\circ}C)$	N (rpm)	Pression (bar)	Torque (N/m)	$T(^{\circ}C)$	EMS(kJ/kg)	$T_f(^{\circ}C)$	$T_5 - T_f (^{\circ}C)$
1	6	1,7	7	35%	92	90	500	10	1,2	94	530	112	-20
2	6		6		112	95	500	10	0,9	100	501		0
6	6		6		92	90	300	16	1	96	303		-20
3	6		7		112	95	300	13	1,2	98	346		0
5	6		7		132	95	300	10	1	103	282		20
7	6		5		92	90	150	10	0,8	94	141		-20
4	6		6		112	95	150	15	1,2	97	175		0
8	6		6		132	95	150	17	0,9	101	138		20
15	6	0,7	5	25%	114	95	500	12	1,6	118	1067	134	-20
9	6		5		134	95	500	16	1,8	117	1073		0
14	6		5		154	95	500	10	1,3	124	905		20
10	6		5		134	95	300	21	1,6	117	590		0
13	6		4		154	95	300	20	1,4	121	596		20
11	6		5		134	95	150	36	1,7	113	553		0
12	6		6		154	95	150	50	2,2	116	354		20

ANNEXES

Tableau Annexe-1.5. Les conditions expérimentales de l'extrusion de mélange AP (1/2)

N°=	Debit farine (g/min)	Debit eau (g/min)	Debit extrudé (g/min)	MC (%)	T_5 (°C)	$T_{filière}$ (°C)	N (rmp)	Pression (bar)	Torque (N/m)	T (°C)	EMS (kJ/kg)	T_f (°C)	$T_5 - T_f$ (°C)
1	4	1,4	8	35%	92	90	500	15	1,3	98	511	112	-20
2	2	0,8	6		92	95	500	15	1,8	103	1000		-20
10	2	0,8	5		92	95	700	6	1,4	116	1151		-20
3	4	1,4	9		132	95	300	12	1,3	107	276		20
11	4	1,4	9		132	95	200	16	1,3	109	188		20
12	4	1,4	9		132	95	700	11	1,4	116	705		20
4	4	1,4	9		132	95	400	12	1,55	112	435		20
5	4	0,7	8		25%	114	95	500	22	2,2	122		885
6	4		8	114		95	700	22	2	122	1047	-20	
7	4		8	122		95	700	16	1,9	128	1077	-12	
8	4		8	154		95	500	22	1,9	131	766	20	
9	4		8	165		95	500	15	1,8	134	696	31	

Annexe 2. Transformation des constituants et simulation de l'extrusion sur Ludovic®

Colorimétrie

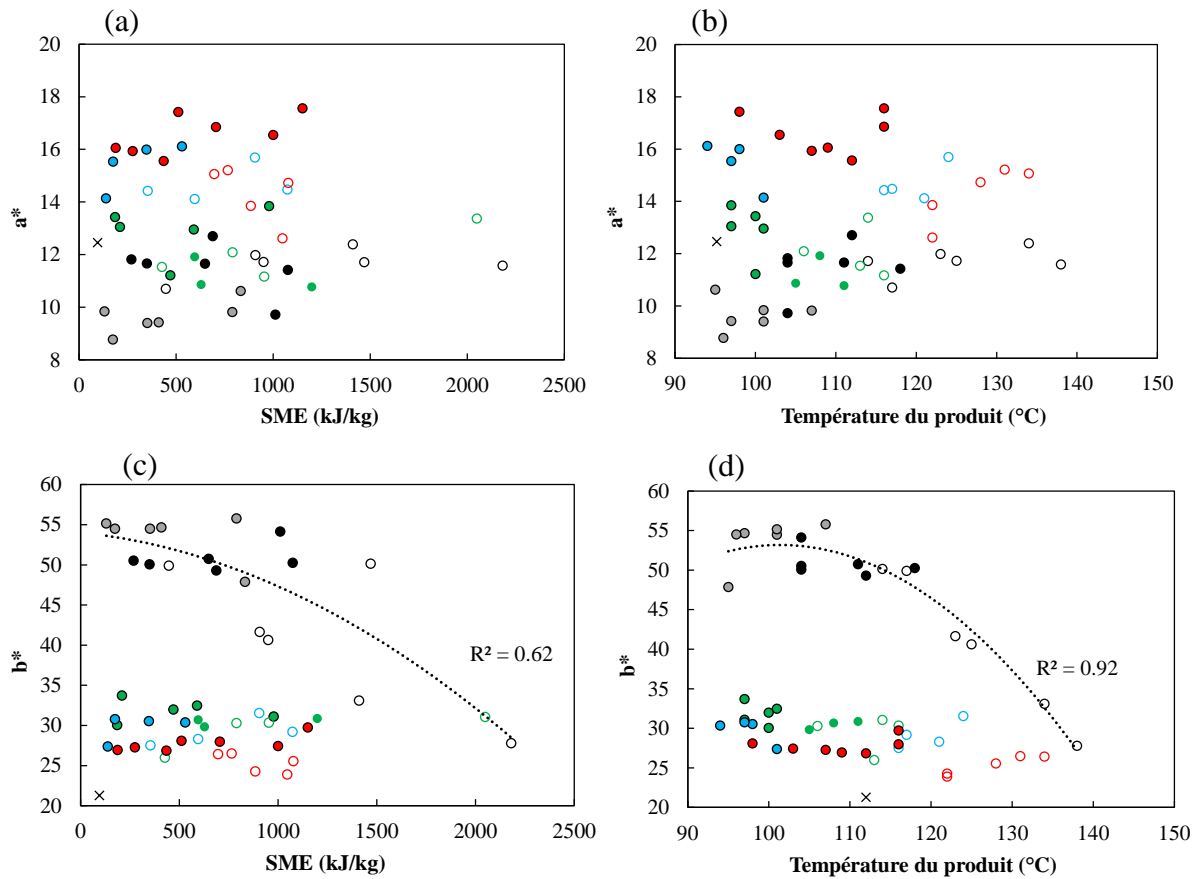


Figure Annexe-2.1. Variations en fonction de l'énergie mécanique spécifique (EMS) et la température du produit, de rougissement a^* (a, b) et jaunissement b^* (c, d) des extrudés de la farine de pois (\bullet), de mélanges AP 2/1 (\bullet), 1/1 (\bullet), 1/2 (\bullet) et de PPI extrudés (\times) à différentes teneurs en eau: 0,25 (cercles vides), 0,30 (cercles avec une couleur) et 0,35 (cercles entourés par le noir). Les courbes en (b) représentent l'ajustement des données de composites par une fonction polynomiale du deuxième ordre.

Tableau Annexe-2.1. Les paramètres d'ajustement du modèle sigmoïde de solubilité de protéines dans SDS et DTE.

