HAL
open science

Impact de l'opération de friture du plantain (Musa AAB "barraganete") sur différents marqueurs nutritionnels : caractérisation et modélisation

Juan-Alfredo Rojas-Gonzalez

To cite this version:

Juan-Alfredo Rojas-Gonzalez. Impact de l'opération de friture du plantain (Musa AAB "barraganete") sur différents marqueurs nutritionnels : caractérisation et modélisation. Sciences du Vivant [q-bio]. AgroParisTech, 2007. Français. NNT : 2007AGPT0082 . pastel-00004530

HAL Id: pastel-00004530

https://pastel.hal.science/pastel-00004530v1

Submitted on 13 Jan 2009

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.

Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement

Ecole doctorale ABIES : Agriculture Alimentation Biologie Environnement Santé

THESE

En vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement

Discipline : **Génie des Procédés**

Présentée et soutenue publiquement par

Juan Alfredo ROJAS GONZALEZ

le 11 Juillet 2007

Impact de l'opération de friture du plantain (*Musa* AAB « barraganete ») sur différents marqueurs nutritionnels : caractérisation et modélisation.

Directeur de Thèse :

M. Gilles TRYSTRAM, Professeur, AgroParisTech, Massy.

M. LE BAIL Alain, Professeur, ENITIAA, Nantes.	Président
Mme. VOILLEY Andrée, Professeur, ENSBANA, Dijon.	Rapporteur
Mr. GIRARDIN Michel, Professeur, ENSAIA, Vandœuvre-lès-Nancy.	Rapporteur
M. BOHUON Philippe, Maître de conférence, Montpellier Sup Agro.	Examinateur
Mme. AVALLONE Sylvie, Maître de conférence, Montpellier Sup Agro.	Invitée

Numéro d'identification

Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement

Ecole doctorale ABIES : Agriculture Alimentation Biologie Environnement Santé

THESE

En vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement

Discipline : **Génie des Procédés**

Présentée et soutenue publiquement par

Juan Alfredo ROJAS GONZALEZ

le 11 Juillet 2007

Impact de l'opération de friture du plantain (*Musa* AAB « barraganete ») sur différents marqueurs nutritionnels : caractérisation et modélisation.

Directeur de Thèse :

M. Gilles TRYSTRAM, Professeur, AgroParisTech, Massy.

M. LE BAIL Alain, Professeur, ENITIAA, Nantes.	Président
Mme. VOILLEY Andrée, Professeur, ENSBANA, Dijon.	Rapporteur
Mr. GIRARDIN Michel, Professeur, ENSAIA, Vandœuvre-lès-Nancy.	Rapporteur
M. BOHUON Philippe, Maître de conférence, Montpellier Sup Agro.	Examinateur
Mme. AVALLONE Sylvie, Maître de conférence, Montpellier Sup Agro.	Invitée

UMR-GENIAL
1 av. des Olympiades
91744 Massy Cedex

A mis Amores Karine y Elio, El sol que ilumina mi vida desde el comienzo de todo,
Yo Soy uno con ustedes.

A mi Amigo Yamlis Matos, Yo Soy el Camino, la verdad y la vida.

Yo Soy la puerta abierta que ningún hombre puede cerrar.

Remerciements

Mi total gratitud y reconocimiento a la presencia de Dios, Yo Soy.
Yo de mi ser no puedo hacer nada, es el Padre Nuestro, el Yo Soy que hace las obras.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet sur les produits frits, en particulier sur les produits amylacés consommés dans les pays du sud, à base de plantain (Musa AAB barraganete), en collaboration avec le Cirad-UPR-24 (ex-FLHOR), Montpellier SupAgro (ex-ENSIA-SIARC) et l'AgroParisTech (ex-ENSIA). L'implication et le travail de ces trois organismes ont permis le bon déroulement de la thèse, grâce à la participation d'une équipe scientifique riche et performante. Je leur en suis profondément reconnaissant.

J'adresse mes vifs remerciements aux membres du jury, Alain Le Bail, Professeur, ENITIAA, Nantes qui me fait l'honneur de présider cette commission d'examen ainsi qu'à Andrée Voilley, Professeur, ENSBANA-Dijon et à Michel Girardin, Professeur, ENSAIA, Vandœuvre-lès-Nancy pour avoir accepté de rapporter cette thèse.

Que Max Reynes de l'équipe de Travail du UPR 24 QualiSud du CIRAD à Montpellier, reçoive ici toute l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein de son équipe, ainsi que pour son aide et son soutien.

Je tiens à remercier et à exprimer ma reconnaissance à Gilles Trystram, Directeur de l'UMR GénIAL de Massy pour avoir accepté d'encadrer cette thèse, pour ses précieux conseils, pour son enthousiasme professionnel et scientifique toujours intact.

Je remercie Philippe Bohuon, co-encadrant de cette thèse et maître de conférence à l'Institut des régions chaudes de Montpellier SupAgro, Chercheur associé CIRAD UMR 95 QualiSud, pour ses remarques, ses conseils, le travail rigoureux en vue de l'excellence scientifique. J'ai beaucoup appris et je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude pour le chemin parcouru au cours de ces 36 mois.

De la même manière, je souhaite également faire part de toute ma gratitude à Sylvie Avallone, maître de conférence à l'Institut des régions chaudes de Montpellier SupAgro, Chercheur associé à l'IRD équipe de nutrition. Les discussions, le soutien sur les techniques de dosage, ainsi que ses critiques constructives au cours de la rédaction du mémoire, ont permis son enrichissement.

Ma plus grande reconnaissance et gratitude à l'ambassade de France au Venezuela et ses représentants grâce à leur projet de recrutement, j'ai pu réaliser mes études de doctorat. Je leur suis très reconnaissable de m'avoir donné cette chance.

Je tiens à remercier d'une façon particulière et chaleureuse toutes les personnes que j'ai rencontrées à Montpellier, au sein de l'équipe Qualisud et tous ceux qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre pendant cette merveilleux parcours. Marie-Pierre Obede, Hermana ! pour ton amitié et ton aide ; Guy Self, pour ton soutien scientifique, thank my Friend ; Marc Lebrun, el Dios de la Salsa, merci mon Ami ; Améziane Ben Lalli, un frère, il n'y a pas de mots pour te remercier ; Yanine Chan, Gracias Hermana Chapulina por tu ayuda y tu presencia y por las largas discusiones cientificas ; Cecilia Berlinet Gracias Guera merci pour tes conseils ; Hoa Thai thi, Merci pour ton amitié et pour tes qualités humaines -Vive le vin !!- ; Séverine Franquin, merci pour ton soutien et ton amitié. Merci Pascaline, pour ton soutien, Eric et Claudie pour vos conseils scientifiques. Un merci tout particulier à MOMO, que la luz de Dios este siempre contigo. Vous m'avez apporté beaucoup de plaisir et de bonheur. Je voudrais remercier également Georges Piombo, Nathalie Barouh et Bruno Barea, pour leur soutien, leur aide précieuse et leurs conseils scientifiques ainsi que leur amitié.Pierre Prouvost (AVE CAESAR !!) , Denis Gounel (HOMBRE DE LA BARBA) et Jean-Paul Fleuriot (POLO) pour leur amitié, leur aide fondamentale et leur soutien technique.

Mes sincères remerciements à Monique Belgome, secrétariat du GIA, grazie mille !!!!, Ton soutien, tes paroles et ton travail m'ont été vitaux. À tous les thèsards du GIA qui m'ont accueilli si chaleureusement à l'AgroParisTech pendant l'étape finale de la rédaction.

Je remercie Daniel Goujot de m'avoir aidé pour l'optimisation mathématique du modèle et Olivier Vitrac pour les discussions scientifiques relevées et constructives.

Remerciements à mes AMIS du DEA à Montpellier. Grâce à eux la vie en France a été Magnifique. POPO et Faby (Olivier et Fabienne), Muchachachia (Myriam), Celte (Owen), Toño (Antoine), Isa et Ben (Isabelle et Benoît), Chacha et Juju (Charlotte et Julien), Virginie, Deglaire (Amélie), al Sr Ramirez y a Madame (Miguel y Agnes), Al Modelo (Alejandro), Jamal, Babache (Aline). A todos un Million de Gracias !!!!!

Je voudrais dire MERCI du fond du cœur à ma belle Famille Française, DAVID, votre accueil chaleureux et votre aide sont incalculables, il n'y a pas de mots pour vous remercier, y aprovecho además para agradecer desde el fondo de mi corazón a mi Familia Venezolana Rojas González, sin vuestra presencia y apoyo esto no hubiese sido posible.

Tables de Matières

Introduction générale 1
1. Analyse bibliographique 3
1.1. Le plantain, les produits frits et leurs caractéristiques nutritionnelles 3
1.1.1. Le plantain : matière première 3
1.1.2. Les produits amylacés frits 7
1.1.2.1. Caractéristiques et typologies des produits frits 7
1.1.2.2. Le procédé de fabrication des produits frits 10
1.1.3. Caractéristiques nutritionnelles des produits amylacés frits 13
1.1.3.1. L'huile de friture : un ingrédient 14
1.1.3.2. L'amidon 16
1.1.3.3. La vitamine C 17
1.1.3.4. Les caroténoïdes 19
1.1.3.5. Le potassium 20
1.1.3.6. Les néoformés dans l'aliment 21
1.2. L'opération de friture 23
1.2.1. Objectifs de l'opération de friture 23
1.2.2. Principes physiques de l'opération de friture 23
1.2.2.1. La température d'ébullition de l'eau dans l'aliment 24
1.2.2.2. Description des transferts d'énergie 26
1.2.2.3. Description des transferts d'eau sous différents états 27
1.2.2.4. Description des transferts d'huile 28
1.2.2.5. Couplage entre les transferts et les transformations 29
1.2.3. Les variables opératoires de l'opération de friture 30
1.2.3.1. Durée de friture 30
1.2.3.2. Température de l'huile 31
1.2.3.3. Pression réduite 31
1.3. Impact d'un procédé thermo hydrique sur les micronutriments 32
1.3.1. Modélisation des réactions biochimiques et biologiques 33
1.3.1.1. Natures des réactions 33
1.3.1.2. Vitesse des réactions 33
1.3.1.3. Facteurs d'influences des constantes de réaction 35
1.3.1.4. Cinétique de dégradation de la vitamine C 36
1.3.1.5. Cinétique de dégradation des caroténoïdes 36
1.3.2. Modélisation des transferts lors d'une friture 39

1.3.2.1. Les modèles spécifiques de friture 39
1.3.2.2. Le transport d'énergie 39
1.3.2.3. Le transport de matière 40
1.3.3. Analyse du couplage transfert de matière et d'énergie sur les micronutriments 41
1.3.3.1. Transport d'énergie et réaction 41
1.3.3.2. Transport de matière et réaction 42
1.3.3.3. Transport d'énergie, de matière et réaction 42
1.4. Conclusions et objectifs de l'étude 42
2. Matériels et Méthodes 44
2.1. Le plantain 44
2.2. L'huile de friture 44
2.3. Équipement de friture 45
2.4. Protocole de préparation du plantain 46
2.4.1. Parage du plantain en cylindres 46
2.4.2. Procédé de fabrication des tajadas 47
2.4.3. Procédé de fabrication des tostones 48
2.5. Analyses physico-chimiques 48
2.5.1. Mesure de la teneur en eau 48
2.5.2. Mesure de la teneur en huile 49
2.5.3. Mesure de la teneur en acide L-ascorbique 49
2.5.4. Mesure de la teneur en potassium 50
2.5.5. Mesure de la teneur en caroténoïdes 50
2.5.6. Mesure de la température dans le matériau 51
2.6. Expressions et analyses des résultats 52
2.6.1. Concentrations rapportées à la matière sèche non huileuse 52
2.6.2. Variation de la teneur en eau et flux d'eau 53
2.6.3. Calcul de la valeur cuisatrice 54
2.6.4. Détermination des paramètres cinétiques de la loi d'Arrhenius (E_a, k_0) 55
2.7. Échantillonnages et analyses statistiques 56
3. Faits expérimentaux 58
3.1. Caractérisation de la matière première 58
3.2. Caractérisation des transferts d'énergie et d'eau 59
3.2.1. Les transferts d'eau 59
3.2.2. Les transferts d'huile 65

3.2.3. Les transferts d'énergie 67
3.2.3.1. Les champs de température..... 67
3.2.3.2. La valeur cuisatrice des tajadas et des tostones. 70
3.3. L'évolution des composés d'intérêts nutritionnels..... 71
3.3.1. Variabilité initiale des lots de plantain 71
3.3.2. Evolution de la teneur en micronutriments des tajadas et des tostones. 73
3.3.2.1. Le potassium 73
3.3.2.2. L'acide ascorbique 74
3.3.2.3. Les caroténoïdes 78
3.3.2.4. Les isomères 81
3.4. Détermination des paramètres cinétiques de thermo-dégradation 84
3.4.1. L'acide ascorbique..... 85
3.4.2. Les caroténoïdes 89
4. Modélisation des couplages transports d'énergie, de matières et réactions..... 96
4.1 Hypothèses et principes du modèle de transport d'énergie et de matière 96
4.1.1. Principe du modèle 96
4.1.2. Les phases en présence et les variables d'état thermodynamique et cinétiques considérées 97
4.1.3. Les hypothèses..... 98
4.1.4. Les équations de conservation de l'eau et de micronutriments 98
4.1.5. Lois phénoménologiques des transports d'eau 99
4.1.6. Modélisation du transport et dégradation des micronutriments 101
4.1.7. La conservation de l'énergie 101
4.1.8. La relation thermodynamique liquide/vapeur..... 103
4.1.9. Les conditions initiales et aux limites 104
4.1.10. Récapitulatif du système mathématique à résoudre..... 105
4.1.11. La résolution numérique 106
4.1.12. Les paramètres..... 107
4.1.13. Synthèse et analyse de la structure du modèle..... 107
4.2 L'étude de sensibilité..... 111
4.2.1. Les dimensions des produits frits..... 111
4.2.2. La perméabilité intrinsèque à la vapeur 112
4.2.3. Le transport d'eau liquide..... 113
4.2.4. Les paramètres cinétiques de thermo-dégradation 114

4.3 Confrontation expérimentale et vérification 115
4.3.1. La teneur en eau moyenne 116
4.3.2. L'évolution de la température 118
4.4. Compréhension des mécanismes de dégradation des micronutriments 118
4.4.1. Répartition spatiale des dégradations 118
4.4.2. Le flux d'eau entraîne t-il les micronutriments ? 120
4.5 La discussion sur le modèle 121
4.5.1. Le choix du type de modèle 121
4.5.2. Les limites des hypothèses 122
4.5.3. Prédiction des champs de grandeurs intensives 123
5. Discussion générale 125
5.1. L'opération de friture : forte rétention des micronutriments et apparition modérée de néoformés 125
5.1.1. Une rétention du potassium 126
5.1.2. Une perte de vitamine C 127
5.1.3. Une dégradation des caroténoïdes 127
5.1.4. Une apparition modérée de néoformés 128
5.2. Les mécanismes responsables des pertes de micronutriments 129
5.2.1. Pertes par thermo-réaction 129
5.2.2. Des molécules sont-elles entraînées par les flux d'eau et d'huile ? 132
5.2.3. Le rôle de la «croûte» sur la rétention des micronutriments 134
5.3 Recommandations : comment conduire une opération de friture et privilégier la rétention en micronutriments ? 136
5.3.1. Le rôle du couple (t, T) 136
5.3.2 Le choix de la matière première 138
5.3.2. Le rôle des prétraitements et post-traitements 138
Conclusion Générale 140
Références Bibliographiques 142
Annexes A. 159
Annexes B. 167

Nomenclature

Symboles latins

h Coefficient de convection ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
T Température ($°C$)
m masse
X teneur en composé étudié
$\hat{X}$ teneur en composé étudié prédit
W teneur en eau ($kg.kg^{-1}$)
F teneur en huile ($kg.kg^{-1}$)
AA en acide L-ascorbique ($mg.100g^{-1}$)
K teneur en potassium ($mg.100g^{-1}$)
Iso teneur en isomères de caroténoïdes ($mg.100g^{-1}$)
k constante de réaction (s^{-1})
k_0 facteur dit de collision (s^{-1})
E_a énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)
R constante des gaz parfaits
t temps
D temps de réduction décimale
z valeur de résistance à la chaleur ($°C$)
D diamètre
y hauteur
r rayon
e épaisseur
VC valeur cuisatrice (min)
Big facteur de Bigelow
N flux ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
SD somme des écarts quadratiques
n nombre des échantillons
Pt nombre des paramètres
S saturation du milieu poreux
s solide alimentaire
H fonction de Heaviside
p pression
k_r perméabilité relative
K_i perméabilité intrinsèque de la phase
$\vec{v}$ vitesse
C_{p_i} capacité thermique massique
M masse molaire

Symboles grecs

α teneur en α-carotène ($mg.100g^{-1}$)
β teneur en β-carotène ($mg.100g^{-1}$)
ξ micronutriment
ρ masse volumique
ε fraction volumique
λ conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
μ viscosité dynamique

Indices inférieurs

s base sèche non huileuse
sat Saturation à l'équilibre liquide-vapeur
v eau vapeur
w eau liquide
∞ Ambiant
ref valeur de référence
$\max$ valeur maximale
$refro$ teneur après le refroidissement
$éther$ teneur après lavage à l'éther
l eau liquide

Indices supérieurs

cr teneur en eau critique
0 teneur initiale
t mesures aux différents instants

Introduction Générale

L'opération de friture appliquée aux solides alimentaires combine quatre fonctions principales : (i) déshydrater (transfert d'eau), (ii) cuire (gélatinisation de l'amidon et réaction au sein du produit), (iii) formuler (imprégnation en huile) et (iv) texturer (formation d'une croûte, développement d'une porosité et rigidification du produit) (Vitrac et Bohuon, 2004). L'opération de friture génère des produits complexes du point de vue sensoriel, des textures croustillantes, riches en saveurs et arômes, appréciées par les consommateurs. Ces caractéristiques sont responsables du succès et de la réputation de ces produits rencontrés à travers le monde (Banks, 1996). Il existe un nombre important de produits frits d'origine animale ou végétale ; on trouve de la viande de volaille, de porc, du poisson, des produits de type frites, base généralement de produits amylacés (pomme de terre, plantain…) (Moreira *et al*., 1999), ainsi que des produits de grignotage de type «chips» fabriqués à partir de produits amylacées et des fruits (Vitrac et Raoult-Wack, 2002). La simplicité d'application du procédé de friture, sa courte durée et la facilité de préparation de l'aliment, ont permis le développement de cette méthode de transformation d'aliment de manière contrôlée au niveau industriel ou bien de manière plus empirique au niveau ménager (Banks, 1996 ; Moreira *et al*., 1999). Le plantain frit est un plat typique largement consommé sous forme de frites ou chips en Afrique, Amérique Latine et en Asie (Onyejegbu et Orolunda, 1995 ; Totte *et al*., 1996 ; Diaz, 1997). Dans les pays d'Amérique, le plantain frit est consommé principalement sous forme de «tajadas» (produit épais, type frite) et «tostones» (produit mince, type chips) (Diaz, *et al*., 1999).

Les produits frits font l'objet d'une attention particulière des communautés scientifiques et industrielles. Les huiles de friture absorbées et la consommation élevée de produits frits sont soupçonnées d'être toxiques et de prédisposer le consommateur à certaines pathologies (hypertension artérielle, accidents vasculaires cérébraux, diabète de type 2, …) (Cornet & Masseboeuf, 2006). Le traitement thermique intense peut, de plus, générer des composés toxiques. En effet, l'opération de friture induit des changements physico-chimiques de l'aliment (Pokorny, 1999). De nombreuses réactions ont lieu. Les composés néoformés générés sont multiples et difficiles à étudier (Saguy et Dana, 2003). Selon la Deutsche Gesellschaft für Flaggenkunde (DGF), société savante allemande des corps gras (DGF, 2000), une compréhension des mécanismes intervenant dans la formation des néoformés ou composés à caractère toxique potentiel (isomères, composés oxydés, acides gras *trans*, etc.) est nécessaire dans l'aliment et dans l'huile de friture pour améliorer et développer des nouveaux produits. De même, de nouvelles techniques de fabrication doivent être mises au point pour réduire et contrôler les doses des composés toxiques. De nombreux travaux ont étudié les réactions de thermo-dégradation des huiles (Valera & Bender, 1988 ; Perkins

1996) et les mécanismes d'imprégnation en huile (Ufheil et Escher, 1996 ; Moreira *et al*., 1999 ; Vitrac, 2000). D'un point de vue nutritionnel, quelques auteurs ont décrit les pertes de composés d'intérêt nutritionnel au cours de la friture (Fillion et Henry 1998) et certains ont abordé les effets de la consommation d'aliments frits sur la santé (Saguy et Dana, 2003 ; Pandey *et al.,* 2006). Ce champ de recherche est encore relativement inexploré. Pourtant, les dégradations ou pertes des composés d'intérêt nutritionnel au sein des aliments frits dépendent de nombreux paramètres tels que la composition chimique, la géométrie et la structure de l'aliment.

Lors de l'élaboration des produits frits (pré-traitements, friture, post-traitement), les transferts de matière et/ou d'énergie mis en œuvre lors des opérations unitaires peuvent :

- entraîner vers l'extérieur du produit des molécules reconnues d'intérêt nutritionnel (vitamines hydrosolubles, minéraux…), ainsi que transférer des composés liposolubles de l'huile vers l'aliment ou vice versa tels que les caroténoïdes (Pokorny, 1999).
- transformer (formation d'amidon résistant, etc.), dénaturer (arrangement des protéines, glucides, etc.),
- générer (isomères, arômes, composés à caractère antioxydant, etc.) et/ou consommer des molécules (formation d'arômes, etc.) par l'action de multiples schémas réactionnels complexes (*e.g*. réaction de Maillard) (Belitz, Grosch et Schieberle, 2004). Ces produits souvent nombreux peuvent être volatils et entraînés par la vapeur, ou au contraire non-volatils et retenus par la matrice solide. Les molécules générées sont des composés souhaités (couleurs, arômes) (Belliot, 2003) ou indésirables et toxiques (composés polaires, amines hétérocycliques, triglycérides polymérisés, etc.) (Fillion et Henry 1998).

L'objectif de ce travail est de réaliser des fritures à immersion forçée pour élaborer des produits de type frite (corps épais, tajadas) et chips (corps mince, tostones) à base de plantain (*Musa* AAB) afin d'étudier l'impact de la friture sur les pertes en composés d'intérêt nutritionnel de nature hydrosoluble (acide L-ascorbique, potassium) et liposoluble (caroténoïdes *trans* et *cis*). Il s'agit aussi de développer par modélisation une approche des transferts couplés de matière et d'énergie en intégrant la dégradation des micronutriments au cours de l'opération de friture.

1. Analyse bibliographique

1.1. Le plantain, les produits frits et leurs caractéristiques nutritionnelles

Cette partie présente les caractéristiques du plantain (*Musa* AAB variété «barraganete»), sa valorisation à travers le monde et la transformation des produits amylacés par l'opération de friture. Les caractéristiques nutritionnelles des produits amylacés frits sont détaillées et commentées au niveau des macronutriments (matières grasses, amidon), la dégradation de certains micronutriments (vitamine C, caroténoïdes, potassium) ainsi que l'apparition de néoformés.

1.1.1. Le plantain : matière première

1.1.1.1 Botanique

Le plantain *Musa* AAB variété « barraganete » est une triploïde appartenant à la famille des musacées de la section *Eumusa* et issue du croisement de plantains comestibles entre le genre *Musa acuminata* (donneur de deux génomes A) et *Musa balbisiana* (donneur d'un génome B). Il existe plusieurs espèces et variétés (tableau 1), largement répandues et consommées en Afrique, en Amérique latine et en Asie (Chandler, 1995 ; Onyejegbu et Orolunda, 1995 ; Totte *et al*., 1996 ; Diaz, 1997).

Tableau 1. Différents types de plantain de genre *Musa*.

Sections	Nombre d'espèces
Australimusa	76
Callimusa	9
Eumusa	4 709
Eumusa x Australimusa	19
Rhodochlamys	24

source : www.inibap.org

Le plantain possède une forme allongée (figure 1) variant de 22 à 30 cm. Sa largeur est comprise entre 5 à 7 cm ; les arêtes font apparaître des faces droites en demi-lune avec deux extrémités coniques (Kamura et Kamura, 1995). Selon Chandler (1995), la peau est épaisse, la chair ferme et la saveur peu sucrée. La teneur en glucides (essentiellement amidon) est élevée avec en moyenne 29 g de glucides pour 100 g de produit en base humide (b.h.). Ce sont des aliments dits « amylacés » car leur teneur en amidon est prépondérante (Adrian, Potus et Frangne, 2003).

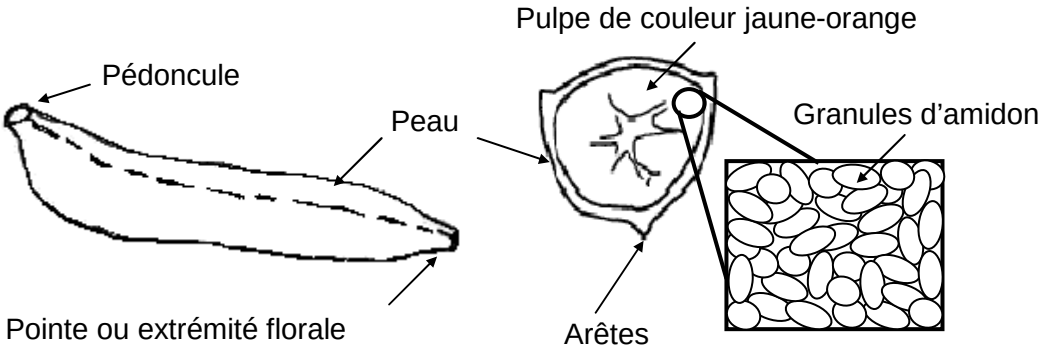


Figure 1. Morphologie du plantain *Musa* AAB « barraganete » (Kamura et Kamura, 1995).

1.1.1.2. Composition physicochimique du plantain

La composition moyenne de la pulpe de plantain est indiquée dans le tableau 2. La teneur en glucides (amidon) du plantain frais est proche de celle de la pomme de terre (20 - 27 g d'amidon pour 100 g de produit en b.h.) et inférieure à celle du manioc (39 g d'amidon pour 100 g de produit en b.h.). Pendant la maturation du fruit, l'amidon se transforme en sucre libre sans s'épuiser totalement (John et Marchal, 1995). Cette richesse en amidon nécessite de cuire le plantain pour être comestible. Le plantain peut ainsi procurer, lors de sa consommation, entre 420 à 570 kJ pour 100 g de pulpe en b.h. ou autour de 1120 kJ pour 100 g quand le plantain est frit (Chandler, 1995).

La teneur en protéines du plantain est proche de celle de la pomme de terre et du manioc (de 0,7 à 2 g de protéine pour 100 g de produit en b.h.). La teneur en fibres élevée (2,5 g pour 100 g de produit en b.h.) du plantain lui confère des propriétés nutritionnelles intéressantes car elles favorisent la métabolisation progressive des glucides (Chandler, 1995 ; Adrian, Potus et Frangne, 2003). Cette teneur est comprise entre celle du manioc et de la pomme de terre (Menezes *et al.*, 2004) et peut augmenter au cours de la maturation (John et Marchal, 1995). Par ailleurs, les fibres confèrent au matériau une texture ferme. La teneur en eau du plantain (48 à 74 g d'eau pour 100 g de produit en b.h.) varie peu lors de la maturation (Offem et Thomas, 1993 ; John et Marchal, 1995). La composition en micronutriments est fournie dans le tableau 3. Le plantain présente de multiples intérêts nutritionnels, entre autre par sa richesse en caroténoïdes, en potassium et en vitamine C (Chandler, 1995). La biodiversité, l'état de maturité, les saisons et les conditions climatiques affectent la physiologie de la plante et ont des répercussions importantes sur la composition en micronutriments du plantain (John et Marchal, 1995).

Tableau 2. Composition de la pulpe de plantain (*Musa* sp) en eau, glucides, protéines, fibres et lipides totaux.

Constituant	Composition g pour 100 g en base humide		
	Moyenne	Minimum	Maximum
Eau	61	48[c]	74[a,b]
Glucides*			
amidon	30,5	30[c]	31[a,b]
saccharose	1,51	0,7[b,c]	2,32[b]
glucose	0,28	0,03[b]	0,52[b]
fructose	0,14	0,06[b]	0,22[b]
Fibres alimentaires	2,0	0,3[b]	3,6[c]
Protéines	1,4	1[a]	1,8[b]
Lipides totaux	0,7	0,1[a,b]	1,3[c]

*L'amidon se transforme progressivement au cours de la maturation, en oligo- et monosaccharides : saccharose, glucose et fructose.
D'après : a) Chandler (1995) ; b) John et Marchal (1995) ; c) Offem et Thomas (1993)

Le plantain contient en moyenne près de 20 mg d'acide ascorbique (noté AA) pour 100 g de produit en b.h. Cette teneur en acide ascorbique est proche de celles observées dans d'autres fruits tels que la datte (15 mg AA pour 100 g de produit en b.h.), la tomate et l'ananas (18 mg AA pour 100 g de produit en b.h.) ou le melon (25 mg AA pour 100 g de produit en b.h.) (Guilland, 2003).

Dans la pulpe de plantain, l'acide déshydroascorbique représente autour de 40% (p/p) de la vitamine C totale[1] (John et Marchal, 1995). La teneur en acide ascorbique dépend de la variété et de son état de maturité : elle est d'autant plus élevée que le plantain est plus vert (stades 1 et 2). La teneur en minéraux (potassium, calcium, phosphore) est proche de celle de la pomme de terre. Le potassium (élément majoritaire) représente en moyenne 440 mg pour 100 g de la chaire du plantain (Offem et Thomas, 1993 ; Sanchez-Castillo *et al.*, 1998). Cette teneur en K^+ pour un fruit est remarquable (Chandler, 1995).

La teneur en caroténoïdes du plantain est comprise entre 0,36 et 3,60 mg pour 100 g de pulpe. Ces caroténoïdes sont majoritairement des α- et β-carotènes. Leurs teneurs dans le plantain sont comparables à celles de la mangue (0,5 mg de β-carotène pour 100 g en

1 La vitamine C peut se trouver sous trois formes distinctes : l'acide L-ascorbique, l'acide D-ascorbique et l'acide déshydroascorbique (c.f.§ figure 7)

b.h.), de la goyave (0,8 mg de α-carotène et 0,9 mg de β-carotène pour 100 g en b.h.) ou de la carotte (3,6 mg de α-carotène pour 100 g en b.h.) (Lessin *et al.*, 1997 ; Setiawan *et al.*, 2001 ; Guilland, 2003).

Tableau 3. Plage de variations de la teneur en micronutriments majoritaires de la pulpe de plantain en b.h.

Micronutriments	Composition mg de composés pour 100 g (b.h.)		
	Moyenne	Minimum	Maximum
Vitamines hydrosolubles			
acide ascorbique (C)	20[a]	-	-
niacine (B3)	0,7[a]	-	-
acide pantothénique (B6)	0,37[b]	-	-
thiamine (B1)	0,05[b]	-	-
riboflavine (B2)	0,05[b]	-	-
acide folique (B9)	0,016[b]	-	-
Vitamines liposolubles			
caroténoïdes (provitamines A)	2	0,36[b]	3,6[b]
Minéraux			
potassium (K)	440	380[a]	507[c]
zinc (Zn)	438	397[c]	480[c]
manganèse (Mn)	268	254[c]	281[c]
magnesium (Mg)	112	100	123
calcium (Ca)	45	30	60
fer (Fe)	31	27	35
phosphore (P)	25	15	35

D'après : a) Chandler (1995) ; b) John et Marchal (1995) ; c) Offem et Thomas (1993)

1.1.1.3. La valorisation du plantain à travers le monde

Du point de vue botanique, le plantain est un fruit mais il peut être consommé comme un légume. Différents procédés de traitements thermiques ont été développés pour le rendre consommable. Il s'agit essentiellement de cuissons à l'eau, à la vapeur et à l'huile dans le cas de la friture. D'autres procédés tels que le séchage à haute température, le grillage ou la fermentation (bière, vinaigre) sont rencontrés.

En Afrique, plusieurs produits traditionnels dérivés du plantain sont consommés en accompagnement de céréales (riz, haricot noirs, etc.), de viandes (bœuf, porc, poisson, etc.)

ou dans des soupes. Au Cameroun, le plantain est consommé cuit à l'état vert (stade de maturité 1 et 2, avec la peau verte) ou frit à l'état mûr (stade de maturité 4 - 6 avec la peau jaune). En Côte d'Ivoire, diverses préparations culinaires à base de plantain mûr (stade 5 à 7) existent : par exemple, le «foutou» est une pâte de plantain cuit dans l'eau ; l'«alloko», considéré comme plat de résistance est préparé par friture ; le «cracro» est un beignet fabriqué à partir de plantain préalablement séché et pilé (N'da Adopo, 1993). Au Niger, le «fufu» est préparé à partir d'un mélange de fruits verts et de plantain frit en rondelles (Eggleston *et al*., 1991).

En Amérique Latine, le plantain est transformé à la fois vert ou mûr et consommé, globalement, de la même manière qu'en Afrique (Diaz, 1997). Le plantain vert frit permet d'obtenir des produits épais (type frite) appelé « tajadas » ou des produits minces (type chips) appelés « tostones » ou « patacones ». Ces transformations sont réalisées au niveau domestique mais aussi à l'échelle industrielle (Totte, 1994 ; Thompson, 1995).

1.1.2. Les produits amylacés frits

Le fruit le plus couramment traité par friture est la banane plantain, et les chips de plantain sont en volume les plus répandus, devant les chips de banane et de pomme de terre (Vitrac et Raoult-Wack, 2002). Les chips de plantain sont des produits de consommation courante, le chiffre d'affaire de l'industrie de produits frits aux États-Unis d'Amérique représentait plus de 15 milliards de dollars. Près de 70% (m/m) de la production totale de pomme de terre est consacré à l'élaboration de produits frits (31% p/p pour la fabrication de chips et 41% p/p pour la fabrication de frites) (Moreira, Castell-Pérez et Barrufet*,* 1999). Une grande variété de produits finis en taille, forme, texture et flaveurs est obtenue avec le procédé de friture à partir de matière première contenant entre 70 à 80% m/m d'eau en base humide (b.h.). Ces produits sont consommés comme des produits de grignotage (*e.g*: chips de pomme de terre, tortilla chips, chips de maïs, bretzels, snacks extrudés) ou comme des aliments de base (bâtons à base de pomme de terre ou frites, chips de manioc ou de plantain, etc.) (Thompson, 1995 ; Diaz, 1997 ; Moreira, Castell-Pérez et Barrufet, 1999 ; Vitrac et Raoult-Wack, 2002). Dans le cas des chips de plantain, de nombreuses références décrivent leurs modes de préparation et leurs conditions de friture en fonction des variétés locales disponibles au Venezuela, Costa Rica, Honduras, Colombie, Équateur, Porto Rico, Brésil, Philippines, Indonésie, Malaisie, Inde, Nigeria et Côte d'Ivoire (Ogazi, 1987 ; Onyejegbu et Orolunda, 1995 ; Diaz *et al.*, 1996 ; Vitrac et Raoult-Wack, 2002).

1.1.2.1. Caractéristiques et typologies des produits frits

D'après Blumenthal (1991), les produits frits peuvent être classés selon leurs rapports

surface/volume. Trois types de produits apparaissent : les beignets, les frites et les chips. Le type « beignet » est un cas particulier du type « frite » pour lequel seule une déshydratation superficielle est recherchée et pour lequel la température au centre géométrique ne dépasse pas la température d'ébullition de l'eau (Ngadi *et al*., 1997). La fabrication des produits frits amylacés (à base de pomme de terre ou plantain) conduit à des produits de type « frite » (≥ 5 mm) et des produits de type « chips » (≤4 mm). Le tableau 4 présente les principales caractéristiques des deux types de produits (frites, chips).

1. Les produits de type « frite » sont des matériaux composites où une zone centrale, de volume important, riche en eau, tendre, est enveloppée d'une zone sèche, rigide, croustillante de faible épaisseur (de 1 à 2 mm). Les « tajadas » à base de plantain font partie de ce type de produits (Diaz, 1997 ; Moreira, Castell-Pérez et Barrufet, 1999 ; Vitrac, 2000). Pour une frite standard de pomme de terre, 63% de la quantité d'eau éliminée provient de la zone centrale riche en eau et 37% provient de la croûte (Costa et Oliveira, 1999). Selon les procédés, la teneur en eau peut diminuer de 70 - 80% à 30 - 50% (b.h.) au centre et atteindre 4 % (b.h.) dans la croûte (Diaz, 1997 ; Moreira, Castell-Pérez et Barrufet, 1999 ; Vitrac, 2000).

Après le refroidissement, un retrait volumique du matériau s'opère et peut correspondre au tiers du volume d'eau éliminé (Krokida *et al*., 2000a). La teneur en huile varie entre 10 à 20 % (b.h.). L'huile est principalement localisée dans la croûte poreuse (Moreira, Castell-Pérez et Barrufet, 1999). Les chiffres de compostions mentionnés précédemment sont des ordres de grandeurs. En effet, la teneur moyenne en eau et huile (croûte + cœur) dépendent de l'épaisseur des produits et de la conduite de l'opération de friture (Guillaumin, 1988 ; Krokida *et al*., 2000a ; Garcia *et al*., 2002).

2. Les produits frits type « chips » correspondent à une « frite » fine pour laquelle la déshydratation est poussée jusqu'à l'élimination *quasi* complète de l'eau initiale. Le matériau final présente un faible volume intérieur (de 0,5 à 4 mm d'épaisseur) constitué d'une matrice continue, vitrifiée et poreuse (Guillaumin, 1988 ; Krokida *et al*., 2000b). Les faibles teneurs en eau — entre 1 et 10% (b.h) (Guillaumin, 1988 ; Krokida *et al*., 2000a) — et activités en eau (≤ 0,4) obtenues permettent une conservation à température ambiante et une préservation des qualités organoleptiques des chips pendant plusieurs mois (Katz et Labuza, 1981 ; Soekarto, 1992). Ces matériaux sont caractérisés par une teneur en huile très élevée entre 30 à 50 % b.h. (Bauman et Escher, 1995 ; Moreira, Castell-Pérez et Barrufet, 1999).

Tableau 4. Caractéristiques des produits frits de type frite et de type chips consommés dans le monde.

Modèles	Produit frit	nombre d'étapes pour son élaboration	Composition kg d'eau par 100 kg de produit frit				Référence
			eau	huile	Tc	aw	
Frite	-Pomme de terre						b
	(avec film de cellulose)	7 - 11	64 – 67	3 – 5	?$Tsat$	?0,6	c, f, e.
	-Pomme de terre		10 - 39	18 - 30			
Chips	-Papads (snack oriental)		2	40 – 50			d
	-Chips de pomme de terre (pré séchée)	8 - 10	0,7 – 1	36 – 43	> $Tsat$	?0,4	g
	-Chips de pomme de terre		-	36			e
	-Chips de plantain		3 – 5	30 – 45			a

[a] (Diaz, 1997), [b] (Garcia *et al.*, 2002), [c] (Krokida *et al.*, 2000), [d] (Math *et al.*, 2004), [e] (Pokorny, 1999), [f] (Saguy et Dana, 2003), [g] (Unfheil et Escher, 1996),

T_c : température au centre ;

T_{sat} : température de saturation

En effet, bien que les « vides » laissés par le départ de l'eau soient remplis en proportion variable par l'huile du bain de friture, l'imprégnation en huile rapportée au volume d'eau éliminé est plus grande dans le cas des chips (Pinthus *et al*, 1993 ; Moreira *et al*., 1997 ; Saguy *et a*l., 1998 ; Vitrac *et al*., 2002) que dans le cas des frites (Guillaumin, 1998). Le développement de la porosité au sein de la chips et son retrait volumique dépendent du comportement mécanique du matériau en relation avec la trajectoire hygrothermique au cours de la friture et du refroidissement (Normen *et al*., 1998 ; Rovedo *et al*. 1999 ; Vitrac, 2000 ; Vitrac *et al*., 2002). Les « tostones » ou « patacones » à base de plantain (Diaz, 1997 ; Moreira, Castell-Pérez et Barrufet, 1999 ; Vitrac, 2000) sont des produits de type « chips ».

1.1.2.2. Le procédé de fabrication des produits frits

Les frites de pomme de terre

À l'échelle industrielle, le procédé d'élaboration de frites comporte une succession d'opérations unitaires complémentaires à la friture, avec une multitude de variantes. La figure 2 propose un exemple de procédé industriel de fabrications de frites congelées dites précuites, qui comporte le plus d'opérations unitaires. Le procédé implique 7 à 8 étapes clés :

1) le triage et calibrage permettent la sélection des pommes de terre correspondant aux critères de qualités définis ;
2) l'épierrage, le lavage et pelage (par abrasion) ; inspection des tubercules tachés, abîmés ;
3) la découpe standardisée en bâtons à section carrée (entre 6,4 et 12,7 mm d'épaisseur ou entre 9,5 à 12,7 mm^2 de section) suivi éventuellement d'un lavage ; inspection des fausses coupes, bâtons irréguliers et tachés ;

   le blanchiment (e.g. 90 $°C$ pendant 10 $\min$) a pour objectif d'inactiver les enzymes. Cette étape est aussi essentielle pour la « standardisation » du produit fini. D'une part, l'extraction de composés hydrosolubles (sucres réducteurs) assure une couleur plus homogène dans le produit final. D'autre part, la gélatinisation partielle de l'amidon permet de réduire le temps de friture, d'amoindrir l'imprégnation en huile et d'améliorer la texture du produit frit (Moreira, Castell-Pérez et Barrufet, 1999). Éventuellement, le blanchiment est suivi d'une étape de formulation par immersion dans des solutions concentrées en sucres. En effet, ceci permet de maîtriser la teneur en sucres réducteurs et la couleur des frites.

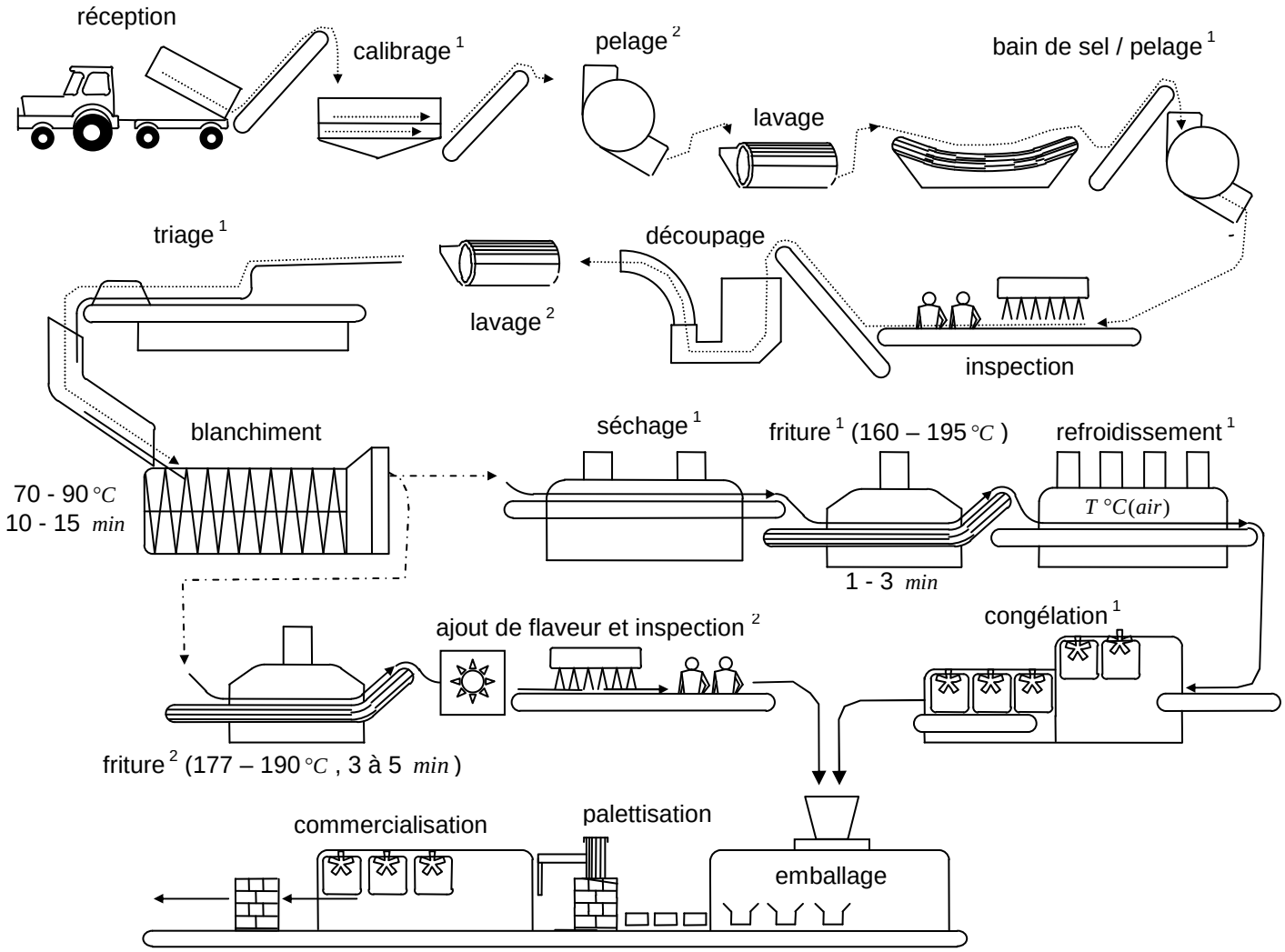


Figure 2. Schéma d'élaboration industrielle des frites[1] de pomme de terre. D'après McCain, et Schéma d'élaboration industrielle de chips[2] de pomme de terre. D'après Moreira, Castell-Perez et Barrufet,1999.

4) à la suite du blanchiment, les bâtons de pomme de terre sont égouttés et séchés superficiellement. L'objectif est toujours de réduire le temps de friture et d'amoindrir l'imprégnation en huile.
5) une première friture dans un bain d'huile entre 160 et 180 $°C$ et un temps de séjour de 1 à 3 min ; cette étape a pour principale fonction de gélatiniser l'amidon ; en sortie de bain d'huile, les produits sont égouttés et refroidis à température ambiante. L'égouttage peut s'opérer sur des tapis vibrants soumis à un flux d'air chaud sous pression pour mieux éliminer l'huile en surface (Lesinska et Leszczynski, 1989).
6) ces produits dits « précuits » peuvent être à nouveau frits ou congelés (étape 8). Cette seconde friture s'opère à une température de bain d'huile plus élevée (185 – 195 $°C$) et un temps de séjour de 2 à 3 min pour obtenir des produits croustillants et dorés (Moreira, Castell-Pérez et Barrufet, 1999). Les produits sont à nouveau égouttés pour enlever l'huile résiduelle en surface ;
7) les frites sont congelées par air pulsé (– 40 $°C$ pendant 12 min), conditionnées, stockées (–18 $°C$), puis commercialisées.

Les «tajadas» de plantain

Dans les pays producteurs, le plantain est consommé comme substitut à la pomme de terre. Les « tajadas » (figure 3.a.) sont des tranches épaisses frites d'épaisseur supérieure à 10 mm (Totté, 1994 ; Diaz, 1997). Elles sont préparées à partir des plantains mûrs (au Venezuela, au Panama, etc.) ou verts (en Colombie, au Nicaragua, etc). Le plantain est pelé manuellement et découpé en tranches épaisses. La découpe est réalisée soit dans le sens longitudinal (ovoïde allongé) soit dans le sens radial (cylindre). Ces solides sont soumis à une friture plate ou profonde. Le temps de friture dépend du stade de maturité du plantain. Plus la teneur en sucres réducteurs est importante (stade avancé de maturité) et moins le temps de friture sera long (1 à 3 min pour le plantain mûr et entre 3 à 5 min pour les plantains verts).

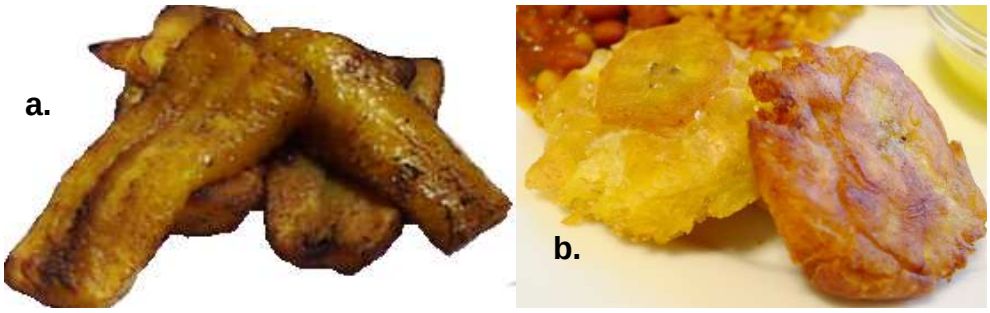


Figure 3. (a.) Tajadas (corps épais) et (b.) Tostones (corps mince) à base de plantain.

Les produits frits issus du plantain mûr ont une saveur sucrée, une texture molle (sans croûte apparente), une couleur dorée et sont riches en huile. En revanche, ceux obtenus à partir du plantain vert ont une saveur très peu sucrée, une texture croustillante en surface et molle au centre, une couleur dorée et sont moins riches en huile. Généralement, les «tajadas» sont consommées rapidement après la sortie du bain d'huile de friture.

Les chips de pomme de terre

Les chips se différencient principalement des frites par leur forme (ovale et mince) et par une teneur en huile élevée (entre 35 à 40% du produit frit). Les chips sont des tranches fines qui varient de 0,9 à 1,5 mm. Il faut environ 4 tonnes de pomme de terre pour faire une tonne de chips. Le procédé industriel de fabrication en continu implique 5 étapes clés (figure 2) (Moreira, Castell-Pérez et Barrufet, 1999). De plus, les chips sont généralement assaisonnées en tambours rotatifs par un saupoudrage de sel et d'autres aromates. Les trois arômes principaux utilisés sont le sel, le paprika et le vinaigre/oignon. Les produits sont empaquetés en sachets de cellophane remplis d'air pour que les pétales ne se brisent pas.

Les «tostones» ou «patacones» de plantain

Les « tostones » (Figure 3.b) sont des chips à base de plantain vert fabriquées traditionnellement aux échelles domestique ou industrielle. Dans certaines régions de Colombie, du Panama et du Venezuela, les chips de plantain sont connues sous le nom de « patacones ». Elles sont consommées avec du fromage râpé, de la viande hachée, des mélanges de légumes frais.

À la suite du parage, deux opérations de fritures successives sont nécessaires. La première opération frit des tranches épaisses de plantain (≥ 10 mm). Les «tajadas» obtenues présentent une croûte légère et une couleur dorée. L'excès d'huile en surface est enlevé puis les «tajadas» sont écrasées pour obtenir une tranche fine (≤ 4 mm). Cette tranche fine est alors soumise à une seconde friture. La chips ainsi obtenue est croustillante, dorée et légèrement ambrée. Ces chips sont égouttées puis assaisonnées (sel, ail, etc.). Dans certains pays d'Amérique latine ou centrale (e.g. Porto Rico, la République Dominicaine, etc.), les chips sont immergées rapidement (≤1 min) dans une saumure avant la seconde friture pour assurer l'assaisonnement.

1.1.3. Caractéristiques nutritionnelles des produits amylacés frits

Ce chapitre a pour objectif de détailler le devenir de certains composés d'intérêt nutritionnel du plantain au cours de la friture, l'incidence de cette opération sur les macronutriments (huile, amidon) et les micronutriments (vitamine C, caroténoïdes, potassium). L'apparition de néoformés tels que les amines hétérocycliques et les acrylamides sera également traitée.

1.1.3.1. L'huile de friture : un ingrédient

L'huile est non seulement un auxiliaire technologique (fluide caloporteur, milieu d'extraction de la vapeur) mais aussi un ingrédient incorporé au produit final. L'opération de friture utilise d'ailleurs la majeure partie des huiles produites dans le monde (palme, coprah, arachide, tournesol, coton...).

Aspects énergétiques

Dans la restauration rapide, l'huile apportée par la consommation de produits frits représente une importante source d'énergie (1 g d'huile fournit 37,7 kJ) (Saguy et Pinthus, 1995 ; Pokorny, 1999). Cent grammes de frites ou chips de pomme de terre peuvent apporter entre 40 et 70 % respectivement du besoin quotidien d'énergie pour un adulte. Aujourd'hui, la consommation importante d'huile et sa richesse en énergie sont des raisons de préoccupations de santé publique (Lefort *et al*., 2003). L'huile ainsi consommée (spécialement les acides gras saturés et les acides gras *trans*) est reconnue être un facteur de risques contribuant aux maladies cardiovasculaires, au diabète, à l'hypertension, à l'obésité et au cancer (Saguy et Dana, 2003 ; Cornet & Masseboeuf, 2006). Melton (1994) recommande de diminuer de 30 % l'apport d'énergie par ingestion d'huile. La réduction de la teneur en huile dans les produits frits est un enjeu industriel important (Fillion et Henry, 1998 ; Saguy et Dana, 2003). D'une part, les produits dits « légers » sont de plus en plus plébiscités par les consommateurs des pays du Nord. D'autre part, le coût de l'ingrédient huile est important dans le prix de revient des produits frits (Mai Tran *et al*., 2007).

Les différentes huiles utilisées

La qualité sanitaire et nutritive du produit final est affectée par les réactions d'hydrolyse, d'oxydation, de polymérisation et de cyclisation des matières grasses du bain. Peu de pays ont défini aujourd'hui une réglementation régissant l'utilisation des graisses et des huiles pour l'industrie de friture. Il est possible de limiter les réactions de dégradation de l'huile en privilégiant l'utilisation d'huiles ou matières grasses végétales riches en acides gras mono-insaturés (et faibles en C18:2 et C18:3), en particulier les huiles de coprah, de palme ainsi que les huiles ou matières grasses hydrogénées. Le choix du type ou du mélange d'huiles utilisées dépend de la perception et de l'acceptabilité du produit par le consommateur (arôme, texture, saveur, arrière-goût, stabilité de l'huile lors du stockage). Le choix d'une huile prend aussi en compte la disponibilité des huiles ou matières grasses utilisées, leur valeur nutritionnelle (composition en acides gras essentiels ou précurseurs, carotènes…) et leur coût.

Les réactions de dégradation des huiles

Les réactions physico-chimiques dans le bain d'huile sont nombreuses, rapides à hautes températures, induites par la vaporisation de l'eau du produit et l'oxygénation du bain. Elles dépendent ainsi de la température du bain d'huile, de l'oxygène dissous, du temps, des cycles d'utilisation des huiles et des interactions entre l'huile et les constituants de la matrice alimentaire (eau, etc…). Ces facteurs contribuent de façon importante aux changements des propriétés physiques et chimiques des huiles au cours de la friture (Dobagarnes *et al*., 2000 ; Belitz, Grosch et Schieberle, 2004). Les réactions d'oxydation des huiles (figure 4) — à partir de 82 $°C$ — favorisent l'apparition des composés peroxydés et de polymères. L'hydrolyse (figure 5), quant à elle, rompt les liaisons entre les glycérols et les acides gras favorisant ainsi l'apparition des mono- et di-acylglycérols, des acides gras libres et glycérol (Belitz, Grosch et Schieberle, 2004).

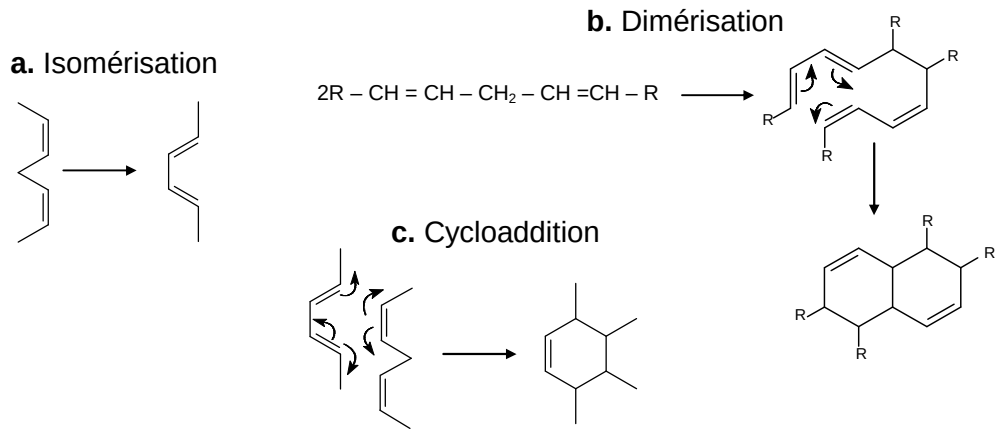


Figure 4. Polymérisation des huiles pendant le procédé de friture (d'après Belitz, Grosch et Schieberle, 2004).

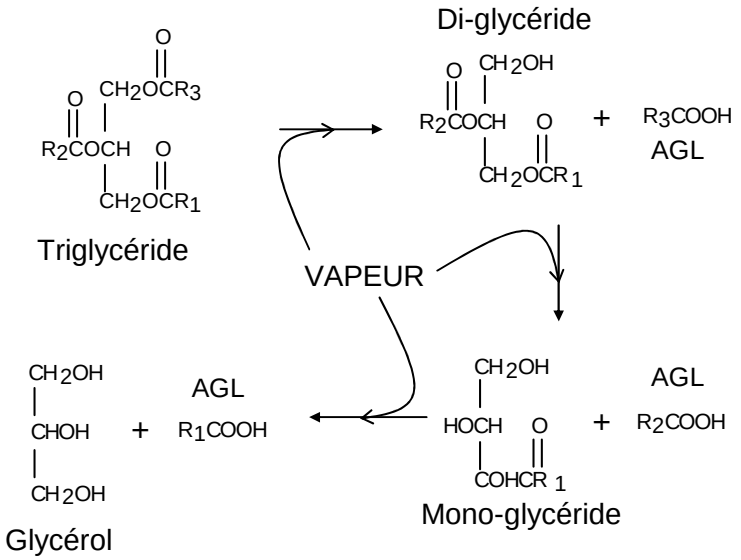


Figure 5. Mécanisme d'hydrolyses des huiles par l'effet de la vapeur des aliments pendant la friture. AGL : acides gras libres (d'après Perkins, 1996).

Tous ces composés se transforment immédiatement en composés primaires et secondaires responsables des arômes, du développement de la couleur caractéristique et augmentent l'appétence des produits frits (Perkins, 1996 ; Pokorny, 1999 ; Saguy et Dana, 2003). Parallèlement, ces composés diminuent la température dite de fumée de l'huile. La formation de composés polaires (issus des acides gras insaturés) nuisibles pour la santé (Takeoka *et al*., 1997; Saguy et Dana, 2003) est liée à la production de triglycérides polymérisés (McSavage et Trevisan, 2001). En général, les huiles plus saturées sont plus résistantes à la dégradation thermique. À la suite de son congrès international (DGF, 1973) et d'après Guhr *et al*. (1981), la DGF[2] et la Commission en huiles et graisses dérivées ont proposé de mesurer le taux de composés polaires. En France, le décret n°86-857 du 18 juillet 1986 fixe un taux maximal de composés polaires pour l'élaboration d'aliments à 25 % (p/v) (décret, 1986). Le décret n°73-139 du 12 février 1973 spécifie, en outre, que les huiles et matières grasses utilisées en friture doivent contenir moins de 2% d'acide linolénique (C18:3) dont l'oxydation est dix fois plus rapide que celle de l'acide oléique (C18:1).

1.1.3.2. L'amidon

Aspects énergétiques

L'amidon est une source d'énergie de l'être humain jouant un rôle comparable à celui des graisses de réserve (Adrian, Potus et Frangne, 2003). Un gramme d'amidon apporte 17,6 kJ (Bender et Bender, 1999). Cent grammes de frites ou chips de pomme de terre peuvent alors apporter de 30 à 50% respectivement du besoin quotidien d'énergie pour un adulte.

La gélatinisation

L'amidon est un polymère d'α-glucose organisé sous forme de granules ronds ou ovales (figure 6) de 2 à 100 μm. Il est composé des deux éléments : l'un est un polymère linaire (l'amylose) représentant environ 25% de l'amidon ; l'autre est un polymère ramifié (l'amylopectine). Les deux chaînes sont associées dans un réseau cristallin (Adrian, Potus et Frangne, 2003).

Pendant l'opération de friture, la gélatinisation s'opère : la structure typique des granules disparaît (ils éclatent) et les molécules forment une dispersion colloïdale (un gel). La température de gélatinisation varie de 58 et 70 $°C$ et dépend de la variété et de la teneur en eau des produits (Bender et Bender, 1999). La gélatinisation sera d'autant plus complète que le produit sera plus riche en eau (Jintian *et al.*, 1997). Cette transformation est essentielle

2 Deutsch Gesellschaft für Fet Wissenschaft

pour augmenter la digestibilité des produits amylacés. L'aspect général des tissus à cœur d'une frite de pomme de terre est un gel constitué de grains d'amidons partiellement gélatinisés et fissurés, dispersés dans une phase continue de polymères d'amidon solubles (Farkas *et al.*, 1992).

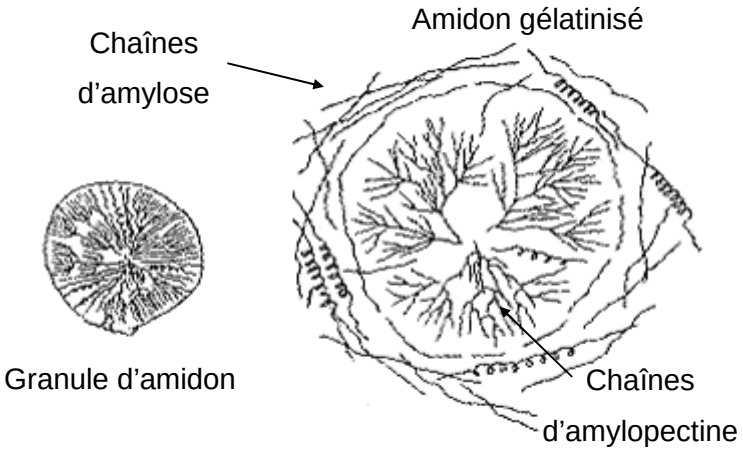


Figure 6. Structure granulaire et moléculaire de l'amidon cristallin et gélatinisé (d'après Adrian, Potus et Frangne, 2003).

Lorsque la déshydratation du matériau est plus poussée et rapide (e.g. chips, croûte d'une frite), une fraction (de 5 à 30%) des grains d'amidons n'est pas gélatinisée (Howard Bradbury *et al.*, 1988). Cet amidon, dit résistant, participe à la formation d'une croûte rigide qui s'oppose au retrait volumique lors de la friture (Pinthus *et al*., 1998). Ces nouvelles molécules ne peuvent pas être digérées par les amylases intestinales (Thed et Phillips, 1995) mais sont fermentées partiellement par les bactéries du colon (Pokorny, 1999). L'amidon résistant aurait des propriétés protectrices pour l'organisme contre le cancer du colon, le diabète, la diverticulose et les maladies cardiovasculaires (Fillion et Henry, 1998). Pendant le procédé de friture de pomme de terre, une partie importante de l'amylose est transformée (entre 18 et 32% p/p) en amidon résistant (Goñi *et al.*, 1997) établissant des liaisons entre amidon et lipides absorbés au cours de la friture. D'après Jintian *et al*. (1997), la formation de complexes amylose-lipides représente jusqu'à 13% et 7% de l'amidon contenu dans la croûte et dans le cœur de bâtons à base d'amidon de maïs, respectivement.

1.1.3.3. La vitamine C

Les trois formes moléculaires les plus connus de vitamine C sont: l'acide L-ascorbique, l'acide D-ascorbique et sa forme oxydée dite acide déshydroascorbique (DHA) (figure 7). En revanche, seule la forme L et le DHA possèdent une activité biologique (Beillot, 2003). Ces molécules sont des antioxydants effectifs contre la formation des radicaux libres ($O_2^{\bullet-}$ $HO^{\bullet}$)

pendant le procédé de friture (Pokorny, 1999). De par sa structure, la vitamine C est très réductrice, donc très oxydable. Si elle est maintenue à l'abri de l'oxygène, d'oxydants (e.g. fer et cuivre) et en milieu acide, la vitamine C est stable à la chaleur (Adrian, Potus et Frangne, 2003).

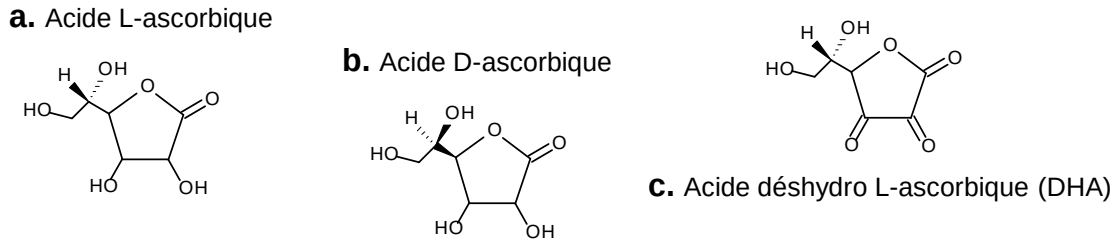


Figure 7. Représentation de : (a) l'acide L-ascorbique, (b) de l'acide D-ascorbique et (c) de l'acide déshydroascorbique présents dans les fruits et légumes.

En présence d'oxygène, des quantités importantes d'acide ascorbique peuvent être dégradées au cours d'un procédé thermique. Van den Broeck et al. (1998) observent une sensibilité de l'acide L-ascorbique dans le jus d'orange significativement supérieure à celle du jus de tomate. L'activité de l'eau et le pH du produit sont des facteurs qui influencent la dégradation de cette molécule. Dans certains aliments, la dégradation de l'acide ascorbique est favorisée pour des pH compris entre 3 et 4 (Villota et Hawkes, 1992). La principale voie réactionnelle de dégradation de l'acide L-ascorbique dans les aliments, présentée dans la figure 8, est l'oxydation en acide déshydroascorbique par l'action de l'oxygène de l'air (Villota et Hawkes, 1992 ; Beillot, 2003).

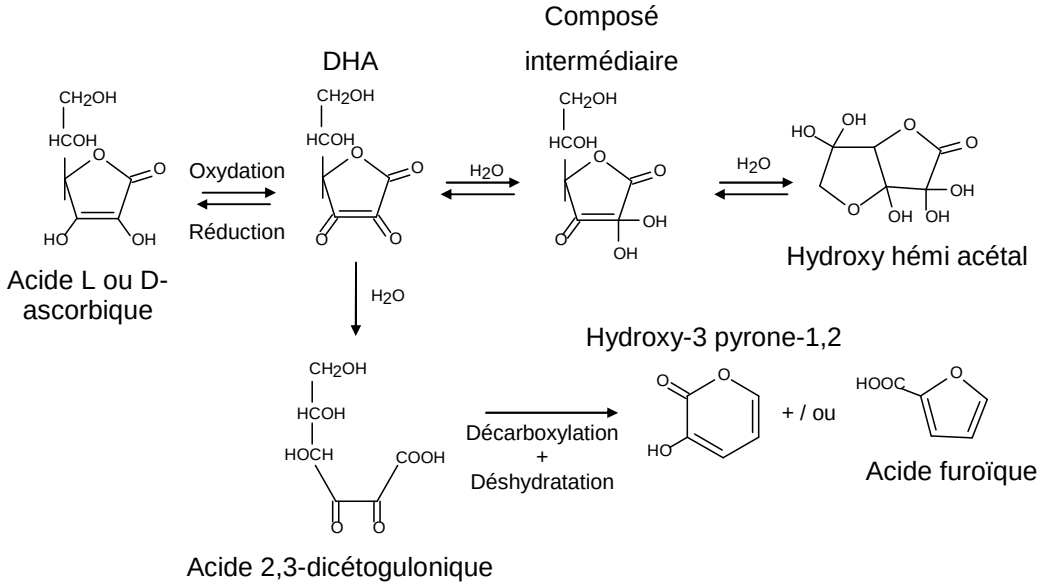


Figure 8. Principaux produits de dégradation de l'acide ascorbique en présence d'oxygène et de chaleur (d'après : Beillot, 2003 ; Belitz, Grosch et Schieberle, 2004).

Cette molécule subit une hydrolyse irréversible qui forme de l'acide 2,3-dicétogulonique. En solution aqueuse, ce dernier peut donner de l'hydroxy-3 pyrone-2 et de l'acide furoïque, après une décarboxylation. Ces molécules sont des précurseurs de couleur (Belliot, 2003).

1.1.3.4. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des chaînes hydrocarbonées, biosynthétisées à partir de 8 unités d'isoprène (tétraterpènes) ayant dans leur configuration un squelette de 40 carbones. Plus de 600 molécules de caroténoïdes sont identifiées et classées en deux groupes : les carotènes et les xanthophylles responsables de la coloration jaune, orange et rouge des nombreux fruits et légumes (Villota et Hawkes, 1992 ; Belitz, Grosch et Schieberle, 2004). Les α- et β-carotène sont les caroténoïdes majeurs du plantain et sont responsables de la couleur orangée de la pulpe (John et Marchal, 1995). L'α- carotène, le β-carotène et certains xanthophylles (e.g. crytoxanthine) sont des précurseurs de la vitamine A (rétinol) (figure 9) ; en effet, ils peuvent être hydrolysés en rétinol par une β-dioxygénase localisée au niveau de la muqueuse intestinale (Cornet & Masseboeuf, 2006).

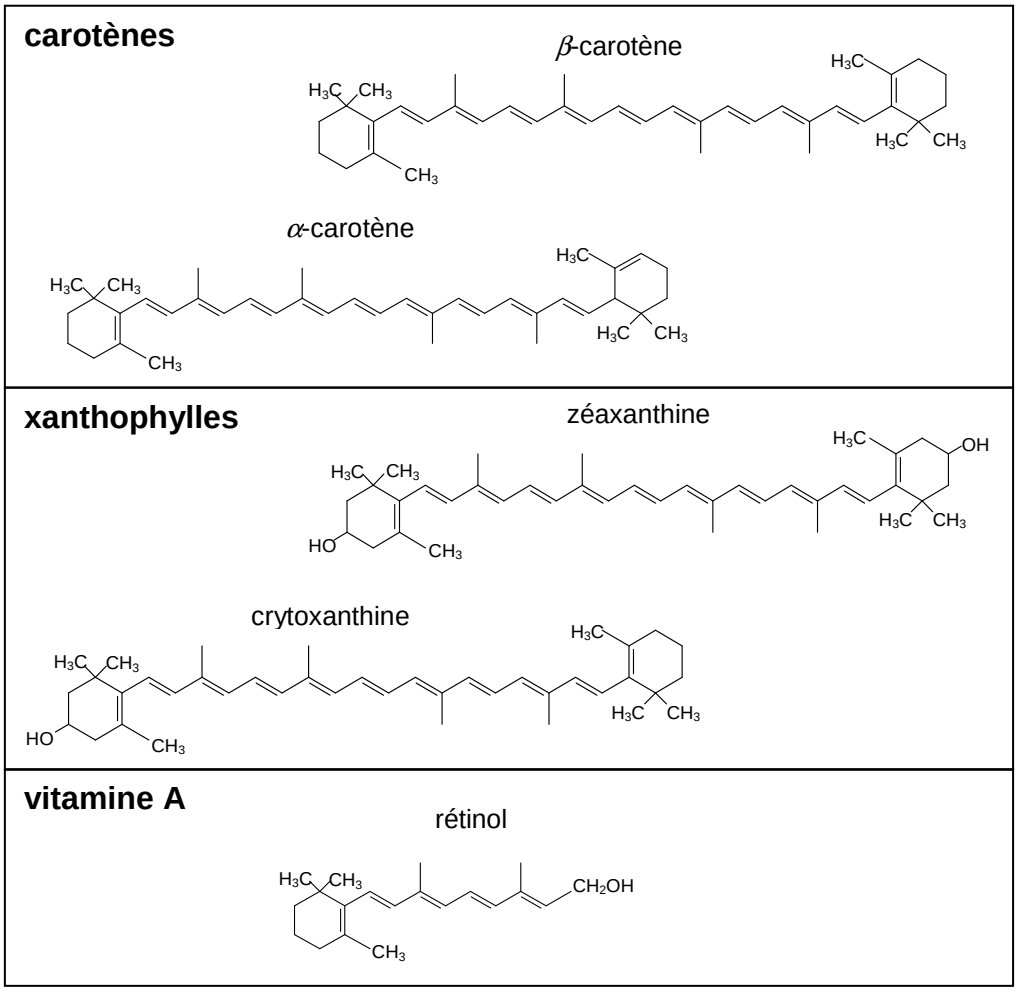


Figure 9. Exemple des molécules précurseures de la vitamine A : les carotènes et les xanthophylles (d'après : Beillot, 2003 ; Belitz, Grosch et Schieberle, 2004).

Ils sont liposolubles et jouent un rôle important en tant que précurseurs de vitamine A et antioxydant des aliments (Lambert, 1999 ; Pokorny, 1999). Les caroténoïdes sont très sensibles à l'oxygène et à la lumière. Quand ces deux facteurs sont exclus, ils sont stables dans les aliments, même à des températures élevées (supérieures à 100°C) (Belliot, 2003 ; Belitz, Grosch et Schieberle, 2004). Dans les aliments, le *β*-carotène est soumis à deux types de réactions (figure 10) : l'isomérisation *trans-cis* (au niveau des doubles liaisons) en absence d'oxygène et l'oxydation. L'isomérisation (figure 10a) est principalement provoquée par la chaleur et la présence d'air (Belliot, 2003) mais les rayons UV forment aussi des isomères par oxydation des carotènes en muta-chromes (Villota et Hawkes, 1992). Le *β*-carotène peut réagir également avec des radicaux peroxydés et former des composés isomérisés plus stables. Les caroténoïdes ont un pouvoir réactif très élevé avec les radicaux libres (Figure 10b). Ces réactions sont facilitées par l'effet antioxydant du caroténoïde, lequel a un potentiel redox proche de 0, produit ainsi des composés oxydés ou réduits, thermodynamiquement plus stables (Lambert, 1999).

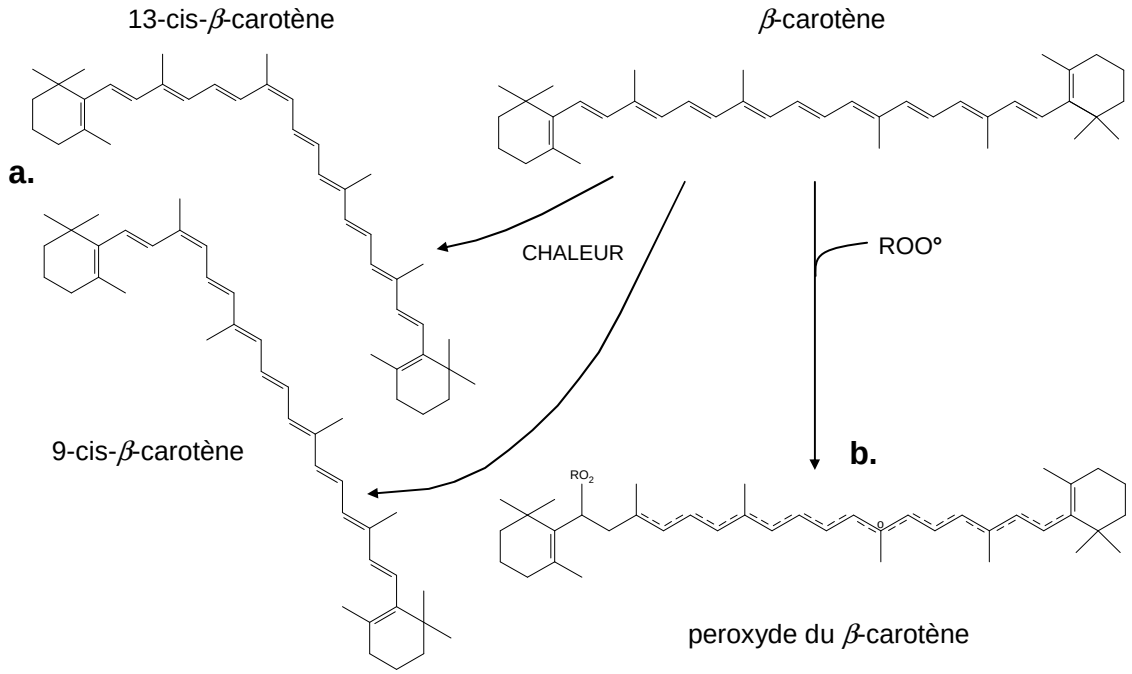


Figure 10. (a) isomérisation du *β*-carotène en 13-*cis*-*β*-carotène ou 9-*cis*-*β*-carotène. (d'après Beillot, 2003) ; (b) peroxydation du *β*-carotène par addition des radicaux libres (ROO°) formés pendant le procédé de friture (d'aprè s Lambert, 1999).

1.1.3.5. Le potassium

Le potassium est hydrosoluble et se trouve principalement dans les aliments à l'état ionique (cation, K^+). Il participe au bon fonctionnement de nombreuses enzymes et au métabolisme cellulaire humain. Le rapport des concentrations intra et extracellulaires en potassium des cellules est essentiel pour l'excitabilité et la contraction musculaire (Pokorny, 1999).

Les sources alimentaires de potassium sont pratiquement illimitées puisqu'il est un constituant majeur des plantes et cellules animales. Le potassium est donc un des minéraux prépondérants des aliments frits ; il joue un rôle dans la formation de la flaveur (arômes/saveurs) au cours du procédé de friture car il peut activer ou non de nombreuses réactions chimiques. Il affecte la texture des aliments (Belitz, Grosch et Schieberle, 2004) et modifie les propriétés physicochimiques des huiles en tant que tensioactif (Pokorny, 1999). Le potassium ne rentre dans aucun schéma réactionnel connu de dégradation lié à un traitement thermique dans la gamme de température d'une opération de friture ; c'est un composé thermiquement stable. En revanche, la solubilité élevée du potassium dans l'eau est susceptible de favoriser sa migration vers l'extérieur de l'aliment lors d'une cuisson à l'eau ; ce phénomène est appelé lixiviation (Gokoglu *et al*., 2004). Les minéraux sont généralement perdus pendant les opérations de cuisson par diffusion dans l'eau car ils sont très solubles. Leurs pertes sont relativement faibles dans un milieu lipophile tel qu'un bain de friture (Pokorny, 1999 ; Gokoglu *et al*., 2004).

1.1.3.6. Les néoformés dans l'aliment

Pendant une opération de friture, la diversité des réactions (thermodégradations de vitamines, pigments, réactions de Maillard…) et transformations génèrent de nouvelles molécules à caractères plus ou moins toxiques (e.g : les amines hétérocycliques, les acrylamides…), aromatiques, antioxydants ou vitaminiques (e.g. isomères de carotènes…). Les sucres réducteurs sont dégradés en composés de couleur (rouge-brun ou marron) par réaction de Maillard. Des molécules d'arômes sont alors produites principalement par la pyrolyse (à des températures voisines ou supérieures à 200 $°C$) des acides aminés et leur interaction avec les acides gras oxydés de l'huile de friture (Pokorny, 1999).

Les amines hétérocycliques (AH)

Les acides aminés et les protéines sont dénaturés en groupes carboxyliques ou aminés pendant la friture. Sous l'effet de la chaleur et de la perte en eau, la créatine se transforme en créatinine, pouvant donner des amines hétérocycliques de couleur marron (figure 11) à des températures comprises entre 100 et 220℃ (Berl itz, Grosch et Schieberle, 2004). Les amines hétérocycliques peuvent être formées aussi à partir de la réaction de Maillard (figure 12).

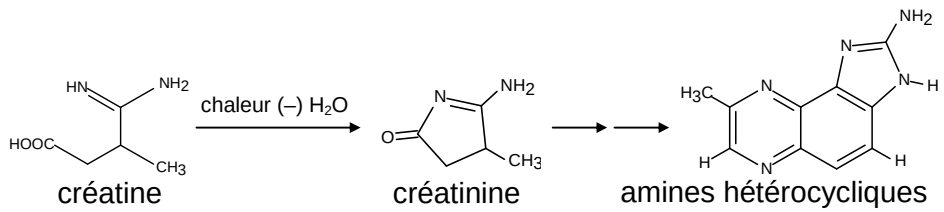


Figure 11. Formation d'amines hétérocycliques par effet thermique (d'après Berlitz, Grosch et Schieberle, 2004).

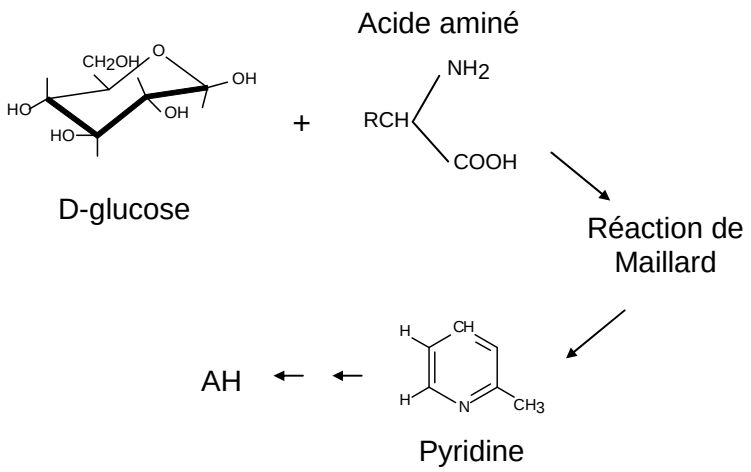


Figure 12. Formation d'amines hétérocycliques de couleur marron par réaction de Maillard (d'après Berlitz, Grosch et Schieberle, 2004).

Les composés de la couleur

La réaction de Maillard met en jeu les glucides (glucose et fructose principalement) et les acides aminés ou les protéines (asparagine, lysine, etc.). Celle-ci joue un rôle organoleptique très important, dans les produits frits. La réaction se produit principalement dans les zones fortement déshydratées — croûte du produit type frite, chips — (Moyano *et al.*, 2002) donnant aux produits frits leurs couleurs caractéristiques (Valera & Bender, 1988 ; Pokorny, 1999). D'autres composés intermédiaires colorés sont formés (prémélanoïdines, déoxyosones ou réductones) et rapidement polymérisés pendant la friture (à 150 $°C$) en mélanoïdines. Tous ces composés sont obtenus plus rapidement lorsque la température est élevée, l'activité de l'eau basse et favorisés dans des milieux alcalins (Berlitz, Grosch et Schieberle, 2004). La créatine et les polysaccharides sont des précurseurs d'amines hétérocycliques. Une friture réalisée à une température inférieure à 200 $°C$ peut limiter considérablement leur formation (Saguy et Dana, 2003). Les composés issus de la réaction de Maillard et les amines hétérocycliques sont suspectés carcinogéniques (Murkovic *et al.*, 1999 ; Friedman, 2003) à fortes doses (Skog *et al.*, 1998).

Les arômes

Les arômes spécifiques aux produits frits sont formés aussi bien par les constituants endogènes de la matière première (e.g. dérivés du furane, pyrazines, aldéhydes, etc.), que par l'huile (e.g. thiols, pyroles, sulfides, etc.) (Pokorny, 1999 ; Berlitz, Grosch et Schieberle, 2004). Un exemple de réaction de formation d'arômes est l'oxydation du β-carotène. Elle conduit, tout d'abord, à la formation de mono et dipéroxydes puis à des aldéhydes et cétones (β-Ionone, β- cyclocitral, etc.) (Belliot, 2003).

L'acrylamide

L'acrylamide est un produit chimique carcinogène pour les animaux (Becalski *et al*., 2003 ; Friedman, 2003) et peut présenter un risque pour la santé humaine. Des études épidémiologiques montrent un effet neurotoxique de l'acrylamide sur l'être humain. L'acrylamide se forme lorsque l'asparagine entre en réaction de Maillard avec des sucres comme le glucose. Le schéma réactionnel a été récemment établi (Becalski *et al.*, 2003). Cette réaction se produit uniquement à hautes températures (≥ 120 $°C$) et se développe au cours de la friture (Friedman, 2003 ; Taubert *et al*., 2004 ; Pedreschi *et al*., 2005) avec des teneurs moyennes de l'ordre de 600 ppb. La réduction des teneurs en sucres libres (glucose/fructose) à la suite d'un blanchiment ou d'une immersion de pomme de terre dans de l'eau froide permet de réduire de 60% (p/p) la concentration en acrylamide. L'utilisation de pH acide permet aussi de limiter son apparition pendant l'élaboration de frites de pomme de terre (Pedreschi *et al*., 2004).

1.2. L'opération de friture

1.2.1. Objectifs de l'opération de friture

La friture est une opération intégrée et « multifonctionnelle » qui permet en une seule étape de déshydrater, cuire, texturer, imprégner et développer des flaveurs. L'opération s'appuie sur la forte différence entre la température d'ébullition de l'eau dans le produit et la température du bain d'huile. Des flux d'énergie (sous forme de chaleur) intenses (de 15 à 35 $kW \cdot m^{-2}$) sont ainsi générés (Vitrac *et al*., 2003). La qualité finale du produit frit résulte du couplage particulier entre les transferts d'énergie, de matière, et des transformations localisées à l'échelle macroscopique (épaisseur de la matrice alimentaire), microscopique (structure et microstructure) ou moléculaire (constituants) (Bohuon, Broyart et Trystram, 2006).

1.2.2. Principes physiques de l'opération de friture

La figure 13 propose une représentation schématique des phénomènes de transferts (matière, énergie), changement de phase, déformations en cours de friture, et durant le refroidissement du produit hors du bain d'huile.

La zone 1 possède une teneur en eau voisine de la teneur en eau initiale et est peu imprégnée en huile alors que la zone 3, très déshydratée (appelée croûte), absorbe la majorité de l'huile lors du refroidissement. La zone 2 est intermédiaire, partiellement déshydratée et imprégnée en huile. La déshydratation poussée et le développement d'une structure alvéolée ou poreuse dans le matériau sont responsables de l'entrée d'huile dans le

produit final, essentiellement lors de la phase de refroidissement par adhésion à la surface rugueuse et migration capillaire en direction du cœur (Moreira, Castell-Pérez et Barrufet, 1999).

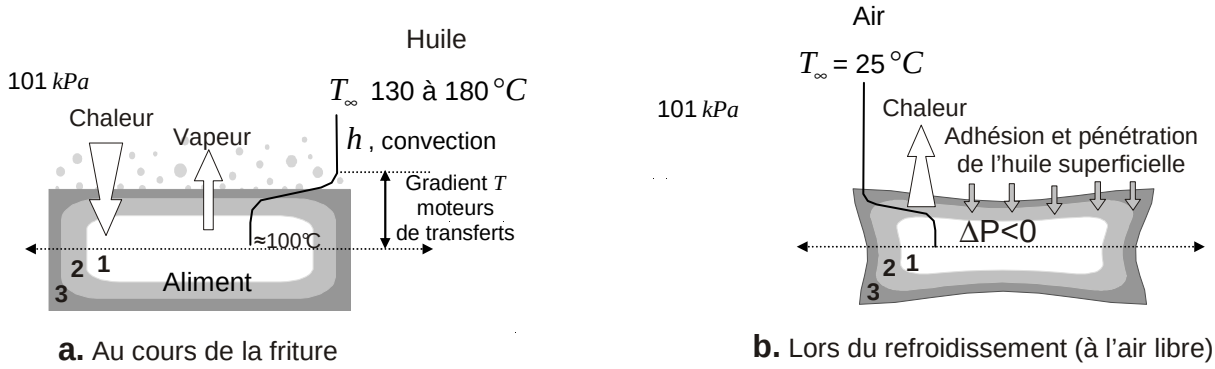


Figure 13. Représentation schématique des flux a. d'énergie, d'eau en cours de friture et b. d'huile pendant le refroidissement du produit hors du bain d'huile.
Zone 1 : riche en eau (cœur) ; zone 2 : partiellement déshydratée ;
zone 3 : très déshydratée (croûte).

Le transfert d'énergie (chaleur) est le moteur de l'évolution rapide du matériau au cours de la friture. Selon la nature du produit considéré, la relation d'équilibre liquide/vapeur est spécifique, les transferts convectifs de chaleur s'installent entre le produit et l'huile chaude, la chaleur est transportée par diffusion thermique et se trouve plus ou moins enrichie par le transfert d'huile dans une matrice solide qui devient poreuse. Conséquence des transferts et du transport d'énergie, l'eau migre sous forme liquide et/ou vapeur. L'ensemble de ces phénomènes physiques (transfert de matière et d'énergie) intervenant au cours de la friture est couplé et dépend des caractéristiques physicochimiques de l'huile et de la matrice alimentaire (Saguy et Pinthus, 1995). Ces principes physiques sont développés ci-après.

1.2.2.1. La température d'ébullition de l'eau dans l'aliment.

La séparation liquide/vapeur s'opère par ébullition et la température d'équilibre liquide/vapeur au sein du matériau alimentaire n'est pas fondamentalement différente de celle de l'eau libre ou capillaire. La figure 14 présente des exemples de courbes d'équilibre liquide/vapeur établies pour de la noix de coco, du plantain (Vitrac, 2000) et du manioc (Vitrac *et al.*, 2002).

Les courbes d'équilibre des deux matériaux amylacés ont la même allure en forme de « L », caractérisée par deux branches asymptotiques qui révèle l'existence de deux domaines : les domaines saturant et hygroscopique. La teneur en eau critique, notée W_s^{cr} , qui correspond au passage du domaine saturant à hygroscopique, est comprise entre 0,1 à 0,2 kg d'eau

par kg de matière sèche non huileuse (msnh). Lorsque W_s (teneur en eau en kg d'eau par kg de msnh) est supérieure à W_s^{cr} la température d'ébullition est celle de l'eau pure augmentée d'une élévation ébulliométrique de 2 à 3 $°C$ (T_{sat}) en présence de solutés : amidon, sucres, sels, etc. (Bassal *et al.*, 1993). Cette population d'eau représente ainsi près de 90 à 95 %(p/p) de l'eau initiale du matériau.

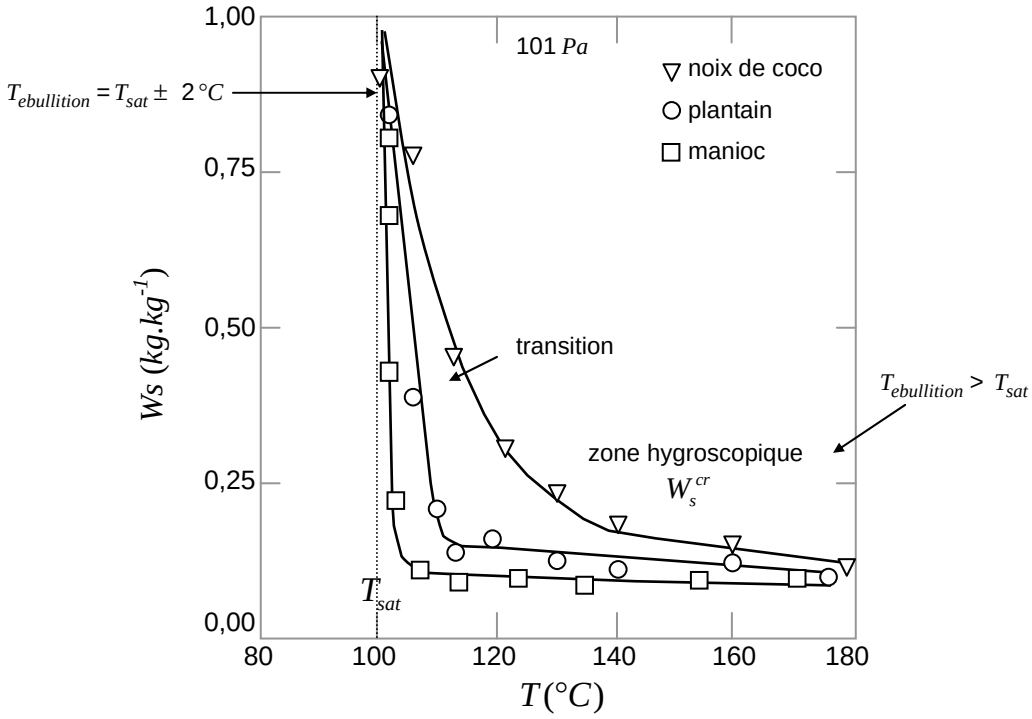


Figure 14. Courbes d'équilibre liquide/vapeur obtenues pour la noix de coco (Vitrac, 2000), le plantain (Vitrac, 2000) et le manioc (Vitrac *et al.*, 2002) avec T la température d'ébullition, T_{sat} la température de saturation, W_s la teneur en eau résiduelle et W_s^{cr} la teneur en eau critique exprimées en MSNH.

Au-delà de W_s^{cr}, la température d'ébullition augmente considérablement. Ainsi, les zones fortement déshydratées (cf § figure 13, zone 3) des produits amylacés frits (chips et/ou croûte) présentent-elles une température élevée responsable des principales transformations et des modifications (e.g. couleur). Dans le cas d'un matériau oléagineux, tel que la noix de coco, il existe un continuum entre les deux populations d'eau. En conséquence, des températures très élevées doivent être atteintes pour obtenir des teneurs en eau résiduelle très faibles. Ces données d'équilibres sont essentielles pour prévoir le couplage entre les transferts d'énergie, les transferts de matière et les échauffements plus ou moins rapides et intenses des matériaux (Bassal *et al.*, 1993 ; Courtois *et al.*, 1998).

1.2.2.2. Description des transferts d'énergie

En friture, l'immersion d'un matériau riche en eau dans le bain huile à haute température conduit à une succession d'événements « violents ». La surface du matériau atteint de manière *quasi*-instantanée la température d'ébullition de l'eau (T_{sat}) et un premier flux de bulles de vapeur d'eau s'amorce provoquant ainsi une agitation intense du bain d'huile au voisinage de la surface du matériau. Il s'ensuit une forte modification des conditions hydrodynamiques d'écoulement diphasique huile/vapeur d'eau autour du matériau ; cette turbulence est imposée par le flux de vapeur d'eau. Des valeurs de coefficients de transfert convectif (h_c) sont particulièrement élevées et varient sur un large domaine, 200 et 1250 $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ (Vitrac *et al*., 2003). D'autres auteurs mesurent des valeurs sur un domaine plus faible entre 200 et 780 $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ (Budzaki et Seruga, 2005) ou entre 70 et 335 $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ (Sahin, *et al*., 1999). Costa, Oliveira *et al*. (1999) établissent une relation de proportionnalité entre h_c et le débit évaporatoire. Sans ébullition, h_c est estimé proche de 100 $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ (Costa *et al*., 1999). Contrairement à d'autres opérations unitaires à transfert de chaleur « surfacique » (cuisson à l'air, séchage par entraînement, extrusion, etc.), les transferts externes lors d'une friture ne sont pas ou peu limitants.

Durant la courte phase d'ébullition superficielle (quelques secondes), la température du matériau augmente jusqu'à T_{sat} par diffusion thermique. Il s'ensuit un front d'évaporation qui s'avance à l'intérieur du matériau (Moreira *et al*., 1995b ; Singh, 1995). Deux régions distinctes apparaissent dans le matériau (cf § figure 13) : la région périphérique déshydratée siège du gradient de température, et le cœur riche en eau homogène en température à T_{sat} (≈100 $°C$ à p = 101,3 kPa). Ces deux régions sont séparées par une zone sans dimension définie qui avance de la périphérie vers le cœur du produit au fur et à mesure des transferts (Farkas *et al*., 1996a ; Moreira, Castell-Perez & Barrufet, 1999).

Dans le cas le plus simple, le demi-matériau peut être représenté par l'empilement de deux régions parallèles distinctes de propriétés homogènes. La résistance globale thermique ($R_{eq}^{(t)}$) au transfert d'énergie entre l'huile et la région centrale saturée en eau, peut être décrite comme l'association en série d'une résistance convective $1/\left(h_c^{(t)} A^{(t)}\right)$ peu limitante et d'une résistance conductive $e^{(t)}/\left(\lambda^{(t)} A^{(t)}\right)$ limitante. $e^{(t)}$ est l'épaisseur de la région hygroscopique qui s'accroît au court du temps, $\lambda^{(t)}$ la conductivité thermique apparente de cette même région et $A^{(t)}$ la surface d'échange. La résistance aux transferts d'énergie

résulte de la formation de la croûte poreuse de faible conductivité thermique. Pour le plantain les valeurs de λ sont proches de 0,45 ± 0,02 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ suivant la teneur en eau initiale (e.g. 57 % en b.h.) (Njie *et al.*, 1998), et à des valeurs proches de <0,1 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ dans la croûte (Bohuon, Broyart et Trystram, 2006).

Tandis que le cœur est maintenu à T_{sat}, la vapeur présente est susceptible de créer des surpressions locales en fonction de la nature et de la structure du matériau. Des surpressions de 40 kPa ont été observées sur des gels alimentaires (Vitrac, 2000) et plus élevées (280 kPa) sur du bois (Grenier *et al.*, 2007). Ainsi, T_{sat} sera d'autant plus augmentée que la surpression sera élevée. Le potentiel d'échange ($\Delta T = T_{\infty} - T_{sat}$) reste constant tant que le cœur du matériau reste dans le domaine saturé à T_{sat}. Au delà de la teneur en eau critique, le matériau est alors en totalité à une température significativement supérieure à T_{sat} (e.g. pour une chips). ΔT diminue, les transferts d'énergie aussi, et la vitesse de déshydratation tend asymptotiquement vers une valeur nulle. Cette période peut être longue et est critique pour la maîtrise de la qualité du matériau (Lemaire *et al.*, 1997 ; Reddy et Das, 1993). Du point de vue thermique, l'essentiel de l'énergie est consommée pour vaporiser l'eau (2257 $kJ \cdot kg^{-1}$ à 101,3 kPa). À cause du gradient de pression, l'huile externe s'infiltre peu de l'extérieur vers l'intérieur du matériau, lors de la friture de matériau alimentaire et transfère peu d'énergie.

Lors du retrait du produit frit du bain d'huile et de son refroidissement à l'air (cf § figure 13b) une condensation rapide de la vapeur résiduelle et une contraction de l'air éventuellement encore présent provoquent une dépression interne. Cette dépression peut atteindre 40 kPa pour des gels amylacés (Vitrac, 2000) et près de 80 kPa pour des matériaux poreux tels que les bois (Grenier, 2006). Cette dépression serait responsable de la forte adhérence de l'huile à la surface extérieure et de l'infiltration massive de l'huile de surface dans la zone poreuse et sèche (croûte).

1.2.2.3. Description des transferts d'eau sous différents états

Conséquence du transfert et transport d'énergie, la décroissance régulière de la teneur en eau du matériau en fonction du temps se décompose en trois périodes consécutives qui elles mêmes correspondent aux trois niveaux de températures précédemment décrits (Bohuon, Broyart et Trystram, 2006) : *i*) la montée en température jusqu'à T_{sat} ; *ii*) une température homogène à T_{sat}, pendant laquelle la plus grande partie de l'eau est vaporisée ;

iii) l'augmentation de la température bien au-delà de T_{sat} avec de faibles débits évaporatoires.

Transfert d'eau à l'état liquide

Durant la phase *i*) une migration importante d'eau à l'état liquide a été observée pour des matériaux cellulaires très riches en eau (pomme). Cette migration s'opère en quelques secondes, sans consommation de chaleur latente et peut représenter de 20 à 30 % de la quantité d'eau initiale (Vitrac et Bohuon, 2004). Ce transfert serait provoqué par un gradient de pression totale et cette « transpiration » d'eau liquide a un effet direct sur l'évolution de la température de surface du matériau au contact avec l'huile. En effet, l'épuisement rapide de l'eau au voisinage de la surface conduit inexorablement cette zone dans le domaine hygroscopique et provoque une surchauffe. Ce transfert d'eau liquide à l'extérieur de la surface du matériau, témoigne d'un transport conséquent d'eau liquide au sein même du matériau en cours de friture (Ni et Datta, 1999). Le transport d'eau liquide au cœur du matériau approvisionnerait ainsi le front de vaporisation (Vitrac *et al*., 2002) et en ralentirait la progression.

Transfert d'eau à l'état vapeur

Le gradient de pression génère un flux de vapeur à la surface du matériau ; c'est dans la zone hygroscopique que le gradient de pression est intense et qu'on observe le flux de vapeur d'eau, c'est-à-dire du front de vaporisation vers l'extérieur (Farid, 2002). Dans la zone saturée en eau la pression serait homogène. La valeur de la surpression interne (de 30 à 40 kPa selon Vitrac, 2000) dépend de nombreux facteurs tels que le débit évaporatoire, la perméabilité du matériau à la vapeur dans la zone hygroscopique, et l'épaisseur de cette zone. Au fur et à mesure de l'avancée du front de vaporisation vers l'intérieur de la matrice alimentaire, le débit évaporatoire diminue (Farinu et Baik, 2005), et est inversement proportionnel à l'épaisseur de la zone sèche (Bohuon, Broyart, Trystram, 2006 ; Grenier *et al.*, 2007). Cette description correspond à l'épaississement de la zone hygroscopique et à l'augmentation de la résistance thermique conductive $e^{(t)} \big/ \left(\lambda^{(t)} A^{(t)} \right)$.

1.2.2.4. Description des transferts d'huile

L'inquiétude principale des pays industrialisés est l'entrée importante d'huile lors de l'opération de friture. De nombreux travaux sont focalisés sur la compréhension et la maîtrise de l'entrée d'huile. La majorité des auteurs s'accordent pour penser que l'essentiel de l'huile pénètre dans le matériau à la fin de la friture (Farkas *et al*., 1996a ; Vitrac, 2000 ; Yamsaengsung et Moreira, 2002a ; Baik et Mittal, 2005), lors de la phase de refroidissement

sous l'action précédemment décrite, d'une dépression (cf § figure 13b). Ainsi, une première fraction de l'huile pénètre dans le produit et une seconde reste en surface du produit grâce aux forces de tension superficielles entre l'huile et la matrice solide (Da Silva *et al*., 1997 ; Moreira et Barrufet, 1998). D'autre part, certains auteurs ont montré que l'huile pénètre lors de la friture (20 % p/p). Ces résultats ont été obtenus pour des bois, c'est à dire au sein de matrices fibreuses fortement anisotropes (Vitrac, 2000 ; Grenier *et al*., 2007). De manière plus marginale, ces entrées d'huiles en cours de friture ont été observées sur des aliments (McDonough *et al.*, 1993 ; Memmella 2003) et expliquées par des phénomènes capillaires. Il existerait aussi une compétition entre la migration capillaire vers le cœur du matériau et le drainage superficiel lors de l'égouttage du produit, favorisée par les faibles viscosités (Tseng *et al*., 1996 ; Mellema, 2003 ; Rimac-Brncic 2004) et tensions superficielles du liquide.

La quantité d'huile absorbée et sa répartition dépendent à la fois des pré-traitements de pré-séchage et blanchiment qu'aurait subi le produit, (Pravisani et Calvelo, 1986 ; Blumenthal et Stier, 1991 ; Farkas *et al*., 1992 ; Pinthus, *et al*., 1993 ; Farkas, *et al*., 1996b ; Moreira, *et al*., 1997) et de l'épaisseur de la croûte (Pinthus *et al*., 1993 ; Moreira, Castell-Pérez et Barrufet, 1999). Globalement l'huile entre d'autant plus que de l'eau est sortie lors de la friture. L'espace libéré lors de l'évaporation par ébullition est susceptible d'être rempli en proportion variable par l'huile de friture (Moreira, *et al*., 1991). L'influence variétale a été clairement mise en évidence dans le cas de la production de chips de plantain (Diaz *et al.*, 1999), de banane (Lemaire *et al.*, 1997) et de manioc (Vitrac, 2000). Les teneurs en huile les plus faibles sont obtenues, pour une même teneur en eau finale, avec les variétés qui ont les teneurs en eau initiales les plus faibles (Diaz-Ortiz, 1997).

1.2.2.5. Couplage entre les transferts et les transformations

Les réactions et les transformations au cours de la friture sont les conséquences conjointes d'un temps de séjour à température élevée et d'une déshydratation poussée des régions superficielles pour les frites, et de la totalité du matériau pour les chips. En retour, les modifications de la matrice solide changent les propriétés macroscopiques du matériau :

- Propriétés topologiques du réseau poreux (création des alvéoles, cavités, pores ou capillaires) et leurs conséquences sur la perméabilité à la vapeur, à l'huile…
- Propriétés géométriques et leurs conséquences sur le retrait (volume, surface) (Krokida *et al.*, 2000b ; Pinthus *et al*., 1995)
- Transport d'énergie — conductivité (Arifin, 1994 ; Moreira *et al*., 1995a ; Sahin *et al*., 1999) — et de matière (diffusion, perméabilités…),
- Propriétés mécaniques (viscoélastique, transition vitreuse,…) (Jintia *et al*., 1997 ; Normen *et al.*, 1998).

Effectivement, les produits épais type « frites » ont une structure cellulaire superficielle déshydratée, rigide, riche en huile, s'opposant à l'expansion du matériau alors que le cœur riche en eau viscoélastique reste sous tension par la présence de la vapeur d'eau (Farkas 1994 ; Baumann & Escher, 1995). En revanche, les produits minces type « chips » sont constitués d'une croûte continue poreuse déshydratée, éventuellement rétrécie ou expansée et très riche en huile (Moreira *et al*., 1997).

Les transformations et réactions apparaissent comme une conséquence des trajectoires thermohydriques respectives de la croûte et du cœur, lors de la friture et lors du refroidissement (Bohuon, Broyart, Trystram, 2006). Elles sont pour beaucoup associées au passage du matériau du domaine saturé au domaine hygroscopique et ce passage dépend plus particulièrement d'une courbe d'équilibre spécifique à chaque matériau.

1.2.3. Les variables opératoires de l'opération de friture

1.2.3.1. Durée de friture

Le temps de séjour de la matrice alimentaire dans le bain d'huile varie pour une même composition initiale avec la forme du matériau (surface d'échange, épaisseur…) et ses propriétés physicochimiques. Les mécanismes responsables de la vaporisation et du départ d'eau ne différent pas fondamentalement avec la géométrie, la composition initiale et l'état final du produit (Bohuon, Broyart, Trystram, 2006). Le temps de friture peut varier de 1 à 3 $\min$ pour l'obtention de chips, à plusieurs minutes (de 5 à 10 min) pour des frites (Moreira *et al*., 1995b ; Singh, 1995). Les matériaux très « thermosensibles » comme certains fruits très riches en sucres réducteurs (Krokida *et al*. ; 1998), certains produits amylacés comme la patate douce (Ghazi *et al.*, 1989), et les oignons (Elustondo *et al*., 1996 ; Ling *et al*., 1998) ne peuvent être frits à la pression atmosphérique que sous forme de fines tranches, pelures ou copeaux.

Le temps de maintien du matériau à une température au-delà de T_{sat} à pression atmosphérique ($100\,°C$) peut être réduit par un prétraitement de déshydratation (à « froid », cas des fruits riches en eau) et/ou par l'utilisation de morceaux de faible épaisseur et/ou par l'utilisation d'un procédé de friture sous vide. Bien entendu, pour une même quantité d'eau éliminée, plus la température du bain d'huile sera haute et plus le temps de friture sera court. Le temps de friture détermine les caractéristiques physiques (degré de gélatinisation, niveau de déshydratation) et sensorielles (couleur rouge ou marron-dorée, croustillance, arômes) spécifiques des produits finis. Pour les composés thermosensibles d'intérêt nutritionnel, le taux de dégradation augmente avec le temps de friture (Pokorny, 1999). Par exemple, Augustin *et al*. (1981) observent une rétention d'acide ascorbique multipliée par trois pour

des frites de courte taille par rapport à des frites de longue taille (le temps de friture ayant été multiplié par deux).

1.2.3.2. Température de l'huile

Les températures maximales du bain d'huile sont voisines de 180 $°C$, car le développement de composés toxiques potentiels a entraîné — voire contraint réglementairement — l'utilisation de températures plus basses. En revanche, les températures trop basses ($\leq$ 120 $°C$) provoquent une imprégnation d'huile plus importante (Baumann et Escher 1995 ; Saguy et Pinthus 1995 ; Ufheil et Escher, 1996). Il est difficile de discuter de l'effet de la température séparément du temps pour tout traitement thermique où T_∞ et t sont liés. Entre autre la vitesse de déshydratation est proportionnelle au potentiel thermique ($\Delta T = T_\infty - T_{sat}$). D'après Pokorny (1999), l'utilisation de températures d'huile élevées ($T_\infty = 180\,°C$) permet de diminuer les pertes des composés d'intérêt nutritionnel. En revanche, certains auteurs observent que les fritures à plus basses températures ($T_\infty \leq 140\,°C$) provoquent une dégradation des caroténoïdes moins importante qu'à plus haute température (Leskova *et al*., 2006). Dans le même sens, Sulaeman *et al*., (2001) montrent que les chips de carotte frites à 165 $°C$ ont une rétention plus importante du β-carotène qu'à 175 $°C$ et 185 $°C$. Pokorny (1999) observe une meilleure rétention du β-carotène à basse température.

1.2.3.3. Pression réduite

Le fait d'imposer une pression réduite (p) permet de diminuer T_{sat} et de varier le potentiel thermique ($\Delta T = T_\infty - T_{sat}$) sur une plus large gamme de températures (Bohuon, Broyart, Trystram, 2006). Pour T_∞ à 180 $°C$, diminuer la pression de 101,3 à 19,9 kPa augmente de 50% le potentiel thermique ΔT. La vitesse de déshydratation dans le matériau lors de la première phase de la friture (e.g. à température à cœur constante) étant proportionnelle à ΔT (Vitrac *et al.*, 1999) abaisser p dans la friteuse peut permettre : (i) de diminuer le temps de séjour *ii*) ou de maintenir un même potentiel de transfert ΔT pour une T_∞ de friture plus faible (généralement comprise entre 80 et 130 $°C$).

Ainsi, la « friture sous-vide » assure une déshydratation rapide (le temps de friture est inchangé, cas (ii) tout en maintenant le matériau à des niveaux de température inférieurs à ceux obtenus lors de la friture à pression atmosphérique pour un même ΔT. Les réactions (changements de couleur, destruction de vitamines, d'arômes…) activées par l'élévation de température (Q_{10} compris entre 2 et 3) sont alors fortement réduites ; ces conditions

autorisent l'application de l'opération de friture à des produits très thermosensibles (fruits riches en sucres réducteurs,…) (Vitrac et Raoult-Wack, 2002 ; Torezan, *et al*., 2006), et minimisent les réactions chimiques (e.g. formation d'acrylamide) intervenant en surface (Granda et Moreira, 2005). Les changements de texture sont inférieurs à ceux observés à pression atmosphérique (cuisson moins poussée) et conduiraient — sans que cela soit clairement démontré — à une imprégnation en huile elle aussi plus faible (Sijbring et Velde, 1969).

1.3. Impact d'un procédé thermohydrique sur les micronutriments

Les mécanismes d'évolution de micronutriments dans des matrices alimentaires soumis à des opérations unitaires mettant en jeu des températures élevées (cuisson au four, cuisson-extrusion, blanchiment, stérilisation) et/ou des transferts de matières (blanchiment, séchage…), doivent permettre d'enrichir par analogie, la connaissance des processus susceptibles de représenter l'impact de l'opération de la friture sur le devenir des micronutriments. Il s'agit en particulier d'établir des correspondances entre phénomène et nature des molécules incriminées (hydrosolubles, liposolubles, thermosensibles…), et pour des conditions limites différentes comme :

- Le couplage entre le transport d'eau liquide et le transport des molécules hydrosolubles ;
- Le couplage entre le transport huile et le transport des molécules liposolubles ;
- La prise en compte des champs de températures et teneurs en eau hétérogènes capables de développer des surchauffes localisées et/ou étendues.

Lors d'une opération telle que le blanchiment, siège de transferts d'eau liquide à haute température, une partie importante de la vitamine C et une partie faible des caroténoïdes sont dissipées : 95% (p/p) de l'acide L-ascorbique d'épinard (Ponne, 1994) et de 10 à 20% (p/p) des caroténoïdes de fruits et légumes pendant un blanchiment (Pinheiro Sant'Ana *et al*., 1998 ; Pokorny, 1999). En réduisant les transferts d'eau par une cuisson à la vapeur d'eau ou par micro-ondes, les taux de rétention de vitamine C des légumes sont supérieurs de 30 à 80% par rapport à une cuisson par immersion dans de l'eau (Masrizal *et al*., 1997). D'autres auteurs (Duodu *et al*., 1999) observent des pertes en acide L-ascorbique de 84 à 90% (p/p) lors de la cuisson (dans l'eau ou micro-ondes).

La friture n'épargne pas la vitamine C, puisque 27 à 40% de pertes sont constatées sur des fruits et légumes frits (Augustin *et al*., 1981 ; Hassen et Weber 2003). Pour les caroténoïdes, les pertes varient de 29 à 50% pour les fruits et légumes frits (Pinheiro Sant'Ana *et al.*, 1998

; Pokorny, 1999). Ces pertes seraient toujours plus élevées pour une friture que pour une autre cuisson. Fillion et Henry (1998) supposent un entraînement des caroténoïdes vers l'huile de friture, sans que cela soit clairement démontré.

Le couple (T, t) a un effet important sur la dégradation des caroténoïdes dans la carotte. Par un choix judicieux de (T, t), la perte en caroténoïdes est réduite de 16% (p/p) à 70% (p/p) lorsque la température de l'air augmente de 65 à 150 $°C$, pour un séchage par entraînement. Le traitement optimal est situé vers les températures les plus fortes : c'est l'idée des traitements *haute température temps court* (Bimbenet et Trystram, 2002). En revanche, Sulaeman *et al*. (2001) infirment cette recommandation. En effet, pendant l'élaboration des chips de carotte lorsque la température de l'huile augmente de 160 à 185 $°C$, les pertes en caroténoïdes augmentent de 4 à 31% (p/p).

1.3.1. Modélisation des réactions biochimiques et biologiques

L'approche générale des réactions (thermodégradation, oxydation de micronutriments, réaction de Maillard, …) dans les aliments est étudiée par l'évolution d'une concentration (de la molécule cible) en fonction du temps afin de déterminer une constante de la réaction. Cette constante fournit ainsi une mesure de la réactivité et de la stabilité des molécules dans un système donné.

1.3.1.1. Nature des réactions

De très nombreuses réactions sont mises en œuvre lors de la transformation des aliments solides (Bohuon, Broyart, Trystram, 2006). Il s'agit d'hydrolyses (lipides, glucides, protéines), de dénaturation (protéines), d'oxydation (vitamines), de polymérisation (lipides, protéines), d'isomérisation (vitamines, lipides), de réaction de Maillard (formation de couleur par interaction entre acides aminés et glucides), etc. (Belitz, Grosch et Schieberle, 2004). Pendant le procédé de friture, les réactions chimiques sont généralement favorisées et plus intenses dans la croûte que dans la partie centrale (Pokorny, 1999). Un grand nombre d'hypothèses simplificatrices sont généralement posées pour représenter la dynamique d'une réaction selon sa nature. Les schémas réactionnels sont souvent complexes et leurs représentations résultent d'une suite de réactions élémentaires en série et/ou parallèles (Pokorny, 1999 ; Broyart, 2002).

1.3.1.2. Vitesse des réactions

Dans la plupart des applications alimentaires, la majorité des transformations intervenant obéissent à des lois cinétiques d'ordre 0 ou 1 (Broyart, 2002). Selon Montaño *et al*. (2006),

pendant le stockage des olives pasteurisées, la dégradation de l'acide ascorbique suit une cinétique d'ordre 1. Ils observent que le taux de dégradation augmente avec la température de stockage. De la même façon, Erenturk *et al*. (2005), montrent que la dégradation de l'acide L-ascorbique suit une cinétique d'ordre 1 pendant le séchage à l'air des fruits de l'églantier. D'après Al-Zubaidy et Khalil (2007), lors du stockage de jus de citron non concentré (normal) et concentré (50°brix), l'évolut ion de l'acide ascorbique suit un modèle cinétique d'ordre 1.

Dans le cas de caroténoïdes, Sulaeman *et al*. (2003) ont évalué la dégradation des caroténoïdes (α-carotène, β -carotène et 9-cis-β-carotène) pendant le stockage de chips de carotte. Ils ont corrélé les variations de couleur (en mesurant le paramètre de couleur a*) en fonction de la teneur en caroténoïdes et ils observent une cinétique de dégradation d'ordre 1. D'autre part, il est bien reconnu que la vitesse de dégradation des caroténoïdes est affectée par l'effet de la lumière et de l'oxygène suivant une réaction d'ordre 1. En outre, la dégradation des caroténoïdes dans des milieux déshydratés suit une cinétique de réaction pseudo-1. L'effet de la concentration initiale en caroténoïdes dans les systèmes étudiés est peu compris.