Paramètres du modèle	Δ solubilité dans SDS	Δ solubilité dans DTE
a	218788	7396
T_c	297	259
k	0,1	0,1
R^2	0,83	0,77

Solubilité des protéines dans les solvants SDS et DTE

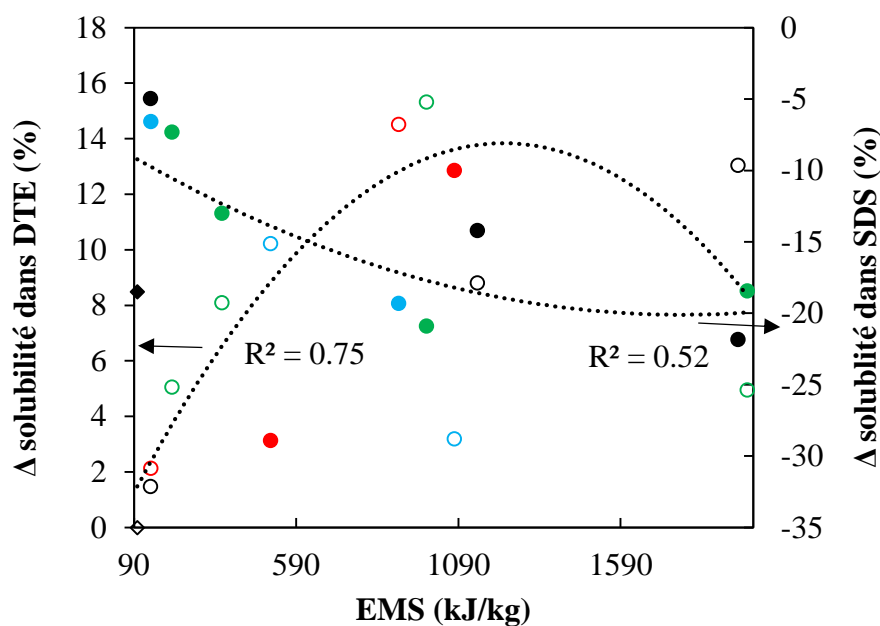


Figure Annexe-2.2. Variation de Δ solubilité de protéines dans SDS et DTE en fonction de l'EMS pour les extrudés de farine de pois (\bullet), de mélanges AP 2/1 (\bullet), 1/1 (\bullet), 1/2 (\bullet) et de PPI extrudé (\blacklozenge). Les symboles remplis correspondent à Δ solubilité dans SDS, et ceux vides correspondent à Δ solubilité dans DTE. Les courbes pointillées correspondent à l'ajustement de données selon une loi polynomiale $y = -0,00001x^2 + 0,02x - 0,8$ pour Δ solubilité dans DTE, et $y = 0,000004x^2 - 0,01x - 7,8$ pour Δ solubilité dans SDS.

Relation entre la couleur et l'agrégation de protéines

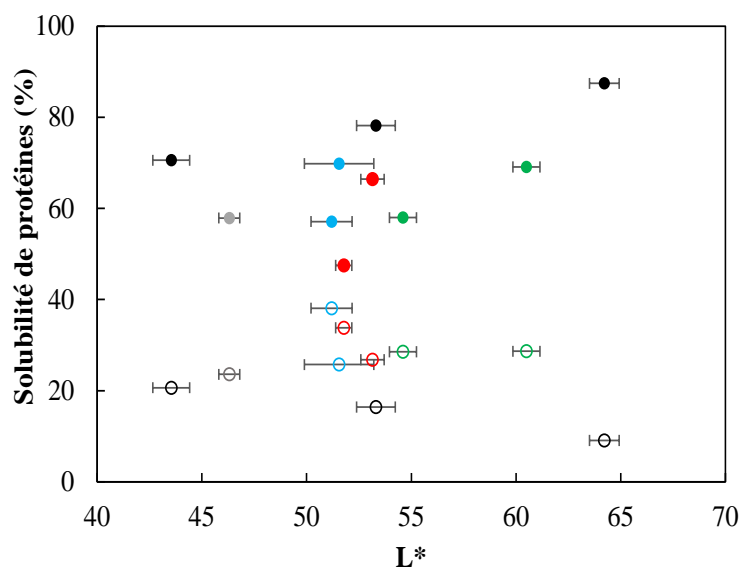


Figure Annexe-2.3. Variation de la solubilité de protéines dans SDS et DTE avec la clarté L^* de composites. La couleur correspond à la formulation : farine de pois (\bullet), de mélanges AP 2/1 (\bullet), 1/1 (\bullet), 1/2 (\bullet) et le PPI extrudé (\bullet). Les symboles remplis correspondent à solubilité dans SDS, et ceux vides correspondent à solubilité dans DTE.

Simulation du procédé d'extrusion par le logiciel Ludovic®

Dans un premier temps, on définit les mêmes configurations de l'extrudeuse bi-vis co-rotative (Température, alimentation de la matière et de l'eau, nombre de sections...) et de profil des vis utilisées expérimentalement (voir §2.2, chapitre 2). La filière est modélisée par un parallélépipède rectangle (section : $26 \times 1 \text{ mm}^2$; longueur : 70 mm). Par la suite, les différentes données physiques et thermiques des matières, issues des études antérieures (Colonna & Della Valle, 1994), et les données rhéologiques déterminées précédemment (voir §3, partie 1) sont implémentées dans le logiciel (*Tableau Annexe-2.2*).

Tableau Annexe-2.2. Paramètres physiques, thermiques et rhéologiques des matières implémentés dans le logiciel Ludovic®

Paramètres	Mélange AP 2/1	Farine de pois
Chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$)	Phase solide : 1700	Phase solide : 1700
	Phase fondue : 2688	Phase fondue : 2688
Densité (kg.m^{-3})	Phase solide : 741	Phase solide : 741
	Phase fondue : 1330	Phase fondue : 1330
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	0,438	0,438
Energie d'activation E/R^* (K)	4237	4210
Indice de pseudo plasticité n^*	0,29	0,28
K_0^* (Pa.s)	61 337	57 130
α^*	14,6	11,4

* Température de référence T_0 de 110°C et la teneur en eau de référence MC_0 de 25%

Une valeur du nombre de Nusselt Nu , déterminant les conditions d'échange thermique entre la matière et le vis/les fourreaux est implémentée, la valeur de $Nu = 10$ est choisie pour le cas d'une extrudeuse à l'échelle laboratoire. Pour les deux matières premières, une large gamme des conditions opératoires : $T_f - 20 \leq T_s \leq T_f + 20 \text{ °C}$, $25\% \leq MC \leq 35\%$, et $120 \leq N \leq 500 \text{ rpm}$, est appliquée. Le débit total est maintenu constant à 4-5 g/min.

Annexe 3 : Propriétés mécaniques de matériaux

Effet de la teneur en protéines sur la contrainte et la déformation à la rupture en flexion

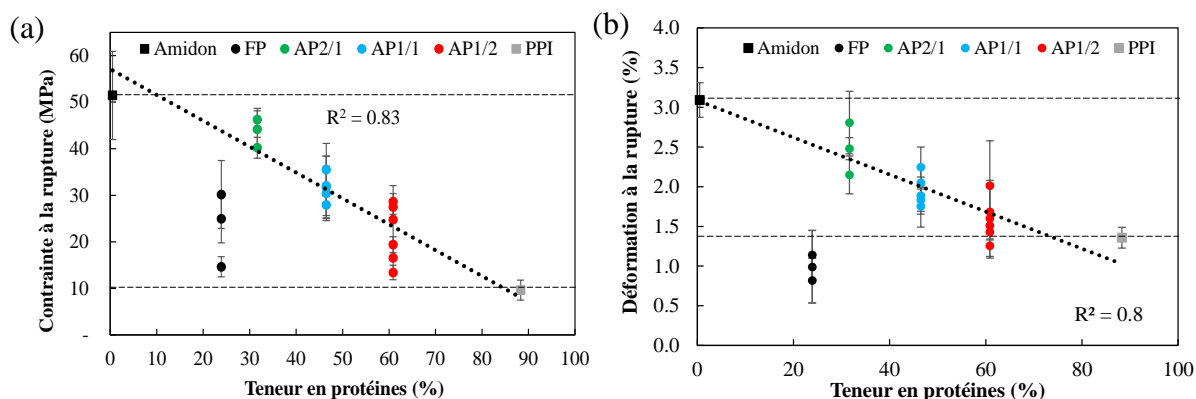


Figure Annexe-3.1. Impact de la teneur en protéines sur les propriétés mécaniques: (a) la contrainte à la rupture et (b) la déformation à la rupture des matériaux extrudés. Les courbes pointillées représentent l'ajustement linéaire des données pour tous les matériaux sans la farine de pois (a, contrainte $y = -0,55x + 57$), et (b, déformation $y = -0,02x + 3$).