L'ordre de réaction n'est qu'un paramètre empirique sans réelle signification physique. Ainsi, pour un composé X , de concentration à l'instant t , $X^{(t)}$ (exprimé en kg de X par unité de masse de produit), la vitesse de diminution de la concentration $d\,X^{(t)}/d\,t$ est calculée selon l'équation [1.1] pour une réaction d'ordre 1.

$$\frac{d\,X^{(t)}}{d\,t} = -k\,X^{(t)} \qquad [1.1]$$

k , désigne la constante de réaction (s^{-1}). Dans le cas de solides alimentaires, le point clé est la prise en compte du caractère hétérogène du matériau (e.g. frite) et d'une distribution spatiale des niveaux de réaction. Le plus souvent lors d'un traitement thermique, le solide est considéré comme thermiquement mince (alors que le nombre de Biot est rarement inférieur à 0,1), et les effets des gradients (température, teneur en eau, a_w , etc.) sont négligés (Wilkinson *et al*., 1981 ; Ahmed *et al*., 2002 ; Montaño *et al*., 2006). La constante de réaction est le plus souvent une « moyenne » sur le volume total du produit (Bohuon, Broyart, Trystram, 2006).

1.3.1.3. Facteurs d'influences des constantes de réaction

Effet de la température

La constante de réaction k dépend de nombreux paramètres environnementaux tels que l'oxygène dissout, la température, la teneur en eau, l'a_w, le pH, la force ionique, etc. (Villota et Hawkes, 1992). Pour des micronutriments – par exemple, une réaction d'oxydation – l'effet de la température sur la constante de réaction ne peut pas être négligé (Al-Zubaidy et Khalil, 2007 ; Corradini et Peleg, 2006). Dans la majorité des cas, la loi d'Arrhenius est mobilisée :

$$k = k_0 \, exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad [1.2]$$

Où k_0 désigne un facteur dit de collision (s^{-1}), E_a une énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$), R la constante de gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et T la température (K). Les valeurs d'E_a varient sur un domaine large de 40 à 180 $kJ \cdot mol^{-1}$ pour les différents composés (macro et micronutriment) présents dans la matrice alimentaire (Villota et Hawkes, 1992). En remarquant que la constante de vitesse s'exprime comme l'inverse d'un temps, pour une réaction isotherme, l'intégration de [1.1] donne :

$$log\left(\frac{X^{(t)}}{X^{(0)}}\right) = -\frac{t}{D_T} \quad \text{avec} \quad D_T = \frac{ln\,10}{k} \qquad [1.3]$$

D_T apparaît la durée (en s) nécessaire pour diviser par 10 la concentration en X par rapport à sa valeur initiale $X^{(0)}$. Ce formalisme, très utilisé en thermobactériologie, se veut plus figuré que le formalisme de type cinétique chimique. La conversion entre l'énergie d'activation E_a et le facteur z est réalisable selon :

$$E_a = ln10 \times \frac{RT^2}{z} \qquad [1.4]$$

z (en K) est l'élévation de température nécessaire pour diviser par 10 le temps D_T.

Effet de la teneur en eau

La vitesse de la plupart des réactions chimiques et biochimiques augmente avec la teneur en eau à l'exception des oxydations non enzymatiques, qui sont favorisées à de très basses teneurs en eau (Cheftel et Cheftel, 1977 ; Le Meste et Chiotelli, 2002 ; Berlitz, Grosch et Schieberle, 2004). Plus la teneur en eau diminue, plus l'énergie nécessaire est importante pour susciter les interactions ou réactions chimiques entre les composés (Cheftel et Cheftel, 1977). Dans les produits peu hydratés, l'eau influence aussi la vitesse des réactions en contrôlant la diffusion des réactants. Pour qu'une réaction ait lieu, il faut que les réactants

aient acquis — par hydratation ou augmentation de la température — une mobilité suffisante pour diffuser les uns vers les autres et mettre en contact leurs sites réactionnels respectifs (Le Meste et Chiotelli , 2002). Par exemple, une augmentation de la teneur en eau augmente la mobilité des facteurs pro-oxydatifs dans la matrice solide (Villota et Hawkes, 1992). Certains auteurs font une corrélation entre le facteur de collision avec la teneur en eau ou l'activité en eau. $k_0 = f(a_w, W)$ (Erenturk *et al*., 2005). Des démarches similaires sont proposées avec le pH ou la teneur en eau dans le terme exponentiel de la loi d'Arrhenius (Ilo et Berghofer, 1999).

1.3.1.4. Cinétique de dégradation de la vitamine C

Le tableau 5 regroupe les valeurs des constantes cinétiques de dégradation de l'acide ascorbique dans différentes matrices liquides et solides. L'énergie d'activation de la réaction de dégradation de la vitamine C varie sur une plage relativement large allant de 21,4 à 171,7 $kJ.mol^{-1}$ pour la pulpe de fraise et le petit pois, respectivement. Les variations de cette grandeur ne semblent pas liées à l'état physique de l'aliment (solide/liquide) ou à sa composition (fruits, légumes, produits amylacés). Les constantes de vitesse de réaction sont, elles aussi, très variables allant de 7,4 x 10^{-4} à 7,1 x 10^{-5} s^{-1}. Par ailleurs, la présence d'oxygène accélère la vitesse de dégradation de la vitamine C au cours du procédé (Erenturk *et al*., 2005). De même, la teneur en eau de la matrice alimentaire serait un des déterminants de la vitesse de réaction (Khraisheh *et al*., 2004) ; pourtant aucune logique ne semble se dégager des résultats présentés dans le tableau 5. En effet, les échantillons à haute teneur en eau libre (jus de citron, etc.) ont des énergies d'activation du même ordre que certaines farines d'a_w de 0,25.

1.3.1.5. Cinétique de dégradation des caroténoïdes

L'énergie d'activation de la réaction de dégradation des caroténoïdes et du rétinol dans différentes matrices alimentaires au cours des procédés thermiques a été déterminée par de nombreux auteurs (tableau 6).

Tableau 5. Énergies d'activation (E_a) et constantes de vitesse de réaction (k) de l'acide ascorbique obtenues à partir des expériences réalisées en différents systèmes alimentaires.

matrice	Vitamine Hydrosoluble	T (°C)	temps^{-1}	$k(s^{-1})$	E_a $(kJ \cdot mol^{-1})$
-Chips (stockage)		2 - 50	semaines	0 - 0,096	- a
-Pulpe de fraise		60 - 97	s	0,15	21,4 b
-Farine (aw = 0,25)		26	jours	$1,4 \times 10^{-4}$	46 c
-Jus de citron		28 - 45	semaines	0,067 - 0,207	53,47 b
-Jus de citron (9-50°brix)		0 - 60	s	$8,2 \times 10^{4}$ - $7,1 \times 10^{5}$	57,8-64,06 d
-Aliments divers	acide	65 - 105	-	-	58,6-71,2 e
-Farine (aw = 0,65)	ascorbique	26	jours	$2,1 \times 10^{-3}$	93,4 c
-Tomate pressée					
Variété A		120 - 150	min	0,049 - 0,487	105,5 f
Variété B				0,071 - 0,864	115,1 f
-Orange pressée		120 - 150	min	0,076 - 0,967	117,6 f
-Matrice de Maltodextrine (0,17 – 1,68 g d'eau par g de matière sèche)		75 - 140	s	$7,4 \times 10^{-4}$ - $1,023 \times 10^{-1}$	53,02-168,67 g
-Petit pois		110 - 132	min	2 - 5×10^{-4}	171,7 h

a, Wills et Silalahi (1990) ; b, Castro (2004) ; c, Beillot (2003) ; d, Al-Zubaidy et Khalil (2007) ; e, Laing *et al.*, (1978) ; f, Van den Broeck *et al.*, (1998) ; g, Frias *et al.*, (1998). ; h, Lathrop et Leung (1980).

Tableau 6. Énergies d'activation (E_a) et constantes de vitesse de réaction (k) des caroténoïdes et du rétinol obtenues à partir des expériences réalisées en différents systèmes alimentaires.

matrice	Vitamine liposoluble	T (°C)	temps^{-1}	$k(s^{-1})$	E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)
-Purée de papaye	caroténoïdes	70 - 105	heures	0,22 - 0,43	33 i
-Matrice model (cellulose)	rétinol		s	$1{,}07 \times 10^{1}$ - $2{,}54 \times 10^{2}$	28,5 - 42,9 j
-Patate douce	caroténoïdes	60 - 80	min	$4{,}7 \times 10^{-4}$ – $1{,}16 \times 10^{-3}$	43,96 k
-Carotte (stocké cru et transformé en jus)	caroténoïdes	-20 - 121	heures	1×10^{-4} – 1,6	57,8 ± 9,2 l
-Crabe bleu (mesure de couleur par méthode colorimétrique du paramètre a*)	caroténoïdes	76,6 - 100	min	0,537 – 3,47	94,2 k
-Huile	β-carotène	75 - 95	heures	0,042 – 0,326	109,7 m
-Purée de fois	trans-rétinol	102,9 - 126,7	s	17,9 – 162,3x10-5	112±9 n
-Jus d'orange	β-carotène	75 -100	s	2,9 – 51,1x 10-5	117 o

i, Ahmed *et al.*, (2002) ; j, Manan *et al.*, (1995) ; k. Himelbloom *et al.*, (1983) ; l, Desorby *et al.*, (1998) ; m, Beillot (2003) ; n, Wilkinson *et al.*, (1981) ; o, Dhuique-Mayer *et al*, (2005).

Cette grandeur varie sur une plage assez large (de 28,5 à 112 $kJ.mol^{-1}$) mais plus réduite que celle de la vitamine C. Les caroténoïdes apparaissent plus thermorésistants que la vitamine C. La comparaison des résultats obtenus sur différentes matrices (jus d'orange, patate douce, etc.) ne permettent pas d'identifier clairement l'influence de l'état physique et de la composition biochimique de l'aliment sur l'énergie d'activation. Les paramètres réactionnels de la vitamine A préformée (rétinol) dans les produits animaux sont du même ordre de grandeurs que les caroténoïdes des produits végétaux. Les deux grandes voies de dégradation des caroténoïdes sont (*i*) l'isomérisation et (*ii*) l'auto-oxydation ; certaines voies aboutissent à la formation de composés aromatiques (Villota et Hawkes, 1992 ; Berlitz, Grosch et Schieberle, 2004).

1.3.2. Modélisation des transferts lors d'une friture

La plupart des modèles de transfert d'énergie et de matière proposés dans la littérature sont des modèles à front qui prennent en compte la chaleur latente de vaporisation (Ateba et Mittal, 1994 ; Farkas *et al*., 1996a, 1996b ; Moreira *et al*., 1995a ; Southern, *et al*., 2000 ; Vitrac, 2000 ; Yamsaengsung et Moreira, 2002a, 2002b ; Baik et Mittal, 2005). Le transport d'énergie par entraînement est négligé.

1.3.2.1. Les modèles spécifiques de friture

Des modèles de transfert au cours de friture de matériau ont été essentiellement développés par : Ufheil et Escher (1996) ; Ateba et Mittal (1994) ; Moreira *et al*., (1995a) ; Farkas *et al*., (1996a, 1996b) ; Ni et Datta (1999) ; Williams et Mittal (1999) ; Vitrac (2000), Farid (2002), Yamsaengsung et Moreia (2002b) et Baik et Mittal (2005). Le tableau 7 recense les diverses lois phénoménologiques utilisées pour décrire les différents transports et les méthodes de couplage envisagées.

1.3.2.2. Le transport d'énergie

L'essentiel du couplage entre les transports de matière et d'énergie s'effectue au niveau du terme de taux de vaporisation, et par la prise en compte de la température d'ébullition lorsque la pression s'élève (Ni et Datta, 1999 ; Vitrac, 2000). La conductivité thermique évolue en fonction de l'état d'avancement du séchage (Ateba et Mittal, 1994 ; Baumann et Escher, 1995 ; Farkas *et al*., 1996a, 1996b ; Ngadi *et al*., 1997 ; Williams et Mittal, 1999 ; Vitrac, 2000).

Tableau 7. Comparaison des différents modèles de « friture » de la littérature.

Phénomènes	Références												
	1	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***	***8***	***9***	***10***	***11***	***12***	***13***
Transfert et transport d'énergie	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■		
Convection (h_c constant)	■		■	■			■						
Convection (h_c variable)					■			■			■		■
Conduction		■		■									■
Modèle de front		■	■	■			■	■	■	■			
Transport de matière	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Eau liquide					■		■		■				
Gradient de pression totale (perméabilité)									■				
Gradient par capillarité					■		■						
Gradient de concentration													
Eau vapeur	■	■	■	■	■	■		■	■	■	■	■	■
Gradient de pression totale (perméabilité)	■		■	■	■		■	■	■		■	■	■
Gradient de concentration		■			■								
Knudsen			■						■				
Prise en compte de pression partielle							■						
Huile	■	■	■	■	■				■	■		■	■
Gradient de pression totale					■							■	■
Gradient par capillarité		■	■	■			■						
Gradient de concentration	■												
Couplage matière et chaleur	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■			■
Pression partielle en fonction de la température					■		■						■
Conduction chaleur et diffusion matière	■	■		■		■	■	■					■

(1) Baumann et Escher (1989) ; (2) Ateba et mittal (1994) ; (3) Moreira *et al*., (1995a) ; (4) Farkas *et al*. (1996a) ; (5) Ni et Datta (1999) ; (6) Williams et Mittal (1999) ; (7) Vitrac (2000) ; (8) Southern *et al*., (2000) ; (9) Yamsaengsung et Moreira (2002a) ; (10) Baik et Mittal (2002) ; (11) Costa *et al*., (1999) ; (12) Ngadi *et al*., (1997) ; (13) Grenier (2006).

1.3.2.3. Le transport de matière

Transport d'eau : La conduction fait intervenir des propriétés thermophysiques moyennes basées sur diverses lois de mélange. Du point de vue des conditions aux limites un coefficient constant est souvent utilisé. Ni et Datta (1999), Southern *et al*. (2000), Costa *et al*.

(1999), introduisent un coefficient qui dépend du flux de vapeur. La vapeur est généralement transportée sous l'effet d'un gradient de pression totale (Farkas *et al*., 1996a, 1996b ; Yamsaengsung et Moreira, 2002a, 2002b). Le modèle de Vitrac (2000) prend en compte un gradient de pression partielle. Quelques modèles incluent le gradient de teneur en eau et la diffusion moléculaire. Trois modèles (Ni et Datta, 1999 ; Vitrac, 2000 ; Yamsaengsung et Moreira, 2002a, 2002b) introduisent le déplacement de l'eau liquide.

Transport d'huile : Les modèles de pénétration d'huile sont développés dans le but de déterminer la quantité d'huile qui pénètre lors du traitement. Cette pénétration est prise en compte principalement de deux façons :

- La première consiste à introduire une pénétration sous l'effet d'un gradient de pression d'huile. Celle-ci correspond à la soustraction de la pression capillaire à la pression totale (Ngadi et al., 1997 ; Ni et Datta, 1999) ;
- La seconde concerne une pénétration d'huile par diffusion moléculaire (Baumann et Escher, 1995).

1.3.3. Analyse du couplage transfert de matière et d'énergie sur les micronutriments

Dans la littérature, les modèles de couplage de transport de matière, d'énergie et d'altération de micronutriments au cours de la friture sont à notre connaissance inexistante. La dynamique des réactions a été peu couplée à celle de transport d'énergie et de matière en génie des procédés alimentaires. Pour les opérations de stérilisation et pasteurisation, la démarche consiste à intégrer la température réelle du produit et des réactions de destructions de micro-organismes avec la prise en compte de réaction de dégradation de micronutriments (Hallström *et al.*, 1988 ; Cunha *et al*., 1997). Ces approches sont classiquement étudiées sur des aliments supposés homogènes et utilisent les notions de valeur cuisatrice. Elles sont rarement abordées dans les conditions hétérogènes et variables, telles qu'elles se développent au sein des aliments en cours de transformation (Labuza, 1982).

1.3.3.1. Transport d'énergie et réaction

Ghani *et al*. (2001 et 2002) ont modélisé l'évolution de la vitamine C pendant la stérilisation de boites de conserve et de poches contenant des soupes de carotte ou de jus d'orange. Le modèle couple réaction, transfert d'énergie et mécanique des fluides. Il est résolu par la méthode des éléments finis (CFD). Dans le même esprit Silva *et al* (1997) et Avila *et al*. (1996) ont modélisé l'impact de pasteurisation de boites de purées des fruits sur la vitamine C. D'autres réactions ont été couplées au transfert d'énergie. Par exemple, l'inactivation de la peroxydase – avec une cinétique d'ordre 1 – lors du blanchiment de végétaux (Martens,

2001). Quelques travaux avaient été amorcés dans ce sens, il y a prés de 25 ans (Labuza, 1982). Brun (1980) s'intéresse à l'inactivation de la phosphatase dans des gouttelettes de lait.

1.3.3.2. Transport de matière et réaction

Les démarches théoriques couplant transports de matière et réaction restent limitées. Il s'agit de transport de solutés ou de gaz. Pour des solutés, le transport d'OH^- au sein de pommes de terre a été couplé à une réaction de saponification (dans la peau) et d'hydrolyse de l'amidon (dans la chair) afin d'évaluer l'impact d'un pelage chimique de pomme de terre par immersion dans une solution aqueuse (Chavez, 1997). La gélification de gel d'alginate a été abordée par Treml (2000) en couplant le transport de Cu^{2+} dans une solution aqueuse d'alginate avec une transition sol-gel. Le transport de gaz (O_2, CO_2) dans des tissus végétaux a été couplé à des mécanismes respiratoires de végétaux conditionnés sous atmosphère contrôlée (Lammertyn, 2003).

1.3.3.3. Transport d'énergie, de matière et réaction

Ramesh *et al*. (2001) ont étudié l'effet du séchage sur la qualité du paprika. Le modèle intègre le transport d'eau par diffusion et le transport d'énergie avec des réactions d'altération de micronutriments (tocophérol, caroténoïdes, vitamine C). Différents modèles de transport d'eau et d'énergie ont été couplés à une réaction de gélatinisation de l'amidon lors de cuisson à l'eau de riz ou de blé (Bakshi, 1982 ; Stapley, 1998).

Bien qu'innovante, ces démarches restent timides vraisemblablement freinées par le manque d'information sur les paramètres de ces réactions et par les difficultés numériques qui tendent cependant à s'amoindrir.

1.4. Conclusions et objectifs de l'étude

L'analyse bibliographique montre que l'opération de friture met en œuvre tant à l'échelle du procédé que du matériau, un grand nombre de couplages singuliers. Le transfert d'énergie provoque le mouvement d'eau vers l'extérieur, et de manière concomitante, une cascade de réactions et transformations physico-chimiques dans le matériau.

Ainsi des réactions de thermo-oxydation, dégradation, transformation et pertes de composés d'intérêt nutritionnel entre l'huile et l'aliment s'opèrent, dépendant principalement de l'intensité du procédé (température, temps) et des caractéristiques propres de l'aliment (taille, forme et composition chimique). Le matériau extrait du bain d'huile est alors le plus

souvent très différent du matériau initial. Il est déformé (expansé ou retiré), fissuré, hétérogène, partiellement poreux. Sa couleur et ses arômes ont été fortement modifiés. De plus, le retour du matériau à température ambiante a pour conséquence une formulation du matériau par une imprégnation secondaire en huile. La complexité et l'hétérogénéité de l'aliment intervenant dans la friture rendent les études réactionnelles, de dégradation, ou perte des composés d'intérêt nutritionnel complexes.

Dans ce travail, nous tenterons :

1. d'étudier et de caractériser le comportement physicochimique de produits typiques consommés en Amérique Latine : «tajadas» (produit épais, type frite) et «tostones» (produit mince, type chips) élaborés à base de plantain (*Musa* AAB «baraganete») au cours du procédé de friture par immersion forcée.
2. d'établir un diagnostique sur le devenir de quelques micronutriments d'intérêt (acide L-ascorbique, α-carotène, β-carotène et leurs isomères) lors du procédé de friture.
3. de développer des outils et des méthodes de modélisation du couplage transfert d'énergie et de matière sur la dynamique réactionnelle de disparition ou d'apparition des composés d'intérêt nutritionnel.
4. de proposer des conseils de conduite du procédé de friture afin de maximiser les taux de rétention des composés d'intérêt nutritionnel.

2. Matériels et Méthodes

Les couplages entre les transferts (chaleur et matière) et les réactions de dégradation de micronutriments et l'apparition de néoformés ont été étudiés à la fois sur des produits alimentaires épais appelés « tajadas », et fins appelés « tostones ». Ce sont des produits typiques consommés dans les pays d'Amérique du sud. L'élaboration de ces deux produits résulte d'une friture (tajadas) ou du séquençage de deux fritures (tostones) de plantain (*Musa* AAB « barraganete »). Un dispositif expérimental permet de mesurer en ligne l'état du matériau alimentaire immergé dans le bain de friture (teneur en eau, température). Ce chapitre récapitule le procédé de fabrication des produits à base de plantain et détaille plus particulièrement les protocoles d'analyses physico-chimiques (dosages des micronutriments) ayant fait l'objet de développements importants compte tenu de la nature spécifique des produits : matériau amylacé gélatinisé, riche en lipides et en sucres réducteurs.

2.1. Le plantain

Le plantain utilisé est *Musa* AAB variété « barraganete ». Les plantains ont été achetés dans un centre commercial de fruit et légumes à Montpellier (France), en provenance de l'Équateur, au stade de maturité 2 : la peau verte légèrement jaune et la texture ferme. Cet état de maturité correspond au critère de sélection de la matière première retenu traditionnellement par les industries du secteur et par les petits transformateurs du plantain (Diaz *et al.*, 1997). Les changements de composition et de texture du plantain vert deviennent significatifs au-delà d'une semaine (John et Marchal, 1995). Entre l'achat et leur traitement par friture, les plantains sont stockés en chambre froide à 13 ± 2 $°C$ pendant moins de 3 jours. Au cours de cette période, aucun changement de la couleur de la peau et de la teneur en eau du plantain frais n'a été décelé.

2.2. L'huile de friture

L'huile utilisée est de l'oléine de palme raffinée (huilerie Cauvin, Nîmes, France). C'est une huile de couleur blanche, solide à une température ≤ 20 $°C$ **,** et jaune doré à l'état liquide. À 160 $°C$, température moyenne des huiles de friture, la masse volumique et la viscosité dynamique de l'huile valent 850 ± 12 $kg \cdot m^{-3}$ et 2,0 – 2,5 $Pa \cdot s$, respectivement (Vitrac, 2000). La masse volumique de l'huile diminue lorsque la température augmente de 0,652 ± 0,004 $kg \cdot m^{-3}$ par degré Kelvin dans la gamme de 120 à 180 $°C$ (Vitrac, 2000). Afin de minimiser les variations de propriétés thermo-physiques de l'huile lors de son vieillissement, l'huile est recyclée après une période de 12 heures de chauffe. L'huile est préchauffée 2 heures avant son utilisation sous une faible agitation. Ceci correspond à une fenêtre utile pour les essais de friture de 10 heures.

2.3. Équipement de friture

La figure 15 présente le dispositif de friture utilisé, constitué de plusieurs éléments dont : une friteuse ménagère parallélépipédique en acier inoxydable (type KPB 50, Kenwood, France) de dimension 0,30x0,15x0,13 m^3, remplie d'environ 4 kg d'huile ; un thermoplongeur d'une puissance électrique de 1,6 kW aménageant une zone froide de 30 mm au-dessus du fond de la friteuse ; un agitateur mécanique ; l'arbre de rotation est muni de deux turbines à débit radial (type Rushton) de faible diamètre 30 mm et de faible section de pale (6 pales de 15x5 mm^2 par turbine). La vitesse de rotation de16,8 $rad \cdot s^{-1}$ et le flux d'huile radial provoquent un écoulement turbulent de l'huile sans aération. Cette agitation homogénéise le champ de température.

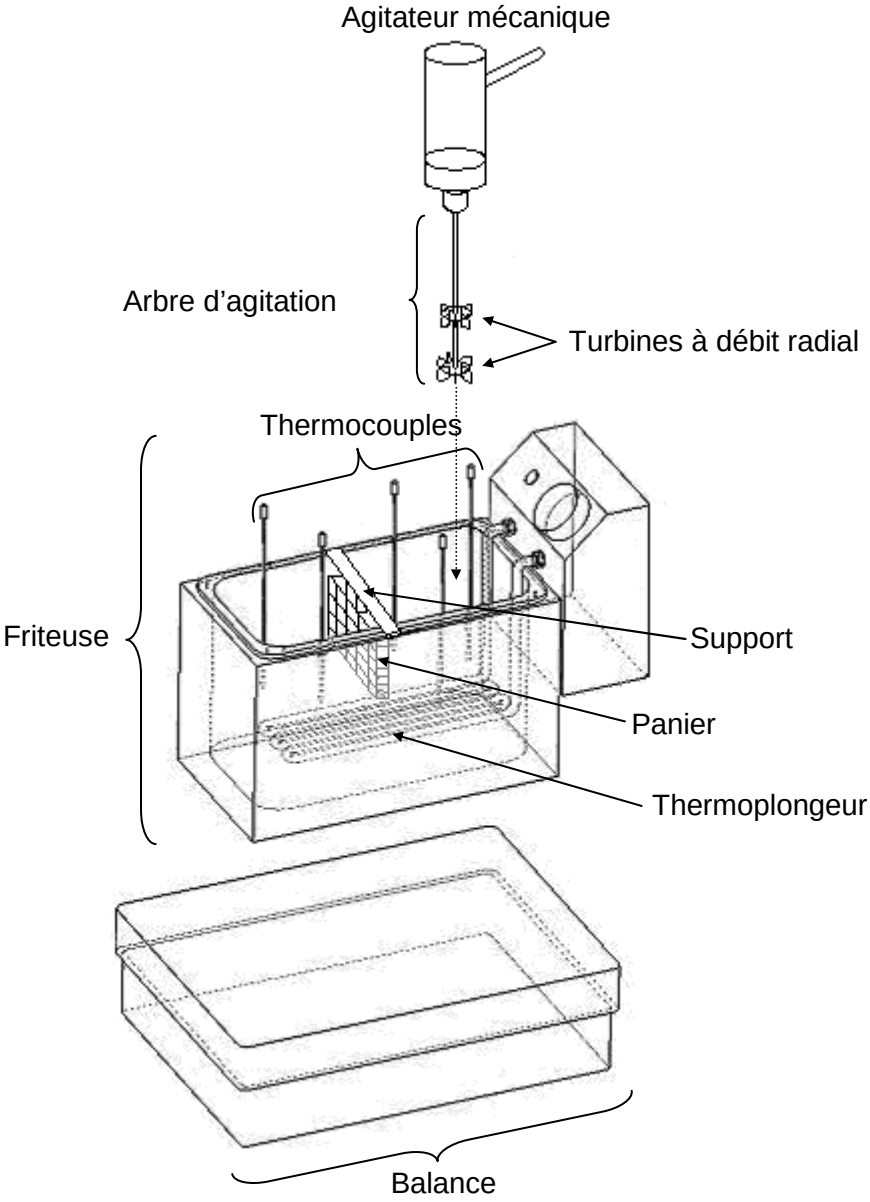


Figure 15. Dispositif expérimental de l'équipement de friture.

Des paniers permettant l'immersion forcée et verticale des six tranches de plantains ; 5 thermocouples (type K, Ø 1,5 mm, gainés inox, TC France) de précision absolue ≤ 0,6 $°C$. Les thermocouples sont étalonnés en début de friture avec une sonde platine Pt100 (précision absolue ≤ 0,06 $°C$ à 0 $°C$, TC France). Ils sont répartis autour des paniers renfermant les tranches de plantain. L'ensemble friteuse est disposé sur une balance (type Metler Toledo, France) de capacité de 32 kg et d'une précision de 10^{-4} kg. La balance est reliée à un PC par un câble RS 232. Un logiciel (National Instruments, USA) permet l'acquisition des données à la fréquence de 6 Hz.

La température moyenne du bain d'huile, notée T_∞, est régulée au moyen d'une régulation numérique (PID) basée sur la moyenne arithmétique des 5 thermocouples (précision absolue ≤ 0,6 $°C$). Le logiciel de contrôle-commande a été développé sous Labview (version 5.1, National Instrument, USA). Avec un rapport massique huile/plantain proche de 100, la régulation maintient la dispersion des températures en deçà des limites suivantes : T_∞ -3 $°C$ et T_∞ +1 $°C$.

2.4. Protocole de préparation du plantain

2.4.1. Parage du plantain en cylindres

Trente minutes avant le traitement, les plantains crus sont sortis de la chambre froide et découpés suivant le protocole présenté par la figure 16. Trois cylindres (diamètre : 30,0 ± 0,2 mm et épaisseur : 10,0 ± 0,2 mm, masse : 7,0 ± 0,8 g) sont extraits de la partie centrale de chaque plantain avec deux lames parallèles puis à l'emporte-pièce.

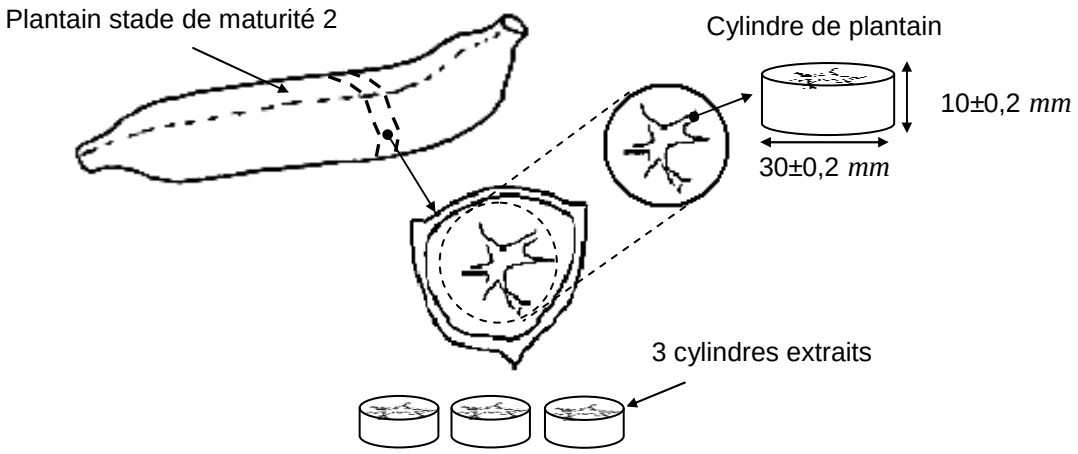


Figure 16. Préparation des cylindres de plantain, découpe et prélèvement.

2.4.2. Procédé de fabrication des tajadas

L'élaboration des tajadas est schématisée sur la figure 17a. Six cylindres provenant de deux plantains (dont la masse initiale est mesurée $m_{plantain}^{(0)}$) sont placés dans un panier en acier inoxydable (36 x 36 x 36 mm) grillagé (maillage 4 mm). Le panier maintient ainsi les cylindres de plantain en immersion forcée durant la friture. Un vérin pneumatique actionne le panier verticalement afin de déposer délicatement la partie supérieure du panier sur le rebord de la friteuse.

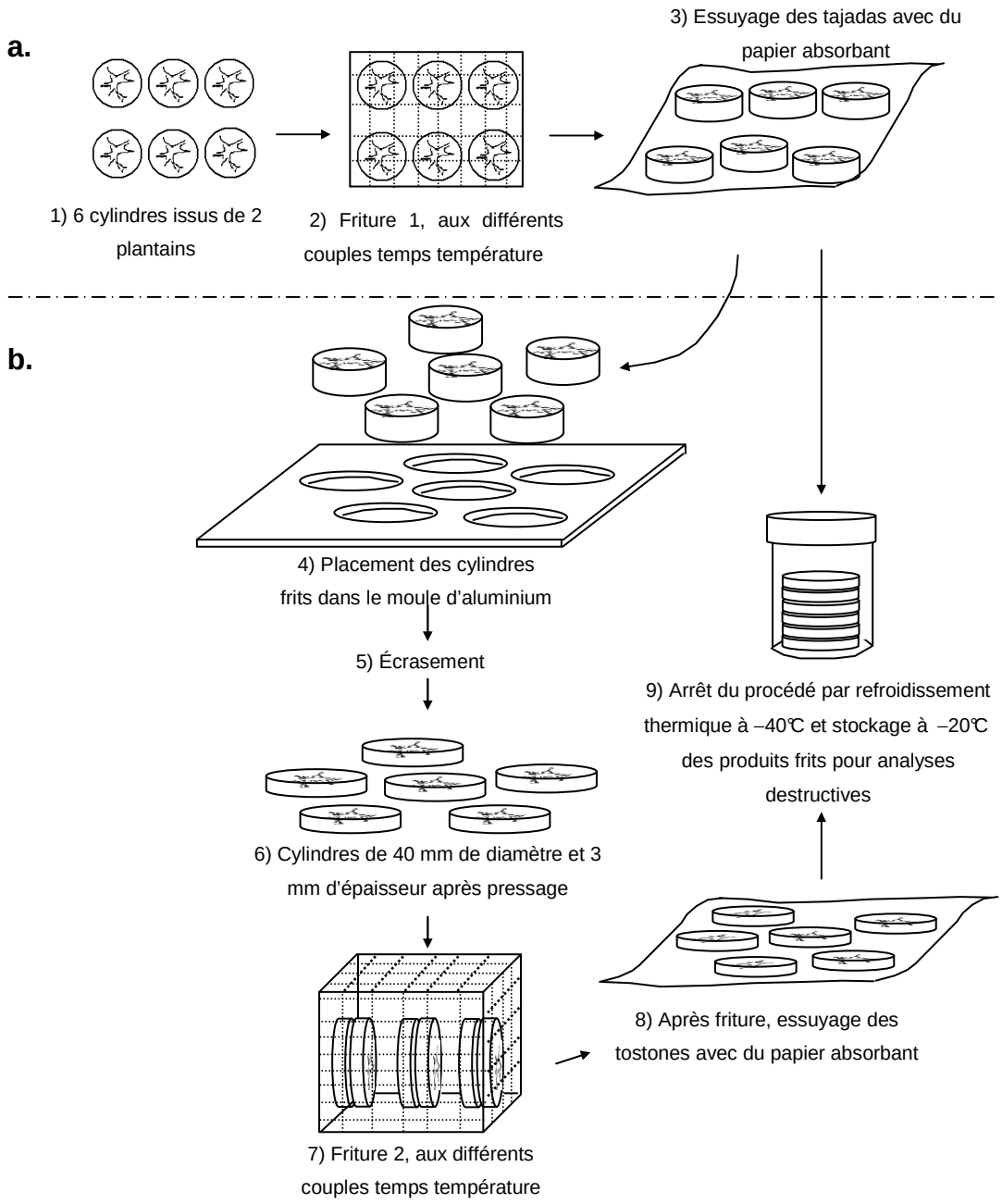


Figure 17. Schéma d'élaboration, (a) des tajadas et (b) des tostones.

Quatre conditions temps/températures ont été utilisées et permettent d'obtenir des tajadas de même teneur en eau résiduelle proche de 30 g/100 g de produit fini. Ces conditions temps/températures sont : 24 min à 120 $°C$; 13 min à 140 $°C$; 7 min à 160 $°C$; 4 min à 180 $°C$. Au temps t de prélèvement, les six cylindres épais (tajadas) sont essuyés avec du papier (ouate d'essuyage industriel) afin d'absorber le film d'huile résiduel en surface ; la masse initiale est mesurée ($m_{plantain}^{(t)}$). Les cylindres sont recouverts de film plastique étirable, puis placés dans un pot cylindrique hermétique, pour être ensuite congelés dans une cellule de surgélation rapide ventilée à -50 $°C$ (cellule Facis-type CSF 140, Italie). Les échantillons sont ensuite stockés à -20 $°C$ pour les analyses ultérieures.

2.4.3. Procédé de fabrication des tostones

L'élaboration des tostones est schématisée sur la figure 17b. Le procédé de fabrication consiste en une première friture identique à celle précédemment décrite pour les tajadas. Les tajadas, de teneur en eau proche de 50 g/100 g de produit, sont insérées dans les « trous » d'un moule d'épaisseur 3,00 ± 0,01 mm, puis placées sous le piston d'une presse (Sakaya press, Taiwan). À la suite de l'écrasement, les 6 cylindres minces obtenus (diamètre : 40,0 ± 0,5 mm et épaisseur : 3,0 ± 0,1 mm, masse : 4,50 ± 0,45 g) sont placés dans le panier puis à nouveau frits. Le temps total entre la sortie de la première friture et le début de la deuxième friture n'excède pas 90 s. Au temps t de prélèvement, les six cylindres minces (tostones) sont essuyés, placés dans un pot hermétique, congelés, puis stockés à -20 $°C$ pour des analyses ultérieures.

Dans certains cas, pour identifier la part d'huile entrée en cours de friture (pendant l'immersion) et celle lors du refroidissement (à l'air), les cylindres de plantain à la sortie du bain de friture ont été instantanément plongés et agités (pendant 1 à 2 s) dans de l'éther de pétrole (40–60 $°C$) pour enlever l'huile de la surface des cylindres frits. Il s'agissait ainsi d'apprécier la quantité d'huile entrée dans les produits.

2.5. Analyses physico-chimiques

2.5.1. Mesure de la teneur en eau

La teneur en eau d'un produit, notée $W^{(t)}$, est exprimée en kg d'eau par kg de produit. À peu près 10 g de plantain cru ou frit sont séchés pendant 12 h à 50 $°C$ à la pression atmosphérique, puis séchés pendant 12h à 70 $°C$ dans une étuve sous une pression réduite

(Bioblock scientific, France). La répétabilité de la mesure est estimée à ± 1x10^{-4} $kg \cdot kg^{-1}$ de plantain cru ou frit.

2.5.2. Mesure de la teneur en huile

La teneur en huile d'un produit, notée $F^{(t)}$, est exprimée en kg d'huile par kg de produit. La teneur en huile est déterminée en utilisant l'équipement d'analyse ASE 200 (Accelerated Solvent Extractor, DIONEX, USA), par gravimétrie. À peu près 2 g (préalablement séché) d'échantillon de plantain cru ou frit sont placés dans une cellule métallique sous pression (171 kPa). L'extraction de l'huile est réalisée par 5 lavages (de 7 min chacun) avec l'éther de pétrole (40 – 60 $°C$) à une température de 70 ± 1 $°C$. Le solvant et l'huile sont récupérés dans des tubes en verre pré-pesés. Le solvant est évaporé (par injection d'air) et séché dans une étuve à 102 $°C$. L'ensemble est refroidi dans un dessiccateur puis pesé pour déterminer la masse d'huile contenue dans l'échantillon. La répétabilité de la mesure est estimée à ± 0,02 $kg \cdot kg^{-1}$ plantain cru ou frit.

2.5.3. Mesure de la teneur en acide L-ascorbique

La teneur en acide L-ascorbique d'un produit, notée $AA^{(t)}$ est exprimée en mg pour 100 g de plantain (cru ou frit). La méthode chromatographique utilisée a été adaptée des travaux de Polesello et Rizzolo (1990). À peu près 7 g de plantain cru ou frit sont coupés et placés dans un bécher contenant 50 mL de solution tampon d'acide métaphosphorique et hydroxyde de potassium (0,6 mM, pH = 2,5), ensuite homogénéisés à température ambiante (entre 20 – 25 $°C$) à l'aide d'un broyeur (IKA-Werk, Germany) à la vitesse de 105 $rad.s^{-1}$ pendant 10 s. L'extrait est centrifugé pendant 15 min (à 1571 $rad.s^{-1}$ et 4 ± 2 $°C$) pour séparer par solidification de l'huile. La solution aqueuse est récupérée et 10 mL d'hexane sont ajoutés pour retirer le reste d'huile à l'aide d'un ballon de séparation. Le volume final est mesuré puis une partie de l'échantillon est filtrée sur membrane de cellulose de 0,45 μm (Millipore, USA) .

La quantification de la teneur en acide L-ascorbique a été réalisée à l'aide d'une HPLC (Agilent série 1100, USA) et d'une colonne de séparation C–18 (5 μm de taille des particules et 4,6 mm de diamètre et 250 mm de longueur, LichoCART 250-4, Merck, Germany). La solution tampon d'acide métaphosphorique et hydroxyde de potassium a été utilisée comme éluant à un débit de 0,7 $mL \cdot min^{-1}$. Une longueur d'onde de 254 nm a été utilisée pour la détection et la quantification. La co-injection d'un standard d'acide L-

ascorbique (99 % de pureté, Sigma Aldrich, France) a permis l'identification de l'espèce chimique. La répétabilité de la mesure est estimée à ± 0,5 mg par 100 g de produit.

2.5.4. Mesure de la teneur en potassium

La teneur en potassium d'un produit, notée $K^{(t)}$ est exprimée en mg par 100 g de plantain (cru ou frit). À peu près 2 g de plantain cru ou frit (préalablement séchés) sont minéralisés (en cendres) par voie sèche. Après solubilisation, la quantification et l'analyse du potassium sont effectuées à l'aide d'un spectromètre d'émission de plasma ou ICP (type JY50 poly-scanne) dont les caractéristiques principales sont les suivantes : domaine spectral 175-800 nm ; générateur 40,68 MHz, 2400 traits par min et une puissance de 1,5 kW. La répétabilité de la mesure est estimée $\pm$ 0,2 mg par 100 g de produit.

2.5.5. Mesure de la teneur en caroténoïdes

Les teneurs en caroténoïdes (α et β) et isomères d'un produit, notées $\alpha^{(t)}$, $\beta^{(t)}$ et $Iso^{(t)}$, respectivement, sont exprimées en mg par 100 g de produit (cru ou frit). Des échantillons de plantain crus et frits ont été broyés à l'aide d'un broyeur à bille métallique (Dangoumeau 300 ball mill, Prolabo, France) avec de l'azote liquide pendant une durée de 3 min. Après broyage, toutes les précautions ont été prises pour limiter l'exposition de l'échantillon à la chaleur, l'air et la lumière. La méthode d'extraction des caroténoïdes a été adaptée des travaux de Kimura et Rodriguez-Amaya (2002). Du Tert-butyl-methyl-phenol (BHT) à une concentration de 0,1%, (v/v) a été ajouté aux différents solvants organiques utilisés. Sous lumière rouge, à peu près 5 g de poudre congelée sont mis dans un tube en verre (contenant 0,5 g de $MgCO_3$ pour neutraliser les acides organiques présents dans le fruit). Puis 10 mL d'acétone (99,8% v/v pure, Sigma-Aldrich) sont ajoutés et le mélange est agité pendant 5 min.

Après agitation, les extraits des échantillons frits sont stockés pendant 2h à -20 $°C$, pour solidifier l'huile gagnée pendant la friture et pouvoir ensuite la séparer du mélange à l'aide d'un fritté (porosité 4) préalablement refroidi à -20 $°C$. Cette méthode est adaptée des travaux de De-Sá et Rodriguez Amaya (2003). La partie solide est lavée successivement avec 5 mL d'acétone (entre 3 à 5 lavages). Le filtrat est mis dans une fiole à décanter et 10 mL d'éther de pétrole sont ajoutés. La phase organique est ensuite lavée par le NaCl (10% p/v) puis avec de l'eau distillée. À chaque lavage, le mélange est laissé au repos 10 $\min$ pour favoriser la séparation des phases. La phase organique est récupérée, déshydratée avec du sulfate de sodium (Na_2SO4, ≤ 90% v/v pure, Fluka), filtrée sur un fritté de porosité 4

et évaporée à sec dans un rotavapeur à 32 ± 1 $°C$. Le résidu est récupéré dans 1 mL de tert-methyl-butyl-éther/méthanol/ di-chloro-méthane (50/10/40, v/v/v). Un volume de 20 μL µL est injecté dans la chaîne HPLC.

Les dosages de caroténoïdes ont été réalisés par HPLC (Agilent série 1100, USA). La colonne de séparation utilisée est du type polymérique YM-C30 (taille des particules de 5 μm, 4,6 mm de diamètre et 250 mm de longueur, YMC, Inc Wilmington NC) thermostatée à 25 ± 1 $°C$. La séparation des différents carotènes a été réalisée grâce à un gradient proposé par Dhuique-Mayer *et al*. (2005).

À débit constant (1 $mL.min^{-1}$), un mélange d'eau distillée, de méthanol et de tert-methyl-butyl-éther a été utilisé dont les proportions respectives varient de 40/60/0 à 4/81/15 (v/v/v) en 10 min puis de 4/81/15 à 4/11/85 (v/v/v) en 50 min. La durée totale pour les analyses est de 60 min suivies de 15 min de nettoyage de la colonne par le mélange d'eau distillée : méthanol (50/50, v/v). La détection est réalisée à la longueur d'ondes d'absorption maximale des caroténoïdes dans la phase mobile (450 nm). Les caroténoïdes ont été identifiés par co-injection de standards de β-carotène, α-carotène et 13-cis-β-carotène (extrasynthèse, Genay, France ; Carotenature, Suède). Les isomères ont été détectés lorsqu'un épaulement d'absorption apparaît entre 320 et 340 nm. Les teneurs en α-carotène, 13-cis-β-carotène et autres isomères sont exprimées en équivalent β-carotène. La répétabilité de la mesure est estimée ± 0,2 mg par 100 g de produit.

2.5.6. Mesure de la température dans le matériau

La température est mesurée à différentes positions dans les cylindres de plantain au cours de la friture par des thermocouples miniatures à gaine métallique semi-rigide de type-T pour les thermocouples de diamètre de 0,5 mm (modèle 406-491, longueur 150 mm, TC Paris - France) et de type-K pour les thermocouples de diamètre 0,25 mm (modèle 406-473, longueur 150 mm, TC Paris - France). Les thermocouples du produit sont introduits horizontalement et verticalement à différentes positions dans les cylindres de plantain.

La figure 18 illustre le positionnement des thermocouples dans les tajadas et les tostones. Les sondes N° 1 (thermocouples type-T) sont placées au centre géométrique du cylindre. Les sondes N° 3 (thermocouples type-K) sont positio nnées au plus près de la surface. Les sondes N°2 (thermocouples type-T) sont à une positi on intermédiaire à égale distance entre le plan médian et la surface. L'acquisition est déclenchée quelques secondes avant

l'immersion dans le bain d'huile et réalisée à une fréquence de 1 Hz .

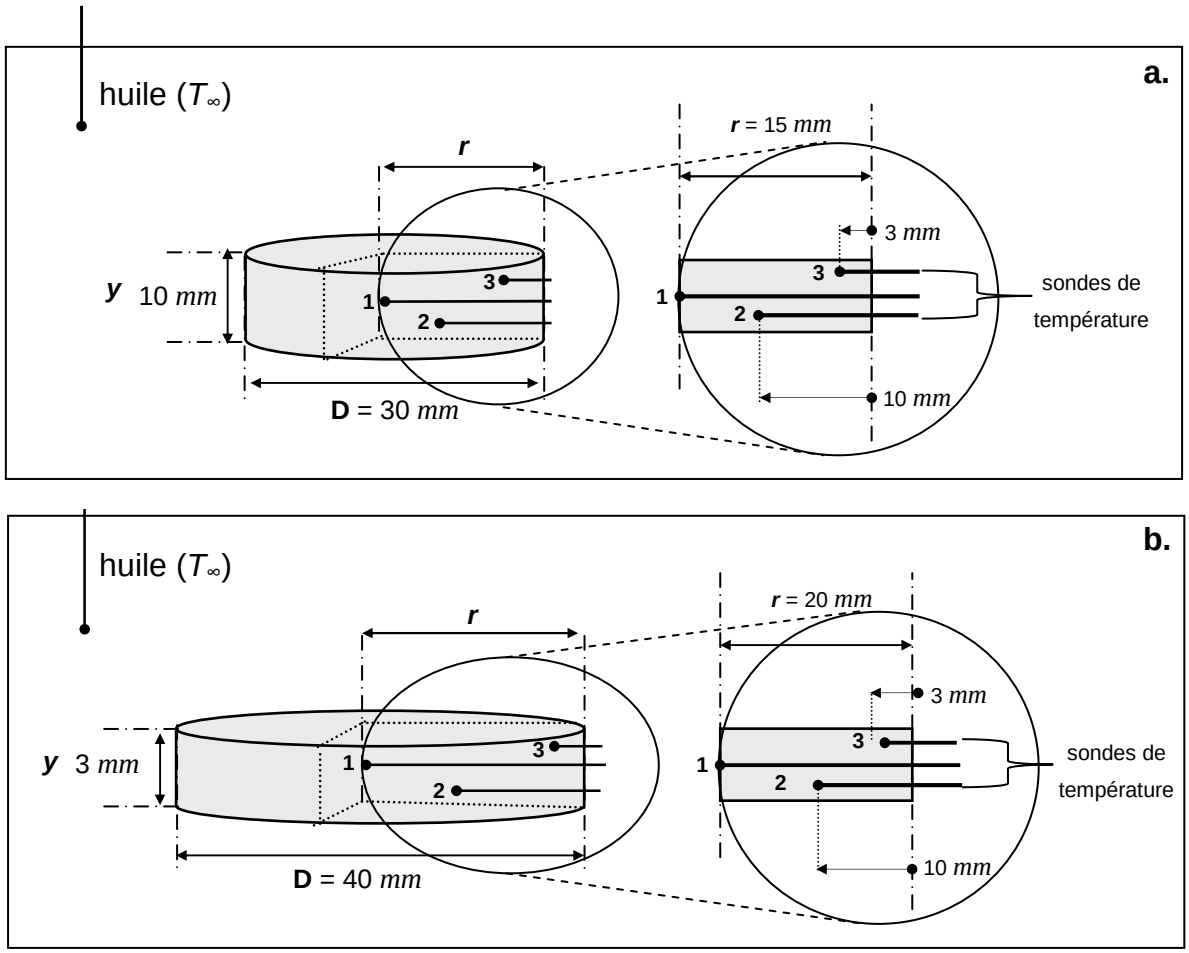


Figure 18. Position des thermocouples dans les cylindres de plantain :
(a) tajadas et (b) tostones.

2.6. Expressions et analyses des résultats

2.6.1. Concentrations rapportées à la matière sèche non huileuse

Puisque le procédé de friture combine un transfert d'eau (perte) et un transfert d'huile (gain), nous utiliserons la matière sèche non-huileuse (MSNH)[3] comme référentiel matière. Ceci est d'autant plus justifié qu'il n'a pas été observé de perte en MSNH supérieure à 1% m/m au cours des opérations de friture. Ainsi, nous supposerons que la MSNH reste constante tout au long du procédé. La teneur en composé X , rapportée à la masse initiale de MSNH, notée $X_s^{(t)}$, est calculée à partir d'un bilan de matière entre le plantain initial (de composition initiale en eau $W^{(0)}$ et en huile $F^{(0)}$) et le produit à l'instant t par l'équation [2-5].

3 Dans la suite de l'exposé, nous nous réfèrerons à l'abréviation MSNH pour désigner la matière sèche non-huileuse

$$X_s^{(t)} = \frac{m^{(t)}}{m^{(0)}} \times \frac{X^{(t)}}{1 - W^{(0)} - F^{(0)}} \qquad [2\text{-}5]$$

Où, $m^{(t)}$ est la masse de produit à l'instant t. On rappelle que $X^{(t)}$ est exprimé en masse de composé X par masse de produit à l'instant t. X représente la teneur en composé étudié : soit la teneur en eau (W), la teneur en huile (F), la teneur en acide L-ascorbique (AA), la teneur en potassium (K), la teneur en α-carotène (α), β-carotène (β) ou en isomères (Iso).

2.6.2. Variation de la teneur en eau et flux d'eau

Les calculs qui suivent sous-entendent l'absence d'accumulation d'eau liquide dans la cuve de la friteuse. Aucune sortie d'eau liquide n'a été observée avec du plantain. Outre que la teneur en eau résiduelle ($W_s^{(t)}$) en cours de friture peut être dosée par échantillonnage (cf. § 2.5.1.), elle peut être estimée indirectement à partir de la perte en eau à l'état de vapeur au cours de la friture. Cette perte en eau est estimée par gravimétrie en mesurant la masse de l'ensemble friteuse + panier + support + matériau (environ 13 kg) à l'aide de la balance de l'équipement (cf. § 2.3.). L'évolution de la masse de la balance, notée $m_{balance}^{(t)}$, en fonction du temps présente un aspect en escalier. L'allure de $m_{balance}^{(t)}$ est caractéristique d'une constante de temps élevée de la balance (environ 3 s). Dans ces conditions, une mesure de la variation de la masse de l'ensemble de la friteuse est obtenue avec une précision de 7 à $5 \cdot 10^{-4}$ kg en fonction du niveau de turbulence généré par le flux de bulles de vapeur. Ainsi, à partir de la teneur initiale en eau ($W_s^{(0)}$) et avec l'estimation de la perte en vapeur d'eau ($m_{balance}^{(0)} - m_{balance}^{(t)}$), la teneur en eau résiduelle est calculée par :

$$W_s^{(t)} = W_s^{(0)} - \frac{m_{balance}^{(0)} - m_{balance}^{(t)}}{m^{(0)}} \times \frac{1}{1 - W^{(0)} - F^{(0)}} \qquad [2\text{-}6]$$

Où $W^{(0)}$ et $F^{(0)}$ sont les teneurs en eau et huile (bh) respectivement. Cette méthode expérimentale a été utilisée pour l'évaluation en ligne de $W_s^{(t)}$ à la fréquence de 6 Hz. Ces valeurs discrètes $W_s^{(t)}$ sont lissées par interpolation de spline cubique (Matlab® Version 6.5, The Mathworks Inc., USA). Le flux d'eau, noté $N_w^{(t)}$, qui traverse la surface d'échange ($A^{(t)}$)

du produit à l'instant t, est calculé par dérivation directe $\left(dW_s^{(t)}/dt\right)$ de la courbe lissée. Le flux d'eau est fourni par l'équation [2-7] et exprimé en $kg \cdot m^{-2}s^{-1}$.

$$N_w^{(t)} = -m^{(0)}\left(1 - W^{(0)} - F^{(0)}\right)\frac{dW_s^{(t)}}{dt}\frac{1}{A^{(0)}} \qquad [2\text{-}7]$$

Où $A^{(0)}$ est la surface d'échange (m^2). Au cours de la friture, il a été observé que les cylindres conservaient globalement leur forme initiale et le retrait surfacique était négligeable.

2.6.3. Calcul de la valeur cuisatrice

Le *degré de cuisson* du plantain lors d'un traitement thermique par friture a été évalué à l'aide d'une « *valeur cuisatrice* » (VC) en utilisant z = 25 $°C$ et $T_{réf}$ = 100 $°C$ (Bimbenet et Duquenoy, 2002). À la position (r, y) au sein d'un cylindre, la valeur cuisatrice locale ($VC_{(r,y)}^{(t)}$) est définie à partir de l'évolution constatée de la température locale $T_{(r,y)}^{(t)}$ par l'équation [2-8].

$$VC_{(r,y)}^{(t)} = \int_0^t 10^{(T_{(r,y)}^{(t)} - T_{ref})/z}\,\mathrm{d}t \qquad [2\text{-}8]$$

Le terme de pondération $10^{(T_{(r,y)}^{(t)} - T_{ref})/z}$ peut être assimilé à une vitesse adimensionnelle de transformation. Il est appelé facteur de Bigelow, et noté par la suite $Big_{(r,y)}^{(t)}$. La localisation (r, y) de la mesure de température a une très grande importance puisque que le champ de température est hétérogène. Pour chaque friture, la température est enregistrée à trois positions différentes (§ 2.5.6.). Pour chaque position, les valeurs discrètes de $Big_{(r,y)}^{(t)}$ sont lissées en fonction du temps par interpolation de spline cubique et l'intégrale dans [2-8] est calculée par intégration directe $\int Big_{(r,y)}^{(t)}\,\mathrm{d}t$ de la courbe lissée (Matlab® Version 6.5, The Mathworks Inc., USA). La valeur cuisatrice moyenne volumique est calculée par la moyenne intégrale sur le volume des cylindres par l'équation [2-9]

$$\overline{VC}^{(t)} = \frac{2}{r_{\max}^2 e}\int_0^e\left(\int_0^{r_{\max}} VC_{(r,y)}^{(t)}\, r\,\mathrm{d}r\right)\mathrm{d}y \qquad [2\text{-}9]$$

Où $r_{\max}$ et e sont les dimensions (rayon, épaisseur) du cylindre. Pour réaliser le calcul de la

double intégrale, dans un premier temps pour les différentes positions, les produits $\left(VC_{(r,y)}^{(t)} \cdot r\right)$ sont lissés en fonction de la position r par interpolation de spline cubique. Il s'en suit une intégration directe de la courbe lissée (Matlab® Version 6.5, The Mathworks Inc., USA). Puis la même démarche sur y est opérée.

2.6.4. Détermination des paramètres cinétiques de la loi d'Arrhenius (E_a, k_0)

La vitesse de disparition d'un composé ($\mathrm{d}X_s^{(t)}/\mathrm{d}t$) est calculée suivant une réaction d'ordre 1, d'équation générale [2-10] :

$$\frac{\mathrm{d}\,X_s^{(t)}}{\mathrm{d}t} = -\,k \cdot X_s^{(t)} \qquad [2\text{-}10]$$

Où $X_s^{(t)}$ désigne la concentration du composé X à l'instant t, rapportée à la masse initiale de MSNH. Les espèces réactives X considérées sont : l'acide L-ascorbique (AA), le α-carotène (α), le β-carotène (β). k est la constante de vitesse de réaction (s^{-1}). L'effet de la température sur la constante de vitesse de réaction est décrit par la loi d'Arrhenius, soit

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad [2\text{-}11]$$

Où k_0 désigne le facteur de collision (s^{-1}), E_a l'énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1}K^{-1}$) et T la température (K). La température étant hétérogène au sein du produit, le champ de température $T_{(r,y)}^{(t)}$, imposera le champ de constante de vitesse réaction, noté $k_{(r,y)}^{(t)}$. Ainsi, la valeur moyenne volumique de disparition du composé X, prédite à l'instant t ($\hat{X}_s^{(t)}$), est calculée par l'intégration sur le temps de [2-10] et la moyenne intégrale sur le volume des cylindres par l'équation [2-12] :

$$\frac{\hat{X}_s^{(t)}}{\hat{X}_s^{(0)}} = \frac{2}{r_{\max}^2 e} \int_0^e \left\{ \int_0^{r_{\max}} \left[\int_0^t \exp\left(k_{(r,y)}^{(t)} \mathrm{d}t\right) \right] \mathrm{d}\,r \right\} \mathrm{d}y \qquad [2\text{-}12]$$

Avec :

$$k_{(r,y)}^{(t)} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{(r,y)}^{(t)}}\right) \qquad [2\text{-}13]$$

De même que pour le calcul de la valeur cuisatrice, la localisation (r, y) de la mesure de

température a une très grande importance. Les données discrètes sont lissées (en fonction du temps t, ou de l'espace r, y) par interpolation de spline cubique et les intégrales de [2-12] sont calculées par intégration directe des données lissées (Matlab® Version 6.5, The Mathworks Inc., USA). Les deux paramètres cinétiques de la loi d'Arrhenius (E_a, k_0) sont identifiés en comparant les données expérimentales $X_s^{(t)}$ de la concentration du composé X et celles prédites $\hat{X}_s^{(t)}$ par l'équation [2-12]. L'identification des deux paramètres revient à résoudre un problème de minimisation d'une fonctionnelle, notée SD. Pour une température de friture T_∞, le SD_{T_∞} est défini par la somme des écarts quadratiques entre $X_s^{(t)}$ et $\hat{X}_s^{(t)}$, calculés pour cinq temps d'échantillonnages différents et trois répétitions (soit 15 données) :

$$\mathrm{SD}_{T_\infty} = \sum_{i=1}^{3\times 5} \left(\frac{\hat{X}_s^{(t_i)}}{\hat{X}_s^{(0)}} - \frac{X_s^{(t_i)}}{X_s^{(0)}} \right)^2 \qquad [2\text{-}14]$$

Quatre températures sont disponibles (T_∞ 120, 140, 160 et 180 $°C$), ainsi SD est calculé par :

$$\mathrm{SD} = \sum_{i=1}^{4} \mathrm{SD}_{T_{\infty i}} \qquad [2\text{-}15]$$

Dans une première étape, le quadrillage de l'espace paramétrique à deux dimensions est réalisé puis la valeur de la fonction objective est calculée en chacun des points définis par ce quadrillage. Cette étape permet de localiser la zone d'attraction où se situe le minimum global sur cet espace. Dans une seconde étape, le minimum est identifié par l'algorithme du simplex de Nelder-Mead d'après Lagarias *et al*. (1998).

Puis, la variance résiduelle (noté $\mathrm{SD}_{rés}$) est estimée par :

$$\mathrm{SD}_{rés} = \frac{\mathrm{SD}_{T_\infty}}{(n - Pt)} \qquad [2\text{-}16]$$

où n est le nombre de répétitions réalisé pour chaque traitements temps, température (t, T) et Pt les nombre des paramètres identifiées (E_a, k_0).

2.7. Échantillonnages et analyses statistiques

Pour mesurer l'impact de l'opération de friture sur les composés d'intérêts nutritionnels, un échantillonnage a été réalisé. Pour chaque température de friture T_∞ (120, 140, 160 et 180 $°C$), un lot de 20 kg — provenant de la même boîte d'expédié — a été utilisé. Le lot

était traité en moins de 3 jours. Aucune variation significative de la teneur en eau du plantain pendant cette durée n'a été observée. La composition de la matière première initiale (t_0) a été réalisée le jour de la réception du lot. Pour les essais dits « tajadas », 7 parties centrales de 7 plantains ont été utilisées pour caractériser t_0. Pour chaque temps de friture sélectionné (1 temps pour une T_∞), 7 répétitions de friture ont été réalisées. Un essai correspond à 6 cylindres de plantains extraits de 2 plantains frits. La teneur moyenne en composé X, est ainsi issues de 7 répétitions. En revanche pour les essais dit « tostones » , pour chaque temps de friture sélectionné (parmi les 6 temps différents pour une T_∞), 3 répétitions de friture ont été réalisées. Les teneurs en eau ($W_s^{(t)}$), en huile ($F_s^{(t)}$), en acide L-ascorbique ($AA_s^{(t)}$), en potassium ($K_s^{(t)}$) en α-carotène ($\alpha_s^{(t)}$), β-carotène ($\beta_s^{(t)}$) et isomères ($Iso_s^{(t)}$) ont été comparées par des analyses de variances (ANOVA) et le test Fischer LSD en utilisant le logiciel Statistica® (Kernel version 5.5 A, Tulsa - USA).

3. Faits expérimentaux

Ce chapitre présente dans sa première partie, le comportement du plantain lors de la friture. La géométrie retenue est adaptée à l'élaboration de tranches épaisses, aussi appelées tajadas et des tranches déshydratées très minces, appelées tostones. Il s'agit ici de dégager l'intensité des dynamiques responsables des transferts d'énergie et de matière entre l'huile et les tranches de plantains. Dans cette partie, les champs des températures au sein du produit et leurs conséquences sur la transformation du matériau sont plus particulièrement caractérisés. Un diagnostic du devenir des micronutriments – le potassium, l'acide L-ascorbique, l'α et le β-carotène et les isomères de caroténoïdes – au cours de la friture du plantain fait l'objet d'une deuxième partie. Le diagnostic est réalisé à la fois sur l'élaboration des tajadas (une friture) et des tostones (succession de deux fritures). Les conditions de l'étude sont proches de celles rencontrées lors de la mise en œuvre industrielle de la transformation par friture du plantain. Dans une troisième partie, la base de données expérimentales obtenue dans ce travail est utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques de thermo-dégradation de ces micronutriments. Les identifications de ces paramètres dans des conditions stationnaires/instationnaires et hétérogènes sont ici développées.

3.1. Caractérisation de la matière première

Avant de décrire les phénomènes de transfert d'énergie et d'eau au cours de la friture du plantain, les plantains au stade de maturité 2 (frais) ont été caractérisés afin de déterminer la distribution de l'eau le long du plantain, du pédoncule à l'extrémité florale. Dans ce sens longitudinal, la teneur en eau est homogène sur les 56 plantains évalués (8 lots et 7 plantains par lots). La teneur en eau initiale moyenne ($\overline{W}^{(0)}$) des plantains utilisés dans notre travail varie entre 60,1 ± 1,8 pour l'élaboration des tajadas et de 63,1 ± 1,1 kg d'eau par 100 kg pour l'élaboration des tostones. Pendant les 3 jours de stockage à 13 $°C$, aucun changement significatif (P < 0,05)[1] de la teneur en eau moyenne initiale n'a été observé. La teneur en lipides moyenne initiale ($\overline{F}^{(0)}$) des plantains a été évaluée à 0,10 ± 0,02 kg de lipides par 100 kg de plantain.

[1] Le mot significatif évoque dorénavant la probabilité minimale trouvée (P < 0,05) pour affirmer que deux groupes sont ou non différents.

3.2. Caractérisation des transferts d'énergie et d'eau

3.2.1. Les transferts d'eau

Les teneurs en eau moyennes des tajadas et des tostones sont de 28 ± 3 et 10 ± 4 kg d'eau par 100 kg (bh) respectivement. Dans l'élaboration de ces deux produits, 4 trajectoires thermo-hydriques sont comparées en modifiant la température du bain d'huile de 120 à 180 $°C$. En revanche, à l'issue de ces 4 trajectoires, les tranches de plantain perdent globalement les mêmes quantités d'eau : pour les tajadas (figure 19), 47 ± 5 % de l'eau initiale est perdue lors de la friture du plantain entre 24 et 4 min. Pour les tostones (figure 20), 28 ± 3 % de l'eau initiale est perdue lors de la 1re friture entre 10 et 1,7 min et lors de la 2e friture, 56 ± 5 % (p/p) de l'eau initiale est perdue entre 14 et 2,3 min. De manière générale, lorsque la température du bain d'huile est élevée, les temps de friture sont plus courts. L'ensemble des données expérimentales d'évolution de la teneur en eau, en fonction du temps enregistré en continu, pour les différentes conditions de friture et les 2 produits, est regroupé dans l'annexe A.

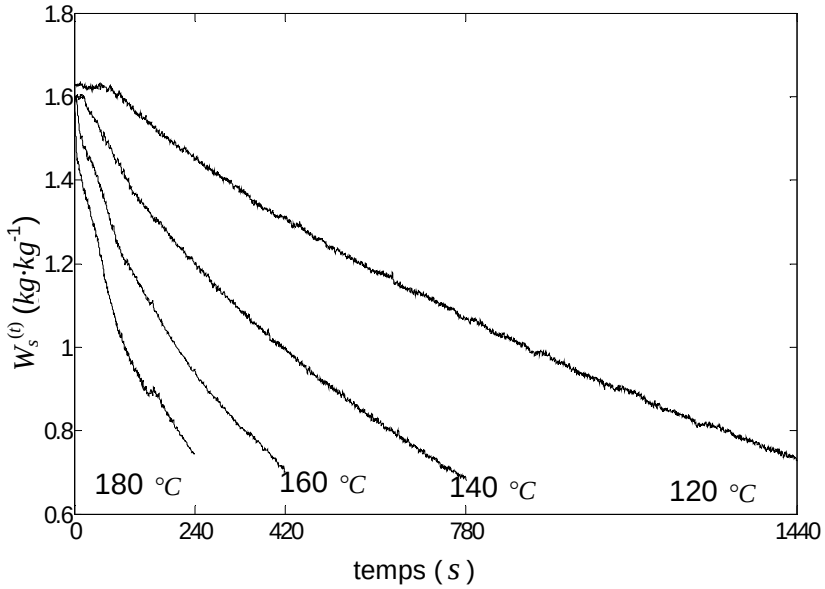


Figure 19. Évolution de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$) en fonction du temps (t) au cours de la friture de tajadas à différentes températures du bain d'huile de 120 à 180 $°C$.

Pour obtenir des tajadas avec une teneur en eau résiduelle moyenne ($W_s^{(t)}$) de 0,8 ± 0,06 kg d'eau par kg de matière sèche non huileuse (msnh), il faut 24 min d'immersion à 120 $°C$, de 13 min à 140 $°C$, de 7 min à 160 $°C$ et de 4 min à 180 $°C$.

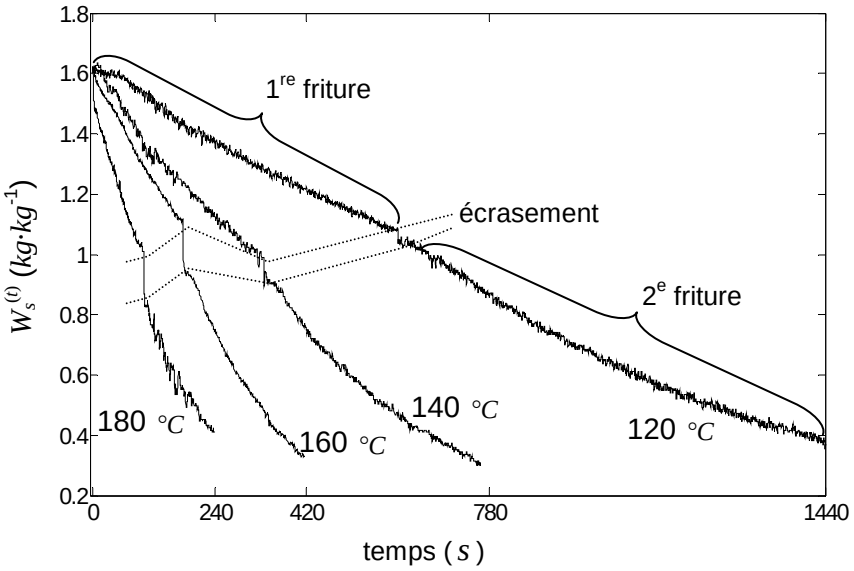


Figure 20. Évolution de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$) en fonction du temps (t) au cours de l'élaboration de tostones (1re friture, écrasement et 2e friture) à différentes températures du bain d'huile de 120 à 180 $°C$.

Afin d'obtenir des tostones avec une teneur en eau finale moyenne de 0,26 ± 0,1 $kg\,.\,kg^{-1}$ (msnh), une première opération de friture a été réalisée sur des tranches épaisses (10 mm) pour diminuer la teneur en eau à 1,15 ± 0,12 $kg\,.\,kg^{-1}$ (msnh). Puis, ces tranches épaisses, en sortie de la 1re friture, sont écrasées pour atteindre une épaisseur contrôlée de 3 mm. Lors de cette opération dite d'écrasement, la teneur en eau diminue légèrement de 0,1 ± 0,05 $kg\,.\,kg^{-1}$ (msnh). Cette quantité d'eau correspond à l'évaporation de l'eau du plantain chaud, maintenu à température ambiante durant 1 min. Ensuite, la 2e friture est menée par immersion de ce corps mince dans le bain d'huile. Ainsi, il faut un temps total de 24 min d'immersion à 120 $°C$ (pour les deux fritures), de 13 min à 140 $°C$, de 7 min à 160 $°C$ et de 4 min à 180 $°C$. Les durées totales de friture sont identiques à celles obtenues pour les tajadas.

Le temps de friture est d'autant plus court que la température du bain d'huile est plus élevée. En revanche, aucune règle de proportionnalité entre le temps d'immersion et la température ne semble apparaître. De manière générale, l'incertitude sur la teneur en eau de ± 0,1 $kg \cdot kg^{-1}$ (msnh) entre 120 et 180 $°C$ est constatée lors de la friture des tajadas et des tostones. Le tableau 8 présente pour les tajadas et les tostones les valeurs cuisatrices calculées au centre géométrique du plantain et moyennes dans le

volume du plantain, la teneur en eau et en huile résiduelle lors de la friture des tajadas (1 friture) et tostones (succession de 2 fritures) aux différentes conditions opératoires. Les teneurs résiduelles en huile ($F_s^{(t)}$) ainsi que les valeurs cuisatrices (au centre et moyenne) seront discutées dans les *§* 3.2.2. et *§* 3.2.3. respectivement.

Tableau 8. Valeur cuisatrice ($VC^{(t)}$), teneur en eau ($W_s^{(t)}$) et teneur en huile ($F_s^{(t)}$) dans le plantain après un temps t à différentes conditions de température du bain d'huile (T_∞) lors de l'élaboration des tajadas (une friture) et des tostones (succession des deux fritures).

conditions de friture			$VC^{(t)}$ (min)		Teneur en kg par kg msnh		
		$T(°C)$ t (min)	au centre	Moyenne	$W_s^{(0)}$	$W_s^{(t)}$	$F_s^{(t)}$
Tajadas		120	24	21,4 ± 0,8 a	32,5 ± 4,0a	1,55 ± 0,04 a	0,75 ± 0,03 a	0,27 ± 0,02 a
		140	13	11,3 ± 1,1 b	14,4 ± 0,9b	1,48 ± 0,07 b	0,74 ± 0,04 a	0,15 ± 0,03 b
		160	7	5,8 ± 0,7 c	10,2 ± 4,0b	1,54 ± 0,04 a, b	0,86 ± 0,05 b	0,11 ± 0,01 c
		180	4	3,0 ± 0,4 d	8,7 ± 3,0b	1,46 ± 0,09 b	0,84 ± 0,04 b	0,12 ± 0,02 c
Tostones	1re friture	120	10	8,2 ± 0,8 a	10,0 ± 0,9 a,b	1,67 ± 0,13a	1,28 ± 0,08 a	0,21 ± 0,02 a
		140	5,6	4,9 ± 0,9 b	7,6 ± 1,5 a	1,57 ± 0,03 b	1,01 ± 0,00 b	0,14 ± 0,02 b
		160	3	2,1 ± 0,4 c	10,9 ± 1,4 b	1,55 ± 0,03 b	1,11 ± 0,01 c	0,13 ± 0,02 b
		180	1,7	0,8 ± 0,1 d	2,9 ± 1,6 c	1,61 ± 0,08 b	1,21 ± 0,04 a	0,13 ± 0,01 b
	2e friture	120	14	16,1 ± 2,2 a	19,2 ± 3,5 a	1,14 ± 0,02 a	0,21 ± 0,06 a	0,35 ± 0,05 a
		140	7,4	8,7 ± 0,2 b	16,4 ± 0,3 a	0,97 ± 0,01 b	0,15 ± 0,02 a	0,33 ± 0,09 a, b
		160	4	5,0 ± 1,2 c	23,1 ± 5,3 a	1,03 ± 0,03 c	0,28 ± 0,03 a	0,26 ± 0,04 a, b
		180	2,3	2,3 ± 0,3 d	32,4 ± 7,5 b	1,15 ± 0,02 a	0,39 ± 0,06 b	0,21 ± 0,09 b

Les valeurs moyennes entre chaque groupe de 120 à 180 $°C$ (moyenne ± SD, n = 7 pour les tajadas et n = 3 pour les tostones par groupe) avec différentes lettres (a, b, c) indiquent les différences significatives (P < 0,05) trouvées entre les différentes conditions de friture

L'évolution de la teneur en eau et des densités de flux d'eau pour les tajadas et les tostones entre 120 et 180 $°C$ se trouvent dans l'annexe A. Les figures 21 et 22 présentent l'évolution de la densité du flux d'eau ($N_w^{(t)}$) total (liquide et vapeur) à l'interface huile–matrice alimentaire des cylindres de plantain de 10 mm d'épaisseur et 30 de diamètre (tajadas et tostones pendant la 1re friture) et de 3 mm d'épaisseur et 40 de diamètre (tostones au cours de la 2e friture) entre 120 et 180 $°C$ aux différents temps établis.

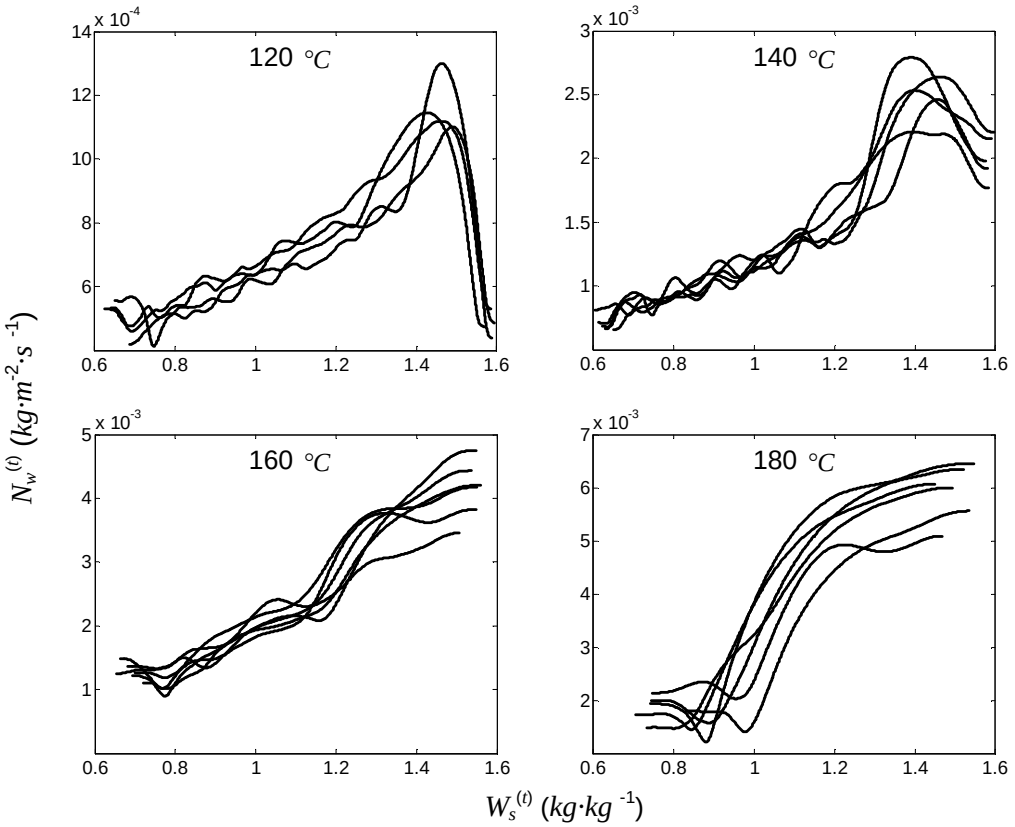


Figure 21. Effet de la température du bain d'huile sur le comportement du plantain (10 mm d'épaisseur) lors de l'élaboration des tajadas. Densité du flux d'eau ($N_w^{(t)}$) en fonction de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$). 7 essais réalisés entre 120 à 180 $°C$ pendant 24 à 4 min respectivement.

La dérivation temporelle de la teneur en eau aboutit pour les densités de flux d'eau à des incertitudes élevées. Par exemple, au cours de la friture de tajadas à 180 $°C$, la variation du flux d'eau est estimée à ±1x10^{-3} $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$. La dispersion des résultats obtenus résulte d'avantage d'une forte sensibilité du matériau aux conditions initiales (e.g. état de maturité, teneur initiale en eau, densité, porosité, etc.) que de facteurs non maîtrisés (e.g. les bruits générés par l'équipement, les mouvements de la grille posée sur la friteuse dus à la turbulence du bain d'huile, etc.).

Les courbes de séchage ($N_w^{(t)} = f(W_s^{(t)})$) des tajadas et des tostones présentent de manière générale trois phases successives de déshydratation :

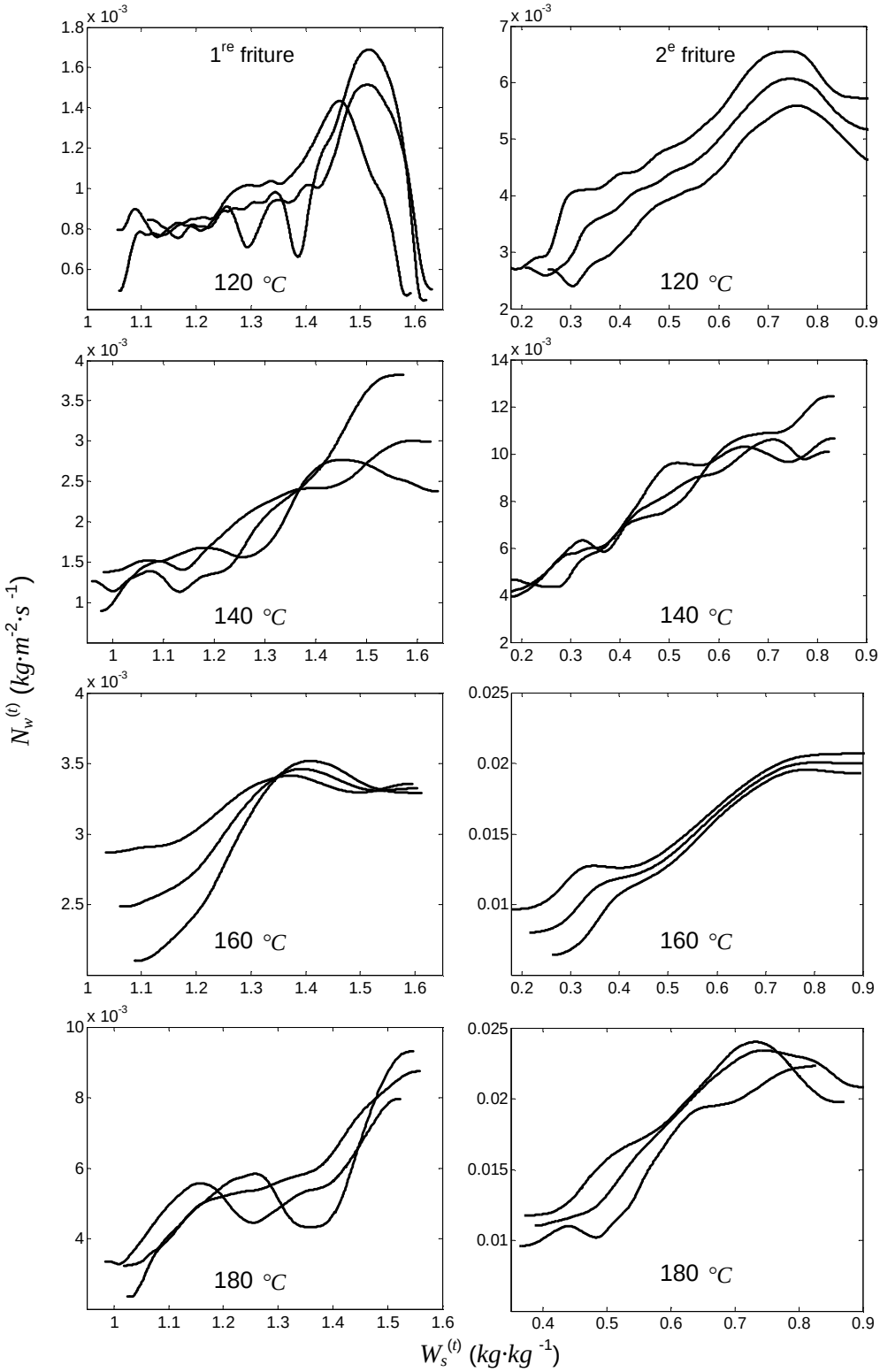


Figure 22. Effet de la température du bain d'huile sur le comportement du plantain (10 et 3 mm d'épaisseur) lors de l'élaboration des tostones. Densité du flux d'eau ($N_w^{(t)}$) en fonction de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$). 3 essais réalisés entre 120 à 180 $°C$ pendant 24 à 4 min respectivement.

La phase 1 : d'une durée de 90 à 130 s correspond à l'augmentation rapide du flux d'eau commençant entre 5×10^{-4} à 2×10^{-3} $kg\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$ jusqu'à 12×10^{-4} à $2{,}5\times10^{-3}$ $kg\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$. Cette phase 1 est observée uniquement à 120 et 140 $°C$. Pendant cette période, la déshydratation du matériau est réalisée de manière progressive. Elle est mise en évidence par le faible débit de bulles de vapeurs formées après l'immersion du matériau dans le bain d'huile. Aux hautes températures ≥ 160 et 180 $°C$, dès l'immersion, l'évaporation de l'eau s'opère quasi instantanément.

La phase 2 : la densité du flux d'eau atteint donc un maximum au cours de la friture des tajadas et des tostones. Il varie entre 1×10^{-3} à 9×10^{-3} $kg\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$. Cependant, quand la température du bain d'huile augmente de 160 et 180 $°C$, le flux d'eau apparaît toujours décroissant en fonction de la teneur en eau, sans période initiale de séchage significative à flux d'eau constant. Dés les premières minutes, un flux de bulles de vapeur d'eau important et un régime d'ébullition intense apparaissent. En début de séchage, ces flux d'eau sont quasiment proportionnels à la différence entre la température du bain d'huile (T_∞) et la température d'ébullition de l'eau (T_{sat}). Par exemple, pendant la friture des tajadas et des tostones (1re friture) de 10 mm d'épaisseur à 120 $°C$, les flux d'eau maxima observés sont similaires, ils varient en moyenne entre 11×10^{-4} à 15×10^{-4} $kg\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$ respectivement. Tandis qu'à 180 $°C$, le flux d'eau maximal s'élève en moyenne entre $5{,}5\times10^{-3}$ et 9×10^{-3} $kg\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$ respectivement. Au cours de la 2e friture des tostones de 3 mm d'épaisseur, la densité de flux d'eau augmente de manière significative dans toutes les conditions de température entre 120 et 180 $°C$. Par exemple, à 120 et 180 $°C$ le flux d'eau maximum atteint en moyenne 6×10^{-3} et $2{,}3\times10^{-2}$ $kg\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$ respectivement. Globalement, plus la température du bain de friture est élevée et plus la densité de flux d'eau est élevée.

La phase 3 : la densité de flux d'eau décroît de manière progressive entre 4×10^{-4} à 7×10^{-4} $kg\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$ jusqu'à la fin de la friture des tajadas et de la 1re friture des tostones entre 120 et 180 $°C$. Tandis que la densité de flux d'eau décroît entre $2{,}5\times10^{-3}$ et 5×10^{-3} $kg\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$ lors de la 2e friture des tostones entre 120 et 180 $°C$. Même si la teneur en eau des tostones au cours de la 2e friture est réduite de manière importante, le flux d'eau à la fin de la friture est plus important.

La diminution du flux d'eau est plus significative en deçà d'une certaine teneur en eau moyenne dite critique d'environ 1 $kg \cdot kg^{-1}$ (msnh) pour les tajadas et de 1,3 et 0,5 $kg \cdot kg^{-1}$ (msnh) respectivement lors de la 1re et la 2e friture des tostones. La densité de flux d'eau est divisée par deux entre une teneur en eau de 1,4 à 1 $kg \cdot kg^{-1}$ (msnh) pour les tajadas.

Tandis que pour les tostones le flux d'eau est divisé par deux entre 1,5 à 1,3 $kg \cdot kg^{-1}$ (msnh) au cours de la 1re friture et de 0,70 à 0,55 $kg \cdot kg^{-1}$ (msnh) au cours de la 2e friture. Globalement, quel que soit le couple temps température, il est observé une période à vitesse de déshydratation constante généralement de très courte durée pour les tajadas et tostones. Cette période est généralement observée autour de 1,5 $kg \cdot kg^{-1}$ (msnh) pour les tajadas et les tostones (1re friture), tandis qu'au cours de la 2e friture, une période de déshydratation à vitesse constante est observée autour de 0,7 à 0,85 $kg \cdot kg^{-1}$ (msnh). Signalons qu'il n'a jamais été observé d'eau liquide au sein du bain d'huile. L'eau semble sortir à l'interface huile–matériau à l'état vapeur.

3.2.2. Les transferts d'huile

Les teneurs en huile moyennes finales ($F_s^{(t)}$) des tajadas et des tostones sont présentées dans le tableau 8. Lors de la friture de plantain, il a été observé globalement que plus la température du bain d'huile au cours de la friture est basse (120 $°C$) et plus la teneur en huile est élevée. Par exemple, lors de la friture des tajadas, la teneur en huile diminue de 0,27 ± 0,02 à 0,12 ± 0,02 $kg \cdot kg^{-1}$ (msnh) lorsque la température du bain d'huile (T_∞) augmente de 120 à 180 $°C$. L'utilisation de basses températures (≤150 °C) provoque une augmentation de l'imprégnation en huile. D'autre part, à 180 $°C$ (température du bain d'huile), la teneur en huile est généralement la plus faible, variant entre 0,12 ± 0,02 à 0,21 ± 0,09 $kg \cdot kg^{-1}$ (msnh) pour les tajadas et les tostones.

Pour les tostones, afin d'identifier la part d'huile pénétrée au cours de l'immersion dans le bain d'huile lors de la friture et celle présente en surface du produit, la teneur en huile a été mesurée à la suite de la friture après le refroidissement du produit et sur les

cylindres de plantains lavés dans de l'éther de pétrole juste à la sortie du bain d'huile. Ces deux teneurs en huile – après refroidissement et après lavage – sont présentées dans le tableau 9 et tentent d'estimer la part d'huile présente en surface par rapport à l'huile globalement mesurée dans le plantain.

Tableau 9. Comparaison de la teneur en huile ($F_s^{(t)}$) mesurée après le refroidissement du plantain en sortie de friture ($F_{s\ refro}^{(t)}$) et après un lavage du plantain dans l'éther de pétrole ($F_{s\ éther}^{(t)}$) juste à la sortie du bain d'huile.

conditions de friture			$F_s^{(t)}$ $kg \cdot kg^{-1}$ msnh		$\left(\frac{F_{s\ refro}^{(t)} - F_{s\ éther}^{(t)}}{F_{s\ refro}^{(t)}}\right)$
	$T(°C)$	$t\ (min)$	après refroidissement	après lavage dans l'éther	
Tostones, 1re friture	120	10	0,21 ± 0,02 a	0,15 ± 0,02 b	0,26 ± 0,10 a
	140	5,6	0,14 ± 0,02 b	0,13 ± 0,03 b	0,07 ± 0,21 b
	160	3	0,13 ± 0,02 b	0,10 ± 0,01 b, c	0,23 ± 0,08 a
	180	1,7	0,13 ± 0,01 b	0,08 ± 0,02 c	0,38 ± 0,15 a
Tostones, 2e friture	120	14	0,35 ± 0,05 a	0,29 ± 0,07 a	0,17 ± 0,20 a
	140	7,4	0,33 ± 0,09 a, b	0,26 ± 0,02 a, b	0,21 ± 0,10 a
	160	4	0,25 ± 0,04 a, b	0,21 ± 0,06 b, c	0,17 ± 0,24 a
	180	2,3	0,21 ± 0,09 b	0,17 ± 0,03 c	0,19 ± 0,16 a

Les valeurs moyennes dans la même colonne (moyenne ± SD, n = 3 par groupe) avec différentes lettres (a, b, c) indiquent les différences significatives ($P < 0,05$) trouvées dans les groupes des produits frits.

Globalement, une quantité significative d'huile rentre lors de la 1re friture, passant d'une teneur très faible dans le plantain frais à 0,11 ± 0,03 $kg \cdot kg^{-1}$ (msnh) dans les cylindres frits après le lavage à l'éther de pétrole juste en sortie du bain d'huile. En moyenne, 40% (p/p) du total d'huile semble rentrer au sein du plantain au cours de la 1re friture quelle que soit la température. Au cours de la 2e friture, 41% (p/p) du total d'huile gagnée rentre. Ceci représente 80 % (p/p) du total d'huile gagnée au cours de l'opération de friture des tostones. Finalement les 20% (p/p) restant de l'huile, rentré proviennent de l'adhésion de l'huile en périphérie au moment de la sortie du produit du bain d'huile pendant le refroidissement.

3.2.3. Les transferts d'énergie

3.2.3.1. Les champs de température.

Les évolutions en fonction du temps des températures à trois positions différentes au sein du plantain, lors de l'élaboration des tajadas et des tostones entre 120 et 180 $°C$ sont présentées dans les figure 23 et 24 respectivement.

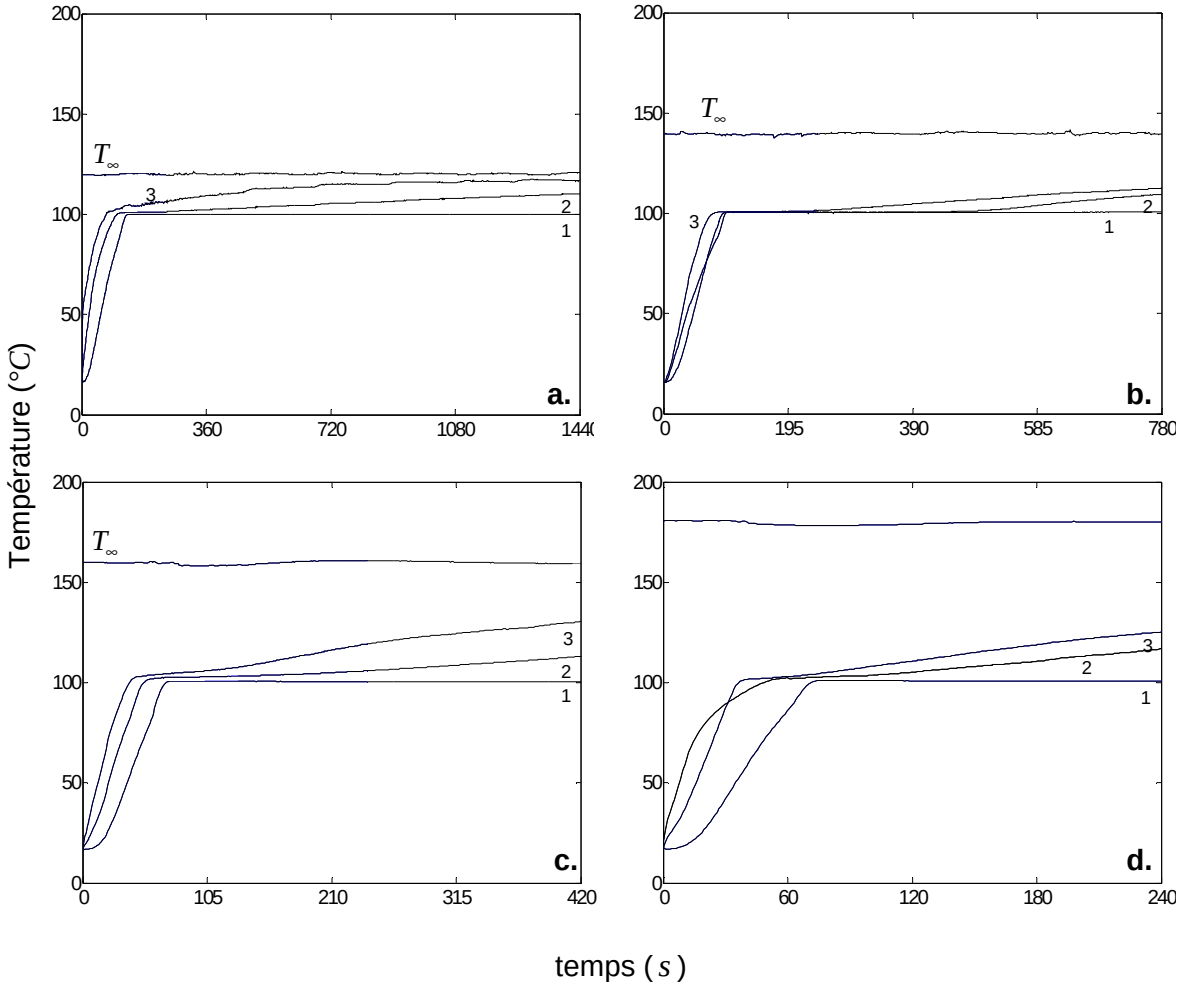
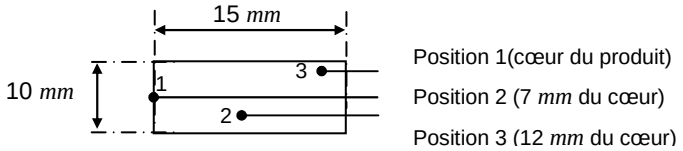


Figure 23. Évolution de la température au sein du plantain en fonction du temps (t) pendant la friture des tajadas à différentes températures d'huile T_∞ : 120 (a.) 140 (b.) 160 (c.) et 180 $°C$ (d.).



Lors des opérations de friture, il est observé de manière générale que ces évolutions ont les mêmes allures quelles que soient les conditions opératoires de temps et de

température. L'augmentation de la température au sein des produits peut être divisée en trois périodes : la première période est caractérisée par une augmentation rapide de la température jusqu'à la température d'ébullition de l'eau ($T_{sat} \approx$ 102 – 103 $°C$). À 120 $°C$, par exemple T_{sat} est atteinte à cœur après 100 à 150 s d'immersion pour les tajadas et les tostones (1re et 2e friture inclues) respectivement. L'augmentation de la température au cours de la friture est d'autant plus rapide que la température du bain d'huile est plus haute. Par exemple à 180 $°C$, T_{sat} est atteinte à cœur entre 15 et 70 s. La deuxième période est caractérisée par une température stable du plantain à T_{sat}. Dans le cas des tajadas, cette température est constante pendant 40 à 50% du temps total de friture. En revanche, pour les tostones la durée de cette période isotherme (T_{sat}) est très variable. Pour la 1re et la 2e friture, ces temps représentent entre 10 à 50% de la durée totale. En revanche, la température au centre géométrique du plantain (tajadas et tostones) reste constante pratiquement jusqu'à la fin de l'opération de friture pour toutes les conditions (t, T_∞). La teneur en eau élevée au centre du plantain est responsable de ce comportement. En effet, le produit reste dans le domaine saturé en eau.

La troisième période est caractérisée par une augmentation progressive de la température au delà de T_{sat}. La température au voisinage de la surface du plantain augmente la plus vite. Les températures maximales enregistrées à la fin de la friture au voisinage de la surface des tajadas varient entre 115 à 130 $°C$. Cependant lors de la friture des tostones entre la 1re et la 2e friture, les températures enregistrées au voisinage de la surface varient entre 110 et 170 $°C$. Cette augmentation est due aux pertes importantes d'eau en surface. La croûte atteint le domaine hygroscopique provoquant ainsi une élévation de la température. En fin de friture, les tajadas et les tostones ont perdu la même quantité d'eau correspondant aux 4 conditions de traitement (t, T_∞). Globalement, les produits ont reçu des quantités similaires d'énergie, essentiellement de la « chaleur latente » pour vaporiser l'eau contenue dans le plantain. Les produits tajadas ou tostones ont en revanche des historiques thermo-hydriques différents qu'il s'agisse d'un traitement à 120, 140, 160 ou 180 $°C$.

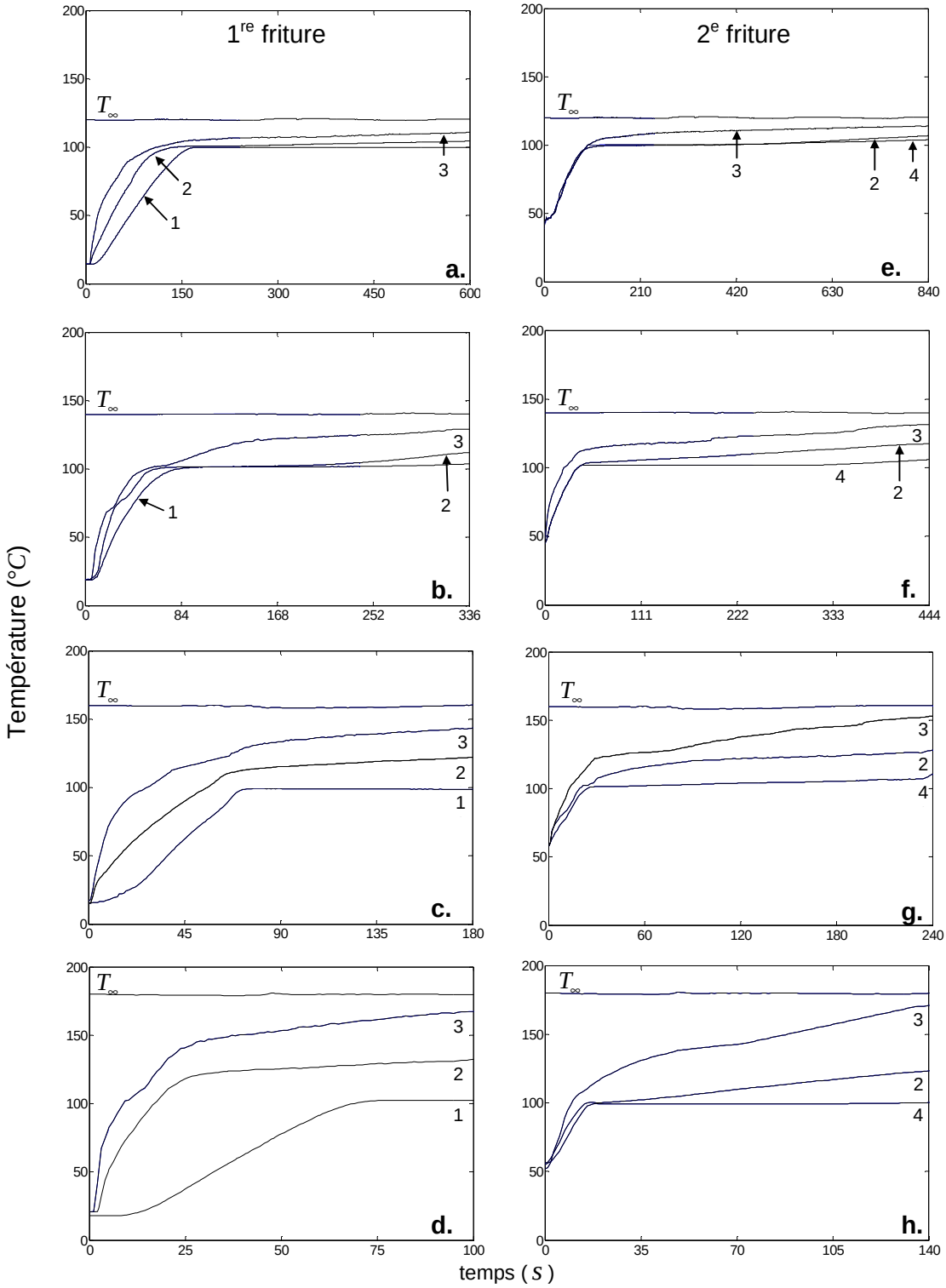
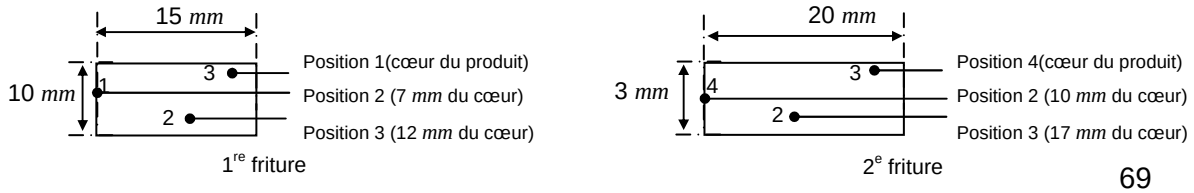


Figure 24. Évolution de la température au sein du plantain en fonction du temps (t) pendant la friture des tostones à différentes températures d'huile T_∞ : 120 (a.) 140 (b.) 160 (c.) et 180 $°C$ (d.).



3.2.3.2. La valeur cuisatrice des tajadas et des tostones.

Pour faciliter la comparaison entre les différents historiques thermo-hydriques, la valeur cuisatrice ($VC^{(t)}$) au centre géométrique du plantain et la valeur cuisatrice moyenne volumique ($\overline{VC}^{(t)}$) ont été estimées (tableau 8). Le calcul de ces valeurs cuisatrices utilise 100 $°C$ comme température de référence et un z = 25 $°C$. Cette valeur est aussi utilisée pour caractériser la sensitivité thermique de l'acide ascorbique (Ohlson, 1980) et correspond à une valeur d'énergie d'activation voisine de 100 $kJ \cdot mol^{-1}$.

De manière générale, pour les tajadas et les tostones, il est observé globalement que plus la température du bain d'huile est élevée avec des temps de traitement courts et plus les $VC^{(t)}$ sont faibles. En revanche, au cours de la 2e friture les $\overline{VC}^{(t)}$ calculées pour les tostones augmentent et de manière significative lorsque la température du bain d'huile est plus élevée, même pour les temps plus courts. La valeur cuisatrice calculée au centre du plantain frit maintenue à T_{sat} se rapproche des durées de friture quels que soient les traitements. Par exemple, la valeur cuisatrice au centre des tajadas frits à 160 $°C$ pendant 7 min est de 5,8 ± 0,7 min. Toutes les valeurs cuisatrices ($VC^{(t)}$) calculées au centre pour les tajadas et les tostones sont significativement différentes. De plus, les valeurs cuisatrices ($\overline{VC}^{(t)}$) sont toujours supérieures aux $VC^{(t)}$. Ainsi les $\overline{VC}^{(t)}$ sont en générales significativement supérieures à la durée totale d'immersion pour les tajadas et les tostones. Par exemple la $\overline{VC}^{(t)}$ des tajadas frits à 160 $°C$ pendant 7 min est de 10,2 ± 4,0 min. Les $\overline{VC}^{(t)}$ entre 140 à 180 $°C$ calculées pour les tajadas sont significativement les mêmes, tandis que celles estimées à 120 $°C$ sont significativement supérieures aux autres.

En ce qui concerne les tostones, à la fin de la 1re friture, les $\overline{VC}^{(t)}$ sont les mêmes à 120 et 140 $°C$. En revanche, à la fin de la 2e friture, les $\overline{VC}^{(t)}$ estimées entre 120 et 160 $°C$ sont significativement les mêmes. Finalement, la $\overline{VC}^{(t)}$ estimée à 180 $°C$ à la fin de la 2e friture est significativement différente des trois autres températures et nettement supérieure. Ceci montre l'influence importante de la surchauffe enregistrée à la surface des produits. L'analyse statistique réalisée montre que les $\overline{VC}^{(t)}$ des

produits épais (10 mm) entre 140 et 180 $°C$ sont similaires, tandis que les produits minces (3 mm) les $\overline{VC}^{(t)}$ sont similaires de 120 et 160 $°C$.

3.3. L'évolution des composés d'intérêts nutritionnels

L'étude d'évolution des teneurs en micronutriments hydrosolubles (potassium et acide L-ascorbique) et liposolubles (caroténoïdes) du plantain a été réalisée avec des produits frits ayant la même teneur en eau résiduelle ($W_s^{(t)}$) aux différentes conditions opératoires. La teneur en micronutriments est alors exprimée en base sèche non huileuse (msnh). Pour les tajadas, une évaluation de la teneur initiale et finale ($X_s^{(0)}$, $X_s^{(t)}$) en micronutriments a été réalisée. Pour les tostones, un échantillonnage à différents temps a été réalisé lors de la 1re friture (avec écrasement) et lors de la 2e friture. L'objectif de l'échantillonnage à différents temps de friture était d'obtenir l'évolution des teneurs en micronutriments au cours du temps avec des teneurs en eau similaires entre 120 et 180 $°C$.

3.3.1. Variabilité initiale des lots de plantain

Les tajadas et les tostones sont des produits frits suivant des étapes d'élaboration différentes. Les tajadas sont des produits épais, frits dans un seul bain d'huile sans interruption. Tandis que les tostones sont des produits plus complexes, frits en deux étapes, avec une étape d'écrasement entre la 1re friture et la 2e friture. L'écrasement provoque une redistribution importante du produit. L'épaisseur du produit diminue de 10 à 3 mm et son diamètre augmente de 30 à 40 mm. De la même manière, la teneur en eau résiduelle ($W_s^{(t)}$) des deux produits est significativement différente.

Les teneurs initiales en potassium ($K_s^{(0)}$), acide L-ascorbique ($AA_s^{(0)}$), α-carotène ($\alpha_s^{(0)}$) et β-carotène ($\beta_s^{(0)}$) des lots de plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas (lots 1, 2, 3, et 4) et des tostones (lots 5, 6, 7, et 8) sont présentées dans le tableau 10. Globalement les lots de plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas et des tostones ont des teneurs en $K_s^{(0)}$ assez homogènes proches de 1000 mg par 100 g msnh. En revanche, une importante variation de la teneur en acide L-ascorbique ($AA_s^{(0)}$) est observée. Les plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas ont 3 à 3,5 fois plus

d'acide L-ascorbique que les plantains utilisés pour l'élaboration des tostones : 60 contre 20 mg par 100 g msnh.

Tableau 10. Teneur initiale en potassium ($K_s^{(0)}$), acide L-ascorbique ($AA_s^{(0)}$) α-carotène ($\alpha_s^{(0)}$) et β-carotène ($\beta_s^{(0)}$) des lots de plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas (lots 1 à 4) et tostones (lots 5 à 8).

	Lots des plantains (stade de maturité 2)	Teneur en mg de micronutriment par 100 g msnh			
		$K_s^{(0)}$	$AA_s^{(0)}$	$\alpha_s^{(0)}$	$\beta_s^{(0)}$
pour les tajadas	1	1010 ± 31 a	61,3 ± 2,3 a*	0,9 ± 0,5 a	0,6 ± 0,3 a
	2	1000 ± 38 a	"	0,9 ± 0,6 a	0,6 ± 0,4 a
	3	1000 ± 32 a	"	0,9 ± 0,5 a	0,6 ± 0,4 a
	4	990 ± 23 a	"	0,7 ± 0,1 a	0,5 ± 0,1 a
pour les tostones	5	1003 ± 70 a, b	18,1 ± 1,9 b	2,4 ± 1,3 b	3,1 ± 1,3 b
	6	967 ± 29 a	18,4 ± 2,9 b	2,4 ± 1,3 b	3,1 ± 1,3 b
	7	964 ± 37 a	25,9 ± 1,2 b	2,1 ± 0,5 b	2,7 ± 0,8 b
	8	1066 ± 18b	19,2 ± 3,4 b	3,1 ± 0,4 b	3,4 ± 0,6 b

Les valeurs moyennes dans la même colonne (moyenne ± SD, n = 7 par groupe) avec des différentes lettres (a, b) indiquent les différences significatives ($P < 0,05$) trouvées entre les différents lots de plantains frais au stade de maturité 2.
* la teneur moyenne d'un lot a été utilisée pour représenter la teneur initiale de tous les lots.

De la même manière, la teneur en caroténoïdes des plantains utilisés pour l'élaboration des tostones ont 3 à 5 fois plus d'α-carotène et β-carotène que les plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas. Les lots de plantains utilisés pour les tostones ont une teneur moyenne en α-carotène ($\alpha_s^{(0)}$) d'environ 2,6 mg par 100 g msnh laquelle est divisée par un facteur de 3 pour les tajadas. De plus, les plantains utilisés pour l'élaboration des tostones ont une teneur moyenne en β-carotène ($\beta_s^{(0)}$) d'environ 3,1 mg par 100 g de MSNH laquelle est divisée par un facteur de 5 pour les lots de plantains dédiés à l'élaboration des tajadas.

Les lots de plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas ont une teneur en α-carotène significativement supérieure à la teneur en β-carotène. Le contraire est observé pour des lots de plantains utilisés pour les tostones où la teneur en α-carotène et β-carotène semble la même. D'autre part, une grande variabilité des teneurs initiales

en caroténoïdes est observée dans les plantains provenant d'un même lot. Par exemple, dans le lot 1, la teneur moyenne en α-carotène est de 0,9 mg par 100 g msnh avec une variabilité de ± 0,5 mg par 100 g msnh, c'est à dire un coefficient de variation important d'environ 50%. Cette variabilité des teneurs en micronutriments sera prise en compte pour interpréter les résultats.

3.3.2. Évolution de la teneur en micronutriments des tajadas et des tostones.

Par la suite, il sera présenté l'évolution en fonction du temps et de la température des micronutriments (potassium, acide L-ascorbique et caroténoïdes) lors de la friture de plantain pour l'élaboration des tajadas (une seule friture) et des tostones (lors de la 1re et de la 2e friture).

3.3.2.1. Le potassium

Le tableau 11 regroupe l'évolution de la teneur en potassium lors de l'élaboration des tajadas et des tostones. Aucune différence significative n'a été observée entre la teneur initiale en potassium ($K_s^{(0)}$) des lots de plantains frais et la teneur en potassium des tajadas ($K_s^{(t)}$). De plus, la teneur finale en potassium ($K_s^{(t)}$) n'est pas significativement différente entre les différents traitements. Ainsi lors de la friture des tajadas entre 120 à 180 $°C$, aucune diminution de la teneur en potassium n'a été observée. Cette observation se généralise pour les tostones frits entre 140 et 160 $°C$. En effet, il n'y a pas de différence significative entre la teneur initiale ($K_s^{(0)}$) et la teneur finale ($K_s^{(t)}$) en potassium obtenues lors de l'élaboration des tostones entre 140 et 160 $°C$ (annexe B). Globalement les différentes étapes d'élaboration des tostones (1re friture, écrasement, 2e Friture) n'ont pas d'effet significatif sur la teneur en potassium aux différents temps d'échantillonnage.

La teneur finale en potassium lors de la 1re friture entre 120 et 180 $°C$ n'est pas significativement différente de la teneur initiale. Cependant, la teneur finale en potassium des tostones lors de la 2e friture à 120 et 180 $°C$ est significativement différente des teneurs initiales. La perte totale moyenne en potassium observée lors de

l'élaboration des tostones à 120 et 180 $°C$ atteint 14 % (p/p). Mais les teneurs finales en potassium des tostones lors de la 2e friture entre 120 et 180 $°C$ sont les mêmes.

Tableau 11. Teneur en potassium ($K_s^{(t)}$) du plantain après un temps t de friture à une température T_∞, lors de l'élaboration des tajadas et des tostones.

	conditions		teneur en mg par 100 g msnh	
	$T(°C)$	$t\ (min)$	$K_s^{(0)}$	$K_s^{(t)}$
tajadas	120	24	1010 ± 31 a, x	997 ± 57a, x
	140	13	1000 ± 38 a, x	1003 ± 54a, x
	160	7	1000 ± 32 a, x	1021 ± 30a, x
	180	4	990 ± 23 a, x	1091 ± 240a, x
tostones – 1re friture	120	10	1003 ± 10 a, x	951 ± 98 a, x
	140	5,6	967 ± 30a, x	943 ± 15 a, x
	160	3	964 ± 7a, x	920 ± 44 a, x
	180	1,7	1066 ± 8a, x	1028 ± 41 a, x
tostones – 2e friture	120	14	951 ± 98 a, x	875 ± 70 a, y
	140	7,4	943 ± 15 a, x	912 ± 13 a, x
	160	4	920 ± 44 a, x	968 ± 59 a, x
	180	2,3	1028 ± 41 a, x	892 ± 50 a, y

Les valeurs moyennes dans la même colonne (moyenne ± SD, n = 7 pour tajadas et n = 3 pour les tostones par groupe) avec différentes lettres (a, b, c) indiquent les différences significatives (P < 0,05) trouvées dans les groupes (plantains frais et produits frits).

Les lettres x, y désignent les différences trouvées entre les plantains frais et frits au différents temps (t).

3.3.2.2. L'acide ascorbique

Les figures 25 et 26 présentent les chromatogrammes typiques de l'acide L-ascorbique détectés dans les extraits de plantains frais et frit, respectivement. Ces chromatogrammes révèlent la présence de l'acide L-ascorbique et 7 composés non identifiés. Pour l'extrait du produit frit (tostones), 3 nouveaux composés apparaissent à des teneurs très faibles. Ceci a été aussi observé pour les tajadas et quelles que soient les conditions de friture. Ces 3 nouveaux composés n'ont pas été identifiés ; en revanche des co-injections prouvent qu'il ne s'agit pas de l'hydroxy-méthyle-furfural

(HMF) ni de furfuraldéhyde (furfural) ; l'HMF et le furfural sont des produits classiques de réaction de Maillard ou d'oxydation de l'acide L-ascorbique.

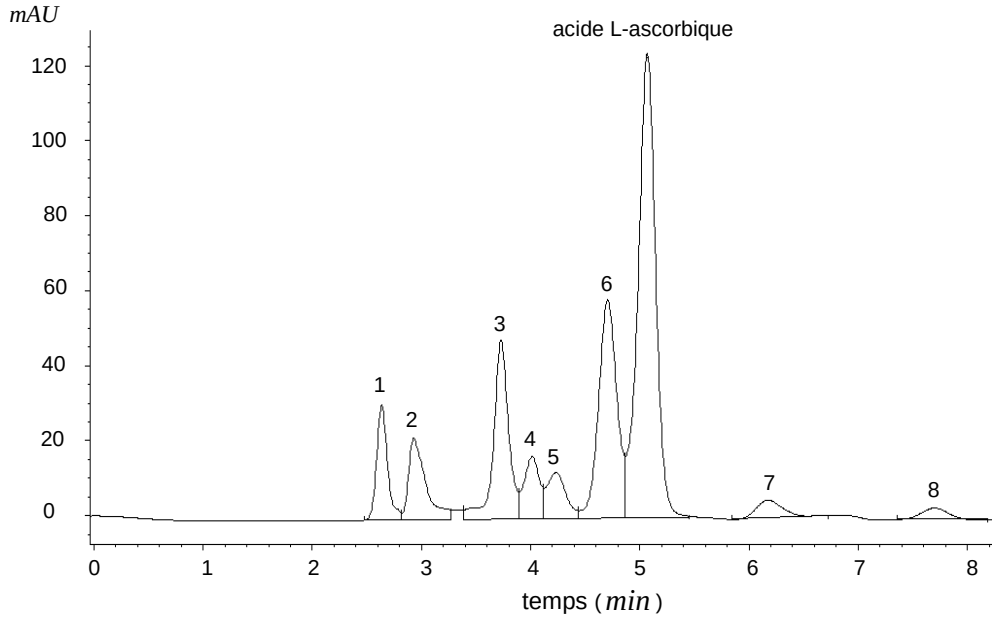


Figure 25. Chromatogramme typique de l'extrait provenant du lot 5 des plantains au stade de maturité 2.