Test de traction vs test de flexion

Les propriétés mécaniques obtenus par le test de flexion 3-point et de traction sur les composites et les constituants purs ($12 \pm 0,5\%$, base humide) sont de même ordre de grandeur. L'intervalle de la contrainte à la rupture (σ_R) est de 10-51 MPa et 5-52 MPa, pour le test de flexion et de traction, respectivement. Celui de la déformation à la rupture (ϵ_R) est 0,8-3,1% et 0,6-4,8%, pour le test de flexion et de traction (E), respectivement. Et le module de Young (E) est de 0,9-3 GPa et 0,9-1,8 GPa, pour le test de flexion et de traction, respectivement. La figure Annexe-3.2 présente la comparaison de l'ensemble de propriétés mécaniques obtenues par les deux tests. L'écart entre les contraintes à la rupture est moins important par rapport à la déformation à la rupture et le module d'élasticité. Les valeurs de σ_R en flexion sont souvent supérieures ou égales à σ_R en traction. De plus, une corrélation positive ($R^2=0,89$) est obtenue entre les contraintes à la rupture obtenues par les deux tests indiquant que la variation de la résistance à la rupture avec la formulation de composites amylo-protéiques est indépendante du type du test. Les valeurs de ϵ_R en traction sont plus élevées que celles en flexion pour la plupart des matériaux, essentiellement pour l'amidon avec un facteur de 1,5. En revanche, le module de Young présente une dispersion importante de résultats, sauf pour le PPI, avec des valeurs plus élevée en flexion qu'en traction.

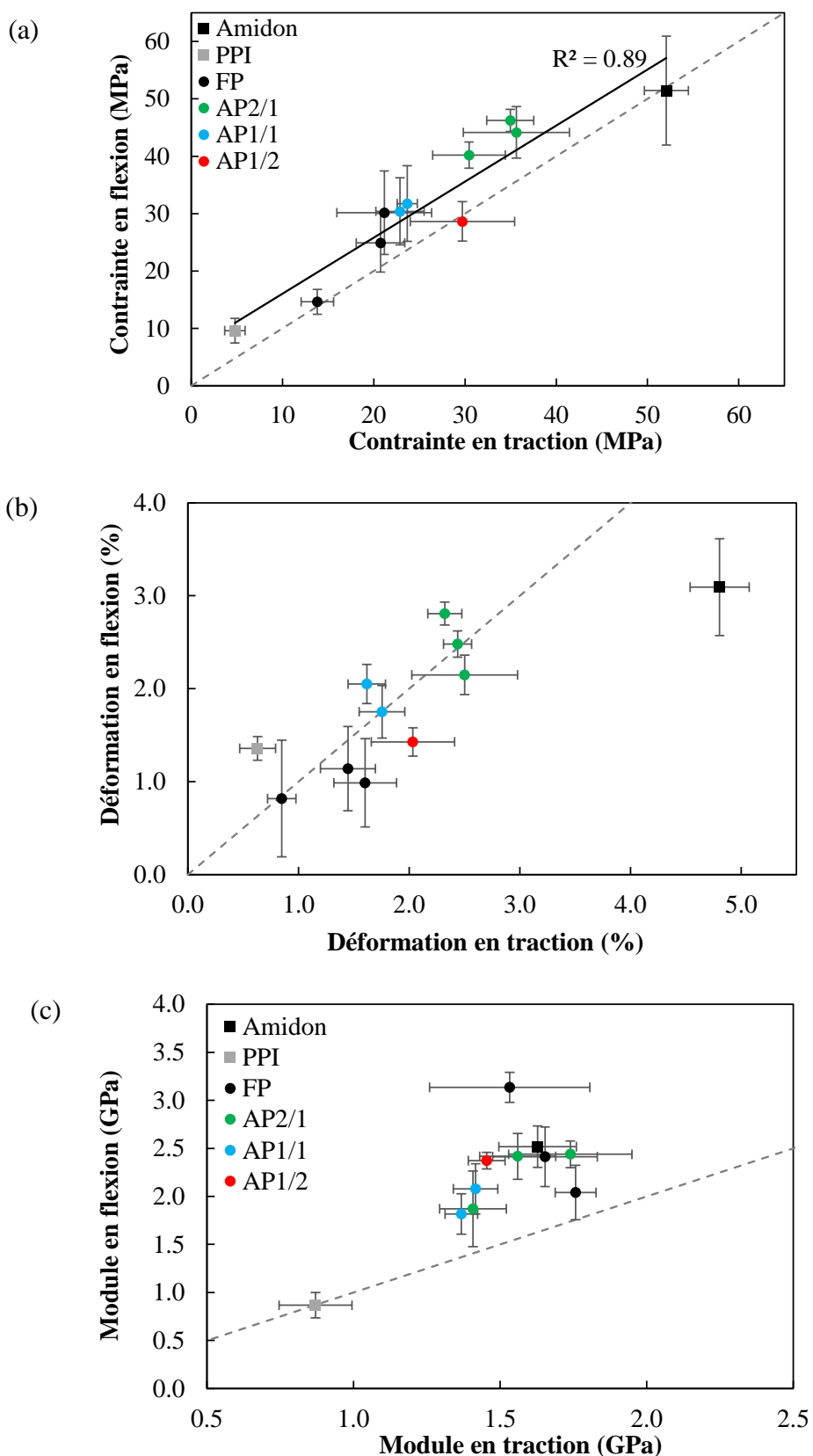


Figure Annexe-3.2. Comparaison de propriétés mécaniques (a) contrainte à la rupture, (b) déformation à la rupture et (c) module de Young obtenues par le test de flexion 3-points et le test de traction. La ligne discontinue correspond à la corrélation entre la contrainte à la rupture en flexion et en traction. Les lignes continues correspondent aux données $Y=X$.

Annexe 4 : Morphologie des matériaux extrudés

Morphologie des matériaux à base de mélange AP1/2

Pour confirmer la discontinuité de la phase protéique pour les échantillons à base de mélange AP1/2, une analyse d'image a été effectuée en se basant sur la génération de chemins géodésiques pour la phase d'amidon et de protéine (Figure Annexe-4.1). Un chemin géodésique est construit en reliant les points placés le long du contour de l'objet, amidon ou protéines dans notre cas. En construisant un chemin entre chaque couple de points et en assemblant bout-à-bout ces chemins, on génère un chemin géodésique qui relie tous les agrégats protéiques ou l'amidon. Bien que le chemin reliant les points de l'amidon (rouge) est continue, celui des agrégats protéiques est discontinue, ce qui indique que la phase protéique n'est pas en morphologie co-continue avec l'amidon.