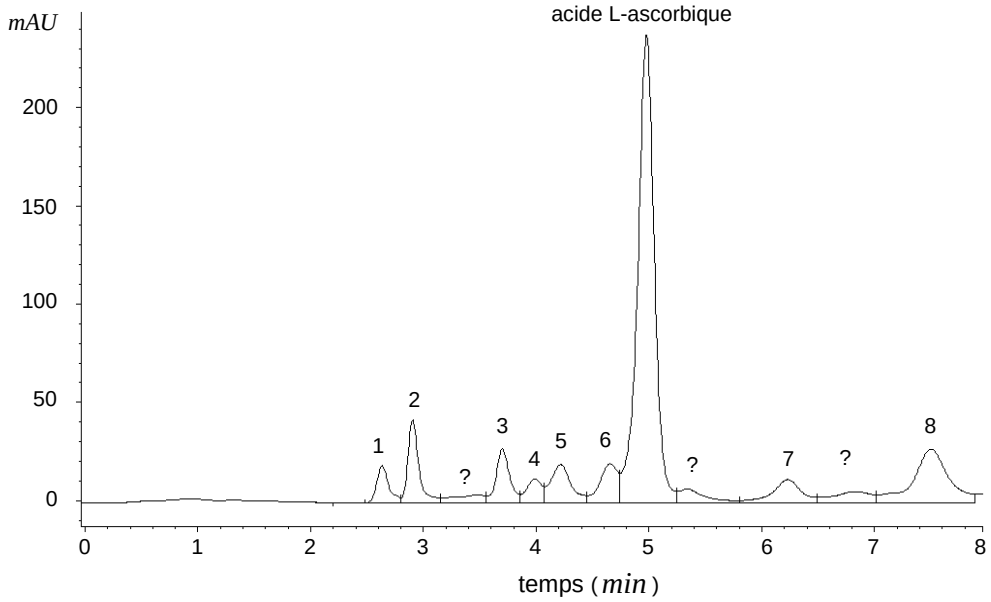


Figure 26. Chromatogramme typique de l'extrait provenant de plantain frit à 180 $°C$ pendant 4 min (tostones).

Les spectres de l'acide ascorbique étalon et des molécules qui apparaissent après friture sont présentés dans la figure 27. Ces nouvelles molécules pourraient être des formes intermédiaires et instables d'acide ascorbique. Ces composés présents de manière aléatoire n'ont pas pu être identifiés notamment par spectrométrie de masse.

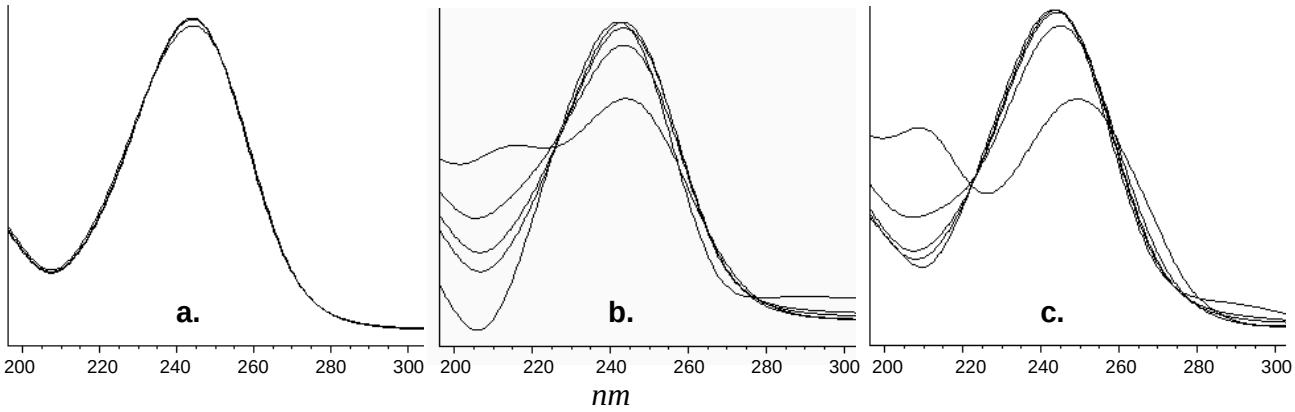


Figure 27. Spectres provenant de l'acide L-ascorbique lors de (a) d'injections réalisées avec un étalon pur (à 99%) ; (b) d'extrait de la pulpe de plantain frais au stade de maturité 2, et (c) frit à 180 $°C$ pendant 4 min (tostones).

Il est observé déjà dans l'extrait de plantain frais qu'il existe des composés dont les spectres sont proche de l'acide L-ascorbique des plantains frits donc il n'est pas possible d'affirmer qu'ils sont générés par le traitement thermique au cours de la friture. Le plantain frais possède alors des formes autres que la forme L-ascorbique.

Globalement, il est observée (tableau 12) une diminution significative de l'acide L-ascorbique ($AA_s^{(t)}$) après la friture du plantain pour l'élaboration des tajadas et des tostones aux différentes conditions opératoires (t, T_∞). Lors de la friture des tajadas, la teneur en $AA_s^{(t)}$ est divisée de façon importante par des facteurs allant de 2,5 à 4. Par exemple, pour le traitement réalisé à haute température et temps court (180 $°C$ et 4 min), la teneur en acide L-ascorbique diminue de 61,3 à 15,4 mg par 100 g msnh. Les pertes totales observées entre les 4 couples (t, T_∞) ne sont pas significativement différentes. La quantité d'acide L-ascorbique perdue à la fin des traitements des tajadas entre 120 et 180 $°C$ atteint en moyenne 71 ± 7 % (p/p).

L'évolution de la teneur en acide L-ascorbique au cours de l'élaboration des tostones est fournie en annexe B. Il n'y a pas de différences significatives entre les teneurs

finales en $AA_s^{(t)}$ pour les différentes conditions de friture. De plus, aucune différence significative n'a été observée dans les différents groupes d'échantillonnage aux différents temps et aux différentes températures entre 120 et 180 $°C$. Par exemple, lors de la 1re friture, la teneur en $AA_s^{(t)}$ est la même entre 120 et 180 $°C$. La perte totale moyenne observée entre 120 à 180 $°C$ est estimée à 38 ± 13 % (p/p). Ainsi les pertes en acide L-ascorbique pour les tostones sont 2 fois inférieures (38 ± 13 % (p/p)) à celles observées pour les tajadas (71 ± 7 % (p/p)).

Tableau 12. Teneur en acide L-ascorbique ($AA_s^{(t)}$) du plantain après un temps t de friture à une température T_∞, lors de l'élaboration des tajadas et des tostones.

paramètres opératoires			Teneur en mg par 100 g msnh	
	$T(°C)$	$t\ (min)$	$AA_s^{(0)}$	$AA_s^{(t)}$
tajadas	120	24	61,3 ± 2,3 x	15,2 ± 3,1 a,y
	140	13	"	15,6 ± 2,0 a,y
	160	7	"	23,7 ± 1,6 b,y
	180	4	"	15,4 ± 2,8 a,y
tostones – 1re friture	120	10	18,1 ± 1,9 a, x	22,7 ± 2,5 a, x
	140	5,6	18,4 ± 2,9 a, x	17,2 ± 0,9 a, x
	160	3	25,9 ± 1,2 a, x	17,2 ± 2,3 a, x
	180	1,7	19,2 ± 3,4 a, x	22,8 ± 3,1 a, x
tostones – 2e friture	120	14	22,7 ± 2,5 a, x	10,1 ± 1,0 a, y
	140	7,4	17,2 ± 0,9 a, x	14,5 ± 2,3 a, y
	160	4	17,2 ± 2,3 a, x	10,5 ± 2,8 a, y
	180	2,3	22,8 ± 3,1 a, x	12,6 ± 0,8 a, y

Les valeurs moyennes dans la même colonne (moyenne ± SD, n = 7 pour tajadas et n = 3 pour les tostones par groupe) avec différentes lettres (a, b, c) indiquent les différences significatives (P < 0,05) trouvées dans les groupes (plantains frais et produits frits).

Les lettres x, y désignent les différences trouvées entre les plantains frais et frits aux différents temps (t).

Néanmoins, il faut prendre en considération que la teneur initiale en acide L-ascorbique des plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas était 3 fois supérieure à celles des plantains utilisés pour l'élaboration des tostones. Les valeurs cuisatrices calculées au centre et en moyenne volumique ne semblent pas être corrélées aux pertes d'acide L-ascorbique. Par exemple, pour les tajadas la valeur cuisatrice

moyenne à 120 $°C$ est très différente des valeurs cuisatrice à 140, 160 et 180 $°C$, alors que les pertes en acide L-ascorbique ne sont pas significativement différentes.

3.3.2.3. Les caroténoïdes

Les figures 28 et 29 présentent les chromatogrammes typiques des caroténoïdes détectés dans les plantains frais et les produits frits de type tajadas et tostones. Uniquement les chromatogrammes provenant des lots 5, 6, 7 et 8 de plantains frais utilisés pour l'élaboration des tostones révèlent l'apparition des isomères de caroténoïdes 1, 2, 3 et 13-*cis*-β-carotène. Les isomères seront abordés dans le paragraphe 3.3.5. De manière générale la lutéine, l'α-carotène et le β-carotène apparaissent de manière constante dans les lots des plantains frais utilisés pour l'élaboration des tajadas et des tostones.

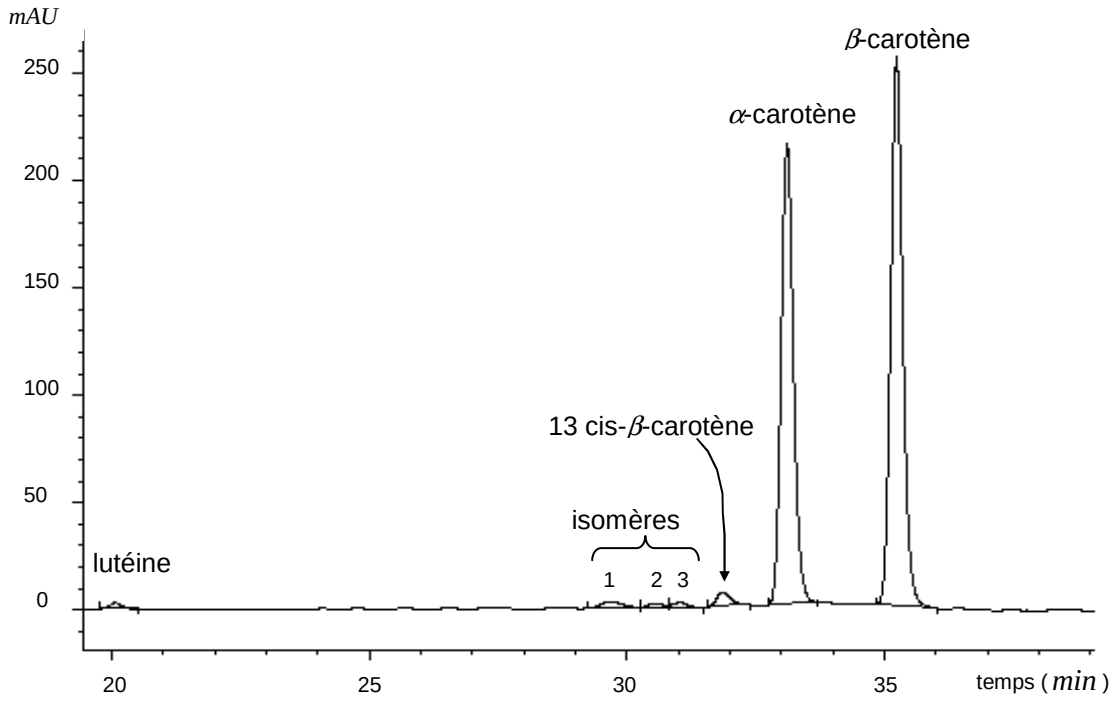


Figure 28. Chromatogramme de détection des caroténoïdes contenus dans le plantain frais au stade de maturité 2 provenant du lot 5 utilisé pour l'élaboration de tostones.

Les chromatogrammes présentés montrent de manière générale une évolution de la composition en caroténoïdes entre le plantain frais, des tajadas et tostones. Lors de l'élaboration de tajadas et tostones, il est observé une diminution importante de la teneur initiale en α-carotène et β-carotène. Cependant les plantains utilisés pour

l'élaboration des tajadas ont des teneurs en caroténoïdes faibles et très variables. Par exemple, la teneur en α-carotène et β-carotène présentent des coefficients de variation entre 12 à 62%. Cette variabilité se retrouve sur les produits frits. Pour les tajadas entre 120 et 180 $°C$, les coefficients de variation des α- et β-carotène sont compris entre 15 à 52 %.

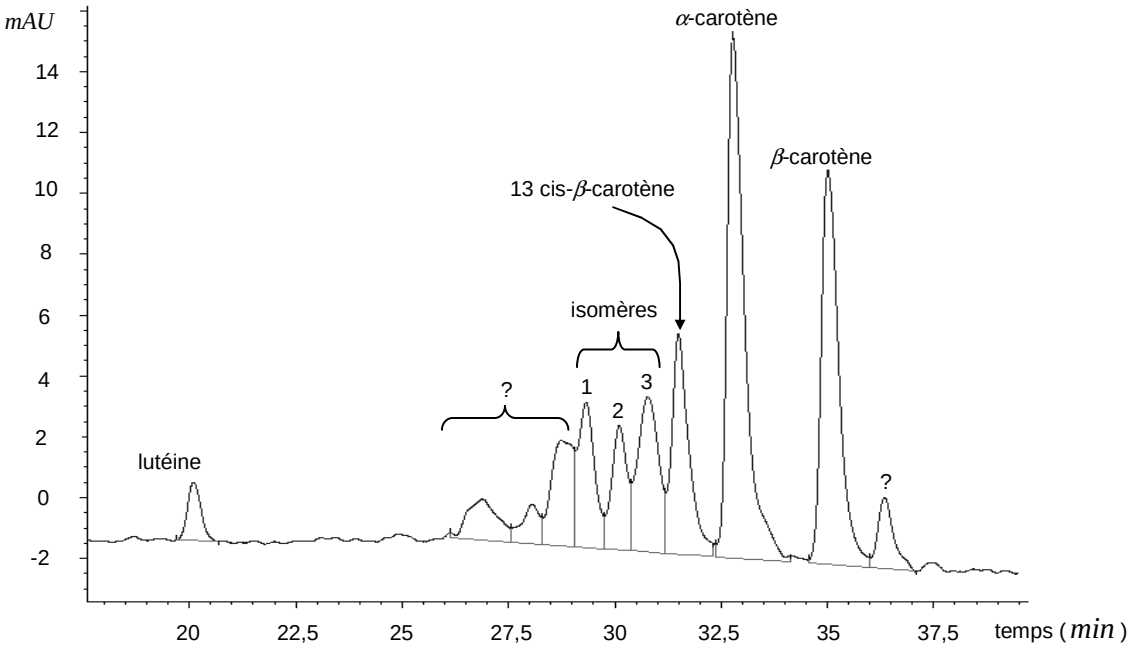


Figure 29. Chromatogramme de détection des caroténoïdes contenus dans les tostones lors de la friture à 160 $°C$ pendant 7 min.

Les pertes moyennes observées pour l'α-carotène (tableau 13) lors de la friture de tajadas entre 140 et 180 $°C$ (de 44 % (p/p)) ne sont pas significatives. En revanche une diminution significative d'α-carotène est observée dans les tajadas élaborées à 120 $°C$ pendant 24 min et correspond à une perte de 47 ± 25 % (p/p). Aucune différence significative n'a été observée entre la teneur en β-carotène des plantains frais et celle des tajadas entre 120 à 180 $°C$. Les différences non significatives semblent provenir de la forte amplitude de variation et de la faible teneur initiale en caroténoïdes du plantain utilisé pour l'élaboration de tajadas.

Au cours de la friture de tostones, la diminution de la teneur en α-carotène et β-carotène est significative. Les pertes moyennes en α-carotène et β-carotène sont de 82 ± 5 % et 83 ± 5 % respectivement. Lors de la 1re friture (produit épais + écrasement)

des tostones, les diminutions des teneurs en α-carotène et β-carotène sont très significatives. Il est observé 63 ± 14 % (p/p) de perte moyenne pour l'α-carotène (entre $\alpha_s^{(0)}$ et $\alpha_s^{(t1)}$) et 61 ± 16 % (p/p) pour le β-carotène (entre $\beta_s^{(0)}$ et $\beta_s^{(t1)}$).

Tableau 13. Teneur en α-carotène ($\alpha_s^{(t)}$) et β-carotène ($\beta_s^{(t)}$) du plantain après un temps *t* de friture à une température T_∞, lors de l'élaboration des tajadas et tostones.

	paramètres opératoires		Teneur en mg par 100 g de MSNH			
	$T(°C)$	$t\ (min)$	$\alpha_s^{(0)}$	$\alpha_s^{(t)}$	$\beta_s^{(0)}$	$\beta_s^{(t)}$
tajadas	120	24	0,86 ± 0,45 a, v	0,37 ± 0,08 a, w	0,57 ± 0,28 a, x	0,30 ± 0,07 a, x
	140	13	0,94 ± 0,57 a, v	0,55 ± 0,12 a, b, v	0,63 ± 0,39 a, x	0,43 ± 0,1 a, x
	160	7	0,93 ± 0,54 a, v	0,69 ± 0,42 b, v	0,63 ± 0,37 a, x	0,52 ± 0,27 a, x
	180	4	0,65 ± 0,08 a, v	0,39 ± 0,06 a, b, v	0,53 ± 0,12 a, x	0,39 ± 0,07 a, x
tostones, 1re friture	120	10	2,44 ± 1,28 a, v	0,63 ± 0,07 a, w	3,13 ± 1,28 a, x	0,85 ± 0,11 a,y
	140	5,6	2,44 ± 1,28 a, v	0,72 ± 0,22 a, w	3,13 ± 1,28 a, x	1,10 ± 0,20 a, y
	160	3	2,10 ± 0,36 a, v	1,13 ± 0,33 a, w	2,64 ± 0,65 a, x	1,51 ± 0,56 a, y
	180	1,7	3,13 ± 0,40 a, v	0,77 ± 0,14 a, w	3,36 ± 0,54 a, x	0,89 ± 0,03 a, y
tostones, 2e friture	120	14	0,63 ± 0,07 a, v	0,26 ± 0,06 a, w	0,85 ± 0,11 a, x	0,32 ± 0,003 a, y
	140	7,4	0,72 ± 0,22 a, v	0,42 ± 0,03 b, w	1,10 ± 0,20 a, x	0,61 ± 0,07 a, y
	160	4	1,13 ± 0,33 a, v	0,48 ± 0,01 b, w	1,51 ± 0,56 a, x	0,50 ± 0,04 a, y
	180	2,3	0,77 ± 0,14 a, v	0,44 ± 0,05 b, w	0,89 ± 0,03 a, x	0,52 ± 0,02 a, y

Les valeurs moyennes dans la même colonne (moyenne ± SD, n = 7 pour tajadas et n = 3 pour les tostones par groupe) avec différentes lettres (a, b, c) indiquent les différences significatives (*P* < 0,05) trouvés entre les groupes (plantains frais ou entre les produits frits).

Les lettres x, y désignent les différences trouvées entre les plantains frais et frits au différents temps (t).

Lors de l'opération dite « d'écrasement » aucune perte significative d'α-carotène et β-carotène n'a été observée. D'autre part, la diminution en α-carotène et β-carotène au cours de la 2e friture est significativement inférieure à celle suivie au cours de la 1e friture (annexe B). La teneur finale en α-carotène des tostones frits à 120 $°C$ est significativement inférieure à celles obtenues à 140, 160 et 180 $°C$. Cependant, la variabilité biologique des plantains utilisés pour l'élaboration des tostones ne garantit pas une interprétation objective des résultats. Les coefficients de variation observés varient entre 1 et 60%. Ceci ne permet pas d'affirmer que les pertes moyennes totales

d'α-carotène (entre $\alpha_s^{(0)}$ et $\alpha_s^{(t5)}$) et β-carotène (entre $\beta_s^{(0)}$ et $\beta_s^{(t5)}$) sont différents pour les tostones frit entre 120 à 180 $°C$.

De la même manière que pour l'acide L-ascorbique, les valeurs cuisatrices calculées au centre et en moyenne volumique ne semble pas être corrélées aux pertes d'α-carotène et β-carotène. Par exemple, pour les tostones la valeur cuisatrice moyenne entre 120 et 160 $°C$ est très différente de la valeur cuisatrice à 180 $°C$, alors que les pertes en α-carotène et β-carotène ne sont pas significativement différentes.

3.3.2.4. Les isomères

L'analyse par chromatographie de l'α-carotène et le β-carotène, réalisée entre 300 à 600 nm a permis de détecter 4 isomères des caroténoïdes parmi lesquels un d'entre eux a été identifié par co-injection et analyse de spectres. La figure 30 met en évidence les spectres caractéristiques des isomères de caroténoïdes, lesquels possèdent un épaulement d'absorption maximal compris entre 320 et 340 nm. Les trois isomères suspectés seront dénommées Iso 1, Iso 2, Iso 3.

Le tableau 14 présente la teneur en isomères des caroténoïdes lors de la friture des tajadas entre 120 et 180 $°C$. La teneur en Iso 1, Iso 2, Iso 3 et 13-cis-β-carotène des tajadas varie entre 0,006 à 0,09 mg par 100 g msnh. Dans les lots de plantain frais utilisés pour l'élaboration des tajadas (lots 1, 2, 3 et 4) aucun isomère n'a été détecté.

Globalement, la teneur en isomères des caroténoïdes des produits frits est faible et elle n'est pas significativement différentes entre les tajadas lors de l'opération de friture aux différentes temps (entre 24 à 4 min) et températures (entre 120 à 180 $°C$). Seules les teneurs en isomères des caroténoïdes des tajadas frites à 140 $°C$ pendant 13 min sont significativement supérieures. De manière générale, il est possible de conclure que quelque soit le temps (entre 24 à 4 min) et la température (entre 120 à 180 $°C$) utilisée pour l'élaboration des tajadas de 10 mm d'épaisseur, la teneur en isomères de caroténoïdes ne dépassent pas le 0,1 mg par 100 g msnh.

Pour les lots de plantain frais (lots 5, 6, et 8) des isomères ont été détectés et dosés. Les teneurs en isomères des caroténoïdes des plantains frais et des tostones sont

présentés dans le tableau 15. Les teneurs initiales en isomères sont de 0,05 à 0,25 mg par 100 g (msnh). L'isomère 13-cis-β-carotène est présent en plus grande proportion par rapport aux 4 isomères détectés. En générale, la teneur des isomères des caroténoïdes dans les plantains frais et les tostones est 3 à 5 fois supérieure que celles des tajadas.

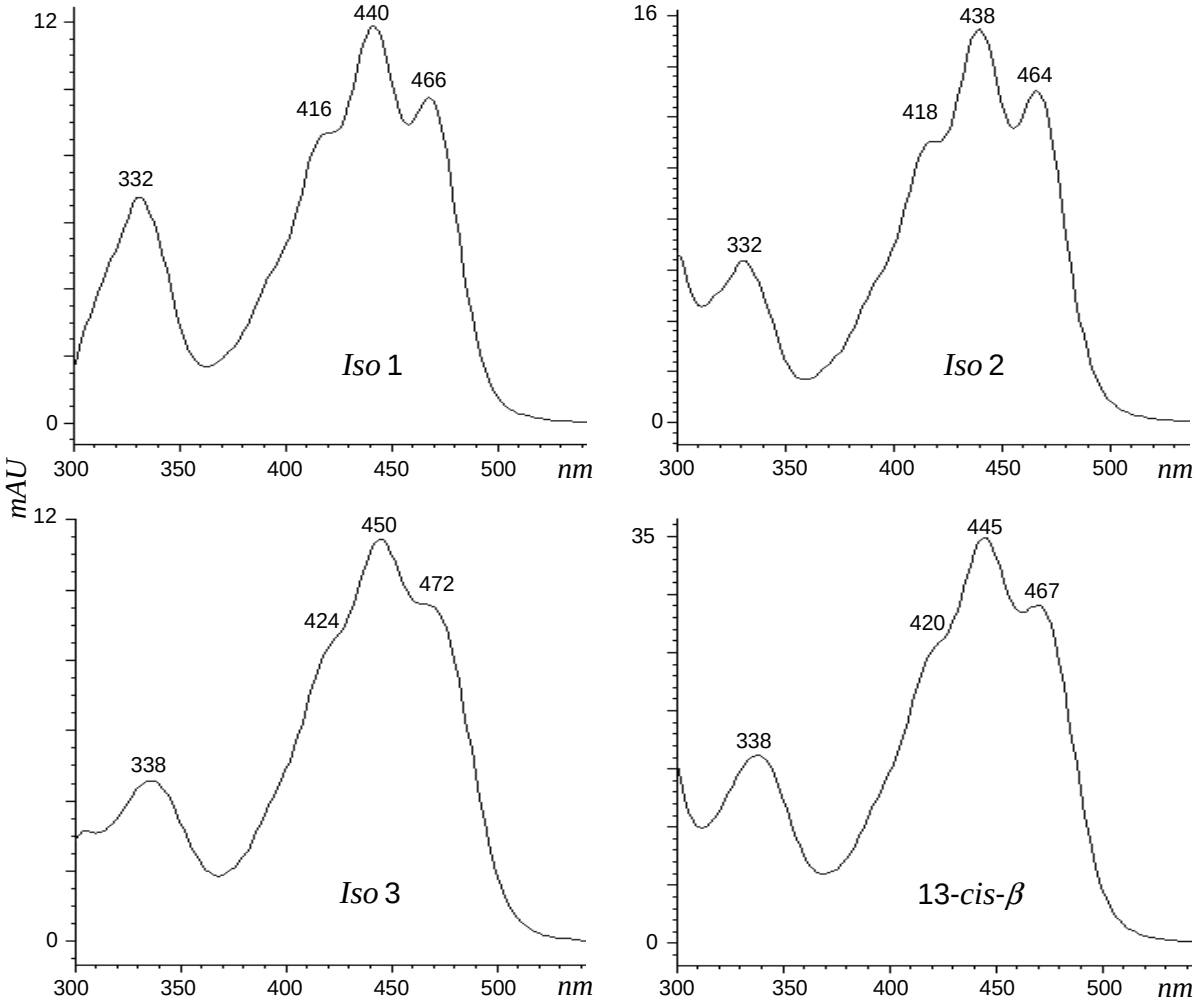


Figure 30. Spectre des isomères de caroténoïde détectés lors de la friture des tajadas à 140 $°C$ pendant 13 min.

Ceci montre à nouveau les différences biochimiques et physiologiques entre les lots des plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas et des tostones. Au cours de la friture des tostones entre 140 et 180 $°C$ (pendant 13 à 4 min.), la teneur en isomères des caroténoïdes ne varie pas significativement. En revanche, la teneur en isomères des caroténoïdes diminue significativement au cours de la friture des tostones à 120 $°C$ pendant 24 min. Cependant, les niveaux des pertes totales observées à 120 $°C$

sont les mêmes pour les différents isomères. La perte totale moyenne atteint 50 ± 11 % (p/p) avec des coefficients de variation compris entre 30 à 40 %. Néanmoins la teneur finale en isomères des caroténoïdes est la même aux différentes conditions opératoires entre 120 à 180 $°C$.

Tableau 14. Teneur en isomères des caroténoïdes ($Iso_s^{(t)}$ de 1 à 3 et 13-*cis*-β-carotène) du plantain après un temps t de friture à une température T_∞, lors de l'élaboration des tajadas.

	conditions		Teneur en mg par 100 g msnh			
	$T(°C)$	$t(min)$	Iso 1	Iso 2	Iso 3	13-*cis*-β
tajadas	120	24	0,020 ± 0,010 a	0,020 ± 0,006 a	0,005 ± 0,004 a	0,039 ± 0,006 a
	140	13	0,030 ± 0,003 b	0,030 ± 0,003 b	0,056 ± 0,001 b	0,051 ± 0,003 b
	160	7	0,020 ± 0,010 a	0,017 ± 0,006 a	0,042 ± 0,001 c	0,039 ± 0,006 a
	180	4	0,020 ± 0,010 a	0,018 ± 0,006 a	0,049 ± 0,004 c	0,045 ± 0,006 a, b

Les valeurs moyennes dans la même colonne (moyenne ± SD, n = 7 par groupe) avec différentes lettres (a, b, c) indiquent les différences significatives (*P* < 0,05) trouvés entre les groupes (des produits frits).

Tableau 15. Teneur en isomères des caroténoïdes ($Iso_s^{(t)}$ de 1 à 3 et 13-*cis*-β-carotène) du plantain frais et frit après un temps t de friture à une température T_∞, lors de l'élaboration des tostones.

lot	conditions		Teneur en mg par 100 g msnh			
	$T(°C)$	$t(min)$	$Iso_s^{(0)}$ 1	$Iso_s^{(0)}$ 2	$Iso_s^{(0)}$ 3	13-*cis*-$\beta^{(0)}$
5	-	0	0,15 ± 0,03 a	0,08 ± 0,02 a	0,09 ± 0,03 a	0,24 ± 0,09 a
6	-	0	0,08 ± 0,02 a	0,06 ± 0,01 a	0,05 ± 0,01 a	0,15 ± 0,09 a
7	-	0	0,1 ± 0,02 a	0,07 ± 0,01 a	0,08 ± 0,01 a	0,12 ± 0,1 a
8	-	0	0,1 ± 0,02 a	0,06 ± 0,01 a	0,05 ± 0,01 a	0,21 ± 0,04 a
5	120	14	0,06 ± 0,02 b	0,05 ± 0,01 b, a	0,03 ± 0,01 b	0,11 ± 0,01 b
6	140	7,4	0,08 ± 0,04 b, a	0,07 ± 0,04 b, a	0,04 ± 0,01 b, a	0,16 ± 0,05 b, a
7	160	4	0,11 ± 0,07 b, a	0,13 ± 0,05 b, a	0,07 ± 0,04 b, a	0,22 ± 0,01 b, a
8	180	2,3	0,09 ± 0,03 b, a	0,08 ± 0,02 b, a	0,05 ± 0,01 b, a	0,17 ± 0,03 b, a

Les valeurs moyennes dans la même colonne (moyenne ± SD, n = 3 par groupe) avec différentes lettres (a, b, c) indiquent les différences significatives (*P* < 0,05) trouvés entre les groupes (des plantains frais et les tostones).

3.4. Détermination des paramètres cinétiques de thermo-dégradation

Disposant d'une base de données expérimentales d'évolution cinétique des teneurs en acide L-ascorbique, α-carotène et β-carotène, lors de l'élaboration des tostones au cours de la 2e friture, des paramètres cinétiques de thermo-dégradation ont été déterminés. Les données provenant de la 1re friture n'ont pas été utilisées pour les simulations. Au cours de la 1re friture, seuls deux échantillonnage (point *t*0 et *t*1) ont été réalisés.

En supposant une cinétique d'ordre 1, les 2 paramètres E_a et k_0 ont été identifiés. La méthode appliquée est détaillée dans le paragraphe 2.6.4. Une procédure d'optimisation a été implémentée. Elle consiste à identifier les 2 paramètres (E_a et k_0) de la loi d'Arrhenius qui minimisent la somme des écarts quadratiques (SD) entre les teneurs réduites ($X_s^{(t)} / X_s^{(0)}$) en micronutriments expérimentales et simulées. La figure 31 est un exemple de l'évolution SD_{T_∞} en fonction des paramètres de thermo-dégradation E_a et k_0.

Il est possible d'observer une « vallée » qui témoigne du couplage des paramètres E_a et k_0. Ce couplage provient de leur lien mathématique dans l'équation [2-7]. En effet, il est possible de trouver une même valeur de constante de réaction k pour différents couples de E_a et k_0.

L'algorithme du simplex de Nelder-Mead (Lagarias *et al.*,1998) a permis de trouver le minimum dans cette « vallée ». Les minima sont à des valeurs de SD inférieures à 0,2. Ensuite, afin d'évaluer la pertinence des valeurs E_a et k_0 optimisées, les valeurs de E_a et k_0 disponibles pour les différents micronutriments dans la littérature ont été testées sur notre base de données. La valeur de minimum SD a été calculée. Des comparaisons statistiques entre nos valeurs et celles de la littérature ont été entreprises.

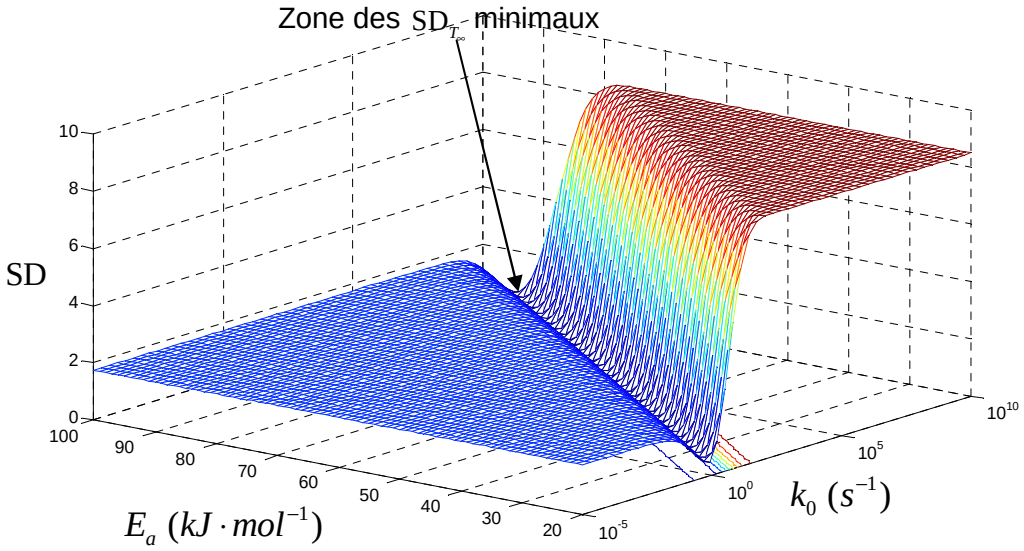


Figure 31. Évolution de la somme des écarts quadratiques (SD) entre les teneurs en acide L-ascorbique expérimentales et simulées en fonction de l'énergie d'activation (E_a) et de la constante de réaction (k_0).

3.4.1. L'acide ascorbique

Les paramètres optimisés pour l'acide L-ascorbique sont pour E_a compris entre 68,4 et 71,5 $kJ \cdot mol^{-1}$ et pour k_0 compris entre 2,68×10^6 et 7,19×10^6 s^{-1}. La variance résiduelle ($\mathrm{SD}_{T_\infty} / n - Pt$) minimale obtenue est de 0,03. Le tableau 16 permet de comparer les valeurs de E_a et k_0 identifiées par notre procédure d'optimisation et celles proposées dans la littérature pour l'acide L-ascorbique.

Les paramètres sont comparés par rapport aux variances résiduelles minimales calculées entre les valeurs des concentrations réduites expérimentales et prédites. Plus la variance résiduelle est faible et plus l'erreur entre les concentrations simulées et expérimentales est réduite. Les analyses statistiques montrent qu'il y a des différences significatives entre les variances résiduelles trouvées avec nos paramètres E_a et k_0 identifiés et ceux de la littérature (Al-Zubaidy et Khalil, 2007 ; Van den Broeck *et al.*,1998 ; Lathrop et Leung, 1980).

Tableau 16. Variance résiduelle ($\mathrm{SD}_{T_\infty} / n - Pt$) obtenue en comparant nos données expérimentales de l'acide L-ascorbique et celles simulées avec les 2 paramètres (E_a et k_0) de $k = k_0 \exp(-E_a / RT)$. E_a et k_0 sont optimisés (avec $\min SD_{T_\infty}$) ou proviennent de la littérature.

Données expérimentales	Paramètres		$SD_{T_\infty} / (n - Pt)$
	$E_a\ (kJ \cdot mol^{-1})$	$k_0\ (s^{-1})$	
Nos données proposés pour l'acide L-ascorbique.	68,4 – 71,5	2,7x10^6 - 7,2x10^6	0,03 a
Castro (2004)	21,4	1x10^6*	0,47 b
Al-Zubaidy et Khalil (2007)	57,8 – 64,06	9,4x10^{14} - 2x10^{16}	Non adapté
Van den Broeck *et al*, (1998)	105,5	1x10^{10} *	0,06 c
Lathrop et Leung (1980)	171,1	1x10^{12} *	0,09 c

Les variances résiduelles (échantillons *n* = 20, paramètres Pt = 2) affublées des différentes lettres (a, b) indiquent les différences significatives trouvées (*P* < 0,05) par groupe.

* les valeurs de k_0 présentées ont été proposées par le modèle avec le minimum de variable résiduelle.

De plus, la variance résiduelle trouvée avec notre procédure est significativement inférieure aux modèles de la littérature. La figure 32 présente la distribution des concentrations réduites en acide L-ascorbique expérimentales et simulées calculées avec les valeurs de E_a et k_0 proposées par notre modèle et celles proposées par la littérature. Les concentrations réduites simulées d'acide L-ascorbique fournissent une meilleure corrélation avec nos paramètres E_a et k_0 qu'avec celles simulées avec les valeurs proposées par la littérature. Les valeurs de coefficient de corrélation R^2 varient entre 0,7 et 0,9 avec un coefficient de variation maximal de 15 %. La figure 33 présente l'évolution de l'acide L-ascorbique en fonction du temps au cours de la 2e friture des tostones entre 120 et 180 $°C$.

L'allure de la courbe moyenne simulée est différente de la courbe expérimentale à 180 $°C$. Les simulations de l'évolution de la concentration de l'acide L-ascorbique en fonction du temps réalisées à 120 et 160 $°C$ montrent la meilleure concordance avec les données expérimentales. Les cinétiques expérimentales de la teneur réduite en acide L-ascorbique en fonction du temps n'ont pas une répartition très logique. En effet à 140 $°C$ les diminutions de la teneur réduites sont plus faibles qu'à 120 et 180 $°C$. Ceci résulte de la forte variabilité expérimentale de l'acide L-ascorbique.

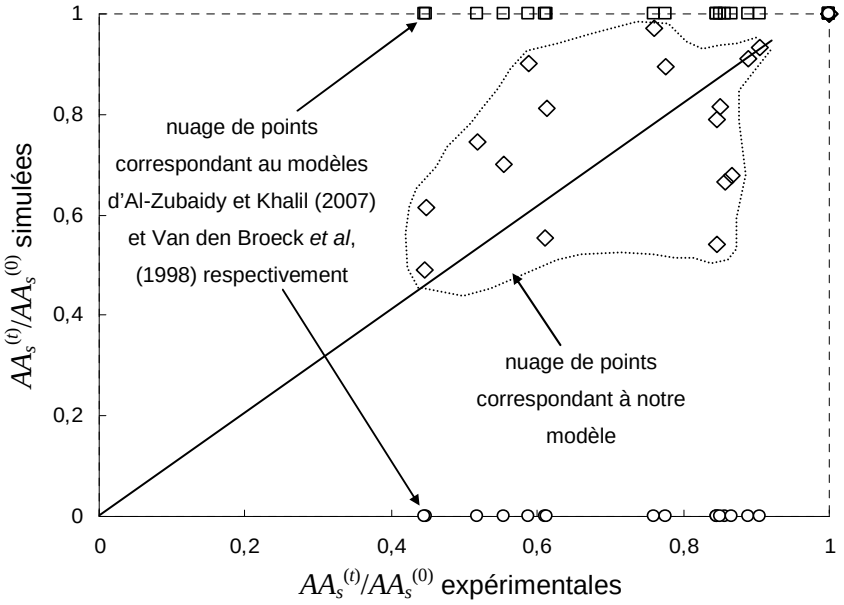


Figure 32. Comparaison des concentrations réduites expérimentales et simulées de l'acide L-ascorbique ($AA_s^{(t)} / AA_s^{(0)}$) au cours de la 2e friture des tostones entre 120 et 180 $°C$, en utilisant quelques valeurs de E_a et k_0 optimisées par notre modèle et quelques valeurs de la littérature.

La figure 34 présente l'évolution de la concentration locale moyenne ($AA_{s(r,y)}^{(t)}$) en fonction du temps estimées à différentes profondeurs au sein des tostones entre 120 et 180 $°C$. Les évolutions de la concentration moyenne en fonction du temps de $AA_s^{(t)}$ en périphérie (dans la croûte) dans la zone intermédiaire (entre le cœur et la croûte) et au centre au cours de la 2e friture des tostones sont superposées. Globalement, la concentration de l'acide L-ascorbique simulée diminue significativement plus en surface qu'au cœur. Par exemple, lors de la friture des tostones à 180 $°C$, la concentration réduite de l'acide L-ascorbique atteint 0,3 en périphérie et 0,9 à cœur. Globalement, plus la température du bain d'huile est élevée et plus la dégradation de l'acide L-ascorbique en périphérie est importante. D'autre part, les concentrations réduites simulées en périphérie sont identiques quelle que soit la température du bain d'huile (comprise entre 0,30 et 0,35). D'une manière générale, les fritures à hautes températures et temps courts modèrent l'appauvrissement en acide L-ascorbique surtout au cœur et dans la zone intermédiaire du plantain.

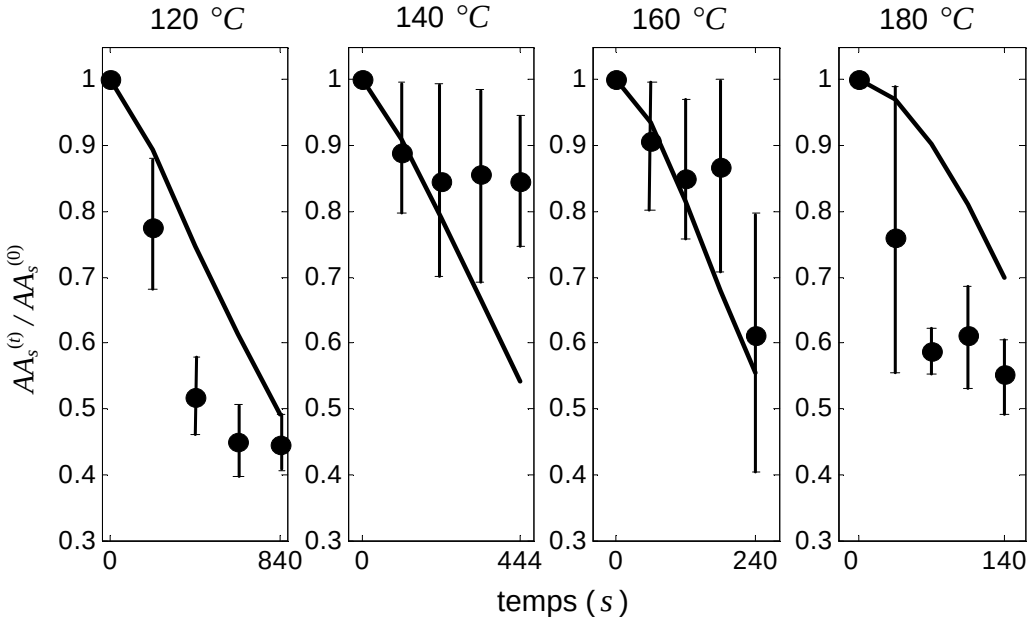


Figure 33. Évolution de la teneur moyenne réduite expérimentale (●) et simulée (▬) de l'acide L-ascorbique en fonction du temps au cours de la 2e friture des tostones entre 120 et 180 $°C$. Avec des valeurs de E_a comprises entre 68,4 et 71,5 $kJ \cdot mol^{-1}$ et de k_0 comprise entre 2,7×10^6 et 7,2×10^6 s^{-1} et une variance résiduelle minimale de 0,03.

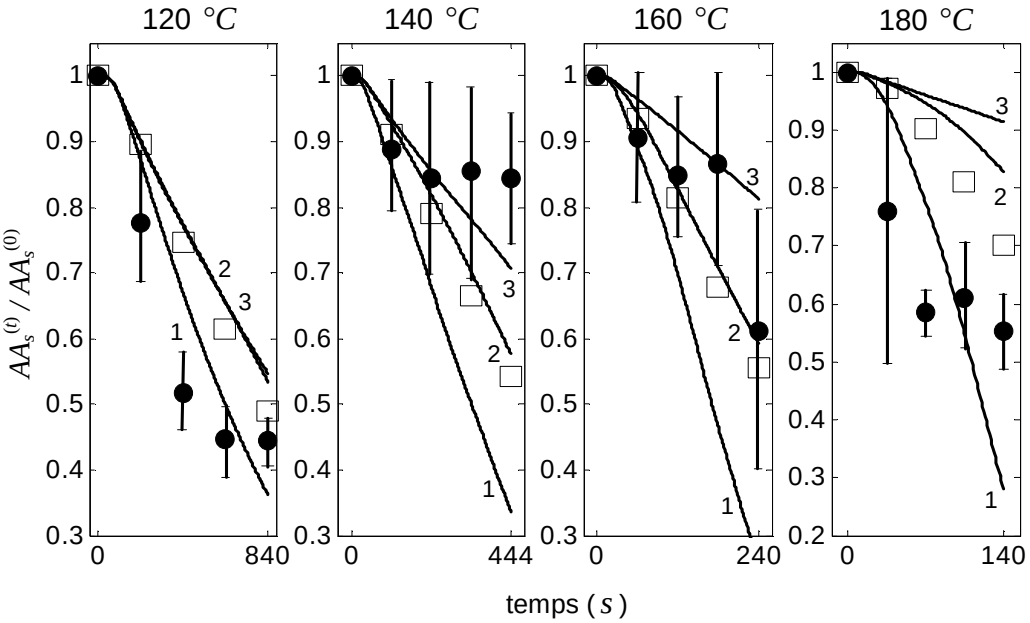
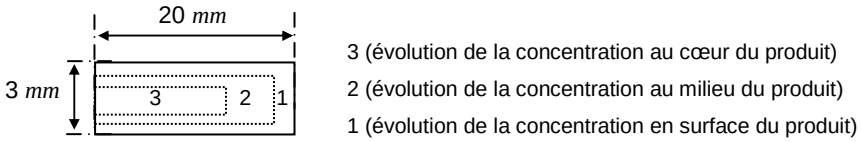


Figure 34. Évolution de la teneur moyenne réduite de l'acide L-ascorbique expérimentale (●), simulée (□) et locale en fonction du temps estimée aux différents positions : (▬) (1) en périphérie (à 3 mm de la surface) ; (2) dans la zone intermédiaire (à 10 mm de la surface) et (3) au centre (à 20 mm de la surface) au cours de la 2e friture des tostones entre 120 et 180 $°C$.



3.4.2. Les caroténoïdes

Le tableau 17 présente les valeurs des 2 paramètres E_a et k_0 identifiées avec notre modèle et celles proposées par la littérature avec les variances résiduelles minimales calculées. Les domaines des paramètres de E_a et k_0 identifiés pour l'α-carotène et le β-carotène avec notre modèle sont significativement différents. De plus, les valeurs de E_a et k_0 identifiées pour le β–carotène sont significativement supérieures à celles de l'α–carotène.

Tableau 17. Variances résiduelles ($\mathrm{SD}_{T_\infty}/n-Pt$) obtenues en comparant nos données expérimentales et simulées de l'α-carotène et le β-carotène à partir des E_a et k_0 provenant de $k = k_0 \exp(-E_a / RT)$. Les 2 paramètres E_a et k_0 sont optimisés ou proviennent de la littérature (avec le minimale SD_{T_∞}).

Données expérimentales	Paramètres		
	$E_a\ (kJ \cdot mol^{-1})$	$k_0\ (s^{-1})$	$SD_{T_\infty}/(n-Pt)$
Nos données proposées pour l'α-carotène	79,6 - 84,9	1,4x10^8 - 7,2x10^8	0,01 a
Nos données proposées pour le β-carotène	85,9 – 88,6	1,2x10^9 - 2,7x10^9	0,01 a
Dhuique-Mayer *et al*, (2007) pour β-carotène	117	9,6x10^{12}	0,03 b
Adhmed *et al* (2002) pour les caroténoïdes	33	1x10^5 - 1x10^9*	0,37 c
Manan *et al* (1995) pour le rétinol	28,5 - 42,9	3,2x10^5 - 1,3x10^9	0,37 c

Les valeurs dans correspondent à la variance résiduelle (échantillons *n* = 20, paramètres Pt = 2). Les différentes lettres (a, b) indiquent les différences significatives (*P* < 0,05).

* les valeurs de k_0 présentées ont été proposées par le modèle avec le minimum de variable résiduelle.

Le domaine de E_a pour l'α–carotène est compris entre 79,6 et 84,9 $kJ \cdot mol^{-1}$ et pour k_0 compris entre 1,4$\times 10^8$ et 7,2$\times 10^8$ s^{-1}. Tandis que le domaine de E_a pour le β–carotène est compris entre 85,9 et 88,6 $kJ \cdot mol^{-1}$ et pour k_0 compris entre 1,2$\times 10^9$ et 2,7$\times 10^9$ s^{-1}. Les variances résiduelles ($\mathrm{SD}_{T_\infty}/n-Pt$) minimales trouvées pour l'α–carotène et le β–carotène ne sont pas différentes. D'après les valeurs identifiées de E_a et k_0 le β–carotène semble être plus thermorésistant que l'α–carotène. D'autre part, les analyses statistiques montrent que les paramètres E_a et k_0 identifiés pour

l'α–carotène et le β–carotène avec notre modèle sont significativement différents de ceux proposés par la littérature (Dhuique-Mayer *et al*, 2007 ; Adhmed *et al*., 2002 ; Manan *et al*., 1995). De plus, les valeurs minimales des variances résiduelles de notre modèle sont inférieures. Les figures 35 et 36 montrent la distribution autour de la 1re bissectrice des concentrations réduites en α–carotène et β–carotène simulées et expérimentales avec nos paramètres (E_a, k_0) et ceux proposés par la littérature.

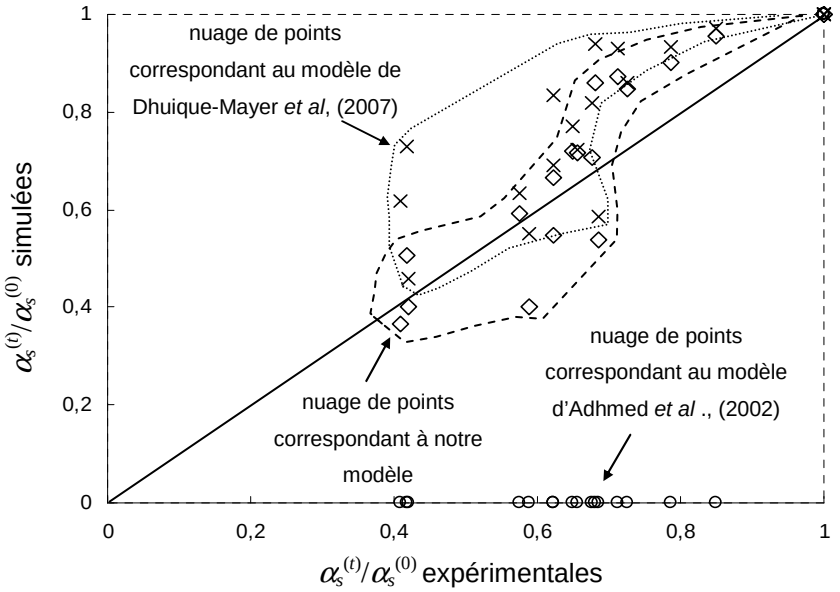


Figure 35. Comparaison des concentrations réduites expérimentales et simulées de l'α–carotène ($\alpha_s^{(t)}/\alpha_s^{(0)}$) au cours de la 2e friture des tostones entre 120 et 180 $°C$, en utilisant les paramètres E_a et k_0 proposés par le modèle établi et ceux proposés par la littérature.

Les coefficients de corrélation R^2 avec notre modèle varient entre 0,75 et 0,90 et un coefficient de variation maximal de 3 %. D'autre part, les valeurs identifiées de E_a et k_0 proposés par Dhuique-Mayer *et al*, (2007), se rapprochent des simulations réalisées d'α–carotène et du β–carotène avec nos données expérimentales au cours de la 2e friture des tostones entre 120 et 180 $°C$. Néanmoins, le coefficient de corrélation R^2 est de 0,4 avec des coefficients de variation entre 3 et 40 %. Ceci permet d'affirmer que nos données expérimentales de E_a et k_0 font une meilleure prédiction de l'évolution moyenne en fonction du temps de l'α–carotène et le β–carotène au cours de la 2e friture de tostones avec le minimum de variance résiduelle ($\mathrm{SD}_{T_\infty} / n - Pt$ ≤ 0,01).

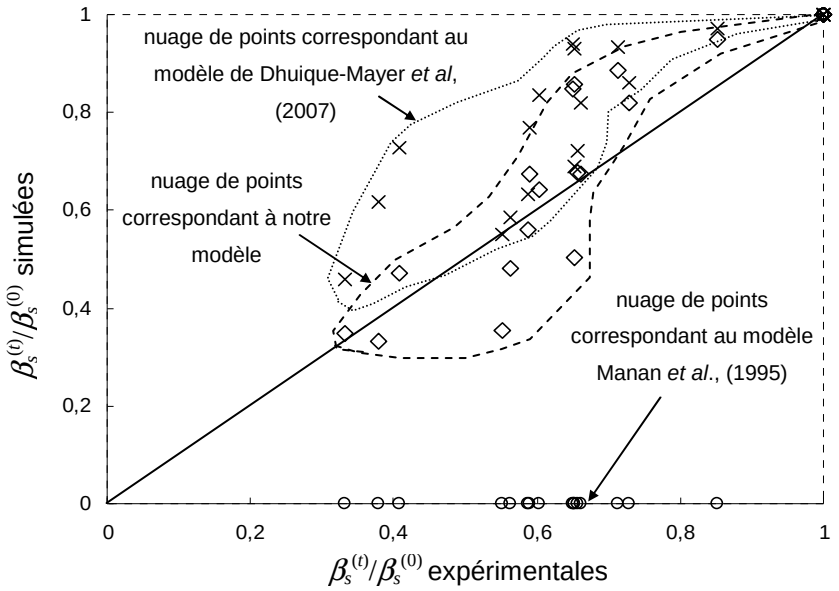


Figure 36. Comparaison des concentrations réduites expérimentales et simulées du β–carotène ($\beta_s^{(t)}/\beta_s^{(0)}$) au cours de la 2e friture des tostones entre 120 et 180 $°C$, en utilisant les paramètres E_a et k_0 proposés par le modèle établis et ceux proposés par la littérature.

Les valeurs de la constante de réaction k_T (s^{-1}) ont été calculées à des températures entre 20 et 180$°C$ avec les 2 paramètres (E_a et k_0) proposés par Dhuique-Mayer *et al*, (2007). La figure 37 compare nos valeurs de k (s^{-1}) et celles de Dhuique-Mayer *et al*, (2007) extrapolées en température. Les constantes de réaction k extrapolées suivent la même trajectoire que les valeurs de k_T identifiées avec notre modèle entre 28 et 75 $°C$, avec une gamme de valeurs de k comprise entre 8×10^{-8} et 3×10^{-4} s^{-1}.Cependant, une divergence significative est observée entre nos valeurs calculées de k et celles extrapolées, quand les températures sont supérieures à 80 $°C$. Les valeurs k calculées avec les 2 paramètres (E_a et k_0) identifiées avec notre modèle, sont mieux adaptées pour prédire l'évolution de la concentration réduite d'α–carotène et de β–carotène en fonction du temps (entre 24 et 4 min) dans une gamme des températures variant entre 20 et 180 $°C$.

La figure 38 (a et b) représente l'évolution des concentrations réduites expérimentales et simulées (avec nos paramètres E_a et k_0) pour l'α–carotène et le β–carotène au cours de la 2e friture des tostones. Les simulations réalisées décrivent bien les niveaux

de dégradation mais pas la courbure des données expérimentales pour l'α-carotène et le β-carotène au cours de la 2e friture des tostones entre 120 et 180 $°C$.

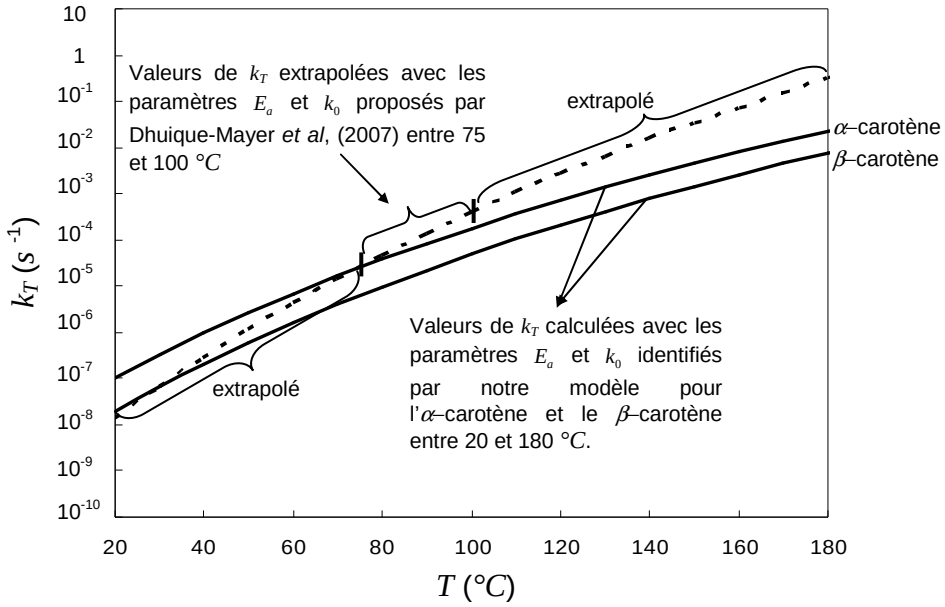


Figure 37. Représentation de l'évolution des valeurs de k (s^{-1}) calculées en fonction de la température entre 20 et 180$°C$ par l'expression $k = k_0 \exp(-E_a / RT)$ en utilisant les paramètres E_a et k_0 proposés par Dhuique-Mayer *et al*, (2007), et ceux identifiés avec notre modèle pour l'α–carotène et le β–carotène.

Globalement, les concentrations réduites en α-carotène et β-carotène diminuent majoritairement à 120, 140 et 160 $°C$. Il semble alors que des fritures à 180 $°C$ et temps courts de 4 min favorise la rétention des composés α- et β-carotènes. De la même manière, avec les deux paramètres identifiés (E_a et k_0) il est possible d'estimer l'évolution de la concentration réduite locale en α-carotène et β-carotène à différentes profondeurs des tostones au cours de la friture entre 120 et 180 $°C$ (figure 39a et b). Ceci permet de simuler l'évolution des concentrations réduites dans les différents compartiments en fonction du temps et aux différentes températures au cours de la 2e friture des tostones.

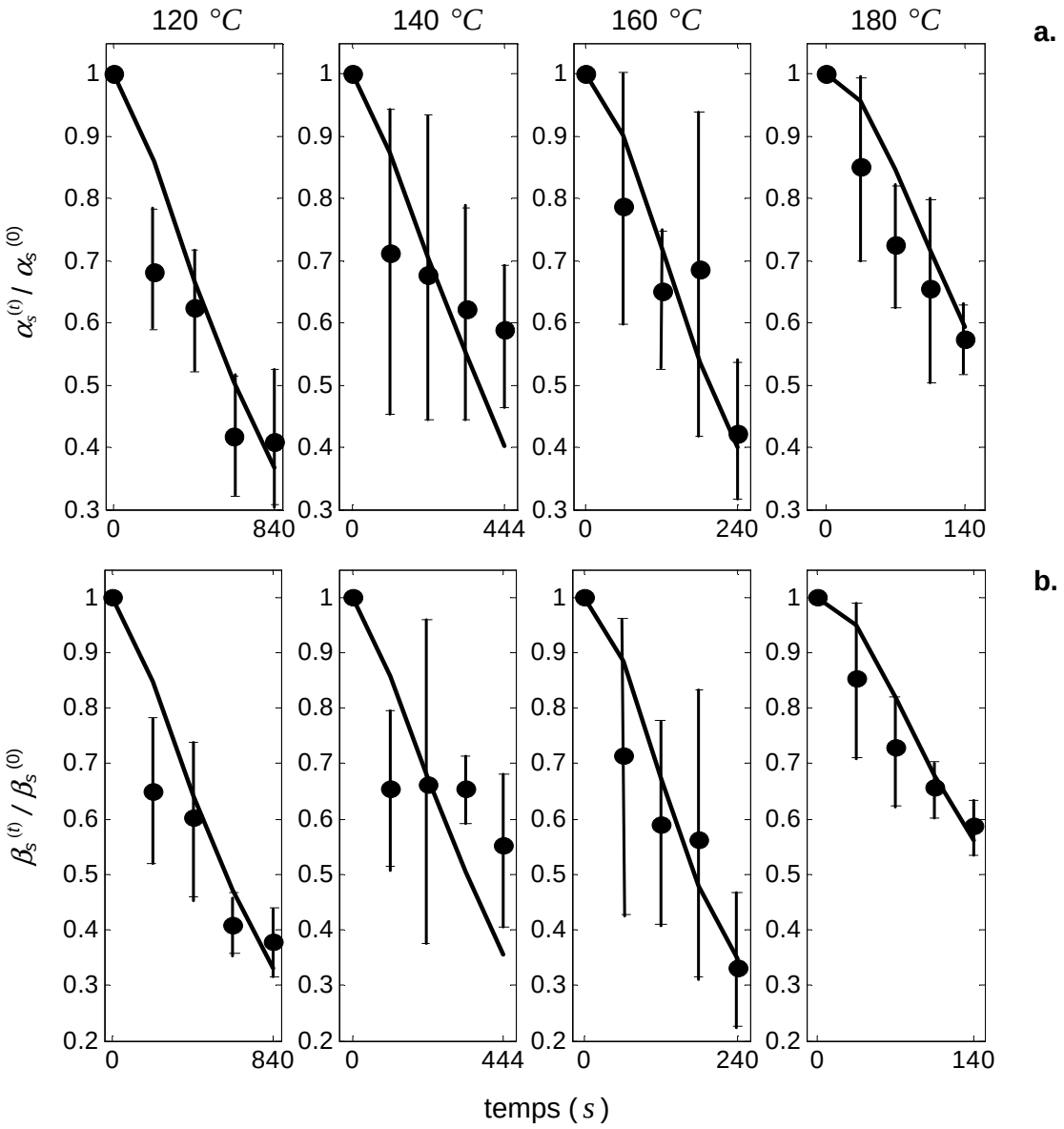


Figure 38. Évolution de la teneur moyenne réduite expérimentale (●) et simulée (▬) en fonction du temps (a.) en α–carotène et (b.) en β–carotène au cours de la 2e friture des tostones entre 120 et 180 $°C$. Avec des valeurs de E_a comprises entre 79,6 et 84,9 $kJ \cdot mol^{-1}$ et k_0 comprises entre 1,4×10^8 et 7,2×10^8 s^{-1} pour l'α–carotène et des E_a entre 85,9 et 88,6 $kJ \cdot mol^{-1}$ et k_0 comprises entre 1,2×10^9 et 2,7×10^9 s^{-1} pour le β–carotène et une variance résiduelle minimale de 0,01 pour les deux composés.

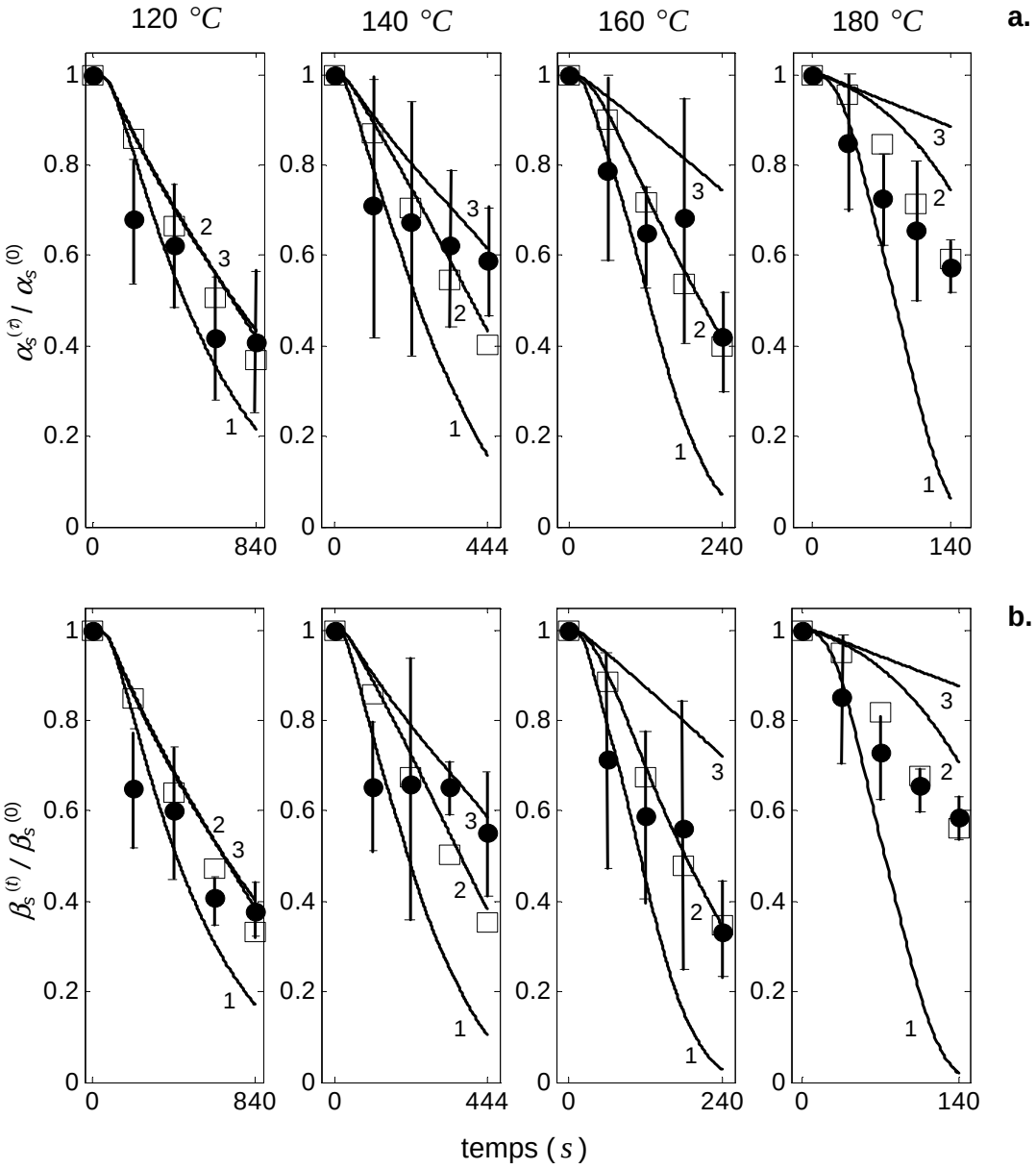
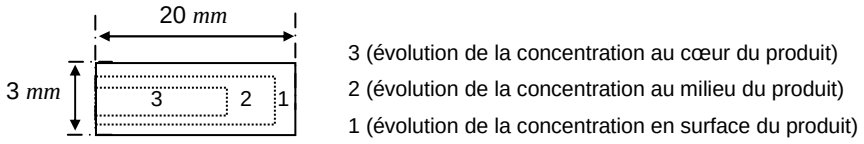


Figure 39. Évolution de la teneur moyenne réduite (a) en l'α–carotène et (b) en β–carotène expérimentale (●), simulée (□) et locale en fonction du temps estimée aux différents positions : (—) (1) en périphérie (à 3 mm de la surface) ; (2) dans la zone intermédiaire (à 10 mm de la surface) et 3 au centre (à 20 mm de la surface) au cours de la 2e friture des tostones entre 120 et 180 $°C$.



En effet, la concentration d'α-carotène ($\alpha^{(t)}_{s(r,y)}$) et β-carotène ($\beta^{(t)}_{s(r,y)}$) diminue notablement en surface. Par exemple, la concentration réduite est inférieur à 0,1 pour les tostones frits à 180 $°C$ pendant 4 min diminue. Globalement plus la température du bain d'huile est élevée et plus la dégradation est importante en périphérie.

Néanmoins, l'évolution des concentrations réduites dans la zone intermédiaire et à cœur des tostones diminuent largement à basse température et aux temps longs. Par exemple, la concentration réduite en α-carotène et β-carotène au centre des tostones frits à 120$°C$ pendant 24 min atteint une concentration inférieure ou égale à 0,4. En revanche celle simulée au centre des tostones frits à 180$°C$ pendant 4 min est supérieure ou égale à 0,7. Globalement, ceci confirme nos résultats précédents en faveur des hautes températures et temps courts pour modérer les pertes en caroténoïdes.

4. Modélisation des couplages transports d'énergie, de matières et réactions

L'objectif de ce chapitre est d'accroître notre compréhension des mécanismes responsables des altérations de micronutriments et de hiérarchiser ces phénomènes. La vitesse des réactions dépend fortement de la température (transfert d'énergie) et de l'activité en eau locale (transferts d'eau).

L'eau joue un rôle de dispersant des réactants et leur permet d'interagir d'autant mieux que l'activité en eau est plus élevée. Nous avons constaté dans la littérature, que ces réactions sont généralement étudiées sur des aliments supposés être dans des conditions intensives homogènes, dans un environnement stationnaire parfaitement contrôlé en température et activité en eau. Elles sont rarement abordées dans les conditions intensives hétérogènes et variables, telles qu'elles se développent au sein des aliments en cours de transformation (Labuza, 1983).

Cette analyse est proposée dans cette partie. Le modèle développé néglige le transport d'huile lors de la friture. Il intègre un transport d'énergie, d'eau sous forme liquide et vapeur. Les micronutriments peuvent être entraînés par l'eau liquide, pour les micronutriments hydrosolubles ; des réactions d'ordre 1 sont mises en œuvre pour représenter les thermo-dégradations.

4.1 Hypothèses et principes du modèle de transport d'énergie et de matière

4.1.1. Principe du modèle

La figure 40 propose un schéma de principe des transports d'eau et d'énergie pour une géométrie axiale en 2D. Deux zones se distinguent séparer par un front de vaporisation plus ou moins étalé. La zone centrale est riche en eau alors que la zone périphérique est dans le domaine hygroscopique et siège de surchauffe (croûte).

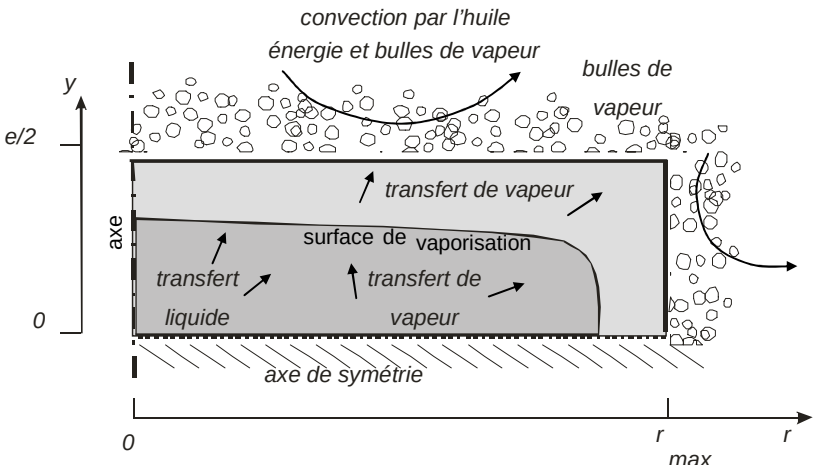


Fig. 40. Représentation schématique des mécanismes de transports et transformations s'opérant au sein d'une tranche de plantain de rayon $r_{\max}$ et de demi épaisseur $e/2$ en 2D (symétrie axiale) : *i*) le transport d'eau liquide et de vapeur ; *ii*) transformation de phase d'eau liquide en vapeur sur un front d'évaporation plus ou moins étalé ; *iii*) les conditions aux limites (transfert convectif d'énergie au voisinage de la surface extérieure).

4.1.2. Les phases en présence et les variables d'état thermodynamique et cinétiques considérées

Les constituants en présence sont la matrice solide alimentaire (s), une phase liquide, l'eau (w), une phase vapeur (v) et un micronutriment (ξ). Les variables d'états du système sont la température (T), la pression (p), la saturation en eau (s_w). S_w représente la fraction volumique d'eau liquide dans le mélange liquide/vapeur (Datta et Torrance, 1999) :

$$S_w = \frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_w + \varepsilon_v} \qquad [4.1]$$

où ε_i est la fraction volumique du composant i dans le système ($m^3{}_i$ par m^3 volume total). Les masses volumiques de la matrice solide ρ_s, de l'eau liquide ρ_w et de la vapeur ρ_v (kg_i par m^3 volume total) sont données par :

$$\rho_s = \rho_s^* \varepsilon_s \qquad [4.2]$$

$$\rho_w = \rho_w^* S_w \left(1 - \varepsilon_s\right) \qquad [4.3]$$

$$\rho_v = \rho_v^* (1 - S_w)\left(1 - \varepsilon_s\right) \qquad [4.4]$$

Avec ρ_i^* est la masse volumique intrinsèque du constituant i ($kg_i \cdot m_i^3$). La vapeur d'eau est supposée se comporter comme un gaz parfait, il vient alors :

$$\rho_v^* = \frac{p M_v}{R T} \qquad [4.5]$$

Où M_v est la masse molaire de l'eau ($kg \cdot mol^{-1}$) et R la constante des gaz parfait ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$).

Le point clé du modèle consiste à évaluer S_w par une fonction booléenne explicite de la température :

$$S_w = 1 - H\left\{T - T_{sat}\left(p\right)\right\} \qquad [4.6]$$

Où H est la fonction de Heaviside et $T_{sat}(p)$ représente l'équilibre liquide–vapeur du diagramme d'état d'équilibre de l'eau [4.24]. Cette fonction sera décrite plus loin avec plus de précision [4.21] (figure 42).

4.1.3. Les hypothèses

Le problème est résolu sous les hypothèses suivantes :

- *(1) le matériau est homogène, isotrope et présente une porosité ouverte ;*
- *(2) l'absence de déformation du matériau ;*
- *(3) l'équilibre thermodynamique local est garanti ;*
- *(4) un seul gaz – la vapeur – est présent et se déplace par convection ;*
- *(5) les phénomènes capillaires de l'eau liquide en mouvement dans le matériau sont négligés ;*
- *(6) l'absence de pénétration d'huile lors de la phase de friture ;*
- *(7) la matrice solide alimentaire est inerte.*

Bien que l'hypothèse (*3*) soit garantie, la zone hygroscopique est supposée complètement anhydre. Dans ces conditions, les équations macroscopiques de transport de la chaleur et de la matière sont développées ci-après :

4.1.4. Les équations de conservation de l'eau et de micronutriments

Les équations de conservations de la masse sont regroupées dans le tableau 18 pour chaque constituant dans chaque phase (Bird *et al*., 1960). $\vec{v}_i$ est la vitesse du constituant i ($m \cdot s^{-1}$). $\overset{\circ}{I}_{w/v}$ est le taux de transformation de phase liquide/vapeur (masse d'eau liquide qui

s'évapore par unité de temps et de volume en $kg \cdot s^{-1}m^{-3}$) et $\overset{\circ}{I}_{\xi}$ le taux de réaction du micronutriment (masse de micronutriment ξ qui se dégrade par unité de temps et de volume $kg \cdot s^{-1}m^{-3}$). L'addition des Eqs. [4.8], [4.9] et [4.10] donne l'Eq.[4.7]. Le taux $\dot{I}$ peut être éliminé.

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \vec{\nabla}.\left(\rho_w \vec{v}_w + \rho_v \vec{v}_v\right) = 0 \qquad [4.7]$$

Où ρ_m est la masse volumique totale du solide alimentaire ($\rho_m = \rho_w + \rho_v + \rho_s$).

Tableau 18. Résumé des 4 équations de conservation de la masse.

Composant (*i*)	équation conservation de la masse	
eau liquide (w)	$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} + \vec{\nabla}.\left(\rho_w \vec{v}_w\right) = -\overset{\circ}{I}_{w/v}$	[4.8]
vapeur (v)	$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} + \vec{\nabla}.\left(\rho_v \vec{v}_v\right) = \overset{\circ}{I}_{w/v}$	[4.9]
matrice solide (s)	$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0$	[4.10]
micronutriment (ξ)	$\frac{\partial \rho_\xi}{\partial t} + \vec{\nabla}.\left(\rho_\xi \vec{v}_\xi\right) = -\overset{\circ}{I}_{\xi}$	[4.11]

4.1.5. Lois phénoménologiques des transports d'eau

La vitesse de l'eau liquide $\vec{v}_w$ [4.8] et de la vapeur $\vec{v}_v$ [4.9] sont représentés par deux lois de Darcy.

$$\vec{v}_w = -\frac{k_{rw} \cdot K_w}{\mu_w} \vec{\nabla} p \qquad [4.12]$$

$$\vec{v}_v = -\frac{k_{rv} \cdot K_v}{\mu_v} \vec{\nabla} p \qquad [4.13]$$

k_{ri} et K_i sont respectivement la perméabilité relative du matériau à la phase i et la perméabilité intrinsèque de la phase. μ_i est la viscosité dynamique de la phase i. Notons ici, qu'apparaissent deux perméabilités intrinsèques différentes, K_w et K_v, suivant que

l'écoulement concerne la phase liquide ou la phase gazeuse. Théoriquement K_w et K_v devrait être identique ; néanmoins des affinités spécifiques des phases au matériau, des phénomènes « d'aspiration » que les valeurs de K_i sont susceptibles d'être différentes pour l'écoulement de la phase eau liquide (w) et vapeur (v). Les perméabilités relatives (k_{ri}) dépendent uniquement de la saturation (S_w) et sont comprises entre 0 et 1. Les perméabilités relatives des tissus de plantain à l'eau liquide et à la vapeur d'eau sont supposées similaires à celles de la pomme de terre. Le modèle retenu est analogue à celui utilisé par Ni et Datta (1999) :

$$k_{rw} = \begin{cases} \left(\dfrac{S_w - S_{irr}}{1 - S_{irr}} \right)^3 & \text{pour } S_w > S_{irr} \\ 0 & \text{pour } S_w < S_{irr} \end{cases} \qquad [4.14]$$

$$k_{rv} = \begin{cases} 1 - 1{,}1 \cdot S_w & \text{pour } S_w < 1/1{,}1 \\ 0 & \text{pour } S_w > 1/1{,}1 \end{cases} \qquad [4.15]$$

Les évolutions des fonctions [4.14] et [4.15] en fonction de la saturation en eau liquide (S_w) – avec $S_{irr} = 0{,}09$, la saturation irréductible – sont présentées dans la figure 41.

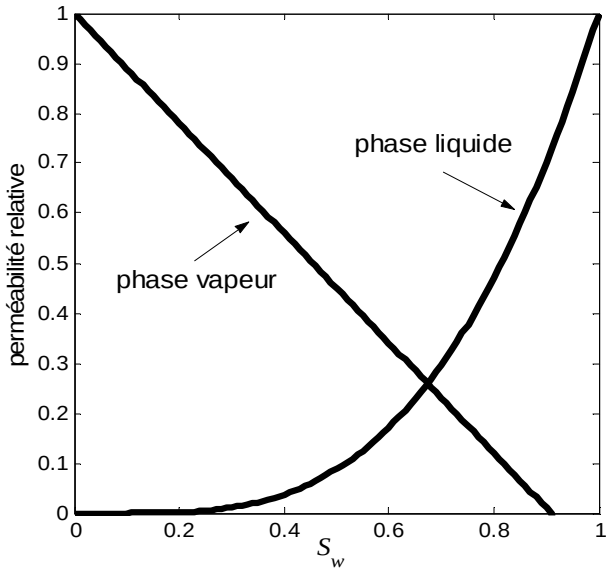


Figure 41. Évolution de la perméabilité relative de la vapeur (k_{rv}) et de l'eau liquide (k_{rw}) au sein de tissus de pomme de terre (Ni et Datta, 1999) en fonction de la saturation en eau liquide (S_w) et $S_{irr} =$ 0,09, la saturation irréductible.

L'équation [4.15] décrit une décroissance linéaire de la perméabilité relative à la vapeur avec la saturation en eau, alors que suivant la [4.14], la perméabilité relative à l'eau liquide croît rapidement avec la saturation. Il existe une saturation limite (S_{irr}), dite irréductible, en deçà de laquelle le transport par convection de l'eau liquide n'est plus envisagé. Pour le plantain S_{irr} est pris à 0,09.

4.1.6. Modélisation du transport et dégradation des micronutriments

Les micronutriments hydrosolubles tels que l'acide ascorbique sont susceptibles de migrés. Deux mécanismes de transport sont envisagés pour décrire le flux ($\rho_\xi \vec{v}_\xi$) : d'une part un flux d'entrainement ($\rho_\xi \vec{v}_w$) imposé par mouvement d'eau liquide ($\vec{v}_w$) du cœur vers la périphérie du produit ; d'autre part, nous supposerons que le taux de dégradation suit une cinétique d'ordre 1 ($\overset{\circ}{I}_\xi = k\,\rho_\xi$). Ainsi l'équation [4.11] devient sous sa forme développée :

$$\frac{\partial\ \rho_\xi}{\partial t} + \vec{\nabla}.\left[\rho_\xi \vec{v}_w\right] = -k\rho_\xi \qquad [4.16]$$

Remarquons que (ρ_ξ / ρ_m) correspond à la fraction massique de micronutriment ξ dans le solide alimentaire. k est la constante de vitesse de réaction (s^{-1}) et l'effet de la température sur k est décrit par la loi d'Arrhenius. Il vient :

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad [4.17]$$

Où k_0 désigne le facteur de collision (s^{-1}) et E_a l'énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$).

4.1.7. La conservation de l'énergie

L'équation relative à l'évolution de la température T provient du bilan enthalpique. Dans ce bilan les mécanismes de transport d'énergie par convection $\left(\left(\sum \rho_i \vec{v}_i c_{p_i}\right) \cdot \vec{\nabla} T\right)$ sont négligés. Il s'agit par exemple du flux enthalpique associé à la vapeur qui migre du front vers la surface (cf. tableau 18). Cette simplification est aussi classiquement réalisée lors d'un séchage par convection à haute température de milieux poreux (Ben Nasrallah et Perré, 1988). Il vient

$$\left(\rho c_p\right)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-\lambda_{eff} \vec{\nabla} T) = 0 \qquad [4.18]$$

où

$$\begin{aligned}\left(\rho c_p\right)_{eff} = \; & \varepsilon_s \rho_s^* c_{p_s} \\ & + S_w \rho_w^* \left(1-\varepsilon_s\right)\left(c_{p_w} + D\Delta h\right) \\ & + \left(1-S_w\right) \rho_v^* \left(1-\varepsilon_s\right)\left(c_{p_v} + D\Delta h\right)\end{aligned} \qquad [4.19]$$

et

$$\lambda_{eff} = \varepsilon_s \lambda_s + S_w \left(1-\varepsilon_s\right) \lambda_w + \left(1-S_w\right)\left(1-\varepsilon_s\right) \lambda_v \qquad [4.20]$$

Les capacités thermiques massiques c_{p_i} ($J \cdot kg^{-1} K^{-1}$) sont considérées comme indépendantes de la température. La chaleur latente Δh ($J \cdot kg^{-1}$) de vaporisation de l'eau dépend de la température (Perré et Degiovanni, 1990) et la chaleur latente iso-stérique est négligée.

Lors du changement de phase liquide $\rightleftarrows$ vapeur, les propriétés thermo-physiques sont très différentes. La grandeur H qui correspond à la fraction volumique de vapeur d'eau dans le mélange liquide $\rightleftarrows$ vapeur est créée. En fait H est le complément de la saturation (cf. Eq. [4.6]). Ainsi, $H = 1$ lorsque toute l'eau est sous forme de vapeur et $H = 0$ toute l'eau est sous forme liquide. Le passage de 0 à 1 pour H est mis en œuvre pour gérer numériquement et « adoucir » la transition brutale des propriétés thermophysiques. La fonction échelon de Heaviside est retenue. Cette fonction est un polynôme d'ordre 5 et de classe C ^{2} qui à T associe H tel que :

$$H = \frac{1}{2} + T_{sat}\left[0{,}9375 - T_{sat}{}^2\left(0{,}625 - 0{,}1875 T_{sat}{}^2\right)\right] \qquad [4.21]$$

La Figure 42 présente l'allure de la fonction de Heaviside pour représenter la transition de phase en fonction de la température du milieu. Cette transition de phase s'opère à la température T_{sat} à $\pm dT$. Généralement dT est pris égal à 0,5 $°C$.

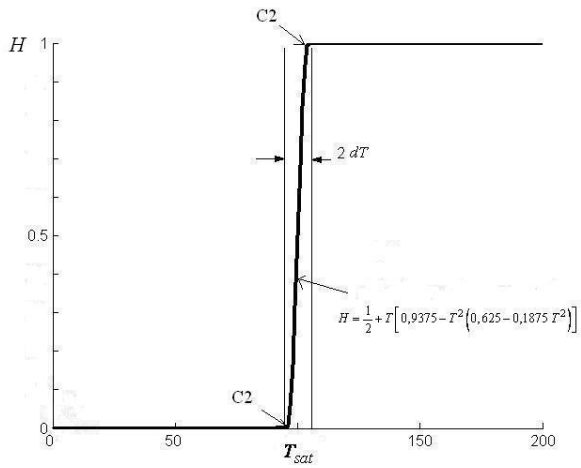


Figure 42. Fonction de Heaviside utilisée pour représenter le changement de phase progressif à $T_{sat} \pm dT$

Dans le système d'équation [4.18] et [4.19] la part d'énergie de changement de phase est décrite en utilisant Δh avec la fonction impulsion D issue de la dérivée de H par rapport à T tel que :

$$D = \frac{dH}{dT} \qquad [4.22]$$

L'intégrale de D est égale à l'unité et satisfait l'équation :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho D \Delta h \, dT = \rho \Delta h \qquad [4.23]$$

Ces fonctions impulsions normalisées (D) sont utilisées dans d'autres domaines lors de la modélisation de changement de phases solide-liquide (Pierron *et al.*, 2005).

4.1.8. La relation thermodynamique liquide/vapeur

Lorsque l'équilibre eau liquide $\rightleftarrows$ vapeur est présent, la température ($°C$) est reliée à la pression (Pa) par la relation (Bimbenet *et al*, 2002) :

$$T_{sat} = \frac{1168{,}4 + 228{,}42 \log\left(p_{sat} \times 10^{-5}\right)}{11{,}727 - \log\left(p_{sat} \times 10^{-5}\right)} \qquad [4.24]$$

4.1.9. Les conditions initiales et aux limites

Conditions initiales

La pression et la température initiale au sein du plantain sont uniformes et égales à la pression atmosphérique $p^{(0)}$ et la température ambiante $T^{(0)}$, respectivement. Les teneurs en eau initiales des lots de plantain frais destinés au tajadas et au tostones valent, $W_s^{(0)} = 1,71\ kg \cdot kg^{-1}$ et $W_s^{(0)} = 1,0\ kg \cdot kg^{-1}$, respectivement et correspond à des milieux saturé $S_w^{(0)} = 1$. La teneur en eau initiale le tableau 19 résume les conditions initiales.

Tableau 19. Conditions initiales ;

Produit	Température	Pression	Teneur en eau	Saturation en eau	Teneur relative en micronutriment
	$(°C)$	(kPa)	$(kg \cdot kg_{msnh}^{-1})$	$(m^3 \cdot m^{-3})$	$(mg \cdot kg_{msnh}^{-1})$
Tajadas	20	101,3	1,71	1	1 000
tostones 1re friture	20	101,3	1,71	1	1 000
2e friture	40	101,3	1,00	1	1 000

Conditions aux limites

Des conditions aux limites de Dirichlet sont utilisées pour la pression (p). La condition aux limites pour l'équation de la chaleur est une condition de flux de chaleur convectif avec comme coefficient de convection ($h_c^{(t)}$).

$$\vec{n} \cdot \left(\lambda \vec{\nabla} T \right) = h_c^{(t)} \left(T_\infty^{(t)} - T \right) \qquad [4.25]$$

Avec $h_c^{(t)}$ qui dépend du débit évaporatoire tel que (Costa *et al.*, 1999) :

$$h_c^{(t)} = 200 \times 10^3 q_v^{(t)} + 100 \qquad [4.26]$$

La température T_∞ de l'huile. Le tableau 20 résume ces conditions aux limites. La température du bain d'huile $T_\infty^{(t)}$ peut être variable en fonction du temps. Une fonction échelon (Heaviside) notée *H1* est utilisée pour effectuer ce changement.

Tableau 20. Conditions aux limites

Type de transfert	À l'interface aliment/huile	Aux plans de symétries
Transfert de chaleur	*Condition de flux* $\vec{n}.\left(\lambda\vec{\nabla}T\right)=h_c^{(t)}\left(T_\infty^{(t)}-T\right)$	*Flux nul* $\vec{n}.\vec{\nabla}T=0$
Transfert de vapeur	*Condition de pression* $p=p_\infty=101{,}3\,kPa$	*Flux nul* $\vec{n}.\vec{\nabla}p=0$
Transfert d'eau liquide	*Condition de pression* $p=p_\infty=101{,}3\,kPa$	*Flux nul* $\vec{n}.\vec{\nabla}p=0$

4.1.10. Récapitulatif du système mathématique à résoudre

Avant d'être résolu par calcul numérique, le jeu d'équation décrit précédemment doit subir quelques transformations. Ainsi, seront obtenues 3 équations principales aux dérivées partielles permettront d'accéder à l'évolution temporelle de chacune des 3 variables indépendantes retenues (température T, pression p, teneur en micronutriment ρ_ξ).

$$\left(\rho c_p\right)_{eff}\frac{\partial T}{\partial t}+\vec{\nabla}\cdot(-\lambda_{eff}\vec{\nabla}T)=0 \qquad [4.27]$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho_w+\rho_v\right)+\vec{\nabla}.\left\{-\left(\rho_w\frac{k_{rw}\cdot K_w}{\mu_w}+\rho_v\frac{k_{rv}\cdot K_v}{\mu_v}\right)\vec{\nabla}p\right\}=0 \qquad [4.28]$$

$$\frac{\partial\ \rho_\xi}{\partial t}+\vec{\nabla}.\left[\rho_\xi\vec{v}_w\right]=-k\rho_\xi \qquad [4.29]$$

La figure 43 présente la procédure de résolution numérique du système d'équations [4.27], [4.28] et [4.29]. Les couplages notés $\{1,2,3,4\}$ sont introduits. Le premier terme de couplage $\{1\}$ correspond à l'introduction dans l'équation [4.28] de la variation de masse volumique dûe à la vaporisation de l'eau et obtenue à partir de $T^{(t)}$ de l'équation de l'énergie [4.27]. En effet, la saturation en eau $S_w=1-H(T)$ est liée à la température. Cette variation intervient dans la loi de Darcy qui régit le transport d'eau. La pression ($p^{(t)}$) est alors déterminée. La température de saturation T_{sat} qui intervient dans la fonction échelon H (Eq. [4.21]) est calculée à l'aide de la relation thermodynamique [4.24] lorsqu'il y a un équilibre entre la vapeur et l'eau liquide. $T_{sat}=f(p_{sat})$ est le couplage noté $\{3\}$. Le débit évaporatoire $N_v^{(t)}$

est calculé par l'intégration des flux de vapeur d'eau sur les frontières du système. Une nouvelle condition de flux convectif de chaleur $h_c^{(t)}$ est attribuée aux limites ; c'est le couplage noté $\{4\}$. Le couplage $\{2\}$ correspond à l'introduction du champ de température et de vitesse d'eau dans l'équation de conservation du micronutriment (Eq.[4.29]). La masse volumique apparente d'huile ($\rho_\xi^{(t)}$) est alors déterminée.

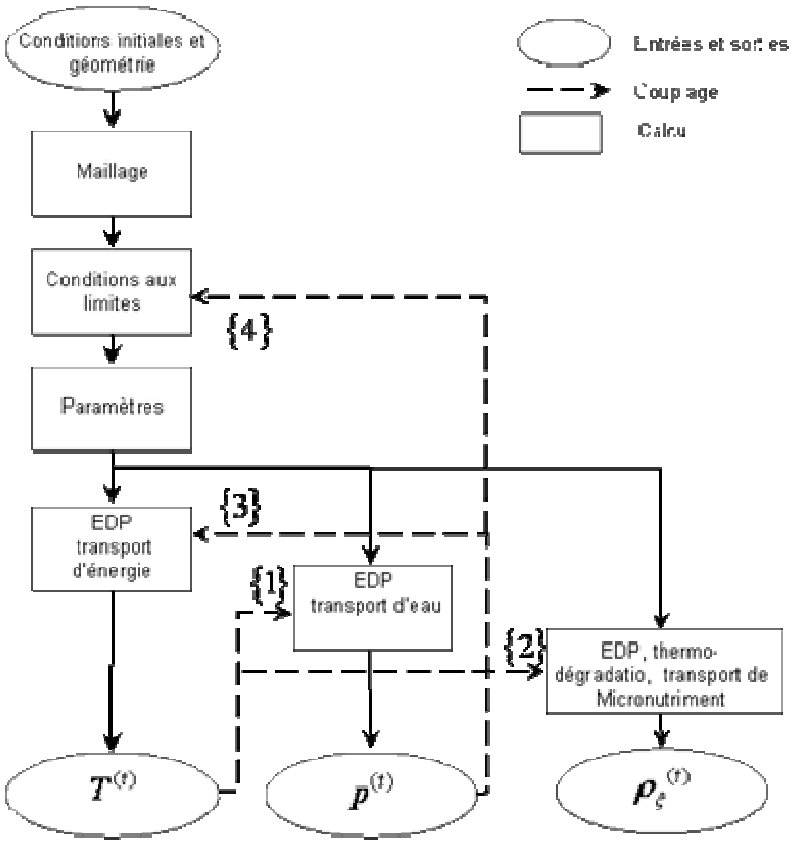


Figure 43. Procédure de résolution numérique des 3 équations aux dérivées partielles (EDP).

4.1.11. La résolution numérique

Le problème fait intervenir un système de 3 équations aux dérivés partielles non linéaires résolu par la méthode des éléments finis (Femlab 3.1, Comsol, France). Le maillage utilisé est de type triangulaire (en 2D). Les fonctions d'interpolation sont des polynômes de Lagrange d'ordre 2. Le problème linéarisé est résolu de façon directe à chaque pas de temps par la méthode UMFPACK (Unsymetric MultiFrontal method). La résolution temporelle fait appel à la méthode de Newton-Raphson. Pour la géométrie « tajadas » le nombre degré de liberté typique est d'environ 11 500 pour un maillage à 2 816 éléments, 200 éléments aux frontières du domaine (Figure 44). Le domaine est subdivisé en deux parties : un cœur et

une zone périphérique de 1 mm d'épaisseur. Les éléments ont des tailles maximales de cette zone est maillée en 1 900 éléments. Pour la géométrie de 3 mm d'épaisseur des « tostones » lors de la seconde friture, le domaine (sans subdivision) est maillé en 1 900 éléments.

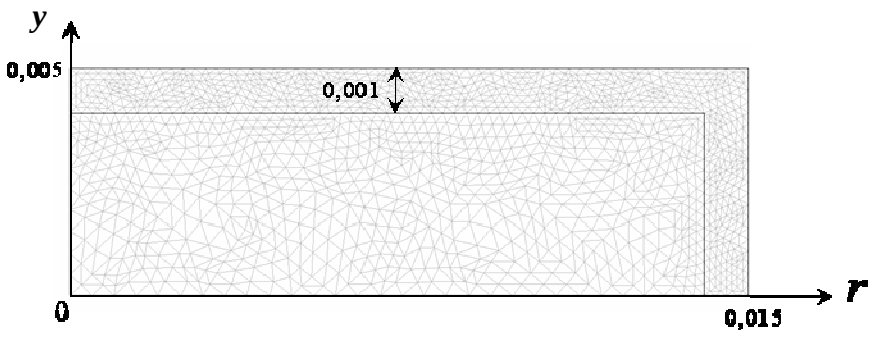


Figure 44. Exemple de maillage typique à 2 816 éléments pour la géométrie « tajadas »

4.1.12. Les paramètres

Dans le tableau 21 sont regroupés les valeurs des propriétés thermo-physiques et des paramètres retenues pour les simulations numériques. Dans la partie résultats et discussion, lorsque des valeurs particulières différentes de celles du tableau 21 sont utilisées, elles sont mentionnées dans le texte. La conductivité thermique apparente du milieu poreux est calculée.

4.1.13. Synthèse et analyse de la structure du modèle

Ce modèle est construit de façon à prendre en compte les phénomènes prépondérants lors de la friture. Ces phénomènes sont d'une part le transport d'énergie qui élève la température du milieu et transforme l'eau liquide en vapeur exclusivement par diffusion thermique, et d'autre par un transport d'eau sous l'effet d'un gradient de pression au sein du matériau poreux. Une réaction d'ordre 1, dont la vitesse de réaction dépend du champ de température permet de prévoir la thermo-dégradation de micronutriments. D'autre part, ces micronutriments sont susceptibles d'être entraînés conjointement au flux d'eau liquide. Ainsi, dans notre modèle, l'équation maîtresse est celle de la chaleur.

a) Le changement de phase et la fonction H

La figure 45a présente l'allure générale de l'évolution de la température et de la valeur de la fonction de Heaviside en une position donnée. Nous constatons que lorsqu'il y a variation de la fonction H la température croît légèrement de $3°C$. Le choix de l'utilisation d'une fonction

échelon H est le point clé de ce type de modèle. Il en fait tout l'intérêt et en constitue aussi toutes les limites.

Tableau 21. Valeurs des paramètres utilisés pour les simulations numériques

Symbole	Grandeur	Valeur	Référence
ρ_{ms}^{*}	Masse volumique intrinsèque de la matière sèche du plantain [$kg.m^{-3}$]	1 070	Njie *et al.*, 1998
ρ_{w}^{*}	Masse volumique intrinsèque de l'eau [$kg.m^{-3}$]	1 000	
$\rho_{plant}^{(0)}$	Masse volumique du plantain ($W_s = 1,6$) frais [$kg.m^{-3}$]	1 025	Njie *et al.*, 1998
ρ_{v}^{*}	Masse volumique intrinsèque de la vapeur d'eau [$kg.m^{-3}$]	$\frac{M_w p}{R(T+273,15)}$	
T_∞	Température du bain d'huile [°C]	180 °C et 120 °C	
ε_{ms}	Fraction volumique de matière sèche du plantain	0,53	
M_w	Masse molaire de l'eau [$kg \cdot mol^{-1}$]	0,018	
R	Constante des gaz parfaits	8,314	
Cp_{ms}	Capacité thermique massique du plantain [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	1600	(Perré, 1994)
Cp_w	Capacité thermique massique de l'eau [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	4182	
Cp_v	Capacité thermique massique de la vapeur [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	2010 à 100 °C	(Perré, 1994)
Cp_{ms}^{*}	Capacité thermique massique de la matière sèche du plantain [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	1 361	Njie *et al.*, 1998
$Cp_{plant}^{(0)}$	Capacité thermique massique du plantain ($W_s = 1,6$) frais [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	3 097	Njie *et al.*, 1998
Δh	Chaleur latente de vaporisation [$J.kg^{-1}$]	$1000(2503-2,46T)$	(Perré et Degiovanni, 1990)
λ_{ms}	Conductivité thermique de la matière sèche du plantain [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	0,252	Njie *et al.*, 1998
$h_c^{(t)}$	Coefficient d'échange de chaleur externe par convection [$W.m^{-2}.K^{-1}$]	200000 $N_w^{(t)}$ + 100	(Costa *et al.*, 1999)
μ_v	Viscosité dynamique de la vapeur [$Pa.s$]	$1,2\times10^{-5}$	(Perré, 1994)
μ_w	Viscosité dynamique de l'eau liquide [$Pa.s$]	$\left(1,3432-0,082\cdot\sqrt{T}\right)^2\times10^{-3}$	
K_v	Perméabilité intrinsèque à la vapeur [m^2] pour le plantain	1×10^{-14}	Ajusté
K_w	Perméabilité intrinsèque à l'eau liquide [m^2] pour le plantain	1×10^{-14}	Ajusté
T_{sat}	Température d'ébullition [°C]	$\frac{1168,4+228,42\log\left(p_{sat}\times10^{-5}\right)}{11,727-\log\left(p_{sat}\times10^{-5}\right)}$	(Binbenet *et al,* 2002)
$W_s^{(t)}$	Teneur en eau [$kg.kg^{-1}$]	$\frac{\rho_w}{\rho_{ms}^{*}\varepsilon_{ms}}$	

Elle est utilisée pour représenter le changement d'état de la phase eau. C'est un artéfact numérique qui permet d'obtenir une stabilisation de la température jusqu'à l'évaporation totale à la pression donnée de l'eau du plantain. La figure 45b présente l'évolution de la

température et de la teneur en eau locale. Le modèle permet de quantifier, pour chaque position les fractions volumiques d'eau liquide $\varepsilon_w^{(t)}$ et d'eau vapeur $\varepsilon_v^{(t)}$. La variation au cours du temps de la masse volumique apparente de la phase eau ($\rho_w + \rho_v$) est le terme qui induit la modification de la pression $p^{(t)}$ dans l'équation de transport de la vapeur. Un écoulement apparaît $v_v^{(t)}$ et l'intégration de la vitesse sur les frontières permet d'obtenir les flux évaporatoires $N_w^{(t)}$. L'élévation de la pression $p^{(t)}$ est répercutée dans l'équation de la chaleur au niveau de la fonction échelon (H) par l'intermédiaire de la fonction qui lie la température T_{sat} à la pression $p^{(t)}$ de vapeur saturante.

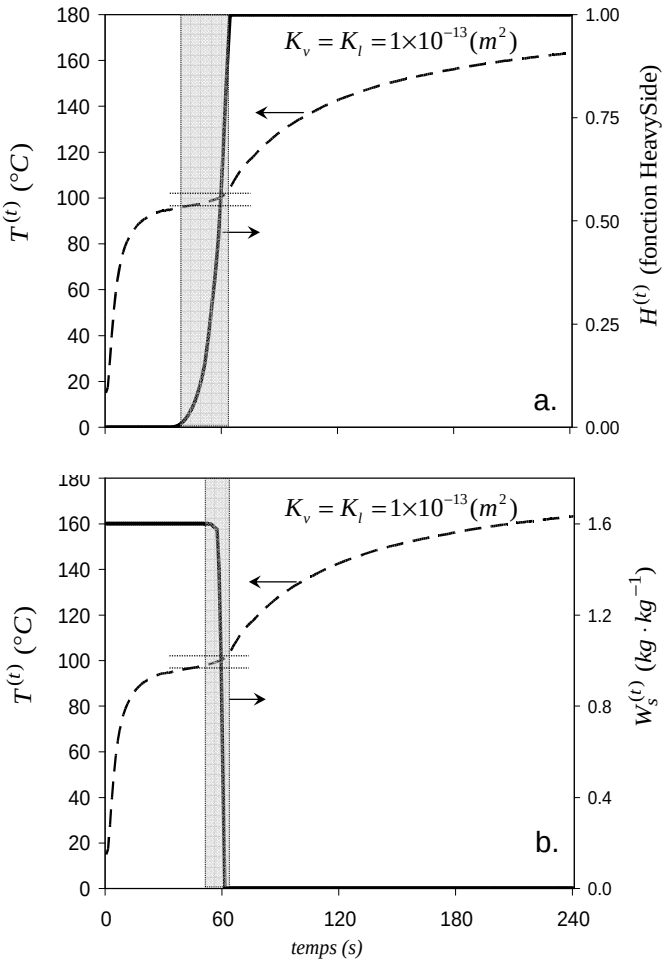


Figure 45. Allure générale de la température $T^{(t)}$ (a.) et fonction de Heaviside $H^{(t)}$ (b.) et de la teneur en eau locale $W_s^{(t)}$ à interface cœur/croûte en fonction du temps t de friture à $180\,°C$.

b) L'influence du maillage

La figure 46 présente l'évolution de la teneur en eau moyenne résiduelle pour trois qualités de maillage différentes. Un maillage dit « grossier » avec 704 éléments, 100 éléments aux frontières du domaine ; Un maillage dit « fin » avec 2 816 éléments, 200 éléments aux frontières du domaine ; Un maillage dit « très fin » avec 11 264 éléments, 400 éléments aux frontières du domaine. On observe peut de différence significative pour les trois simulations des cinétiques de teneur en eau résiduelle des tajadas. Par la suite l'ensemble des simulations sera réalisé avec le maillage dit « fin ».

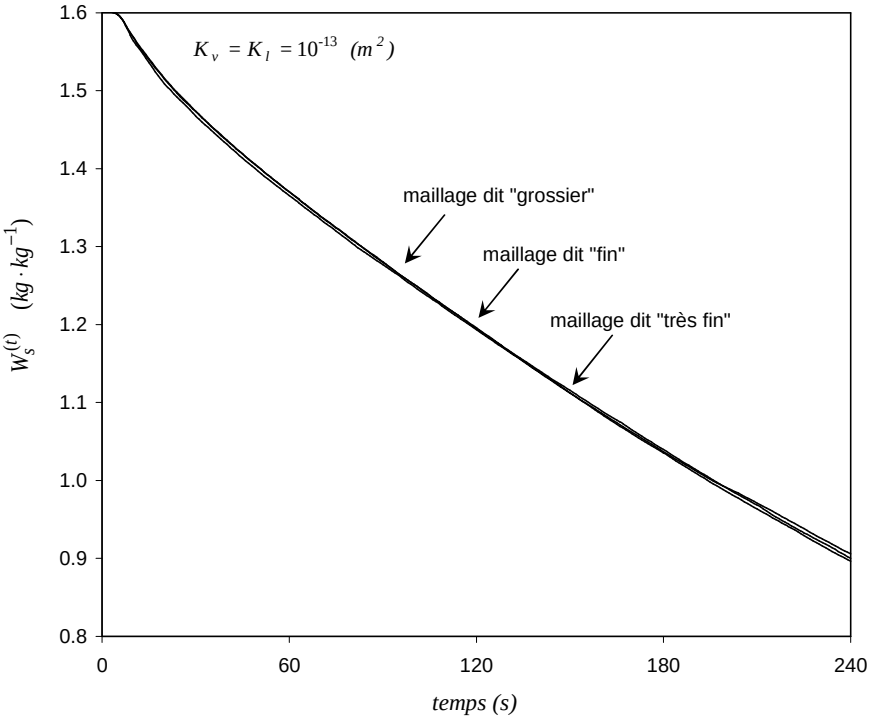


Figure 46. Teneur en eau résiduelle des tajadas $W_s^{(t)}$ en fonction du temps (t) de friture à 180 $°C$ pour 3 maillages différents : « grossier » avec 704 éléments ; « fin » avec 2 816 éléments ; « très fin » avec 11 264 éléments.

c) L'influence de « dT »

La figure 47 présente l'influence de la valeur de dT sur l'évolution de la température (a) et sur les profils de teneur en eau locale. dT correspond à la variation de température autour de T_{sat} pendant laquelle l'eau est vaporisée. Plus la valeur de dT est faible et plus le modèle a un front marqué et plus la résolution numérique est longue à converger. Une valeur de dT plus élevée implique un étalement du front d'ébullition et un temps de résolution plus court. L'évolution de la température en un point donné varie suivant la valeur de dT (47a).

Les gradients de teneur en eau locale sont d'autant plus marqués que dT est plus faible (47b).

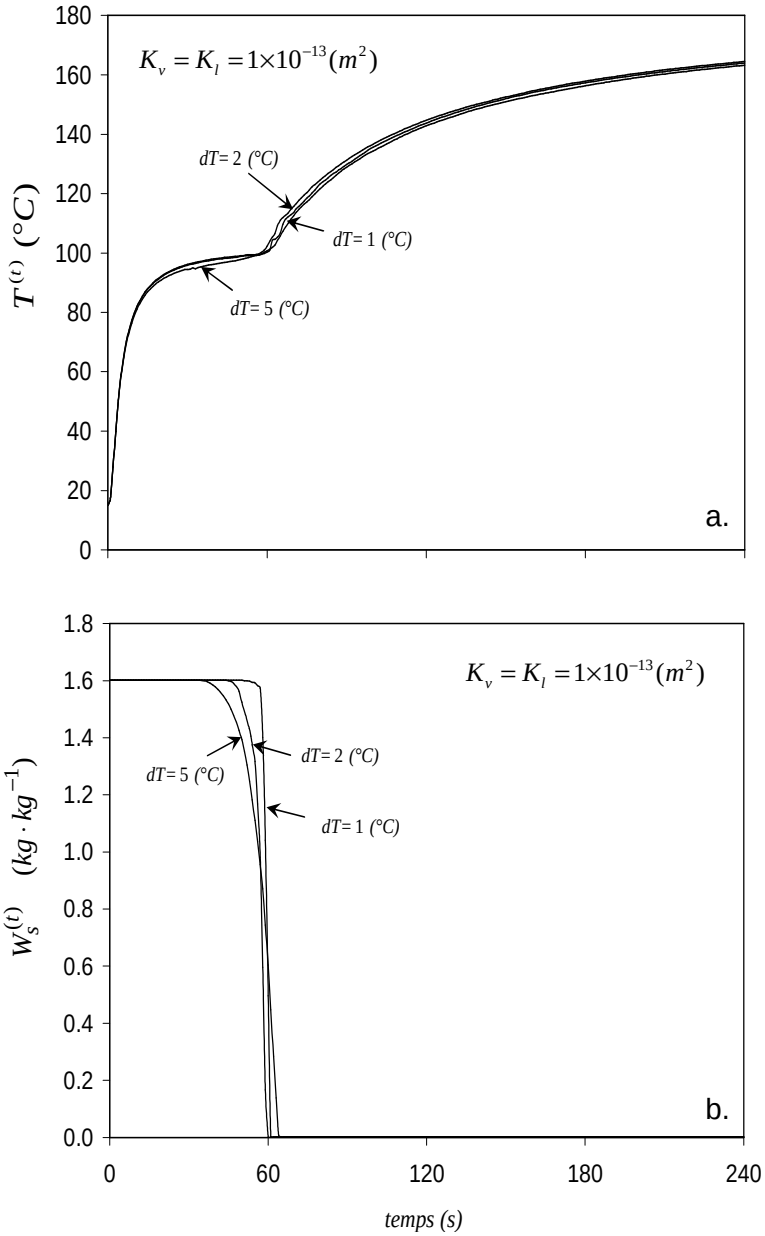


Figure 47. Influence de dT sur (a.) l'évolution de Température $T^{(t)}$ et sur (b.) les profils de teneurs en eau locale à l'interface cœur/croûte lors de la friture de tajadas à 180 $°C$.

4.2 L'étude de sensibilité

4.2.1. Les dimensions des produits frits

La figure 48 présente les évolutions de teneur en eau moyenne pour deux dimensions différentes autres que celles des cylindres de plantain pour l'élaboration de tajadas. Pour des tajadas standards de 10 mm d'épaisseur et 30 mm de diamètre, le temps pour atteindre une

teneur en eau moyenne de $W_s^{(t)} = 0,9\ kg.kg^{-1}$ est de 240 min alors qu'il est de 284 min et 195 min lorsque les dimensions sont modifiées de +10% et – 10%, respectivement. L'écart sur la prédiction du temps est de 18%. Hors, lors de la friture des tajadas une rétraction du plantain est constatée. Elle peut atteindre 1 mm d'épaisseur sur un cylindre de 10 mm d'épaisseur pour un plantain frais. D'autre part, lors de l'élaboration des tostones une expansion du plantain au cours de la 2e friture est observée. La détermination plus précise des temps de friture impliquerait la prise en compte de la déformation du plantain lors de l'opération de friture.

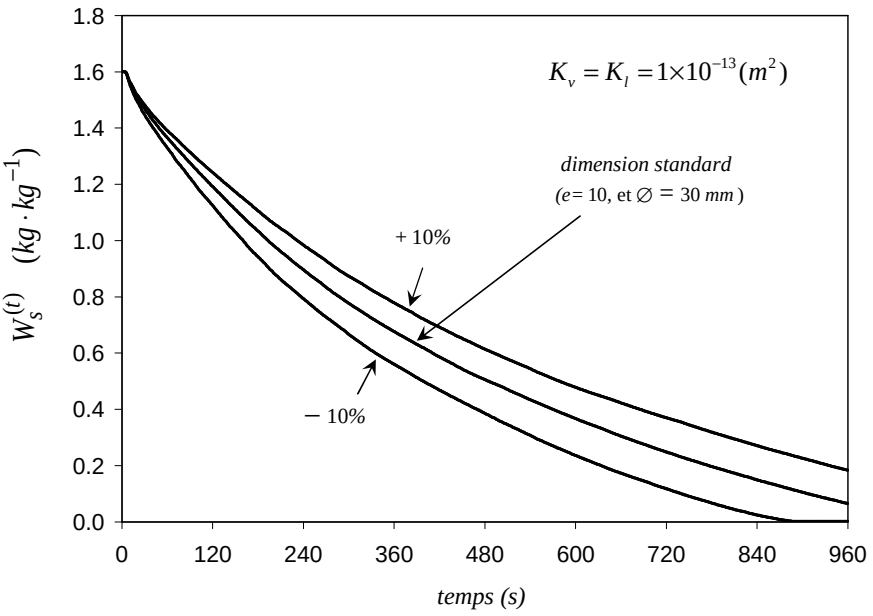


Figure 48: Teneur en eau résiduelle $W_s^{(t)}$ en fonction du temps (t) et de la dimension des cylindres de plantain lors la friture de tajadas à 180 $°C$. Les deux dimensions (r, z) sont augmentées ou réduites de 10%.

4.2.2. La perméabilités intrinsèque à la vapeur

La figure 49 présente les évolutions des teneurs en eau résiduelles lors de friture à 180 $°C$ pour des valeurs de perméabilités intrinsèques du matériau à la vapeur comprises entre de $10^{-12} m^2$ à $10^{-16} m^2$. Pour des matériaux très perméables – c'est à dire lorsque perméabilité est supérieure à $1\times10^{-14} m^2$ – le temps de friture est peu influencé par la perméabilité intrinsèque. La vapeur créée est évacuée et le matériau n'exerce aucune résistance à sa sortie. Aucune augmentation notable en pression n'est relevée. En revanche, lorsque la perméabilité chute pour des matériaux peu perméables, l'augmentation significative de la pression élève aussi la température d'ébullition, ralentit le transport d'énergie, et prolonge le temps de friture. La perméabilité (intrinsèque ou apparente) de la vapeur au sein du plantain

est une propriété de transport importante dans le modèle. Cette propriété fait l'objet de nombreuses mesures expérimentales (Datta, 2007). La perméabilité à la vapeur est très variable au sein des solides alimentaires, elle est difficile à mesurer lorsqu'elle devient inférieure à $10^{-15} m^2$. Dans le modèle, la perméabilité intrinsèque à la vapeur est ajustée pour que les cinétiques simulées de teneur en eau résiduelle au sein du plantain soient en adéquation avec nos faits expérimentaux.

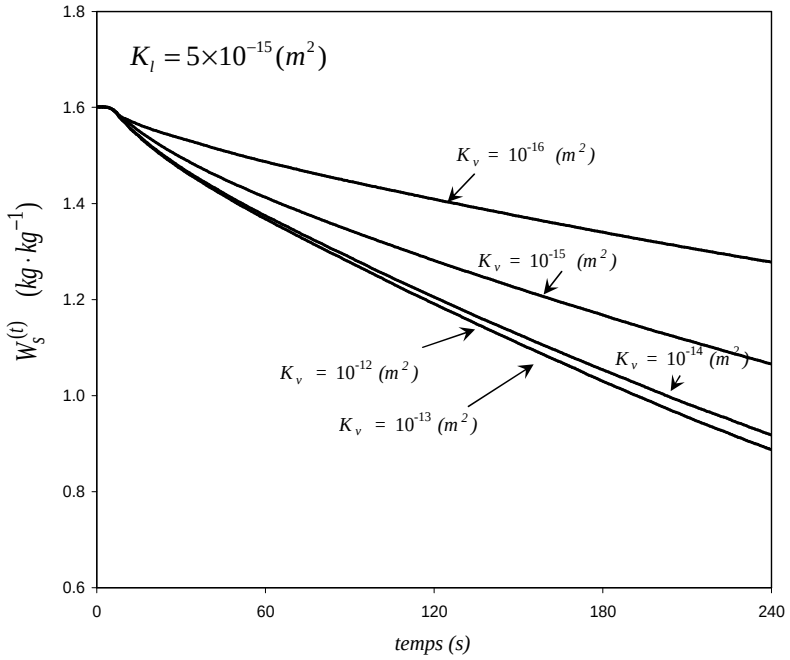


Figure 49. Influence de la perméabilité intrinsèque à la vapeur (K_v) sur la cinétique de teneurs en eau résiduelle $W_s^{(t)}$ de tajadas à une température de friture de 180 $°C$.