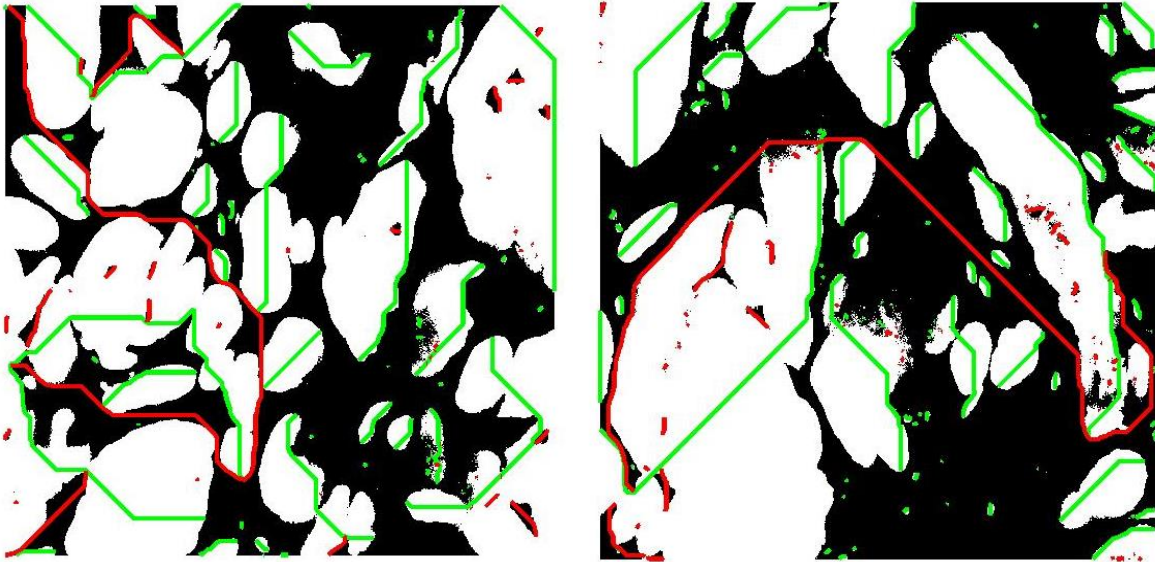


Figure Annexe-4.1. Chemins géodésiques générés pour la phase d'amidon (rouge) et de protéine (vert) montrant une discontinuité de chemins pour la phase de protéine, la morphologie n'est pas ainsi de type co-continue.

Le MCBL permet d'acquérir automatiquement une mosaïque d'images afin de reconstituer une vue élargie des échantillons. La Figure Annexe-4.2 présente une image correspondant à une acquisition séquentielle des images adjacentes (9) dans un plan horizontal qui sont assemblées comme une mosaïque de taille $1904 \times 1904 \mu\text{m}^2$. Ces images confirment que la distribution des agrégats protéiques dans la matrice d'amidon suit une morphologie composite et non pas co-continue.

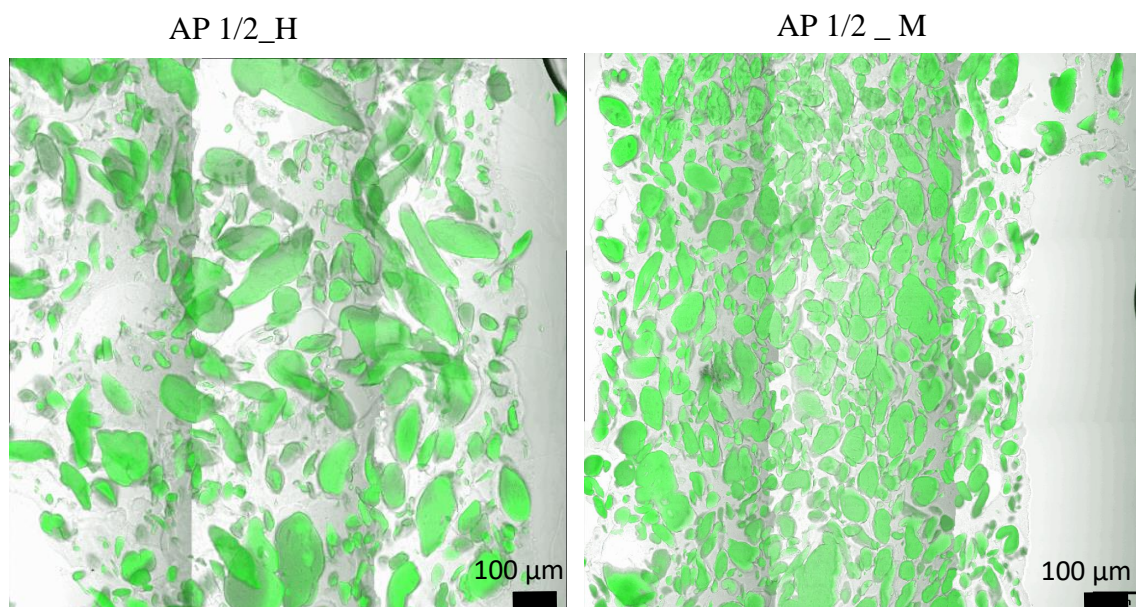


Figure Annexe-4.2. Images en mosaïques de MCBL des composites AP 1/2_H et AP1/2_M montrant la dispersion des agrégats protéiques dans les composites de pois.

Coloration des fibres dans les composites à base de la farine de pois

Les fibres n'ayant pas de fluorescence naturelle, ils sont marqués en utilisant le Calcofluor White. La solution de marquage des protéines et de fibres est composée de 25% (en masse) d'acide fuchsine (0,01% (p/v) dans l'acide acétique 1%), 25% (en masse) de Calcofluor White (0,01% dans 0,2 mol.L⁻¹ tampon de phosphade de sodium) et 50% (en masse) de solution de glycérol gélatiné de Kaiser. Le marquage simultané de protéines et des fibres est réalisé directement après la découpe au cryotome selon le même protocole pour le marquage de protéines (Partie matériels et méthodes 3.2.1).

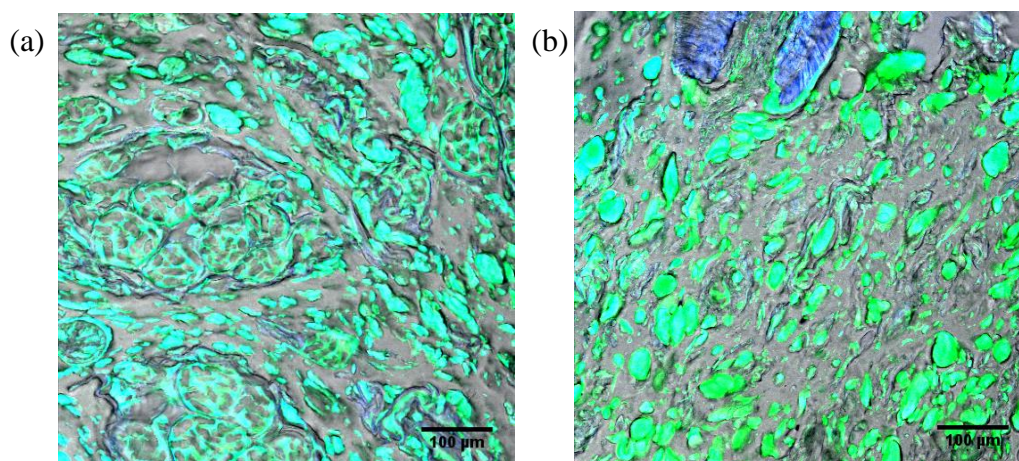


Figure Annexe-4.3. Observation microscopique des fibres dans les composites de la farine de pois (a) FP_L et (b) FP_H par MCBL. Les fibres sont colorées par le bleu, et les protéines sont colorées en vert. Quelques protéines ont une couleur verte bleuâtre à cause du contraste élevé.