4.2.3. Le transport d'eau liquide

La figure 50 présente les évolutions des teneurs en eau résiduelles lors de friture à 180 $°C$ pour des valeurs de perméabilités intrinsèques du matériau à l'eau liquide comprises entre de $10^{-15} m^2$ à $5\times10^{-16} m^2$. Le cas extrême d'absence de mouvement d'eau liquide est aussi reporté et correspondrait à une perméabilité intrinsèque du matériau à l'eau liquide très faible. On constate

Pour des matériaux très perméables – c'est à dire lorsque perméabilité est supérieure à $1\times10^{-14} m^2$ – le temps de friture est peu influencé par la perméabilité intrinsèque. La vapeur créée est évacuée et le matériau n'exerce aucune résistance à sa sortie. Aucune augmentation notable en pression n'est relevée.

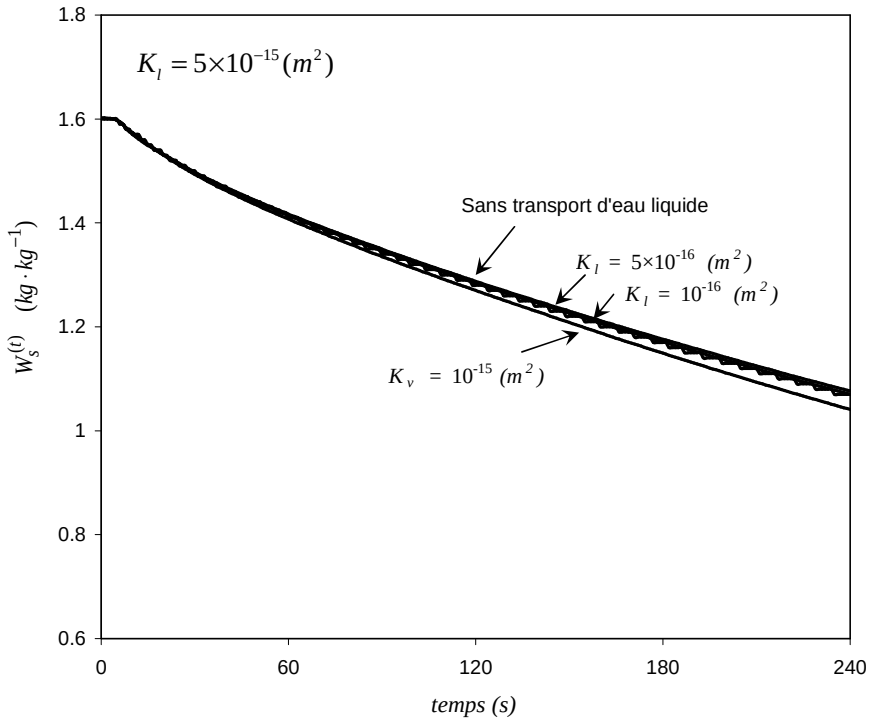


Figure 50. Influence de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide (K_l) sur la cinétique de teneurs en eau résiduelle $W_s^{(t)}$ de tajadas à une température de friture de 180 $°C$

4.2.4. Les paramètres cinétiques de thermo-dégradation

La figure 51 présente les évolutions de teneur moyenne réduite en micronutriment simulées lors de l'élaboration de tajadas à 180 $°C$. La perte en micronutriment provient ici exclusivement d'une réaction de thermo-dégradation d'ordre 1 caractérisée par une énergie d'activation de $E_a = 70 \pm 7\ (kJ \cdot mol^{-1})$ et une valeur de $k_0 = 5\times10^6 \pm 0{,}5\times10^6 (s^{-1})$. Ces paramètres retenus sont proches de ceux identifiés pour l'acide L-ascorbique (cf. § 3.4.1). La variation relative de plus ou moins 10% de E_a à un impact beaucoup plus important sur la dynamique de thermo-dégradation qu'une même variation de k_0 *ceteris paribus*. Par exemple, pour une durée de 240 s de friture à 180 $°C$, les pertes simulées en acide L-ascorbique sont de 70%, 26% et 7% pour des valeurs respectives d'énergie d'activation de 63, 70 et 77 $(kJ \cdot mol^{-1})$. Pour des condition de friture identiques (t, T), de la même manière une variation ± 2 $(kJ \cdot mol^{-1})$ de l'énergie d'activation engendre une variation de ± 10% sur les pertes en acide L-ascorbique.

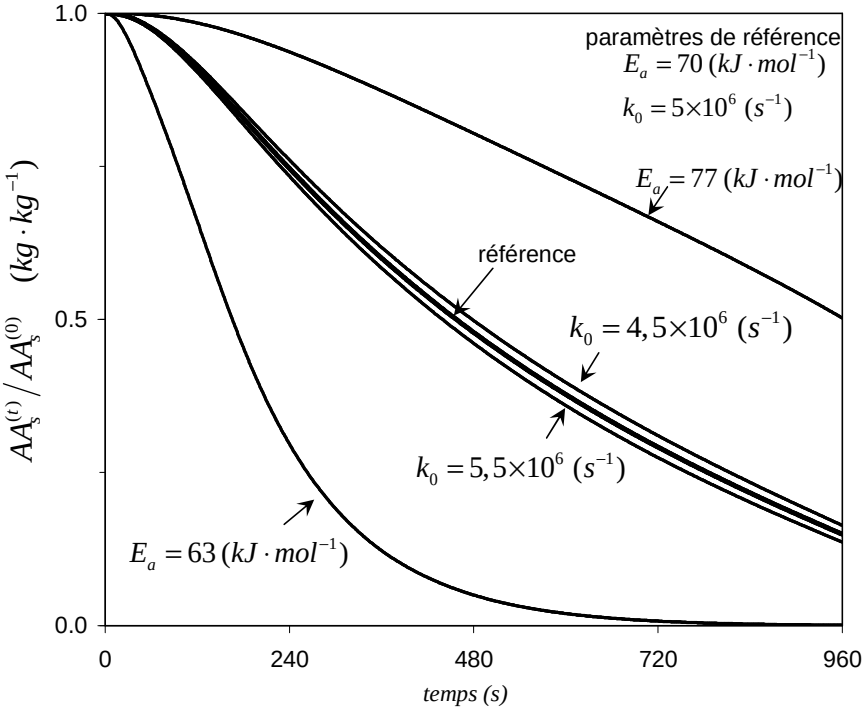


Figure 51. Variation de ± 10% des paramètres cinétiques de la vitesse de réaction $k = k_0 \exp(-E_a / RT)$ et impact sur la cinétique simulée de thermo-dégradation de la teneur en acide L-ascorbique ($AA_s^{(t)}$) du plantain en fonction du temps t de friture à 180 $°C$, lors de l'élaboration des tajadas.

4.3 Confrontation expérimentale et vérification

Les simulations sont réalisées dans des géométries cylindriques à deux dimensions suivant les directions (r, y). Les simulations ont lieu, compte tenu des symétries, dans un quart de section du cylindre (Figure 52).

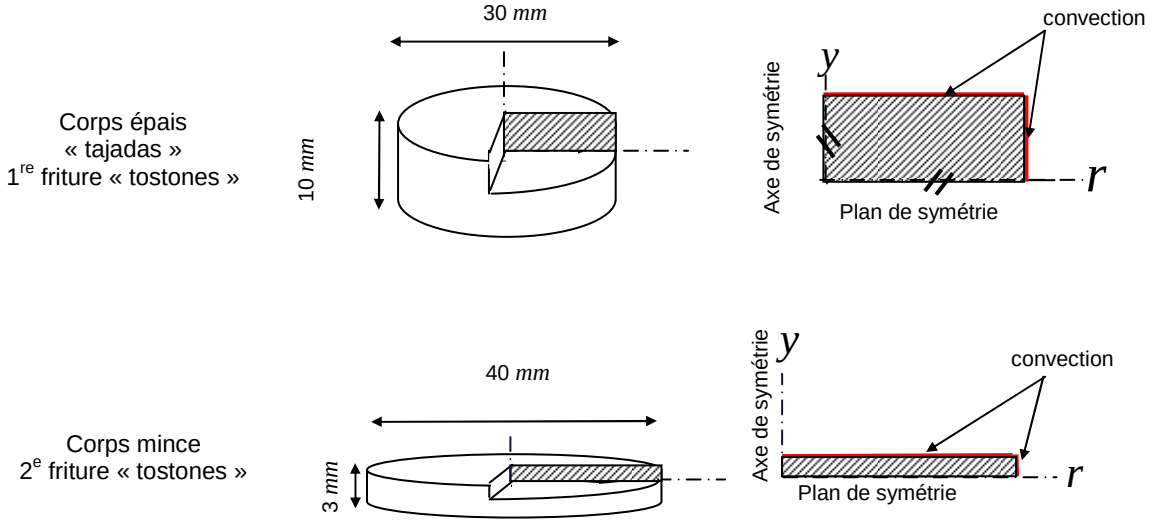


Figure 52. Configuration géométrique pour les simulations

4.3.1. La teneur en eau moyenne

Les figure 53 et 54 présentent les évolutions en fonction du temps de friture de la teneur en eau moyenne simulées et expérimentales lors de l'élaboration des tajadas et tostones, respectivement.

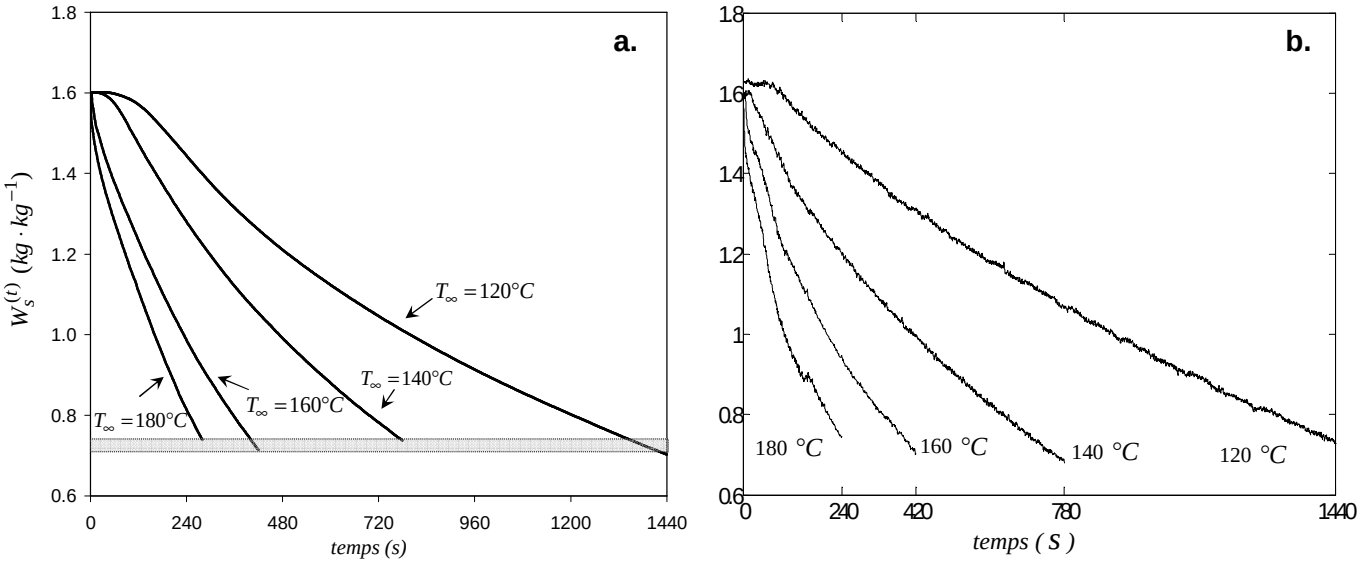


Figure 53. Évolution de la teneur en eau moyenne (a.) simulées et (b.) expérimentales de $W_s^{(t)}$ en fonction du temps de friture de T_∞ lors de l'élaboration des tajadas ($K_v = K_l = 5\times10^{-15}\ m^2$ ajusté).

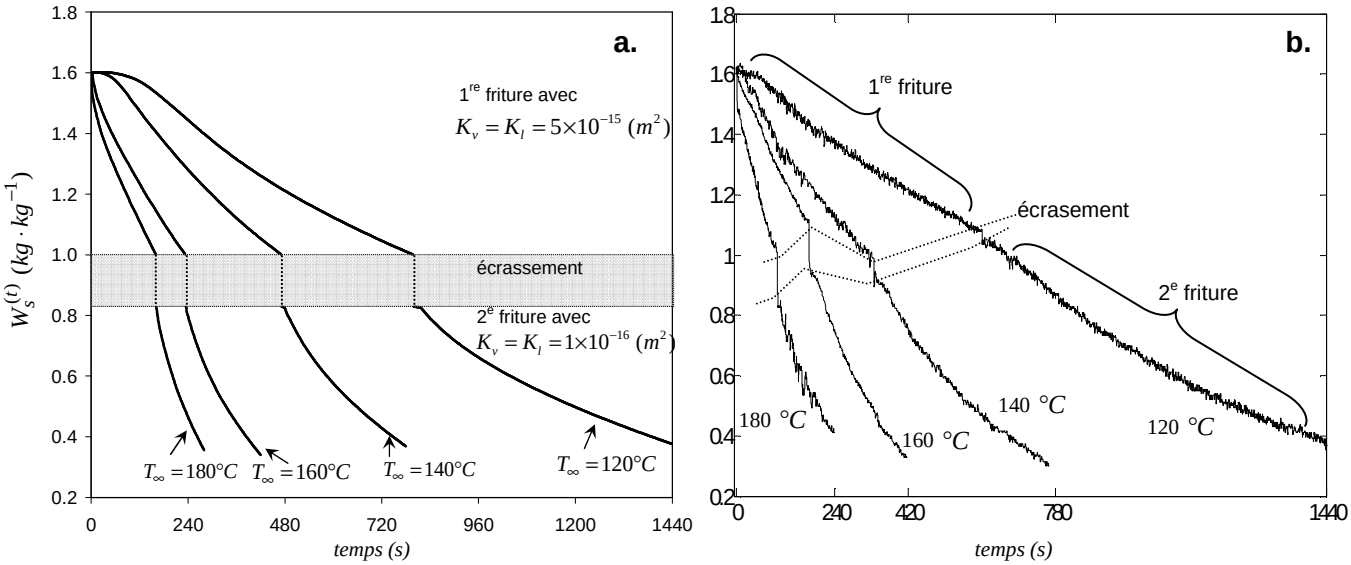


Figure 54. Évolution de la teneur en eau moyenne (a.) simulées et (b.) expérimentales $W_s^{(t)}$ en fonction du temps de friture de T_∞ lors de l'élaboration des tostones (perméabilités intrinsèques $K_v = K_l$ ajustés).

Le tableau 22 compare les teneurs en eau simulées et expérimentales à la fin des fritures lors de l'élaboration des tajadas et tostones, respectivement. Pour les fritures sur corps épais (tajadas et 1re friture de tostones) les perméabilités intrinsèques à la vapeur et à l'eau $(K_v = K_l)$ ont été ajustée à $5\times10^{-15}\ (m^2)$. En revanche, lors de la 2e friture des tostones les perméabilités intrinsèques $(K_v = K_l)$ ont été ajustée à une valeur nettement plus faible $1\times10^{-16}\ (m^2)$. Sans cette réduction, avec la perméabilité précédente $(5\times10^{-15}\ m^2)$ les simulations prévoient des tostones totalement déshydratés. On constate que les données simulées sont le plus souvent inférieures aux données expérimentales pour les produits épais et supérieures pour les produits minces. La différence n'excède pas 0,15 $kg.kg^{-1}$. Ces différences proviennent certainement des variabilités de teneur en eau initiales pour les produits épais (de 1,67 à 1,48 $kg.kg^{-1}$) et minces (de 1,15 à 0,97 $kg.kg^{-1}$). En revanche le modèle décrit correctement les cinétiques de sortie d'eau lors des 8 simulations réalisées.

Tableau 22. Comparaison des teneurs en eau expérimentales ($\tilde{W}_s^{(t)}$) et simulées ($\hat{W}_s^{(t)}$) dans le plantain après un temps *t* à différentes conditions de température du bain d'huile (T_∞) lors de l'élaboration des tajadas (une friture) et des tostones (succession des deux fritures). Pour les simulations la teneur en eau initiale était $\hat{W}_s^{(0)} = 1{,}60\ (kg \cdot kg^{-1})$.

conditions de friture			Teneur en eau kg par kg bsnh		
		$T(°C)$	$t\ (min)$	$\tilde{W}_s^{(0)}$	$\tilde{W}_s^{(t)}$	$\hat{W}_s^{(t)}$
Tajadas		120	24	1,55 ± 0,04	0,75 ± 0,03	0,70
		140	13	1,48 ± 0,07	0,74 ± 0,04	0,74
		160	7	1,54 ± 0,04	0,86 ± 0,05	0,71
		180	4	1,46 ± 0,09	0,84 ± 0,04	0,81
Tostones	1re friture	120	10	1,67 ± 0,13	1,28 ± 0,08	1,12
		140	5,6	1,57 ± 0,03	1,01 ± 0,01	1,15
		160	3	1,55 ± 0,03	1,11 ± 0,01	1,10
		180	1,7	1,61 ± 0,08 b	1,21 ± 0,04	1,21
	2e friture	120	14	1,14 ± 0,02	0,21 ± 0,06	0,37
		140	7,4	0,97 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,35
		160	4	1,03 ± 0,03	0,28 ± 0,03	0,34
		180	2,3	1,15 ± 0,02	0,39 ± 0,06	0,35

4.3.2. L'évolution de la température $T_{(r,y)}^{(t)}$

La figure 55 présente l'évolution simulée de la température en fonction du temps à trois positions au sein du plantain lors de la friture à 180 et 120℃. Les allures générales de $T_{(r,z)}^{(t)}$ simulées et expérimentales (cf. figure 23) sont assez proches. Les cinétiques de température peuvent se décomposer en trois phases. La première (1) correspond à l'élévation de température du plantain avant l'ébullition. Dans la réalité, la montée en température est plus rapide expérimentalement que lors de la simulation. La seconde phase (2) présente la stabilisation de la température à T_{sat}. La troisième phase (3) correspond à une montée progressive de la température du milieu hygroscopique en fonction du temps.

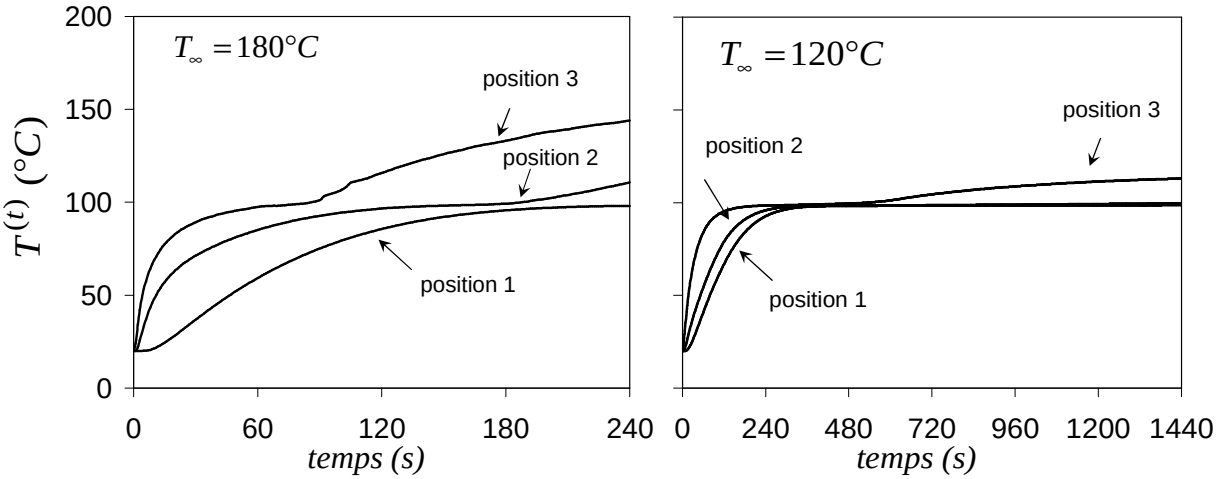
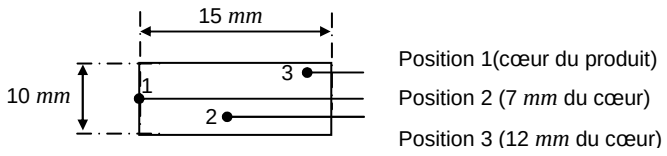


Figure 55. Évolution simulée de la température au sein du plantain en fonction du temps (t) pendant la friture des tajadas à différentes températures d'huile T_∞.



4.4. Compréhension des mécanismes de dégradation des micronutriments

4.4.1. Répartition spatiale des dégradations

La figure 56, présente les pertes d'acides L-ascorbique simulées dans la zone périphérique (1 mm d'épaisseur), dans la zone centrale (4 mm d'épaisseur) et sur l'ensemble du volume du cylindre. La zone périphérique occupe 30%(v/v) du volume total. La figure 57 est un exemple de profils de concentration réduite en L-acide ascorbique simulées. Quelles que soient les conditions de friture, les pertes d'acide L-ascorbique sont plus élevées dans la zone périphérique que dans la zone centrale *ceteris paribus*. Ces deux zones sont

caractérisées par des champs de températures très différents (figure 58). La zone centrale (saturée) reste majoritairement à T_{sat}, alors que la zone périphérique est le siège de surchauffe avec des températures comprise entre T_{sat} et T_{∞}. Plus la température du bain est élevée et plus les pertes d'acides L-ascorbique sont importantes. En revanche, quelles que soient les conditions de friture les pertes d'acide L-ascorbique observée dans la zone périphérique représentent 25% des pertes totales. L'impact des thermo-dégradations, d'intensité plus faible au centre, serait majoritairement responsable des pertes totales observées.

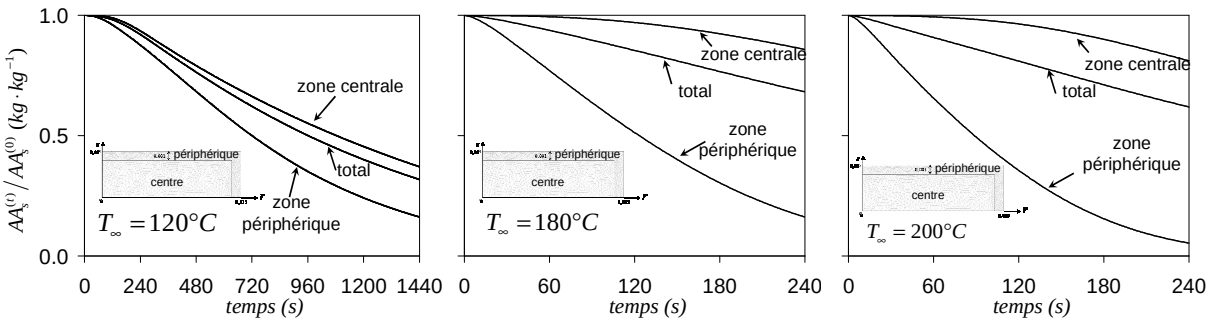


Figure 56. Évolution de la teneur en acide L-ascorbique moyenne au sein de la zone centrale, périphérique et totale au cours de la friture du plantain, lors de l'élaboration des tajadas.

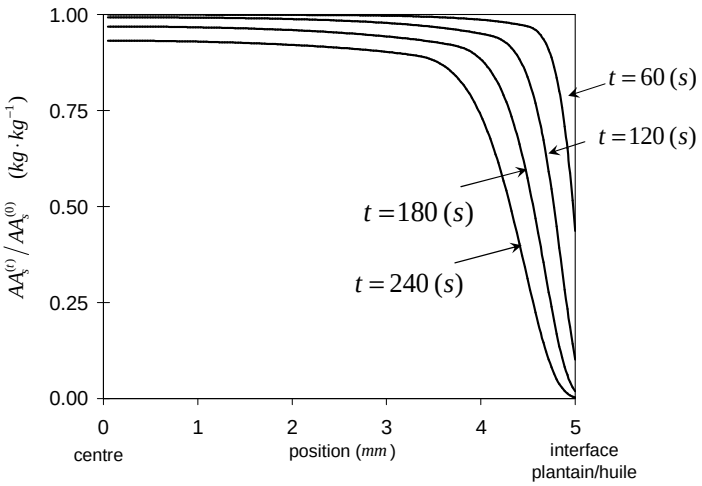


Figure 57. Évolution des profils de concentration réduite en L-acide ascorbique simulées à 4 temps de la friture de tajadas à $180\,°C$.

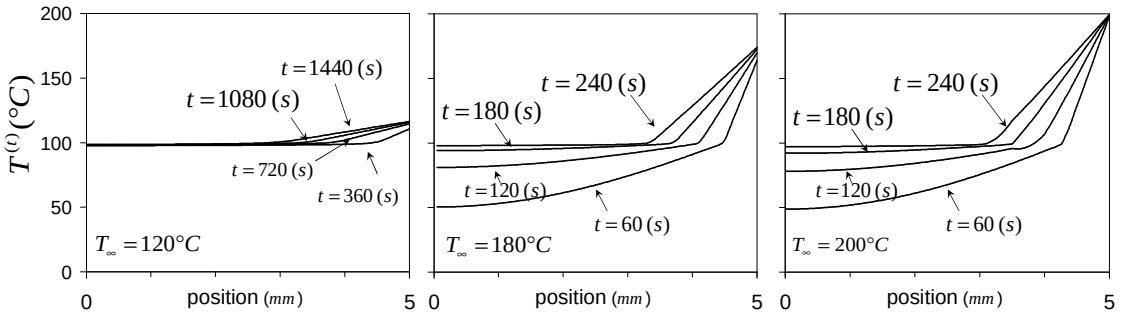


Figure 58. Profils de températures $T^{(t)}$ simulés à 4 temps de friture à la température du bain d'huile de T_∞ lors de l'élaboration de tajadas. 0 mm correspond au centre géométrique et 5 mm à l'interface plantain/huile

4.4.2. Le flux d'eau entraîne t-il les micronutriments ?

La figure 59 compare les profils de pression simulés au sein du plantain en cours de friture pour différentes conditions de température d'huile : 120, 180 et 200 $°C$. Ces simulations ont été réalisées avec des valeurs de perméabilités intrinsèques à la vapeur et à l'eau $(K_v = K_l)$ de $5\times10^{-15}\ (m^2)$.

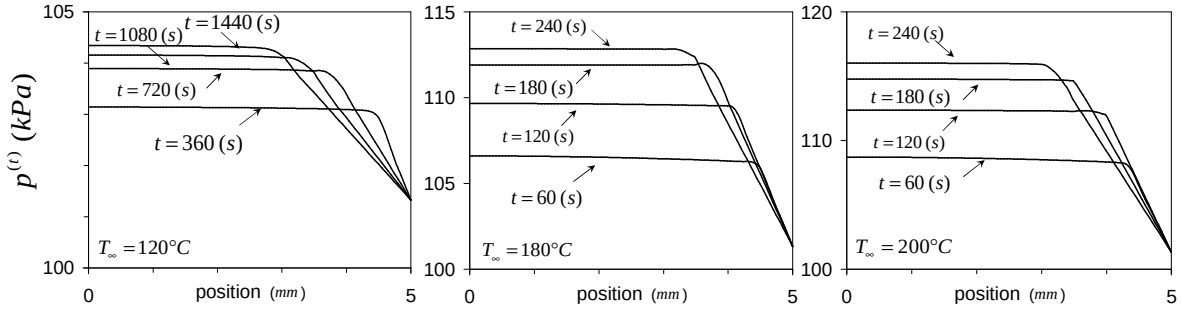


Figure 59. Profils de pression $p^{(t)}$ simulés à 4 temps de friture à la température du bain d'huile de T_∞. lors de l'élaboration de tajadas. 0 mm correspond au centre géométrique et 5 mm à l'interface plantain/huile

L'essentiel du gradient de p se développent dans la zone périphérique hygroscopique alors que la pression reste quasi homogène dans la zone centrale du plantain. Ce gradient de p dans la zone périphérique est à l'origine du transport de vapeur du front de vaporisation vers l'interface produit/huile. Plus la température du bain d'huile est élevée, plus ce gradient de pression s'accentue. Les simulations prévoient des suppressions de l'ordre de 4 et 15 kPa en fin de friture à 120 et 180 $°C$, respectivement. Ces valeurs sont de 2 à 3 fois inférieures à celles mesurées sur des gels par Vitrac (2000) et 10 fois plus faible lors du séchage-friture

de bois (Grenier *et al*., 2006). Les surpressions dans la partie centrale du plantain sont aussi à l'origine du mouvement de l'eau liquide. Des profils de vitesse de l'eau liquide sont présentés dans la figure 60. Les vitesses atteintes sont plus importantes au voisinage du front de vaporisation qu'au centre du plantain. En revanche, l'intensité du champ de vitesse ne dépasse pas $3\times10^{-7}\ (m\cdot s^{-1})$. Ce sont des vitesses très faibles. Par comparaison, dans les mêmes conditions de friture, l'intensité du champ de vitesse de la vapeur est compris entre 1×10^{-3} et $7\times10^{-3}\ (m\cdot s^{-1})$.

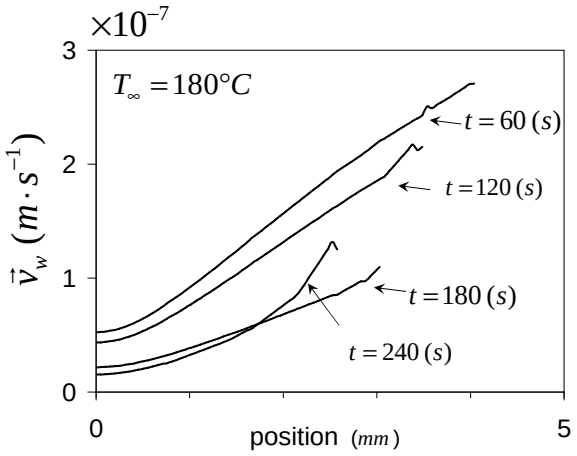


Figure 60. Profils de vitesse de l'eau $\vec{v}_w$ simulés à 4 temps de friture à la température du bain d'huile de T_∞ lors de l'élaboration de tajadas. 0 mm correspond au centre géométrique et 5 mm à l'interface plantain/huile

Les flux d'eau liquide généré par le gradient de p semble négligeable par rapport au transport d'eau sous forme vapeur. En effet, sur une durée de friture de 240 s, les micronutriments pourraient se déplacer d'à peine $10^{-6}\ (m)$. Ce transport de micronutriment par entrainement semble par conséquent négligeable. C'est aussi la raison pour laquelle aucune différence significative n'a été simulée en intégrant ou non dans la loi de conservation des micronutriments (Eq. [4.16]), le flux d'entraînement ($\rho_\xi \vec{v}_w$) imposé par mouvement d'eau liquide ($\vec{v}_w$) du cœur vers la périphérie du produit.

4.5 La discussion sur le modèle

4.5.1. Le choix du type de modèle

Les particularités du modèle résident dans le choix des lois phénoménologiques de transport et leur couplage, le choix des conditions aux limites et des valeurs des paramètres. Le

modèle est basé sur une méthode de résolution classique en température avec la notion de Cp équivalent en intégrant les chaleurs latentes. Une fonction de Heaviside qui représente la fraction volumique d'eau liquide dans le modèle est utilisée pour gérer la transition de phase avec un front plus ou moins étalé. Ce type de résolution a montré son efficacité (Pierron et *al*., 2005 ; Grenier, 2006).

4.5.2. Les limites des hypothèses

- (1) le matériau est homogène, isotrope et présente une porosité ouverte ;
- (2) l'absence de déformation du matériau ;
- (3) l'équilibre thermodynamique local est garanti ;
- (4) un seul gaz la vapeur est présent et se déplace par convection ;
- (5) les phénomènes capillaires de l'eau liquide en mouvement dans le matériau sont négligés ;
- (6) l'absence de pénétration d'huile lors de la phase de friture ;
- (7) la matrice solide alimentaire est inerte

(1) L'isotropie, l'homogénéité et la porosité ouverte

L'isotropie du transfert de matière est une approximation forte pour le plantain. Les perméabilités radiales doivent être vraisemblablement inférieures à celles de la direction longitudinale. Le fait d'ajuster la perméabilité vapeur permet, malgré tout, d'obtenir une bonne représentation des cinétiques de perte en eau.

(2) l'absence de déformation du matériau

Dans les faits expérimentaux, une réduction des tajadas ou une expansion des tostones est constatée. Or, l'effet de la variation de l'épaisseur n'est pas négligeable sur l'allure des cinétiques de déshydratation. Dans le cas de « frite » (≤ 10 mm), la variation dimensionnelle lors de l'opération de friture peut entraîner une erreur sur le temps de friture qui est de l'ordre de 20%.

(3) l'équilibre thermodynamique local

Les flux de vapeur rencontrés montrent que la vapeur peut être animée d'une vitesse proche de $7\times10^{-3}\ (m\cdot s^{-1})$. Néanmoins, l'hypothèse reste raisonnable et il n'existe pas de différence de température notable entre les différentes phases, solides, liquides et vapeur.

(4) un seul gaz -la vapeur- est présente et se déplace par convection.

Le modèle ne prend pas en compte la phase air sec incondensable. Cette phase peut cependant avoir deux actions sur les transports de matière. D'une part, l'air contribue par sa dilatation, à la création de la pression et ainsi au transport de matière par convection ; d'autre part, la vapeur migre dans l'air par des phénomènes de diffusion moléculaire (gradient de pression partielle de vapeur d'eau).

(5) les phénomènes capillaires de l'eau liquide en mouvement dans le matériau sont négligés

Le modèle ne prend pas en compte de transport d'eau par capillarité.

(6) l'absence de pénétration d'huile lors de la friture

L'étude expérimentale montre que l'huile pénètre pendant la phase de friture. Cette pénétration a au moins deux effets sur les transports de chaleur et de matière par :

- une modification de la conductivité thermique de la zone déshydratée. Le transfert limitant est la conduction de la chaleur. La prise en compte de cet effet de pénétration sur la valeur de la conductivité thermique semble donc souhaitable ;
- une modification de la perméabilité apparente à la vapeur.

(7) la phase solide est inerte

Du fait des températures élevées et du matériau riche en eau, de multiples modifications biochimiques engagent l'amidon (gélatinisation partielle, …), les protéines, les sucres réducteurs. Des évolutions de propriétés rhéologiques des parois de la « croûte » se produisent et se répercutent vraisemblablement sur les propriétés de transport (Lostie *et al*., 2002)

4.5.3. Prédiction des champs de grandeurs intensives

Lors d'une opération de friture, le solide alimentaire ne peut être considéré comme thermiquement mince et les effets des gradients (température, teneur en eau, , etc.) doivent être prise en compte. En effet, les dynamiques réactionnelles dépendent de nombreux paramètres environnementaux dont la température et la teneur en eau. Le modèle développé permet d'accéder à ces champs de grandeurs intensives. Les confrontations expérimentales et simulations montrent que l'opération de friture est représentée avec une précision suffisante malgré les limites des hypothèses. Globalement, le modèle retraduit bien les phénomènes observés. La figure 61a présente l'allure générale d'un profil de température obtenu. La température entre la surface et le front varie de la température de

l'huile T_∞ en surface à la température saturante T_∞ au niveau du front d'ébullition de façon presque linéaire. Dans la zone riche en eau la température est constante et vaut T_{sat} .

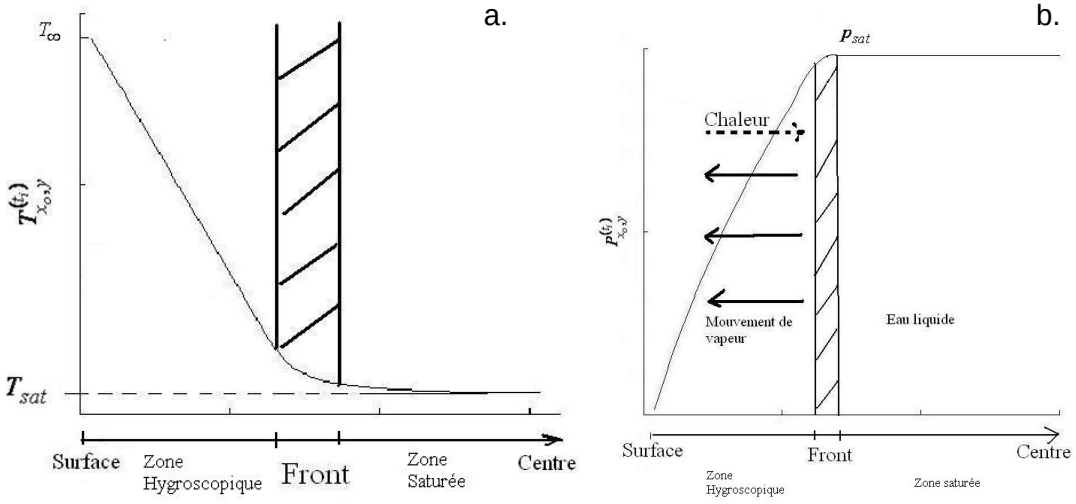


Figure 61. (a.) Allure générale d'un profil de température. (b.) Allure générale d'un profil de pression.

La figure 61b présente l'allure générale d'un profil de pression. La zone hygroscopique dans laquelle l'eau est sous forme de vapeur correspond à la zone de variation de pression. La pression augmente de la pression atmosphérique en périphérie jusqu'à la pression maximale située à la hauteur du front d'ébullition. La pression maximale dépend de la perméabilité à la vapeur du matériau. L'ensemble de la zone riche en eau dite saturée présente une pression homogène. Cette pression est la pression d'équilibre liquide-vapeur p_{sat} imposée par l'ébullition de l'eau au niveau du front. Le gradient de pression dans la zone hygroscopique provoque le déplacement de la vapeur du front vers l'extérieur. Aux premières secondes de traitement, la pression au cœur du plantain augmente pour atteindre la pression d'équilibre liquide/vapeur (p_{sat}). Au fur et à mesure de l'accroissement de la zone hygroscopique et de la difficulté croissante de la vapeur à s'échapper, l'équilibre liquide-vapeur peut se déplacer vers les pressions et les températures élevées.

Le déplacement d'eau provoquant une répartition différente de l'eau au sein du plantain et une diminution de la teneur en eau au centre. Des améliorations peuvent être apportées au modèle en considérant les éléments décrits dans la discussion sur les limites des hypothèses par la prise en compte (en ordre décroissant de priorité) :

- du transport d'eau liquide par diffusion dans le plantain ;
- des forces capillaires qui agissent sur l'eau liquide libre ;
- de la pénétration de l'huile ;
- des aspects de déformation mécanique.

5. Discussion générale

L'opération de friture pour les tajadas et les tostones présente des particularités au niveau de la rétention des composés hydrosolubles et liposolubles. Il conviendra au cours de ce chapitre de donner des éléments capables de définir et d'éclaircir quel est le degré d'implication des phénomènes de transferts de matières (perte en eau et gain en huile) et de dégradation thermique dans les variations de composition des tajadas et des tostones. Dans la figure 62, les mécanismes susceptibles d'être responsables des pertes des micronutriments associés aux transferts d'énergie et de matière au cours de la friture sont représentés. Cette discussion établira, dans un premier temps, un bilan sur la rétention des micronutriments au cours de la friture ainsi que l'apparition modérée des néoformés (isomères) ; dans une seconde partie, les mécanismes responsables des apparitions et disparitions seront envisagés en terme de thermo-dégradation, entraînement de molécules et du rôle de la croûte. Enfin, une dernière partie proposera des règles de conduite de l'opération de friture afin de privilégier la rétention des micronutriments.

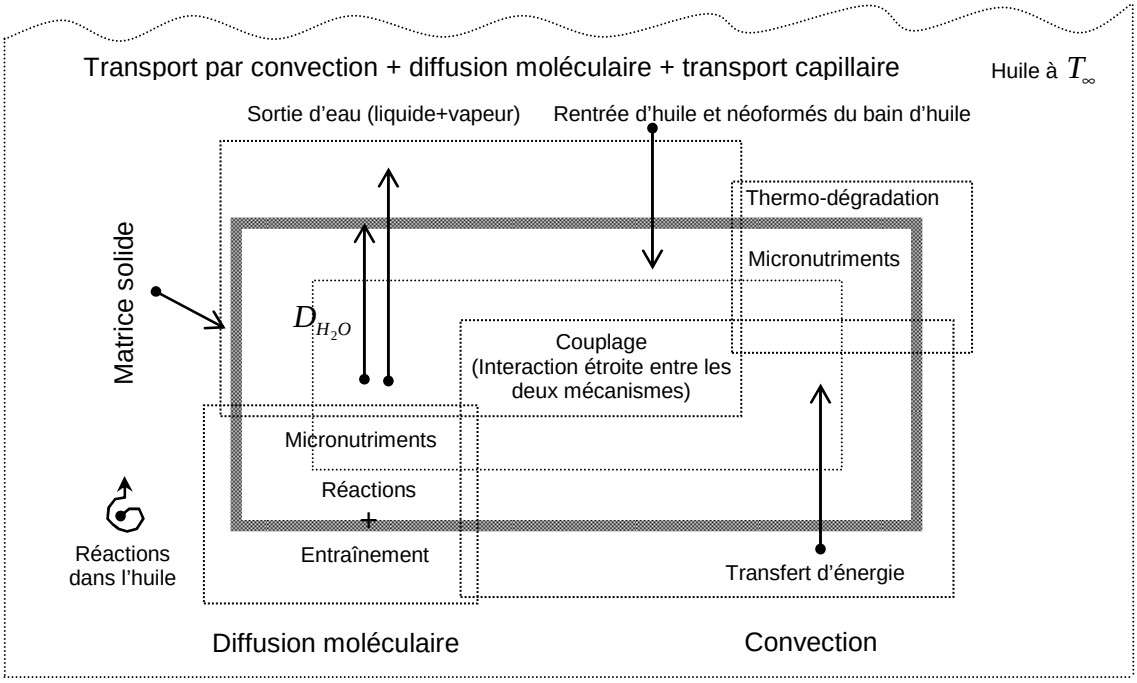


Figure 62. Représentation des principaux mécanismes intervenant dans les pertes des micronutriments au cours de la friture à immersion forcée de plantain pour l'élaboration des tajadas et des tostones.

5.1. L'opération de friture : rétention des micronutriments et apparition modérée de néoformés

Le procédé de friture a des avantages significatifs par rapport à d'autres méthodes de cuisson. La température au centre du produit reste voisine de $100\,°C$ et les temps de

cuisson sont réduits. Par ailleurs, l'insolubilité des vitamines hydrosolubles dans l'huile et la dégradation modérée des vitamines thermosensibles a des avantages en comparaison à la cuisson à ébullition ou sur une plaque chauffante (Saguy et Dana, 2003). Selon Eheart et Gott (1965), la majorité de la vitamine C (hydrosoluble) est retenue pendant la friture de brocoli (77 %) et un peu plus de la moitié (58 %) pendant la friture des haricots verts. D'autres procédés de cuisson (micro-ondes et cuisson à l'eau) présentent un taux de rétention inférieur ou voisin à celui de la friture entre 57 et 45 % respectivement. Des particularités au niveau des rétentions des composés hydrosolubles et liposolubles ont été mises en évidence alors que dans le cas du potassium, la rétention est presque totale.

5.1.1. Une rétention du potassium

Globalement les lots de plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas et des tostones ont des teneurs initiales en potassium ($K_s^{(0)}$) assez homogènes proches de 1000 mg par 100 g bsnh. Une très faible variabilité biologique est observée et ces teneurs sont en accord avec la littérature (Chandler, 1995). Il a été montré que l'ensemble du potassium est retenu dans le plantain lors de l'élaboration des tajadas et des tostones. Nos observations semblent conformes à celles de Fillion et Henry (1998) et Pokorny (1999). Il est possible que l'absence de pré-traitements (comme le blanchiment) lors de l'élaboration des tajadas et des tostones ainsi que les interactions entre les minéraux et la matrice alimentaire aient favorisé leur forte rétention. Il est observé de manière générale que la teneur en minéraux dans les aliments diminue significativement pendant la cuisson dans l'eau et au cours du blanchiment grâce au phénomène de lixiviation. De même, les différentes étapes unitaires appliquées (pré-séchage, blanchiment, etc.) pendant l'élaboration des aliments frits contribuent d'avantage aux pertes des micronutriments que l'opération de friture elle-même (Hasse et Weber, 2003). D'autres études montrent que réaliser des fritures à des températures élevées (entre 165 à 185 $°C$) et des temps courts favorise la forte rétention des minéraux (Gall *et al.*, 1983 ; Gokoglu *et al.*, 2004). Cependant, d'autres auteurs observent des pertes significatives de minéraux (22 % p/p) lors de la friture de dinde panée (Juarez *et al.*, 2004). En dépit des pertes moyennes en potassium (14 % p/p) des tostones frits à 120 et 180 $°C$, l'opération de friture n'induit pas de pertes significatives, quelque soit le produit frit élaboré (épais ou mince) à base de plantain. Par ailleurs, le potassium, de par sa structure chimique, est résistant à la chaleur tout comme l'ensemble des minéraux.

5.1.2. Une perte de vitamine C

Une importante variation de la teneur initiale en acide L-ascorbique ($AA_s^{(0)}$) est observée. Les plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas ont 3 à 3,5 fois plus d'acide L-ascorbique que les plantains utilisés pour l'élaboration des tostones : 60 contre 20 mg par 100 g bsnh. La teneur en micronutriments peut être fortement affectée par les conditions de développement du fruit, comme les saisons ou les facteurs climatiques (John et Marchal, 1995). De plus, lors de l'élaboration des tajadas, il est constaté une faible rétention en acide L-ascorbique de 30 % (p/p). En revanche, lors de l'élaboration des tostones, une proportion majeure de l'acide L-ascorbique est retenue entre 50 et 75 % (p/p). Ces résultats peuvent être surprenants et illogiques car les tajadas (produits épais) subissent une perte en eau significativement inférieure aux tostones. De plus, au cours de l'opération dite d'écrasement des tostones, une redistribution du produit issu de la première friture est induite ; la matière riche en eau, distribuée en périphérie du produit, est à présent plus disponible pour les thermo-dégradations. Par ailleurs, au cours de la 2e friture, l'épaisseur du produit est réduite considérablement (de 10 à 3 mm) et les champs des températures enregistrées ainsi que la densité du flux d'eau observée montrent que le traitement thermique est plus intense dans les tostones. En dépit de ces caractéristiques, les pertes observées dans les tajadas sont significativement supérieures en proportion d'une quantité initiale qui était, rappelons le, bien supérieure. La perte plus importante de vitamine C dans les tajadas est essentiellement due au fait que ce lot en contenait plus que celui des tostones.

5.1.3. Une dégradation des caroténoïdes

Les lots de plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas ont une teneur en α-carotène significativement supérieure à la teneur en β-carotène, tandis que les lots de plantains utilisés pour l'élaboration des tostones ont des teneurs en α-carotène et β-carotène très proches. Ces résultats confirment que les saisons et les conditions climatiques affectent la composition en micronutriments dans la même variété au même stade de maturité (John et Marchal, 1995).

Par ailleurs, la teneur en caroténoïdes des lots de plantains utilisés pour l'élaboration des tostones est 3 à 5 fois supérieure à celle des plantains utilisés pour l'élaboration des tajadas. Ceci semble avoir une influence sur la quantité de caroténoïdes éliminés lors de la friture de plantain et confirme le comportement observé antérieurement avec la vitamine C. La rétention en α- et β-carotène est faible lors de l'élaboration des tostones (entre 17 à 20 %

p/p) et élevée lors de l'élaboration des tajadas (entre 56 et 65 % p/p). Ainsi, quand la concentration initiale en composés est élevée, on observe une perte significative.

5.1.4. Une apparition modérée de néoformés

Les produits de dégradation de la vitamine C n'ont pas été repérés lors de nos analyses. Il n'a donc pas été possible de les quantifier au cours des différents traitements de friture. En revanche, en ce qui concerne les composés liposolubles, nos résultats expérimentaux montrent l'apparition des composés potentiellement générés par des réactions de thermo-dégradation des caroténoïdes. Il s'agirait essentiellement d'isomères détectés lors de l'élaboration des tajadas entre 120 et 180 $°C$. Pourtant, il est important de noter que certains de ces isomères sont déjà présents dans le plantain frais utilisés pour l'élaboration des tostones. De nombreux auteurs observent que les mécanismes biochimiques de maturation des fruits ainsi que les méthodes d'extraction peuvent induire la génération de ces composés (Davey *et al*., 2007 ; Ishikawa *et al*., 2006 ; Schofield & Paliyath, 2005 ; Van Jaarsveld *et al*., 2006).

La teneur totale en isomères des caroténoïdes dans les tajadas représente entre 10 à 20 % (p/p) du total d'α-carotène et β-carotène perdu lors de la friture laissant supposer que ces néoformés proviendraient d'une isomérisation des caroténoïdes présents initialement dans le plantain. Ce type d'accumulation d'isomères au cours d'un procédé de cuisson a déjà été décrit ; après cuisson à l'eau, le 13-*cis*-β-carotène représente 12% du β-carotène initial de la patate douce (Van Jaarsveld *et al.,* 2006).

Cependant, dans le cas des tostones frits entre 140 et 180 $°C$, les teneurs finales en isomères de caroténoïdes des différents produits est identique quelque soit la température de friture et le lot de plantains frais contenait déjà ces composés en quantité importante. Il a donc été difficile de mettre en évidence la capacité de l'opération de friture à générer ces isomères à partir des caroténoïdes initiaux du plantain. Par ailleurs, il a même été observé une diminution des teneurs en isomères au cours de la friture des tostones à 120 $°C$ pendant 24 min . Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les isomères peuvent être dégradés par oxydation en produisant des composés de couleur (Villota et Hawkes, 1992) ou d'arômes (Belitz, Grosch et Schieberle, 2004).

5.2. Les mécanismes responsables des pertes de micronutriments

Les pertes en micronutriments (acide L-ascorbique, potassium, α-carotène, β-carotène) sont observées lors de l'élaboration des tajadas et des tostones du fait des mécanismes intervenant pendant l'opération de friture sans inclure aucun prétraitement.

L'opération de friture est une opération unitaire complexe car elle renferme en une seule opération une imbrication de mécanismes qui agissent de manière simultanée dans un équilibre changeant. Dans les paragraphes suivants, il sera tenté d'expliquer les mécanismes de transfert d'énergie et matière (eau, huile) qui se succèdent en cascade au cours de la friture au sein de l'aliment et sont susceptibles d'être responsables des pertes de micronutriments. La perte en eau du plantain est un critère global qui permet de prédire des phénomènes très différents au cours de la friture : imprégnation en huile lors du refroidissement, propriété mécanique après le refroidissement, changement de couleur, (Vitrac, 2000 ; Vitrac & Bohuon, 2004). En revanche, elle n'est en soi ni une grandeur explicative ni prédictive des transformations mais elle permet de rendre en compte de transformations pour une même quantité d'énergie reçue par le plantain au cours de la friture – dans l'hypothèse ou l'eau est extraite de la même manière d'un fonctionnement à un autre. L'ensemble des pertes et des apparitions précédemment discutées a été obtenu pour de même quantité d'énergie. Cette quantité d'énergie est en effet à l'origine de phénomènes très divers dans le plantain tels que :

i) la vaporisation de l'eau dans le plantain

ii) le travail de forces de volume responsable de la création d'une porosité au sein du plantain

iii) l'échauffement du plantain au-delà de la température de saturation

iv) les réactions biochimiques impliquant les micronutriments activées par la température et les faibles teneurs en eau résiduelles.

5.2.1. Pertes par thermo-réaction

Le transfert d'énergie met en œuvre des dynamiques de transfert de matière puis les hautes températures activent des réactions de thermo-dégradation des micronutriments. Ces micronutriments dégradés sont, pour les caroténoïdes, des isomères et, pour la vitamine C, une multitude de composés (furfural, acide furoïque,…). Le transfert d'énergie au sein de l'aliment sera influencé par les caractéristiques physico-chimiques de la matrice solide (W, F, teneur en micronutriments, pH, etc.) évoluant au cours de la friture. L'analyse de thermo-dégradation a été réalisée sur des molécules à sensibilité thermique très différentes

comme les minéraux et vitamines ; on observe effectivement une rétention quasi totale du potassium et, ainsi, aucun impact avéré d'un traitement thermique. On retrouve une caractéristique classique des minéraux. En revanche, les vitamines sont plus ou moins altérées en fonction de leur nature.

Les thermo-dégradations

Les pertes d'acide L-ascorbique et caroténoïdes peuvent être induites par des mécanismes de dégradation thermique. Les molécules présentes dans les zones fortement déshydratées (zone hygroscopique où la température dépasse les $100\,°C$) sont susceptibles de se dégrader par des réactions de thermo-dégradation au cours de l'opération de friture. Les schémas réactionnels de dégradations des micronutriments sont complexes et notre tentative de les représenter par une simple cinétique est réductrice. En revanche, vu le niveau de reproductibilité et précision de nos données expérimentales lié à la forte variabilité du plantain, cette simplification reste pertinente pour décrire l'évolution des micronutriments au cours du temps. Les coefficients de corrélation varient entre 0,75 et 0,90 ce qui permet de bien représenter les tendances. D'autre part, la distribution des résidus suit une loi normale (figures 32, 35, 36) ; cela révèle qu'aucun biais n'est observé. Si un mécanisme important avait été négligé, il est vraisemblable que les concentrations prédites apparaîtraient de manière groupée au dessous de la première bissectrice (sur estimation) ou en dessous (sous estimation). Enfin, l'insertion d'une telle cinétique d'ordre 1, dans le modèle de transport d'énergie et de matière, a permis de bien simuler la dynamique des thermo-dégradations des micronutriments.

L'identification des paramètres cinétiques de thermo-dégradation a été réalisée en intégrant l'hétérogénéité du champ de température au sein du produit. L'énergie d'activation de dégradation de l'acide ascorbique est en moyenne de 70 ± 2 $kJ \cdot mol^{-1}$ et celles du β-carotène et de l'α-carotène sont respectivement de 82 ± 3 et 87 ± 2 $kJ \cdot mol^{-1}$. Ces énergies d'activation sont de l'ordre de grandeur de celles trouvées dans la littérature pour la vitamine C dans les fruits (Villota et Hawkes, 1992 ; Van den Broeck *et al*., 1998) et pour les caroténoïdes de la carotte (Desorby *et al*., 1998). D'autres auteurs obtiennent pour des jus de fruit acides, des énergies d'activation nettement inférieures pour la vitamine C (35,9 $kJ \cdot mol^{-1}$) et nettement supérieures pour le β–carotène (110 $kJ \cdot mol^{-1}$) (Dhuique-Mayer *et al*., 2007). Quelques soient les fruits étudiés, les caroténoïdes apparaissent plus thermorésistants que la vitamine C (leur énergie d'activation de dégradation est supérieure à celle de la vitamine C) (Belliot, 2003 ; Belitz *et al*., 2004 ; Dhuique-Mayer et al., 2007). Par ailleurs, Dhuique-Mayer *et al*. (2007) ont montré le rôle prédominant de l'oxygène dissout au

sein du produit : la vitesse de réaction de dégradation de la vitamine C est multipliée par 8 lorsque la concentration en oxygène dissout augmente de 0,25 à 2,25 $mg \cdot L^{-1}$. Au cours de la friture, l'oxygène dissout du plantain est majoritairement désorbé ; ce mécanisme est facilité par l'ébullition. Les teneurs en oxygène dissout plus faibles en friture doivent réduire les vitesses de thermo-dégradations, c'est à dire augmenter la thermorésistante des composés d'intérêt nutritionnel.

Une valeur cuisatrice a été calculée en choisissant *a priori* une valeur de z égale à 25 et une température de référence de 100°C. La valeur cuisatrice calculée ainsi à partir de l'évolution de la température du plantain au cours de la friture est un indicateur assez globalisant à la fois des différents effets et du traitement thermique. Cette valeur de z égal à 25 $°C$ correspond globalement à une cuisson satisfaisante d'un produit amylacé en termes d'aspect, goût et texture (Duquenoy, 2000). Toutefois, ces approches sont très technologiques. Pour les différents traitements de friture, les valeurs cuisatrices (VC) obtenues étaient très différentes alors que les pertes en micronutriments étaient identiques. Les VC sont d'autant plus élevées que la température était plus faible et le temps de traitement plus long. La conversion de l'énergie d'activation (E_a) en z aboutit pour l'acide L-ascorbique, le β–carotène et l' α-carotène respectivement à : $38 \pm 1°C$, $32 \pm 1°C$ et $31 \pm 1°C$. L'utilisation de ces valeurs de z nettement supérieures à 25 $°C$ aurait donné des valeurs cuisatrices nettement inférieures et identiques d'un traitement (t, T_∞) à l'autre. D'un aspect sémantique, ces valeurs cuisatrices pourraient être nommées valeurs « destructrices » de micronutriments. Avec une vision de technologue, les valeurs « destructrices » de micronutriments (temps équivalent à 100 $°C$) calculées avec ces z représenteraient mieux l'impact du traitement de friture sur les pertes de ces composés d'intérêt nutritionnel.

Les « thermo-apparitions »

Ainsi les voies de dégradation induites par effet thermique sont très nombreuses mais la quantité potentielle de composés générés serait faible car ces réactions seront surtout intenses dans les zones les plus déshydratées qui correspondent à la croûte. Cependant, Yuan et Chen (1998) observent l'apparition de composés issus de la dégradation thermique de l'acide L-ascorbique (furfural, acide furoïque et 3-hydroxy 2-pyrone) lors du chauffage à 100 $°C$ pendant 2 heures d'une solution liquide de pH variables entre 1 à 5. Ceci montre que, dans un milieu riche en eau, le temps nécessaire pour induire l'apparition des composés néoformés par la chaleur est très long. Ceci pourrait permettre d'expliquer

pourquoi la teneur en 3 nouveaux composés (« hydrosolubles ») lors de la friture des tajadas et des tostones reste faible. Les co-injections réalisées en HPLC d'extraits de plantain frits ont permis de montrer que le furfural et les dérivés de thermo-dégradation de l'acide L-ascorbique ne sont pas détectés. Plusieurs hypothèses peuvent alors être formulées (*i*) soit ils ne sont pas générés – ou de telle sorte que leur concentration soit inférieure au seuil de détection des appareils ; (*ii*) soit ils sont impliqués dans des liaisons ne permettant pas leur extraction ; *iii*) soit ils sont produits, puis consommés dans d'autres schémas réactionnels. D'autre part, l'effet tampon de la matrice ainsi que le temps très court de friture pourraient être responsables de l'absence de furfural lors de la friture de tajadas et des tostones en dépit de hautes températures (entre 120 et 180 $°C$).

Par ailleurs, les isomères de caroténoïdes apparaissent bien dans le plantain frits mais aucun lien statistique n'a été observé avec l'intensité du traitement thermique. Les résultats qui seront donc discutés par la suite concerneront donc essentiellement les pertes par dégradation de vitamines et non les apparitions de néoformés.