Annexe 5 : Relation entre propriétés mécaniques et caractéristiques morphologiques

Propriétés mécaniques issues du test de flexion

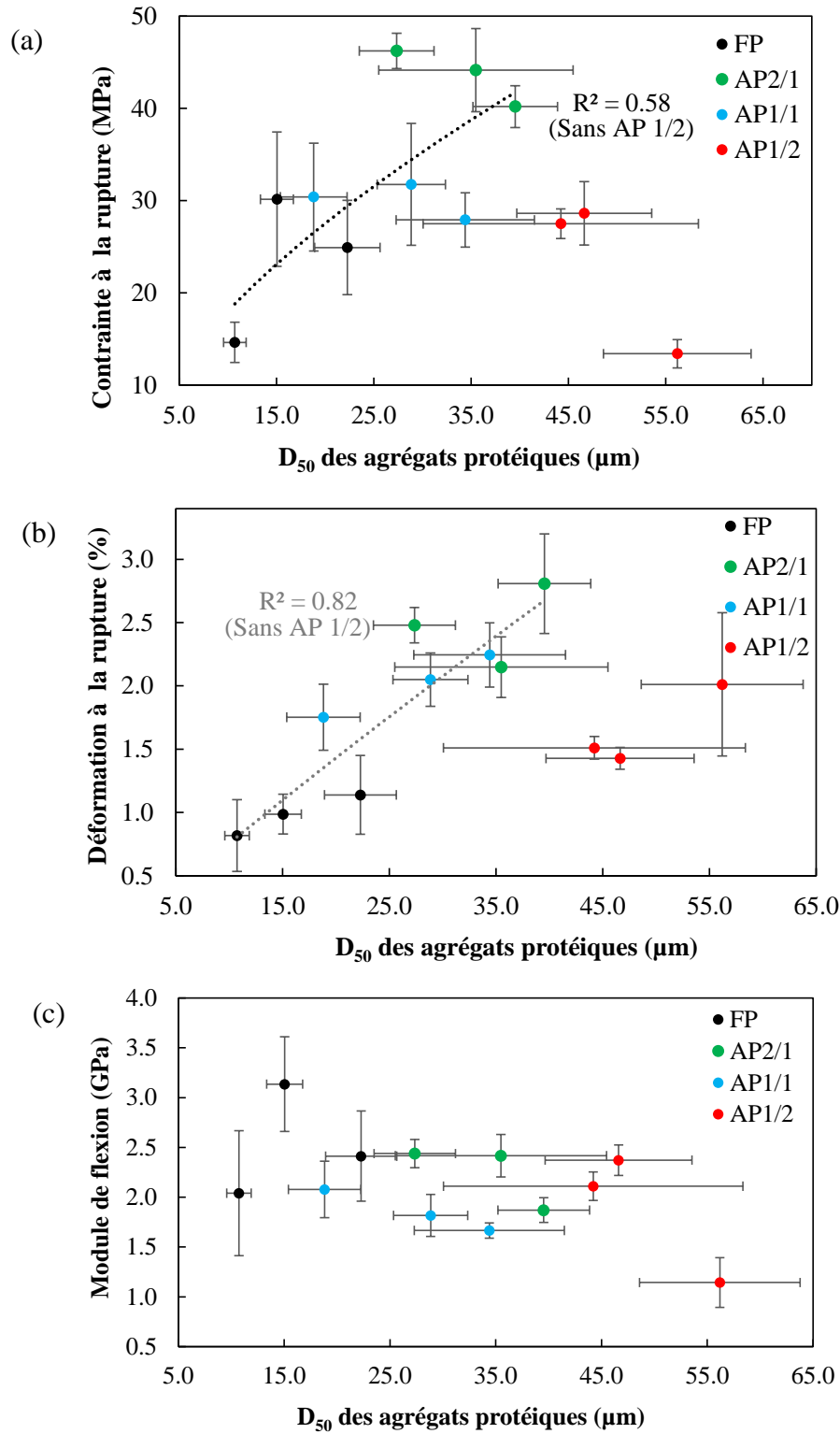


Figure Annexe-5.1. Variation de propriétés mécaniques (issues de test de flexion à 3 points) de composites avec la taille médiane des agrégats protéiques D_{50} . Les courbes pointillées correspondent à l'ajustement de données en utilisant une fonction de puissance.

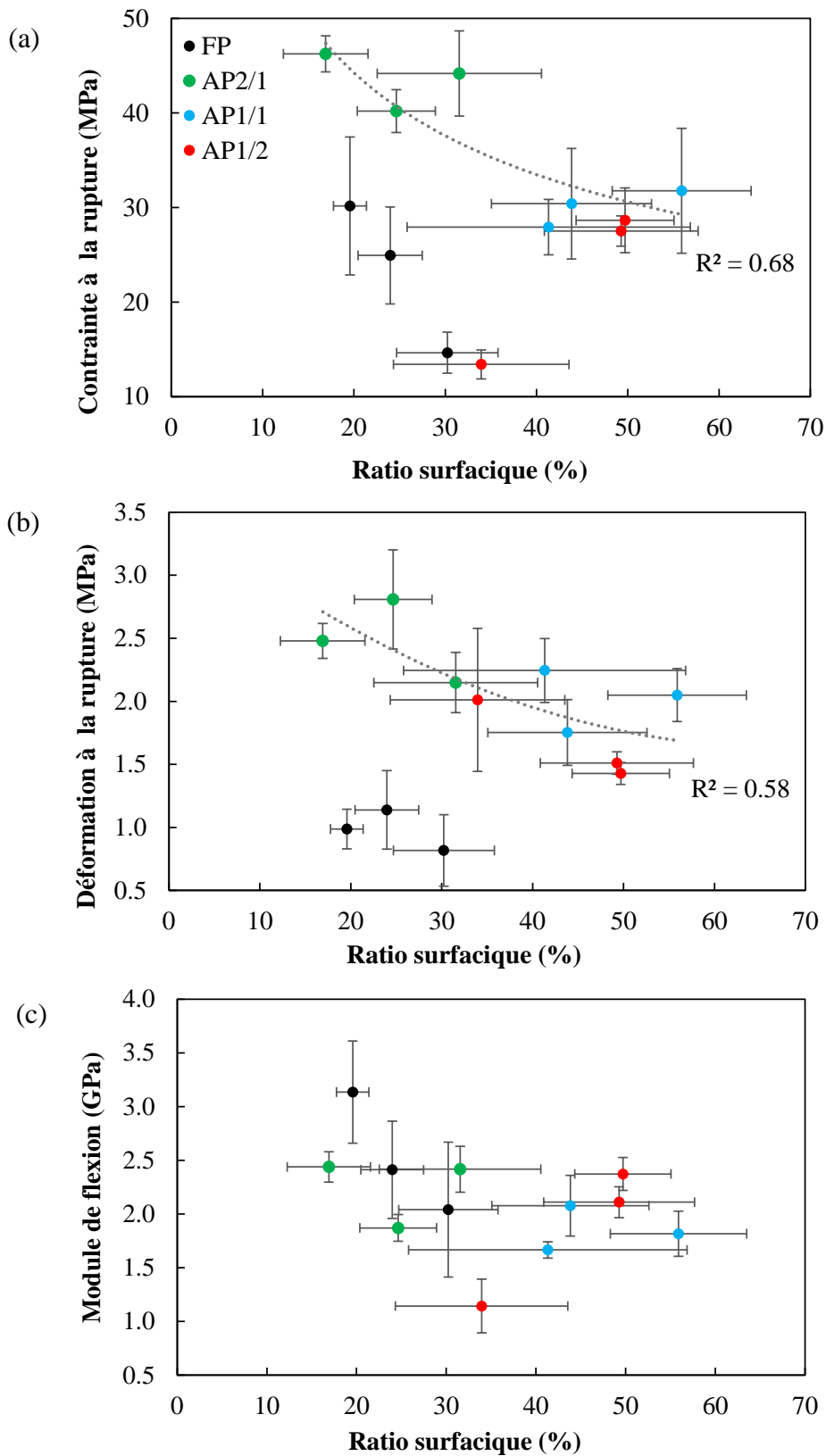


Figure Annexe-5.2. Variation de propriétés mécaniques de composites (issues de test de flexion à 3 points) avec le ratio surfacique qui correspond au ratio entre la surface des protéines et la surface totale de l'image MCBL. Les courbes pointillées correspondent à l'ajustement de données en utilisant une fonction de puissance.

Propriétés mécaniques issues du test de traction

L'étude de la variation de propriétés mécaniques obtenues par le test de traction avec l'indice d'interface montre les mêmes tendances trouvées avec le test de flexion.

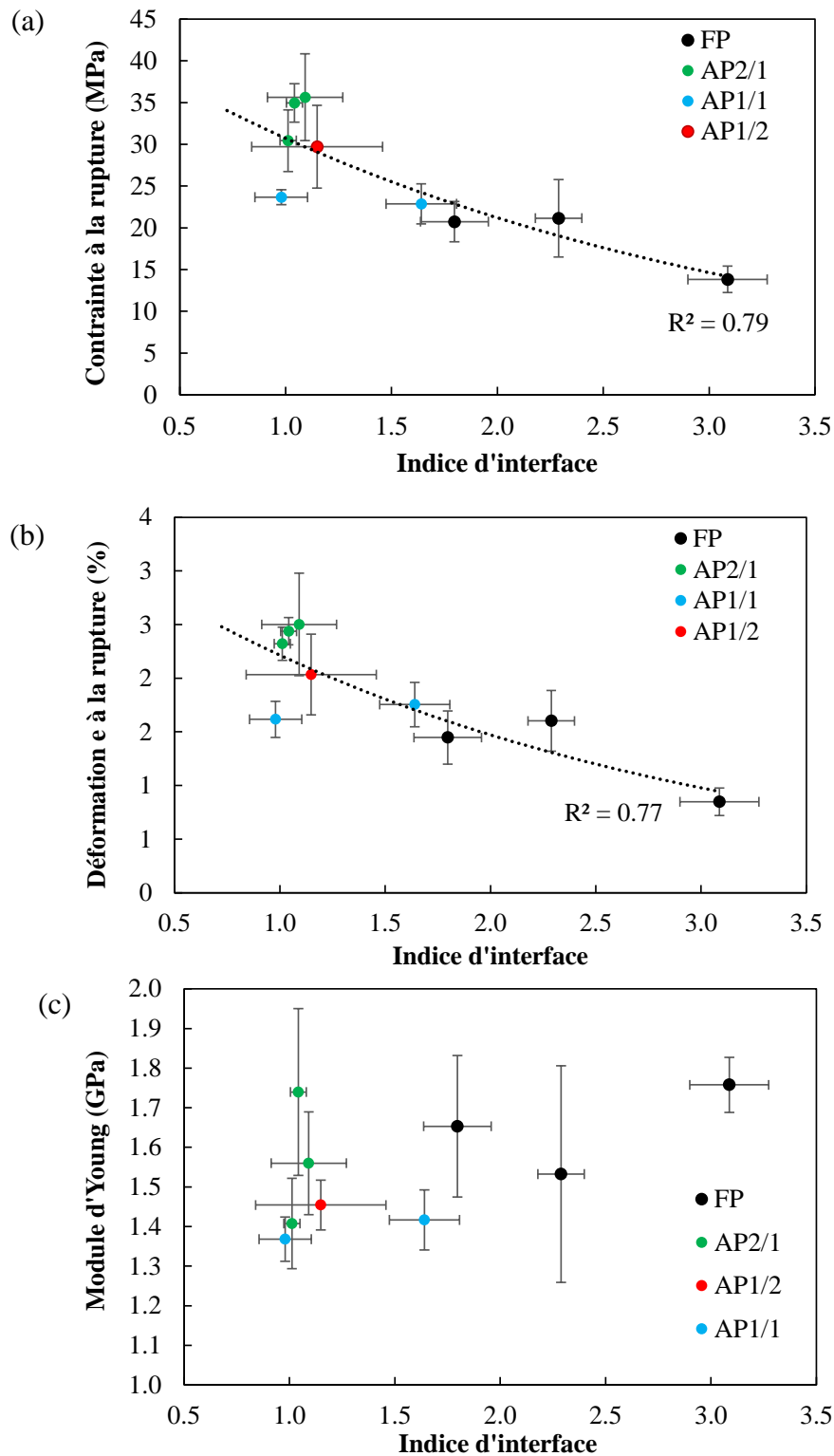
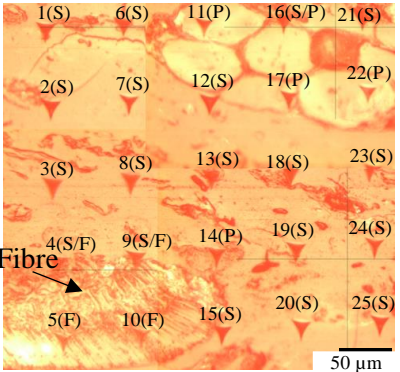
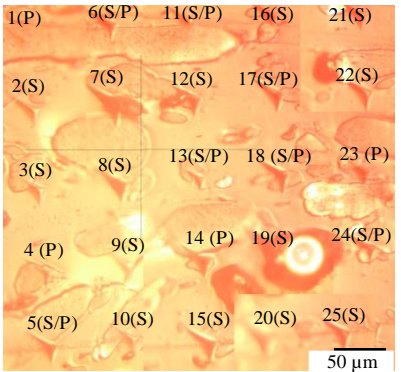
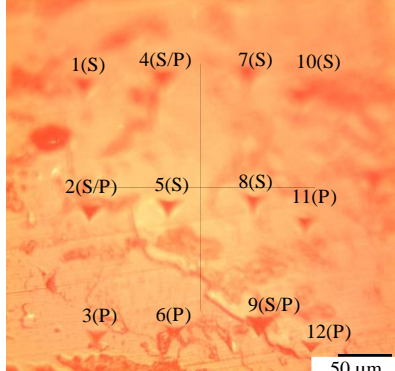
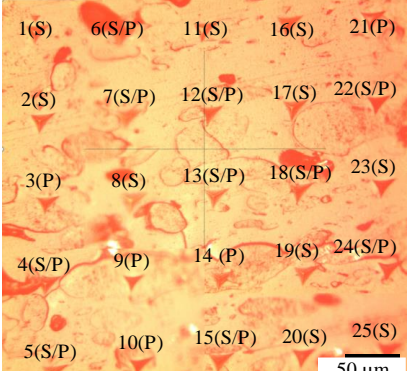
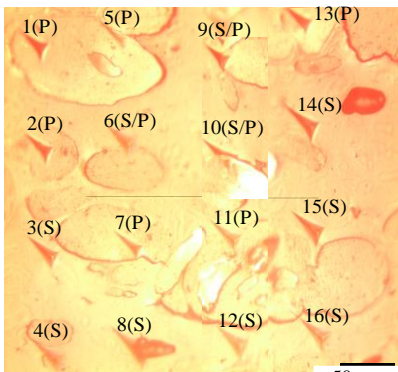
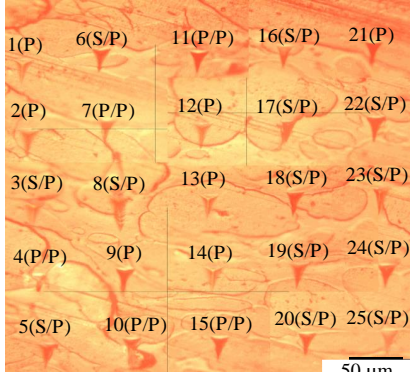


Figure Annexe-5.3. Variation de propriétés mécaniques de composites obtenues par le test de traction avec l'indice d'interface. Les courbes pointillées correspondent à l'ajustement de données en utilisant une fonction exponentielle.

Annexe 6: Propriétés mécaniques locales des composites

<p style="text-align: center;">L_PF</p> 	<p style="text-align: center;">L_SP2/1</p> 
<p style="text-align: center;">H_PF</p> 	<p style="text-align: center;">H_SP2/1</p> 
<p style="text-align: center;">L_SP1/1</p> 	<p style="text-align: center;">L_SP1/2</p> 
<p style="text-align: center;">H_SP1/1</p>	<p style="text-align: center;">H_SP1/2</p>

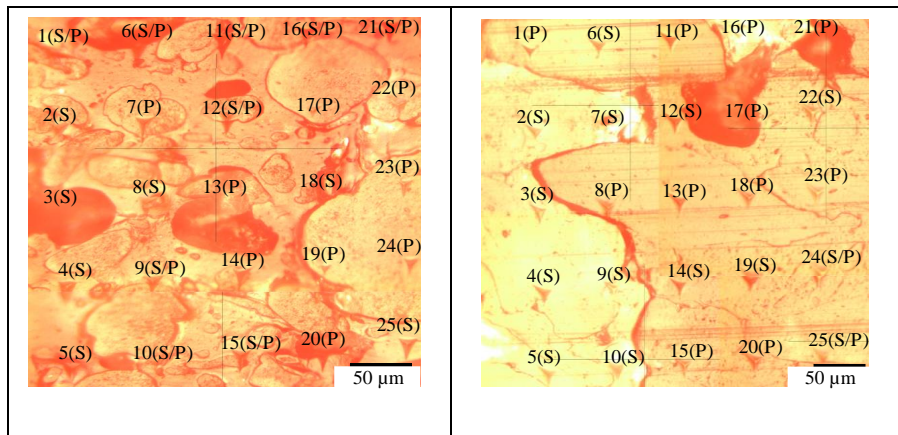


Figure Annexe-6.1. Images de microscopie optique des empreintes générées lors de l'indentation des composites de pois (S : amidon, P : protéine, F : phases de fibres, S/P : interphase amidon/protéine, S/F : interphase amidon/fibre et P/P : empreintes au contact entre les particules de protéines).

Annexe 7: Modélisation numérique par la méthode des éléments finis

Volume élémentaire représentatif (VER) sur la microstructure

Le volume élémentaire représentatif (VER) est défini selon la méthode de Favero et al., 2017. Cette méthode repose sur la modélisation sur différentes sections de la microstructure de surfaces variées: $156 \times 156 \mu\text{m}^2$; $312 \times 312 \mu\text{m}^2$ et $469 \times 469 \mu\text{m}^2$ issues de la microstructure initiale ($634 \times 634 \mu\text{m}^2$). Les sections sont créées de façon aléatoire à partir de différents endroits de la microstructure initiale à l'aide du logiciel Simpleware. Le maillage de chaque section de la microstructure est effectué en utilisant la même taille d'élément fini ($2,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$), déterminée précédemment, comme la taille optimale pour le maillage de la microstructure initiale. Les modules de Young correspondant à chaque section sont calculés en utilisant le modèle élastique (valeurs moyennes de E_{amidon} et E_{PPI}) (Figure Annexe-7.1).

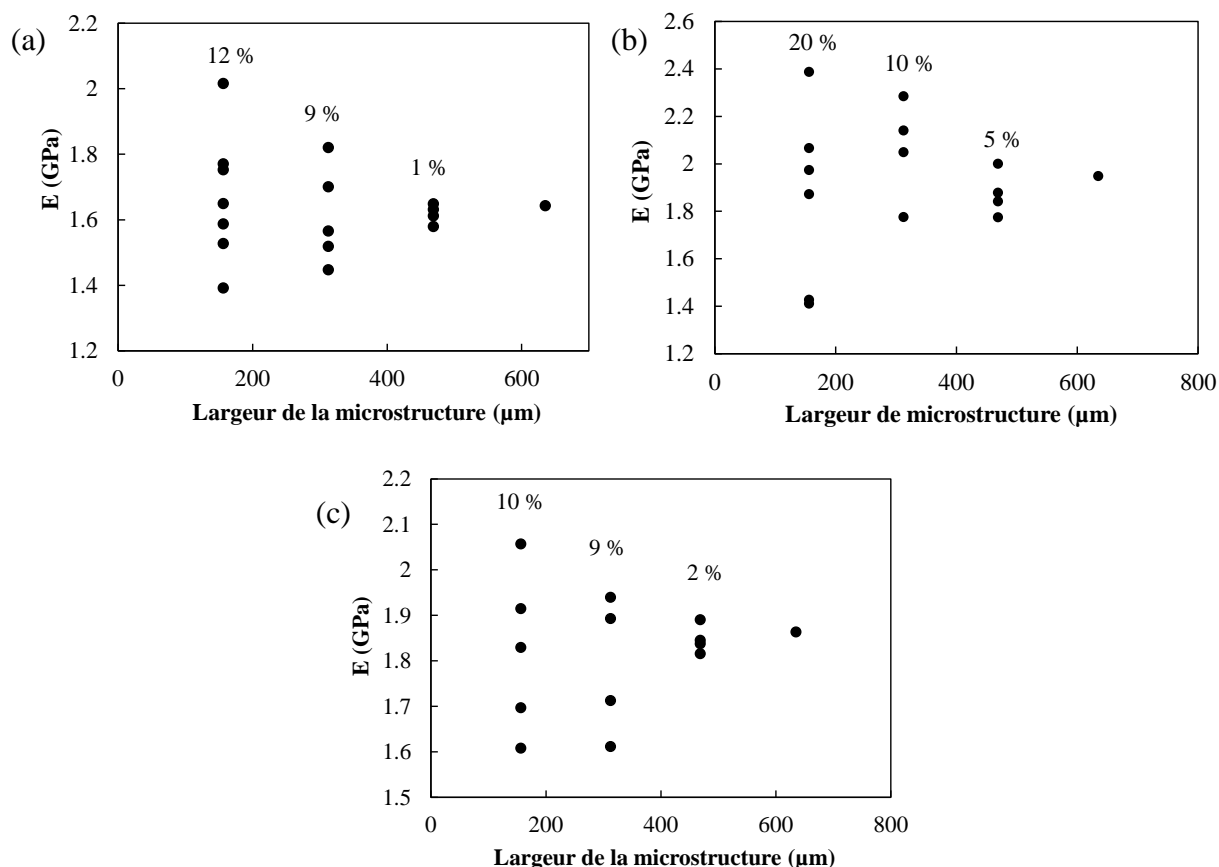


Figure Annexe-7.1. Variation de module de Young E en fonction de la largeur de la microstructure pour les composites de mélange d'amidon et de protéines : (a) AP 2/1_M, (b) AP 1/1_M et (c) AP 1/2_H. Les valeurs en pourcentage correspondent aux coefficients de variation de E des sections de la même taille mais créées à partir de différents endroits de la microstructure initiale.

La dispersion des valeurs de E diminue avec l'augmentation de la surface de la section et s'annule à la taille de la microstructure initiale ($634 \times 634 \mu\text{m}^2$) où une seule valeur de E est calculée. Le VER correspond à la surface minimale de la microstructure à partir duquel E est stable et homogène. Il correspond donc à la section de la microstructure $469 \times 469 \mu\text{m}^2$ où le coefficient de variation est inférieur à 10% pour tous les composites. Pour une meilleure précision de calcul, la modélisation est réalisée sur la microstructure initiale ($634 \times 634 \mu\text{m}^2$).

Simulation du test de nanoindentation

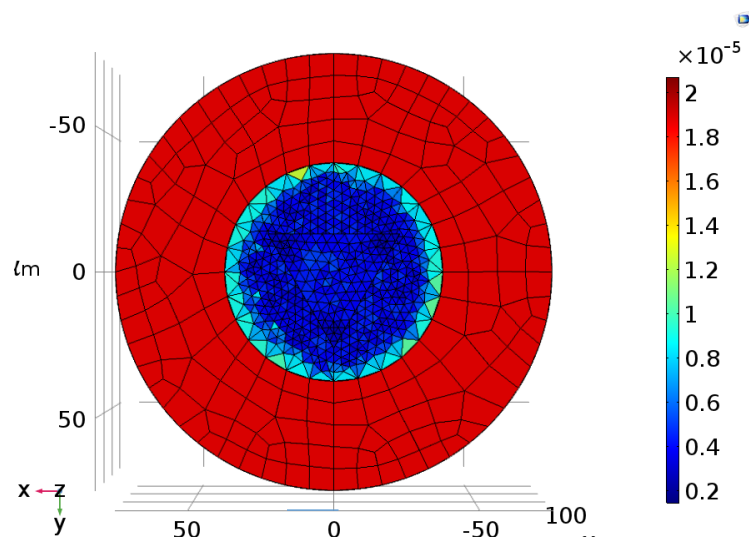


Figure Annexe-7.2. Présentation de la taille des éléments (en m) sur la surface supérieure de la géométrie construite pour la modélisation du test de nanoindentation.

Titre : Elaboration et comportement mécanique de composites amylo-protéiques

Mots clés : Extrusion, morphologie, loi de comportement, modélisation mécanique, interface.

Résumé : La texture des aliments amylicés extrudés est définie par la structure et les propriétés mécaniques du matériau constitutif, envisagé comme un composite amylo-protéique dense. Outre sa composition, ses propriétés mécaniques dépendent de la morphologie créée lors de l'extrusion. Dans ce contexte, le but de notre étude est de déterminer la relation entre les caractéristiques morphologiques et les propriétés mécaniques des composites amylo-protéiques en utilisant une approche expérimentale et de modélisation. Dans ce but, des composites denses de différentes formulations à base de pois, ont été obtenus par extrusion bi-vis. Leur morphologie, révélée par microscopie, présente des agrégats protéiques dispersés dans une matrice d'amidon amorphe. Cette morphologie peut être décrite par des caractéristiques, telles que l'indice d'interface (I_i) amidon/protéines, qui varient avec le niveau de déstructuration de l'amidon et l'agrégation de protéines, modulées par la formulation et les

conditions d'extrusion. Les composites présentent un comportement fragile avec rupture dans le domaine élastique ou plastique selon la formulation. L'impact de I_i sur le comportement mécanique s'explique en partie par la faible adhésion interfaciale entre les phases d'amidon et de protéines. Une étude par nanoindentation permet de déterminer les modules locaux des phases et l'interphase, et de montrer que leurs valeurs varient avec la composition et la transformation des composites. Ces résultats alimentent un modèle mécanique, qui indique que la loi constitutive élasto-plastique suivant le modèle de Voce représente bien le comportement mécanique des composites. L'implémentation de ces lois sur la microstructure maillée des composites a permis de prédire leur comportement mécanique à l'échelle macroscopique. Ce travail fournit une base solide pour le développement de modèles prédictifs de la texture des aliments extrudés.

Title : Elaboration and mechanical behavior of starch-protein composites.

Keywords : Extrusion, morphology, constitutive law, mechanical modelling, interface.

Abstract : Starchy extruded foods texture is defined by their structure and the mechanical properties of the constitutive material, envisioned as dense composite of starch and proteins. In addition to composition, the mechanical properties of these composites depend on their morphology, created during extrusion. In this context, the aim of our study is to determine the relationship between morphological features and mechanical properties of starch-protein composites, using experimental and modelling approaches. In this purpose, dense pea composites with different compositions were obtained by twin-screw extrusion. Microscopy study of these samples revealed that their morphology displayed protein aggregates embedded in an amorphous starch matrix. This microstructure can be described by several features, such as the protein-starch interface index (I_i), which depended on the extent of starch destructure and of protein aggregations, which are controlled by material

composition and extrusion conditions. Pea composites exhibited a brittle mechanical behavior with rupture on elastic or plastic stage according to the composition. The impact of I_i was explained by the poor interfacial adhesion between starch and protein phases. Nanoindentation study showed that the phases, and the interphase of the composites exhibited significantly different values of modulus, depending on their composition and transformation. These results fed the mechanical modelling study, which indicated that the elastic-plastic constitutive law following Voce scheme represented adequately the macroscopic and microscopic mechanical behaviors of pea composites. The implementation of these laws on the meshed microstructure of pea composites allowed predicting their mechanical behavior at macroscopic scale. This work provides a solid basis for further development of predictive models of the texture of extruded foods.