5.2.2. Des molécules sont-elles entraînées par les flux d'eau et d'huile ?

Le transfert de matière agit de manière couplée avec le transfert de chaleur facilitant le mouvement de matière au sein de l'aliment (eau/huile) et à travers le bain d'huile (eau liquide et micronutriments plus vapeur).

Les transferts d'eau

Les teneurs en eau obtenues par échantillonnage et celles estimées à partir du débit évaporatoire ne sont pas significativement différentes. Les pertes en eau de l'aliment sont essentiellement sous forme de vapeur. Ce résultat est confirmé par l'absence d'accumulation d'eau liquide dans l'huile. Des transferts d'eau à l'état liquide ont été uniquement observés dans des matériaux cellulaires très riches en eau (pomme) (Vitrac & Bohuon, 2004). À notre connaissance, sur des structures amylacées, aucune sortie d'eau liquide n'a été évoquée dans la littérature.

En revanche, même si l'eau liquide ne sort pas à la frontière de l'aliment et de manière visible, un transport d'eau liquide par diffusion moléculaire ou sous l'effet d'un gradient de pression peut s'opérer au sein du plantain. Le transport d'eau liquide du cœur de l'aliment vers la croûte est susceptible d'entraîner des micronutriments. Seuls les micronutriments libres et mobiles peuvent être transférés ; par opposition, les micronutriments qui ont des interactions fortes avec les autres constituants de la matrice seront difficilement transférés. À

notre connaissance, la distribution des micronutriments (potassium, vitamine C, caroténoïdes) à l'échelle cellulaire (paroi, espace intracellulaire) dans l'albumen de plantain n'a pas été étudiée ; il est donc difficile d'élaborer des hypothèses plus poussées quant à la mobilité respective des micronutriments considérés. Les molécules entraînées vers la croûte seraient soumises à des conditions intensives de température élevées favorisant leur thermo-dégradation.

Dans notre représentation du transport d'eau par un modèle de type « front », le transport d'eau liquide s'opérerait uniquement dans la zone saturée. Les vitesses d'eau liquide simulées dans le cas des tajadas sont très faibles ($\leq 3\times10^{-7}\ m\cdot s^{-1}$) et ne permettraient d'entraîner significativement les micronutriments. Ce résultat dépend de la perméabilité du milieu. Plus la perméabilité est faible et plus le matériau peut se mettre sous pression et déplacer de l'eau liquide. Dans le cas des tajadas des surpressions limitées à 4 et 15 kPa , ont été simulées. On peut ainsi rejeter l'hypothèse qu'un transfert de micronutriments par l'eau intensifierait les thermo-dégradations.

Les transferts et transports de micronutriments hydrosolubles

Par ailleurs, la conservation du potassium au sein du plantain renforce cette proposition de sortie d'eau uniquement sous forme vapeur. Dans le même sens, des dosages de vitamine C dans les huiles de friture ont montré que ce composé ne s'y accumulait pas. Deux hypothèses peuvent alors être formulées : soit (*i*) la vitamine C n'est pas transférée de l'aliment vers le bain de friture soit (*ii*) la vitamine C transférée vers l'huile est immédiatement dégradée sous forme de nouveaux composés instables et non détectées par notre méthode de dosage.

Les transferts et transports de micronutriments liposolubles

La grande variabilité biologique des plantains utilisés pour l'élaboration des tostones et tajadas rend difficile l'identification des mécanismes responsables des pertes en caroténoïdes. Les caroténoïdes sont des pigments liposolubles dont l'entraînement par l'eau liquide doit être limité. Des phénomènes de transfert des caroténoïdes (lycopène, β-carotène) des végétaux (tomate, carotte, patate douce) vers les huiles de friture ont, cependant, été détectés mais en très faibles quantités (Van het Hof *et al*., 1998 ; Kidmose *et al*., 2006). Les caroténoïdes liposolubles, transférés de l'aliment vers l'huile, pourraient être à nouveau transférés par le flux d'huile mais dans un sens opposé à une perte dans le cas de la friture. Ces caroténoïdes pourraient ensuite être transportés au sein même de l'aliment.

L'huile pénétrant dans l'aliment peut également transférer des néoformés issus de la dégradation des huiles.

5.2.3. Le rôle de la «croûte» sur la rétention des micronutriments

La croûte, zone hygroscopique à haute température, est susceptible d'être le siège de réactions biochimiques intenses. La croûte est connue généralement pour représenter la zone où l'huile est majoritairement absorbée lors de l'opération de friture. Elle correspond à une zone où les mécanismes de transfert d'énergie et matière sont actifs pendant la friture. Baumman et Escher (1995) ont montré que l'utilisation des températures élevées du bain d'huile permet la formation rapide d'une croûte laquelle donne des propriétés favorables à l'absorption d'huile à la surface de l'aliment.

Caractéristiques physiques de la croûte

Des coupes transversales de tajadas frits entre 120 et 180 $°C$ montrent la présence d'une croûte d'une épaisseur de 0,7 à 1 mm dans les produits élaborés entre 140 et 180 $°C$ (figure 63). En revanche, dans un cas limite de friture à 120℃ (peu utilisé), aucune croûte n'est visible. La croûte des tajadas frits entre 140 et 180 $°C$ possède une épaisseur inférieure ou égale à 1 mm. Le volume de la croûte représente 30% du volume initial du plantain. Pour les tajadas classés dans les aliments de type « frites », cette proportion est importante.

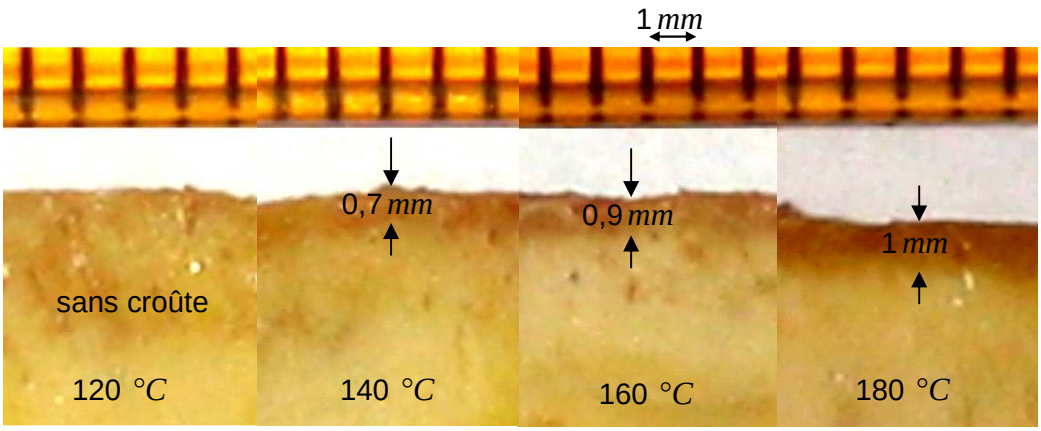


Figure 63. Photos de coupes transversales de tajadas (cylindres de 10 mm d'épaisseur et 30 mm) de teneur en eau moyenne de 0,8 ± 0,06 $kg \cdot kg^{-1}$ bsnh montrant les différentes épaisseurs des croûtes mesurées entre 120 et 180 $°C$.

Les tostones, après la seconde friture, ne sont constitués que de croûte et se classent dans les aliments de type « chips » (figure 64). Il est observé, lors de l'élaboration de certains tostones, un gonflement de la matrice provoqué par la surpression créée par la vapeur enfermée au sein de l'aliment. En effet nous avons montré que la perméabilité intrinsèque à

la vapeur est divisée par 50 lors de la 2e friture passant de $5\times10^{-15}\ m^2$ à $1\times10^{-16}\ m^2$. Une telle diminution de perméabilité engendre une surpression au sein du plantain et déclenche ainsi le « gonflement » de la matrice. Ainsi les niveaux de surpressions simulées lors de la 2e friture de tostones sont très élevés et peuvent atteindre jusqu'à 450 kPa après 2,3 min à 180 $°C$ et 80 kPa après 14 min à 120 $°C$. Ces surpressions accroissent la température de saturation (T_{sat}) et accentuent les thermo-dégradations.

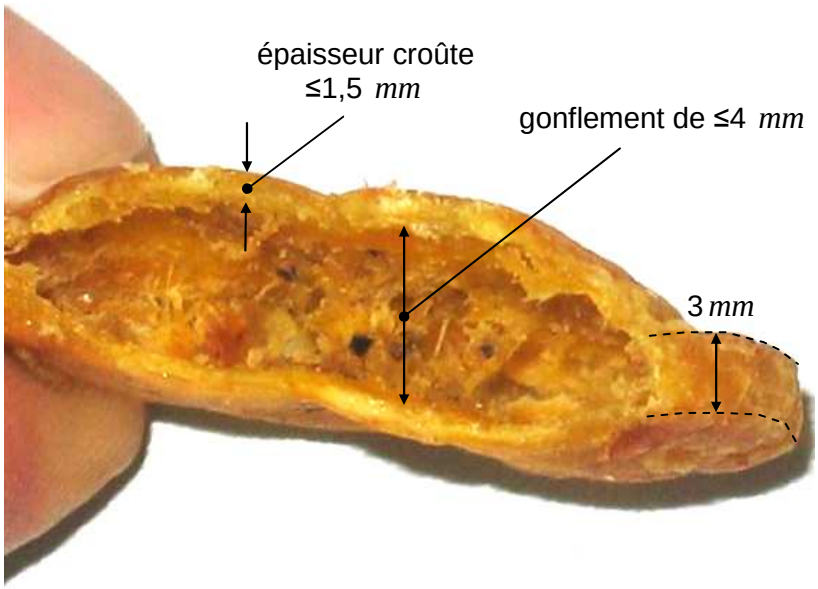


Figure 64. Photo d'une coupe transversale d'un tostones de 3 mm d'épaisseur et 40 de diamètre frit à 180 $°C$ pendant 4 min.

Dans le cas du traitement à 120℃, les zones périph ériques n'ont jamais atteint le domaine hygroscopique et la croûte ne s'est pas formée. Le passage du domaine saturé au domaine hygroscopique se situerait vers des teneurs en eau résiduelle de 0,25 à 0,20 (bsnh) (Vitrac, 2000). On constate bien que les chemins thermo-hydriques empruntés par chaque produit sont très différents.

Réactions de thermo-dégradation dans la croûte

D'après Pokorny (1999), la croûte est la zone déshydratée où siègent majoritairement les réactions thermiques. Certaines études ont montré qu'au cours de la fabrication de pain, les réactions physico-chimiques se produisent majoritairement dans la croûte. De plus, la concentration en composés de couleur (mélanoïdines) issus de la thermo-dégradation y est significativement supérieure (62,2 $mg\cdot kg^{-1}$) comparativement à la mie (8 $mg\cdot kg^{-1}$) du pain (Lindenmeier *et al*., 2002). Dans le même sens, les hautes températures enregistrées dans

la croûte au cours de la friture de viande favorisent la formation d'amines hétérocycliques par rapport aux zones internes du produit où la température est généralement inférieure à $100\,°C$ (Persson *et al.*, 2003). La formation d'isomères de caroténoïdes devrait majoritairement avoir lieu dans la croûte car la teneur en eau y est très basse (≤0,1 $kg \cdot kg^{-1}$ bsnh) et la température très élevée. En revanche, nous avons montré que quelles que soient les conditions de friture les pertes d'acide L-ascorbique observée dans la zone périphérique représentent en moyenne 25% des pertes totales. L'impact des thermo-dégradations, d'intensité plus faible au centre, sont majoritairement responsable des pertes totales observées.

5.3 Recommandations : comment conduire une opération de friture et privilégier la rétention en micronutriments ?

L'opération de friture permet de réaliser une multitude de fonctions : sécher, cuire, texturer, formuler. Malgré les transformations importantes subies par la matière, une quantité significative de micronutriments est préservée : la totalité des minéraux et une proportion importante des caroténoïdes et de la vitamine C. L'ensemble des recommandations provient pour l'essentiel des simulations numériques (le modèle de friture) et de données de la littérature.

5.3.1. Le rôle du couple (t, T)

L'ensemble de nos données de pertes est issu de produits ayant perdu la même quantité d'eau avec des trajectoires thermo-hydriques différentes et correspondant à des produits finis acceptables d'un point de vue organoleptique[1]. C'est le cas des tajadas et tostones dont les teneurs en eau finales sont de 0,75-0,85 et 0,15-0,40 $kg \cdot kg^{-1}$ bsnh respectivement. Les trajectoires thermo-hydriques empruntées semblent sans impact sur l'évolution des micronutriments. Ce résultat peut paraître surprenant. En effet, les traitements à hautes températures et temps courts limitent les thermo-dégradations de micronutriments. Vraisemblablement, l'absence d'effet statistique provient de la variabilité de la matière première et de la difficulté à obtenir un échantillonnage homogène représentatif d'un lot de plantain souvent hétérogène. Les méthodes expérimentales de dosage des micronutriments

[1] Dans les produits finis acceptables d'un point de vue organoleptique, l'amidon est gélatinisé. Les réactions de gélatinisation apparaissent non limitantes quelque soit le couple (t, T_∞) mis en œuvre.

développées dans ce travail sont, pourtant, assez précises (< 0,5 $mg/100\,mg$) mais le manque de répétabilité ne discrimine pas les différents traitements (t, T_∞).

La température et le temps de friture sont des paramètres de contrôle déterminants des mécanismes de transferts de matière et d'énergie au cours de la friture. Lors des simulations, les résultats suggèrent que des températures élevées (entre 160 et 180 $°C$) et des temps courts (entre 4 à 7 min) sont les paramètres potentiellement les mieux adaptés pour favoriser la rétention en micronutriments. De plus, il est observé que les temps courts peuvent limiter en grande partie les réactions favorables à la formation de composés à potentiel toxique issus de la réaction de Maillard, de l'oxydation des lipides, des acides carboxyliques, etc. (Pokorny, 1999). D'après nos résultats expérimentaux et en accord avec la littérature, utiliser les températures élevées permet de limiter l'imprégnation en huile. La température maximale du bain d'huile ne doit pas dépasser 180 $°C$ car le développement de composés toxiques potentiels est important à plus haute température. Pour limiter la dégradation des micronutriments et l'imprégnation en huile, les hautes températures sont recommandées tout en ne dépassant pas 180 $°C$ pour limiter l'apparition des néoformés.

La pression opératoire est un degré de liberté supplémentaire pour pouvoir agir sur le couple (t, T_∞). Le fait de frire sous vide partiel permettrait de diminuer la température d'ébullition T_{sat}. À une température d'huile donnée, le sous-vide augmente le potentiel d'échange d'énergie $\Delta T = T_\infty - T_{sat}$ et diminue d'autant plus le temps de friture. Ainsi, des performances intéressantes en termes d'imprégnation en huile et de réactions induites sont constatées. Par exemple, certains produits ne sont frits que dans le cas de vide partiel (e.g. chips de pomme). Une friture simulée sous 47,3 kPa c'est à dire pour une T_{sat} de 80 $°C$ – au lieu de 100 $°C$ – et avec une température d'huile T_∞ de 180 $°C$ permet de réduire le temps de friture de 18% et d'accroître la rétention de l'acide L-ascorbique de 70 % à 80%.

Autant, on ne s'est pas souciée de la gélatinisation de l'amidon dans nos conditions expérimentales car les produits étaient consommables, autant ce facteur pourrait devenir limitant en friture sous vide partiel. En effet, la température de gélatinisation varie de 58 et 70 $°C$ et dépend de la variété et teneur en eau des produits (Bender, 1999). Enfin, la friture sous vide partiel pourrait prévenir l'apparition de néoformés (e.x. acrylamides). Selon Granda et Moreira (2005), la teneur en acrylamides est réduite de manière significative (94 % (p/p)) si les chips de pomme de terre sont élaborées sous vide partiel.

5.3.2 Le choix de la matière première :

Une forte variabilité de la teneur en micronutriments est observée sur une même variété de plantain et entre les différentes variétés. Une bonne connaissance des teneurs en micronutriments des différentes variétés pourrait permettre de sélectionner celles qui en contiennent le plus afin de les utiliser en friture. De même, une forte variabilité de la teneur en eau initiale du plantain est observée. Pour standardiser les produits finis, il est nécessaire soit (*i*) de sélectionner une matière première à faible variabilité de teneur en eau, (*ii*) d'appliquer des pré-traitements afin d'atténuer les différences de teneurs en eau. Il s'agit essentiellement du blanchiment qui permet une hydratation élevée du plantain. En revanche, nous verrons par la suite que le blanchiment, certes, standardise la teneur en eau du plantain mais entraîne ses micronutriments.

5.3.2. Le rôle des prétraitements et post-traitements

À l'échelle industrielle, pour l'élaboration de produits frits de type «chips » ou « frites », une multitude d'opérations unitaires interviennent en pré-traitement (parage, blanchiment) et post-traitement (refroidissement, congélation, emballage) à l'opération de friture.

Le parage

Lors de la découpe, surtout pour des produits minces avec une surface spécifique élevée, les oxydations chimique et enzymatique des vitamines seront rapidement amorcées. Il convient donc de réduire au maximum les temps de parage et d'attente avant friture.

Les risques d'un blanchiment

Cette opération est généralement utilisée pour standardiser le produit d'un point de vue technologique (homogénéisation de la teneur en eau) et organoleptique. En effet, au cours de cette étape une sortie des sucres réducteurs est recherchée car elle permet de standardiser la couleur (par limitation de la réaction de Maillard) et la saveur. En revanche, les pertes par lixiviation de composés hydrosolubles sont fréquemment décrites dans la littérature. Ce prétraitement est donc déconseillé pour favoriser la rétention de micronutriments lors de l'élaboration de produits frits. Par ailleurs, un problème de principe apparaît avec le blanchiment : des entrées d'eau importantes surviennent alors que le produit est ultérieurement déshydraté lors de la friture. Les consommations énergétiques en seront d'autant plus renforcées.

La congélation

À l'échelle industrielle, la congélation est une étape incontournable. Dans le cadre d'une industrialisation de l'élaboration des tajadas et tostones, une congélation après une pré-friture pourrait être envisagée comme cela est réalisé pour la pomme de terre. Il est généralement admis que les risques de pertes de micronutriments lors de la congélation et au cours du stockage de végétaux proviennent essentiellement de dégradations par voie enzymatique (Bender, 1993). L'intérêt de cette pré-friture est de (*i*) détruire les systèmes enzymatiques, (*ii*) diminuer l'activité en eau et améliorer la stabilité, (*iii*) désorber l'oxygène lors de l'ébullition, (*iv*) réduire les temps de friture à l'utilisation. Cependant, au cours du stockage à –18 $°C$ des produits pré-frits, des pertes significatives de micronutriments sont observées. Par exemple, environ ¾ de la vitamine E est perdu dans des pommes de terre pré-frites et congelées (Fellow, 2000).

Le pré-séchage

Le pré-séchage est souvent utilisé pour limiter l'imprégnation en huile. La raison directe est de diminuer la quantité d'eau perdue au cours de l'opération de friture. Le pré-séchage modifie l'état de surface du produit (rugosité) et diminue sa perméabilité aussi bien à la vapeur qu'à l'huile ; de manière directe la croûte développée limitera l'imprégnation en huile ; de manière indirecte, l'accroissement de la perméabilité à la vapeur accentuera les surpressions au sein du produit et limitera l'infiltration de l'huile au cours de la friture.

L'impact d'un prétraitement sur le développement des propriétés de la croûte est très important (épaisseur, perméabilité). Les réactions de thermo-dégradations au sein de celle-ci en seront d'autant plus modifiées. Un pré-séchage permet de limiter le temps de séjour du produit dans le bain d'huile et, ainsi, de réduire les thermo-dégradations au cours de la friture. En revanche, il est probable que l'impact d'un pré-séchage à l'air chaud (temps long, basse température, en présence d'oxygène) soit plus néfaste aux micronutriments qu'une unique opération de friture.

Conclusion générale

La friture a été étudiée de manière expérimentale et par simulation en complément de nombreuses études réalisées. Nous avons notamment abordé des études sur un corps mince de type chips (tostones), lequel subit des transformations physiques (écrasement) non encore abordées dans la littérature. De plus, d'après Leskova *et al*. (2006) le nombre des recherches réalisées sur le comportement et l'évolution des micronutriments au sein des aliments au cours des traitements thermiques sont insuffisants. Mais, notre étude a permis d'augmenter la compréhension des mécanismes responsables des pertes de micronutriments. Lors de l'étude expérimentale de la friture des tajadas et des tostones, les résultats suggèrent que les transferts de matière (eau/huile) et de chaleur jouent un rôle prépondérant sur les pertes observées au cours de la friture. Le couplage observé entre les transferts de matière et chaleur montre un enchaînement simultané sur les pertes des micronutriments. Les simulations réalisées suivant une cinétique de thermo-dégradation d'ordre 1 montrent que les mécanismes de pertes pour l'acide L-ascorbique, l'α-carotène et le β-carotène sont expliqués de manière satisfaisante. Ainsi, d'après le modèle de friture le transport d'eau au sein de l'aliment vers la périphérie est de faible intensité et il induit donc un faible entraînement des micronutriments. Même si le transport des micronutriments hydrosolubles a lieu son impact sur les pertes est très faible, sinon négligeable. Le plantain frais est relativement perméable à la vapeur d'eau, les surpressions sont ainsi faibles et le transport d'eau ainsi limité. En revanche lors de la 2e friture pour les tostones, donc après une déstructuration mécanique (écrasement), les simulations montrent que la perméabilité intrinsèque peut varier dans rapport de 1 à 100 avec une forte sensibilité. On trouve ainsi une augmentation de la pression au centre et ceci explique entre autre le coté « soufflé » des tostones lors de la 2e friture. Il semblerait donc que le phénomène de dégradation thermique est le mécanisme principal responsable des pertes observées des micronutriments.

Les observations expérimentales et issues des simulations tendent à montrer la manifestation simultanée des mécanismes de transfert de chaleur et de matière produisant des réactions de dégradation, consommation ou perte des micronutriments. Puis lors de la formation de la croûte, le mécanisme de transfert de chaleur est prédominant sur les pertes des micronutriments au cours de la friture. Ceci est constaté lors des résultats expérimentaux où il est démontré que les tajadas obtenues par friture à 120 $°C$ n'ont pas de croûte, laquelle semble réguler les mécanismes de transfert de matière et chaleur au cours de la friture. Donc, une des principales perspectives issue de cette étude serait d'approfondir

la compréhension des mécanismes responsables de pertes de micronutriments en séparant le procédé de friture selon la température basse (≤ 120 $°C$) ou haute (entre 160 et 180 $°C$) du bain de friture.

Il serait intéressant d'approfondir la recherche pour mieux comprendre les interactions entre les constituants de la matrice alimentaire. Ces interactions sont associées aux transformations macro et micromoléculaires qui se succèdent au sein du plantain et qui sont à l'origine des mécanismes de perte des micronutriments de nature hydro et liposoluble. D'autre part, les résultats expérimentaux montrent que la maîtrise et le contrôle du procédé de friture dans le but de réduire ou contrôler l'élimination des micronutriments ont une efficacité qui dépend des propriétés initiales du produit.

De plus, il est nécessaire de développer une formalisation des mécanismes plus poussée (transfert et transport de chaleur et de matière et des mécanismes réactionnels) et notamment dans un modèle numérique seul capable d'aider à l'analyse des ces mécanismes. En fin, la perte des micronutriments est fortement conditionnée par les transferts de chaleur qui induisent leur thermo-dégradation. Donc, de nombreuses réactions de transformation, dégradation ou synthèse de molécules (arômes, couleur, etc.) sont favorisées par l'augmentation significative de la température au sein de la matrice alimentaire. Enfin, des paramètres non maîtrisés favorisent les pertes de micronutriments tout le long du procédé de friture comme : la Lumière, l'oxygène, le pH , la qualité chimique de l'huile (teneur en acides gras, acidité, indice de peroxydation, etc.), le temps d'utilisation et la thermo-dégradation de l'huile (composés oxydées), etc. (Villota & Hanks, 1992 ; Pokorny, 1999). Nous pouvons conclure que ce travail a contribué de manière significative à la compréhension des mécanismes de thermo-dégradation mise en œuvre au cours de la friture.

Références Bibliographiques

(1973) *Décret n°73-139 du 12 février 1973 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles en ce qui concerne les graisses et huiles comestibles*.

(1986) *Décret n°86-857 du 18 juillet 1986 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles en ce qui concerne les graisses et huiles comestibles*.

Adrian, J., Potus, J. & Frangne, R. (2003) La science alimentaire de A à Z. Tec & Doc Lavoisier, Paris. 578 p.

Aguilera, J.M. & Gloria, H. (1997). Determination of oil in fried potato products by 5 differential scanning calorimetry. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45 : 781-785.

Ahmed, J., Shivhare, U. S. & Sandhu, K. S. (2002) Thermal Degradation Kinetics of Carotenoids and Visual Color of Papaya Puree. Journal of Food Science, 67 : 2692 - 2695.

Al-Zubaidy, M. M. I. & Khalil, R. A. (2007) Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage. Food Chemistry, 101 : 254 - 259.

Arifin, B. B. (1994) Measurement of thermal conductivity using a modified differential scanning calorimeter. Dissertation Abstract International, B, 54(10), 5279, 1994.

Ateba, P. & Mittal, G. S. (1994) Modelling the deep-fat frying of beef meatballs. International Journal of Food Science and Technology, 29 : 429 - 440.

Augustin, J., Gail, I., Marouzek, W. E. A. & Swanson, B. G. (1981) Retention of some water-soluble vitamins during home preparation of commercially frozen potato products. Journal of Food Science, 46 : 1697 - 1700.

Ávila, I. L. M. B. & Silva, C. L. M. (1996). Mathematical modelling of thermal degradation kinetics of peach puree total carotenoids and colour. Presented at Annual Meeting, Institute of Food Technologists, New Orleans, LA. June 22–26.

Baik, O.-D. & Mittal, G. S. (2005) Heat and moisture transfer and shrinkage simulation of deep-fat tofu frying. Food Research International, 38 : 183 - 191.

Bakshi, A.S. & Singh, R. P. (1980) Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. Journal of Food Science, 45 : 1387.

Bassal, A., Vasseur, J. & Loncin, M. (1993) Sorption Isotherms of Food Materials Above 100 ℃. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technol ogie, 26 : 505 - 511.

Baumann, B. & Escher, F. (1995) Mass and heat transfer during deep-fat frying of potato slices. I. Rate of drying and oil uptake. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 28 : 395 - 403.

Banks, D. (1996) Introduction. In: Deep Frying, Chemistry, Nutrition, and Practical Applications (Perkins, E. G. & Erickson, M. D., eds.). AOCS Press, Champaign, Illinois.

Becalski, A., Benjamin, P.-Y. L., Lewis, D. & Seaman, S. W. (2003) Acrylamide in Foods: Occurrence, Sources, and Modeling. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 : 802 - 808.

Belitz, H.-D., Grosch, W. & Schieberle, P. (2004) Food Chemistry, 3ème ed. Springer, Heidelberg - Germany. 1124 p.

Belliot, J.-P. (2003) Chapitre 15. Stabilité des vitamines. In: Les vitamines dans les industries agroalimentaires. Tec & Doc Lavoisier, Paris. 289 - 327p.

Bender A. E. (1993) Nutritional aspects of frozen food. In : Frozen food technology. Ed. Chapman & Hall. 124-139 p.

Bender, D. A. & Bender, A. E. (1999) Benders' Dictionary of Nutrition and Food Technology, 7eme ed. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 446 p.

Bimbenet, J.-J. Broyart, B & Lameloise, M. L. (2002). Chapitre 6. Réactions et réacteurs en IAA. In: Génie des Procédés Alimentaires, Des bases aux applications (Bimbenet, J.-J., Duquenoy, A. & Trystram, G., eds.). Dunod, Paris.

Bimbenet, J.-J., Bohuon, P., Decloux, M., Vasseur, J., Duquenoy, A. (2002) Chapitre 3. Bilans et échanges de chaleur, échangeurs, évaporateurs. In: Génie des Procédés Alimentaires, Des bases aux applications (Bimbenet, J.-J., Duquenoy, A. & Trystram, G., eds.). Dunod, Paris, p. 93 – 157.

Blumenthal, M. M. (1991) A new look at the chemistry and physics of deep-fat frying. Food Technology, 45 : 68 – 71 & 94.

Blumenthal, M. M. & Stier, R. F. (1991) Optimization of deep-fat frying operations. Trends in Food Science and Technology, 2 : 144 - 148.

Bohuon, P., Broyart, B. & Trystram, G. (2006) Chapitre 4. Création et transformation de solides alimentaires. In: Mise en oeuvre des matières agroalimentaires (Colonna, P. & Della Valle, G., eds.), Lavoisier, Paris. 169 – 229 p.

Boushell, R. & Potter, N. N. (1980) Effects of soaking-blanching conditions on vitamine C losses and other properties of frozen frenc fried potatoes. Journal of Food Science, 45 : 1207 – 1209 & 1213.

Broyart, B. (2002) Chapitre 6. Réactions et réacteurs en IAA. In: Génie des Procédés Alimentaires, Des bases aux applications (Bimbenet, J.-J., Duquenoy, A. & Trystram, G., eds.). Dunod, Paris. 274 – 281p.

Budzaki, S. & Seruga, B. (2005) Determination of convective heat transfer coefficient during frying of potato dough. Journal of Food Engineering, 66 : 307- 314.

Burdurlu, H. S., Koca, N. & Karadeniz, F. (2006) Degradation of vitamin C in citrus juice concentrates during storage. Journal of Food Engineering, 74 : 211 - 216.

Burg & Fraile (1995) Vitamin C Destruction During the Cooking of a Potato Dish. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 28 : 506 - 514.

Castro, I., Teixeira, J. A., Salengke, S., Sastry, S. K. & Vicente, A. A. (2004) Ohmic heating of strawberry products: electrical conductivity measurements and ascorbic acid degradation kinetics. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 5 : 27 - 36.

Chandler, S. (1995) Chapitre 15. The nutritional value of bananas. In: Bananas and Plantains (Gowen, S., ed.), Chapman & Hall, Chatham, p. 468 - 480.

Chanrion, P. & Scheiber, J. (2002) Bois traité par haute température. CTBA, Paris.

Chavez, M.S., Luna, J. A. et Garrote, R. L. (1997). A mathematical model to describe potato chemical (NaOH) peeling. Energy and mass transfer model resolution. Journal of Food Engineering, 32 : 209-223.

Cheftel, J.-C. & Cheftel, H. (1977) Introduction à la Biochimie et la Technologie des Aliments. Tec & Doc Lavoisier, Paris. 381p.

Corradini, M. G. & Peleg, M. (2006) Prediction of vitamins loss during non-isothermal heat processes and storage with non-linear kinetic models. Trends in Food Science and Technology, 17 : 24 - 34.

Costa, R. M. & Oliveira, F. A. R. (1999) Modelling the kinetics of water loss during potato frying with a compartmental dynamic model. Journal of Food Engineering, 41 : 177-185.

Costa, R. M., Oliveira, F. A. R., Delaney, O. & Gekas, V. (1999) Analysis of the heat transfer coefficient during potato frying. Journal of Food Engineering, 39 : 293 - 299.

Courtois, F., Trystram, G., Lemaire, R. & Raoult-Wack, A.-L. (1998) Modelling of deep fat frying of banana using a compartmental approach and boiling's theory.

Proceedings of the 11th International Drying Symposium (IDS '98), August 19 - 22, Greece.

Cunha, L. M., Oliveira, F. A. R., Brandao, T. R. S. et Oliveira, J. C. (1997) Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of the Bigelow model. Journal of Food Engineering, 33 : 111 – 128.

Da Silva, M. G., Stroeve, P. & Singh, R. P. (1997) Analysis of oil penetration in foods during frying using a single pore approach. Seventh International Congress on Engineering and Food (ICEF 7), G57 – G60.

Davey, M. W., Keulemans, J. & Swennen, R. (2006) Methods for the efficient quantification of fruit provitamin A contents. Journal of Chromatography A, 1136(2) : 176 - 184.

De-Sá, M. C. & Rodriguez-Amaya, D. B. (2003). Carotenoid composition of cooked green vegetables from restaurants. Food Chemistry, 83(4) : 595 - 600.

Desorby, S. A., Netto, F. M. & Labuza, T. P. (1998) Preservation of b-carotene from carrots. Critical reviews in Food Science and Nutrition, 38 : 381 - 396.

(DGF), D. G. f. F. (1973) Fette Seifen Anstrichm. Meeting Summary : DGF symposium on frying and cooking fats.

(DGF), D. G. f. F. (2000) Recommendations for frying oils. 3rd international symposium on deep-fat frying, optimal operations., March 20-21, Hagen/Westphalia. Germany.

Diaz, A., Totte, A., Giroux, F., Reynes, M. & Raoult-Wack, A. L. (1996) Deep-fat Frying of Plantain (Musa paradisiaca L.). I. Characterization of Control Parameters. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 29 : 489-497.

Diaz, A., Trystram, G., Vitrac, O., Dufour, D. & Raoult-Wack, A.-L. (1999) Kinetics of moisture loss and fat absorption during frying for different varieties of plantain. Journal of the Science of Food and Agriculture, 79 : 291 - 299.

Diaz-Ortiz, A. (1997) Application de la friture à la valorisation de la banane plantain (Musa paradisiaca L.). Contribution à la conaissance et à l'optimisation de l'opération unitaire de friture. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés, ENSIA, Massy, 89p.

Dhuique-Mayer C., Tbatou, M. Carail, M., Caris-Veyrat, C., Dornier, M. & Amiot, M.-J. (2007) Thermal Degradation of Antioxidant Micronutrients in Citrus Juice: Kinetics and Newly Formed Compounds. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 55(10) : 4209 - 4216.

Dobagarnes, C., Marquez-Ruiz, G. & Velasco, J. (2000) Interactions between fat and food during deep-frying. European Journal of Lipid Science and Technology, 102 : 521 - 528.

Duodu, K. G., Minnaar, A. & Taylor, J. R. N. (1999) Effect of cooking and irradiation on the labile vitamins and antinutrient content of a traditional African sorghum porridge and spinach relish. Food Chemistry, 66 : 21-27.

Duquenoy, A. (2002) Procédés thermiques de cuisson et de stabilisation des aliments. In : L'eau dans les aliments. Le Meste M, Lorient D, Simatos D. Edition Tec & Doc. Paris, p. 497- 523.

Eheart, M.S. & Gott, C.. (1965). Chlorophyll, ascorbic acid and pH changes in green vegetables cooked by stir-fry, microwave and conventional methods and a comparison of chlorophyll methods. Food Technology, 19 : 185 - 188.

Eggleston, G., Swennen, R. & Akoni, S. (1991) Differences in composition and texture among plantains, plantain hybrids and cooking banana. In: Traditional African Foods Quality and Nutrition (Westby, A. & Reilly, P. J. A., eds.), Tanzania, 179 – 185p.

Elustondo, M. P., Pelegrina, A. H. & Urbicain, M. J. (1996) A Model for the Dehydration Rate of Onions. Journal of Food Engineering, 29 : 375 - 386.

Erenturk, S., Gulaboglu, M. S. & Gultekin, S. (2005) The effects of cutting and drying medium on the vitamin C content of rosehip during drying. Journal of Food Engineering, 68 : 513 - 518.

Farid, M. (2002) The moving boundary problems from melting and freezing to drying and frying of food. Chemical Engineering and Processing, 41 : 1 - 10.

Farinu, A. & Baik, O.-D. (2005) Deep fat frying of food - Transport phenomena. Food Reviews International, 21 : 389 - 410.

Farkas, B. E. (1994) Modeling immersion frying as a moving boundary problem.

Farkas, B. E., Singh, R. P. & McCarthy, M. J. (1992) Measurement of oil/water interface in foods during frying (Singh, R. P. & Wirakartakusumah, M. A., eds.), CRC Press, Boca Raton. 237-245p.

Farkas, B. E., Singh, R. P. & Rumsey, T. R. (1996a) Modeling heat and mass transfer in immersion frying. I, model development. Journal of Food Engineering, 29 : 211 - 226.

Farkas, B. E., Singh, R. P. & Rumsey, T. R. (1996b) Modeling heat and mass transfer in immersion frying. II. Model solution and verification. Journal of Food Engineering, 29 : 227 - 248.

Fillion, L. & Henry, C. J. K. (1998) Nutrient losses and gains during frying : a review. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 49 : 157-168.

Frias, J. M., Oliveira, J. C., Cunha, L. M. & Oliveira, F. A. (1998) Application of D-optimal design for determination of the influence of water content on the thermal degradation kinetics of ascorbic acid at low water contents. Journal of Food Engineering, 38 : 69 - 85.

Friedman, M. (2003) Chemistry, Biochemistry, and Safety of Acrylamide. A Review. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 : 4504 - 4526.

Garayo & Moreira (2002) Vacuum frying of potato chips. Journal of Food Engineering, 55(2) : 181-191.

Garcia, M. A., Ferrero, C., Bertola, N., Martino, M. & Zaritzky, N. (2002) Edible coatings from cellulose derivatives to reduce oil uptake in fried products. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 3 : 391-397.

Ghani, A. G. A., Farid, M. M. & Chen, X. D. (2002) Theoretical and experimental investigation of the thermal destruction of Vitamin C in food pouches. Computers and Electronics in Agriculture, 34 : 129 - 143.

Ghani, A. G. A., Farid, M. M., Chen, X. D. & Richards, P. (2001) Thermal sterilization of canned food in a 3-D pouch using computational fluid dynamics. Journal of Food Engineering, 48 : 147 - 156.

Ghazi, A., Abd-El-Aal, M. H. & Khalil, M. (1989) Effects of frying and storage at room temperature on the chemical composition and quality of sweet potato slices. Die Nahrung, 33 : 153 - 159.

Gokmen, V., Palazoglu, T. K. & Senyuva, H. Z. (2006) Relation between the acrylamide formation and time-temperature history of surface and core regions of French fries. Journal of Food Engineering, 77 : 972-976.

Gokoglu, N., Yerlikaya, P. & Cengiz, E. (2004) Effects of cooking methods on the proximate composition and mineral contents of rainbow trout (Oncorhynchus mykiss). Food Chemistry, 84 : 19-22.

Goñi, I., Bravo, L., Larrauri, J. A. & Saura Calixto, F. (1997) Resistant starch in potatoes deep-fried in olive oil. Food Chemistry, 59 : 269 - 272.

Granda, C. & Moreira, R. G. (2005) Kinetics of acrylamide formation during traditional and vacuum frying of potato chips. Journal of Food Process Engineering, 28 : 478 - 493.

Grenier, D. (2006) Developpement du procédé de bi-oléothérmie pour les bois de construction : mésure et modélisation des transferts de matière et de chaleur lors

de l'opération de friture-séchage et de réfroidissement-imprégnation., Université de Perpignan. p. 174.

Grenier, D., Bohuon, P., Méot, J.-M., Lecomte, D. & Baillères, H. (2007) Heat and Mass Transfer in Fry-Drying of Wood. Drying Technology, 25(3) : 511 – 518.

Guhr, G., Gertz, C., Waibel, J. & Arens, M. (1981) Fette Seifen Anstrichm.

Guilland, J. C. (2003) Chapitre 2. Répartitions des vitamines dans la nature. In: Les vitamines dans l'industries agroalimentaires, Tec & Doc Lavoisier, Paris, p. 25 - 52.

Guillaumin, R. (1988) Kinetics of fat penetration in food. In: Frying of food : principles, changes, new approaches (Varela, G., Bender, A. E. & Morton, I. D., eds.), Ellis Horwood, Chichester, 82 - 89p.

Haase, N. U. & Weber, L. (2003) Ascorbic acid losses during processing of French fries and potato chips. Journal of Food Engineering, 56 : 207-209.

Hallström B. Skjôldebrand C. Trägardh C. 1988. Heat transfer and food products. Elsevier applied science, Londres, 19 – 22p.

Himelbloom, B. H., Rougledge, J. E. & Biede, S. L. (1983) Color changes in blue crabs (Callinectes sapidus) during cooking. Journal of Food Science, 48 : 652 - 653.

Howard-Bradbury, J., Bradshaw, K., Jealous, W., Holloway, W. D. & Phimpisane, T. (1988) Effect of cooking on nutrient content of tropical root crops from the south pacific. Journal of the Science of Food and Agriculture, 43 : 333 - 342.

Ilo, S. & Berghofer, E. (1999) Kinetics of colour changes during extrusion cooking of maize grits. Journal of Food Engineering, 39 : 73 - 80.

Ishikawa, T., Dowdle, J. & Smirnoff, N. (2006). Progress in manipulating ascorbic acid biosynthesis and accumulation in plants. Physiologia Plantarum, 126 (3) : 343 - 355.

Jintian, F., Paul-Singh, R. & Pinthus, E. J. (1997) Physicochemical changes in starch during deep-fat frying of a molded corn starch patty. Journal of Food Processing and Preservation, 21 : 443 - 460.

John, P. & Marchal, J. (1995) Chapitre 14. Ripening and biochemistry of the fruit. In: Bananas ans Plantains (Gowen, S., ed.), Chapman &Hall, Chatham, 434 – 467p.

Juarez (2004) Nutrient retention factors of deep-fried milanesas. Journal of Food Composition and Analysis, 17 (1) : 119-124.

Kamura, E. B. & Kamura, D. A. (1995) Chapitre 7. Banana morphology - part II : the aerial shoot. In: Bananas and Plantains (Gowen, S., ed.). Chapman & Hall, Chatham, 190 – 205p.

Katz, E. E. & Labuza, T. P. (1981) Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. Journal of Food Science, 46 : 403 - 409.

Kidmose, U. & Martens, H. J. (1999) Changes in texture, microstructure and nutritional quality of carrot slices during blanching and freezing. Journal of the Science of Food and Agriculture, 79 : 1747 - 1753.

Kidmose, U.; Yangb, R.-Y.; Thilsted, S.H.; Christensen, L.P. & Brandt, K. (2005). Content of carotenoids in commonly consumed Asian vegetables and stability and extractability during frying. Journal of Food Composition and Analysis, 19 : 562–571.

Kimura, M. & Rodriguez-Amaya, D. B. (2002). A scheme for obtaining standards and HPLC quantification of leafy vegetable carotenoids. Food Chemistry, 78(3) : 389 - 398.

Khraisheh, M. A. M., McMinn, W. A. M. & Magee, T. R. A. (2004) Quality and structural changes in starchy foods during microwave and convective drying. Food Research International, 37: 497 - 503.

Krokida, M. K., Maroulis, Z. B. & Marinos-Kouris, D. Effect of drying method on physical properties of dehydrated products. 11th International Drying Symposium (IDS '98), Greece.

Krokida, M. K., Oreopoulou, V. & Maroulis, Z. B. (2000a) Water loss and oil uptake as a function of frying time. Journal of Food Engineering, 44 : 39 - 46.

Krokida, M. K., Oreopoulou, V. & Maroulis, Z. B. (2000b) Effect of frying conditions on shrinkage and porosity of fried potatoes. Journal of Food Engineering, 43 : 147 - 154.

Labuza, T. P. (1982) Shelf-Life Dating of Foods. Food and Nutrition Press, Westport, Conn. 500p.

Laing, B. M., Schlueter, D. L. & et Labuza, T. P. (1978) Degradation kinetics of ascorbic acid at high temperature and water activity. Journal of Food Science, 43 : 1440 - 1443.

Lambert, C. R. (1999) Chapitre 3. Formation of free radicals and protection mechanisms IN VITRO and IN VIVO. In: Frying of Food. Oxidation, Nutrient and Non-Nutrient Antioxydants, Biologically Active Compounds and High Temperatures (Boskou, D. & Elmadfa, I., eds.), Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, 47 – 65p.

Lammertyn, J., Scheerlinck, N., Jancsók, P., Verlinden, B. E. & Nicolaï; B. M. (2003). A respiration–diffusion model for ‘Conference’ pears I: model development and validation. Postharvest Biology and Technology, 30(1) : 29 - 42.

Lathrop, P. J. & et Leung, H. K. (1980) Rate of ascorbic acid degradation during thermal processing of canned peas. Journal of Food Science, 45 : 152 - 153.

Le Meste, M. & Chiotelli, E. (2002) Chapitre 2. Interactions entre l'eau et les autres constituants alimentaires - Rôle dans la conformation, l'état d'association, la stabilité et la fonctionnalité des molécules. In: L'eau dans les aliments (Le Meste, M., Lorient, D. & Simatos, D., eds.). Tec & Doc Lavoisier, Paris. 21 – 45p.

Lefort, J. F., Durance, T. D. & Upadhyaya, M. K. (2003) Effects of tuber storage and cultivar on the quality of vacuum microwave-dried potato chips. Journal of Food Science, 68 : 690 - 696.

Lemaire, H., Reynes, M., Ngalani, J. A., Tchango, T. & Guillaumont, A. (1997) The suitability of plantain and cooking bananas for frying. Fruits, 52 : 273 - 282.

Lesinska, G. & Leszczynski, W. (1989) Potato Science and Technology, Elsevier ed., London. 408p.

Leskova, E., Kubikova, J., Kovacikova, E., Kosicka, M., Porubska, J. & Holcikova, K. (2006) Vitamin losses: Retention during heat treatment and continual changes expressed by mathematical models. Journal of Food Composition and Analysis, 19 : 252 - 276.

Lessin, W. J., Catigani, G. L. & Schwartz, S. J. (1997) Quantification of cis-trans isomeres of provitamin A, carotenoids in fresh and processed fruits and vegetables. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 45 : 3728 - 3732.

Lindenmeier, M., Faist, V. & Hofmann, T. (2002). Structural and Functional Characterization of Pronyl-lysine, a Novel Protein Modification in Bread Crust Melanoidins Showing in Vitro Antioxidative and Phase I/II Enzyme Modulating Activity. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50(24) : 6997 - 7006.

Ling, D., Gennadios, A., Hanna, M. A. & Cuppett, S. L. (1998) Quality evaluation of deep-fat fried onion rings. Journal of Food Quality, 21 : 95 - 105.

Lostie M., Peczalski R., Andrieu J. & Laurent M. (2004) Study of sponge cake batter baking process. II : Modelling and parameter estimation. Journal of food Engineering, 55(4) : 349-357.

Mai Tran, T. T., Chen, X. D. & Southern, C. (2007) Reducing oil content of fried potato crisps considerably using a « sweet » pre-treatment technique. Journal of Food Engineering, 80(2) : 719 - 726.

Manan, F., Baines, A., Stone, J. & Ryley, J. (1995) The kinetics of the loss of all-trans retinol at low and intermediate water activity in air in the dark. Food Chemistry, 52 : 267 - 273.

Masrizal, M. A., Giraud, D. W. & Driskell, J. A. (1997) Retention of vitamin C, iron, and b-carotene in vegetables prepared using different cooking methods. Journal of Food Quality, 20 : 403 - 418.

Math, R. G., Velu, V., Nagender, A. & Rao, D. G. (2004). Effect of frying conditions on moisture, fat, and density of papad. Journal of Food Engineering, 64 (4) : 429 – 434.

McDonough, C., Gomez, M. H., Lee, J. K., Waniska, R. D. & Rooney, L. W. (1993) Environmental scanning electron microscopy evaluation of tortilla chip microstructure during deep-fat frying. Journal of Food Science, 58 : 199 - 203.

McSavage, J. & Trevisan, S. (2001) The use and abuse of frying oil. Food Service Technology, 1 : 85 - 92.

Meil, J. (1985) Snacks from the tropics. Chipper / Snacker, 42 : 23.

Mellema, M. (2003) Mechanism and reduction of fat uptake in deep-fat fried foods. Trends in Food Science & Technology, 14 (9) : 364 – 373.

Melton, S. L., Jafar, S., Sykes, D. & Tigriano, M.K.(1994). Review of stability measurements for frying oils and fried food flavour. Journal of the American Oil Chemists Society (JAOCS), 71 : 1301 - 1308.

Menezes, E. W., de Melo, A. T., Lima, G. H., Lajolo, F. M. & Franco, M. (2004) Measurement of carbohydrate components and their impact on energy value of foods. Journal of Food Composition and Analysis, 17 : 331-338.

Montaño, A., Casado, F. J., Rejano, L., Sánchez, A. H. & de Castro, A. (2006) Degradation Kinetics of the Antioxidant Additive Ascorbic Acid in Packed Table Olives during Storage at Different Temperatures, 54 : 2206 - 2210.

Moreira, G. R., Castell-Perez, M. E. & Barrufet, M. A. (1999) Deep-fat frying, fundamentals and applications. Aspen Publisher, Inc., Gaithersburg, 350p.

Moreira, R., Palau, J. & Xiuzhi, S. (1995) Simultaneous heat and mass transfer during the deep fat frying of tortilla chips. Journal of Food Process Engineering, 18 : 307 - 320.

Moreira, R. G. & Barrufet, M. A. (1998) A new approach to describe oil absorption in fried foods: a simulation study. Journal of Food Engineering, 35 : 1 - 22.

Moreira, R. G., Palau, J., Castell-Perez, M. E., Sweat, V. E. & Gomez, M. H. (1991) Moisture loss and oil absorption during deep fat frying of tortilla chips. 1991

Interntional Winter Meeting of the American Society of Agricultural Engineering, Chicago.

Moreira, R. G., Palau, J., Sweat, V. E. & Xiuzhi, S. (1995) Thermal and physical properties of tortilla chips as a function of frying time. Journal of Food Processing and Preservation, 19 : 175-189.

Moreira, R. G., Sun, X. & Chen, Y. (1997) Factors Affecting Oil Uptake in Tortilla Chips in Deep-fat Frying. Journal of Food Engineering, 31 : 485 - 498.

Moyano, P. C., Rioseco, V. K. & Gonzalez, P. A. (2002) Kinetics of crust color changes during deep-fat frying of impregnated french fries. Journal of Food Engineering, 54 : 249-255.

Moyano, P. C., Rioseco, V. K. & Gonzalez, P. A. (2002) Kinetics of crust color changes during deep-fat frying of impregnated french fries. Journal of Food Engineering, 54 : 249 - 255.

Murkovic, M., Weber, H.-J., Geiszler, S., Frohlich, K. & Pfannhauser, W. (1999) Formation of the food associated carcinogen 2-amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine (PhIP) in model systems. Food Chemistry, 65 : 233 - 237.

N'da Adopo, A. (1993) La qualité et la filière après récolte de la banane plantain au Cameroun et en Côte d'Ivoire. Special banane II : systèmes de production du bananier plantain. Fruits, 48 : 125 - 132.

Ngadi, M. O., Watts, K. C. & Correia, L. R. (1997) Finite element method modelling of moisture transfer in chicken drum during deep-fat frying. Journal of Food Engineering, 32 : 11-20.

Ni, H. & Datta, A. K. (1999) Moisture, oil and energy transport during deep-fat frying of food materials. Food and Bioproducts Processing, 77 : 194 - 204.

Njie, D. N., Rumsey, T. R. & Singh, R. P. (1998) Thermal properties of cassava, yam and platain. Journal of Food Engineering, 37 : 63 - 76.

Normen, E., Rovedo, C. O. & Singh, R. P. (1998) Mechanical properties of an immersion fried potato starch-gluten gel during postfrying period. Journal of Texture Studies, 29 : 681 - 697.

Offem, J. O. & Thomas, O. O. (1993) Chemical changes in relation to mode and degree of maturation of plantain (Musa paradisiaca) and banana (Musa sapientum) fruits. Food Research International, 26 : 187 - 193.

Ogazi, P. O. (1987) Productions of plantain chips (crips) in Nigeria. Meeting of the IARPB., 27-31/05/1985.

Onyejegbu, C. A. & Orolunda, A. O. (1995) Effects of raw materials, processing conditions and packaging on the quality of plantains chips. Journal of the Science of Food and Agriculture, 68 : 279 - 283.

Orthoefer, Frank T.; Gurkin, Susan & Liu Keshun (1996). Dynamics of frying. In: Deep Frying, Chemistry, Nutrition, and Practical Applications (Perkins, E. G. & Erickson, M. D., eds.). AOCS Press, Champaign, 223 – 244p.

Pandey, M. K. , Pant, A. B. & Das, M. (2006). In vitro cytotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbon residues arising through repeated fish fried oil in human hepatoma Hep G2 cell line. Toxicology in Vitro, 20(3) : 308 - 316.

Pedreschi, F., Kaack, K. & Granby, K. (2004) Reduction of acrylamide formation in potato slices during frying. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 37 : 679 - 685.

Pedreschi, F., Moyano, P. C., Kaack, K. & Granby, K. (2005) Color changes and acrylamide formation in fried potato slices. Food Research International, 38 : 1 - 9.

Perkins, E. G. (1996) Volatile odor and flavor components formed in deep frying. In: Deep Frying, Chemistry, Nutrition, and Practical Applications (Perkins, E. G. & Erickson, M. D., eds.). AOCS Press, Champaign, Illinois.

Persson, E., Graziani, G., Ferracane, R., Fogliano, V. & Skog, K. (2003). Influence of antioxidants in virgin olive oil on the formation of heterocyclic amines in fried beefburgers. Food and Chemical Toxicology, 41(11): 1587 - 1597.

Perré, P. & Degiovanni, A. (1990) Simulation par volumes finis des transferts couplés en milieux poreux anisotropes: séchage du bois à basse et à haute température. International Journal of Heat and Mass Transfer, 33 : 2463 - 2478.

Pinheiro Sant'Ana, H. M., Stringheta, P. C., Cardoso Brandao, S. C. & Cordeiro de Azeredo, R. M. (1998) Carotenoid retention and vitamin A value in carrot (Daucus carota L.) prepared by food service. Food Chemistry, 61 : 145 - 151.

Pinthus, E. J., Singh, R. P., Saguy, I. S. & Fan, J. (1998) Formation of resistant starch during deep-fat frying and its role in modifying mechanical properties of fried patties containing corn, rice wheat, or potato starch and water. Journal of Food Processing Preservation, 22 (4) : 283 - 301.

Pinthus, E. J., Weinberg, P. & Saguy, I. S. (1993) Criterion for oil uptake during deep-fat frying. Journal of Food Science, 58 : 204 - 211.

Pinthus, E. J., Weinberg, P. & Saguy, I. S. (1995) Deep-fat fried potato product oil uptake as affected by crust physical properties. Journal of Food Science, 60 : 770 - 772.

Pokorny, J. (1999) Chapitre 4. Changes of nutrients at frying temperatures. In: Frying of Food. Oxidation, Nutrient and Non-Nutrient Antioxydants, Biologically Active Compounds and High Temperatures (Boskou, D. & Elmadfa, I., eds.), Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, 69 – 96p.

Polesello, A. & Rizzolo, A. (1990). Application of HPLC to the determination of water-soluble vitamins in foods: A review. Journal of Micronutrient Analysis, 8 : 105 - 158.

Pravisani, C. I. & Calvelo, A. (1986) Minimum Cooking Time for Potato Strip Frying. Journal of Food Science, 51 : 614 - 617.

Ramesh, M. N., Wolf, W., Tevini, D. & Jung, G. (2001) Influence of processing parameters on the drying of spice paprika. Journal of Food Engineering, 49 : 63 - 72.

Raoult-Wack, A.-L. & O., V. (2002) Chapitre 12. Produits de grignotage et produits frits. In: Technologies de transformation des fruits. Lavoisier, T. D., ed, 383 - 419p.

Reddy, G. V. & Das, H. (1993) Kinetics of deep-fat-frying of potato and optimization of process variables. Journal of Food Science, 30 : 105 - 108.

Rimac-Brncic, S., Lelas, V., Rade, D. & Simundic, B. (2004) Decreasing of oil absorption in potato strips during deep fat frying. Journal of Food Engineering, 64 : 237 - 241.

Rovedo, C. O., Zorrilla, S. E. & Singh, R. P. (1999) Moisture migration in a potato starch patty during post-frying period. Journal of Food Processing and Preservation, 23 : 407 - 420.

Saguy, I. S. & Dana, D. (2003) Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. Journal of Food Engineering, 56 : 143 - 152.

Saguy, I. S. & Pinthus, E. J. (1995) Oil uptake during deep-fat frying : factors and mechanism. Food Technology, 49 : 142 - 145, 152.

Saguy, S., Ufheil, G. & Livings, S. (1998) Oil uptake in deep-fat frying: review. Oléagineux Corps gras Lipides, 5 : 30 - 35.

Sahin, S., Sastry, S. K. & Bayindirli, L. (1999) Heat Transfer During Frying of Potato Slices. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 32 : 19 - 24.

Sanchez-Castillo, C. P., Dewey, P. J. S., Aguirre, A., Lara, J. J., Vaca, R., Leon de la Barra, P., Ortiz, M., Escamilla, I., James, W. & Philip, T. (1998) The Mineral Content of Mexican Fruits and Vegetables,. Journal of Food Composition and Analysis, 11 : 340-356.

Schofield, A. & Paliyath, G. (2005). Modulation of carotenoid biosynthesis during tomato fruit ripening through phytochrome regulation of phytoene synthase activity. Plant Physiology and Biochemistry, 43(12) : 1052 - 1060.

Setiawan, B., Sulaeman, A., Giraud, D. W. & Driskell, J. A. (2001) Carotenoid Content of Selected Indonesian Fruits. Journal of Food Composition and Analysis, 14: 169 - 176.

Siau, J. F. (1984) Transport process in wood. Springer-Verlag, New York, USA.

Sijbring, P. H. & Velde, J. V. D. (1969) Principles of vacuum frying and the results of vacuum frying of chips in practice. Food Trade Review, 39 : 39 - 42.

Silva, F. V. M. & Silva, C. L. M. (1997) Quality optimization of hot filled pasteurized fruit purees: Container characteristics and filling temperatures. Journal of Food Engineering, 32 : 351 - 364.

Singh, R. P. (1995) Heat and mass transfer in foods during deep-fat frying. Food Technology, 49 : 134 - 137.

Skog, K. I., Johansson, M. A. E. & Jagerstad, M. I. (1998) Carcinogenic Heterocyclic Amines in Model Systems and Cooked Foods: A Review on Formation, Occurrence and Intake. Food and Chemical Toxicology, 36 : 879 - 896.

Soekarto, S. T. (1992) Current research in water relation of foods and their role in food processing in Indonesia. In: Advances in Food Engineering (Singh, R. P. & Wirakartakusumah, M. A., eds.), CRC Press, Boca Raton, 611-618p.

Southern, C. R., Chen, X. D., Farid, M., Howard, B. & et Eyres, L. (2000) Determining internal oil uptake and water content of fried thin potato crisps. Institution of chemical Engineers, 78 : 119 - 125.

Stapley, A. G. F., Hyde, T. M., Gladden, L. F. & Fryer, P. J. (1997). NMR imaging of the wheat grain cooking process. International Journal of Food Science and Technology, 32 : 355 - 375.

Sulaeman, A., Keeler, L., Giraud, D. W., Taylor, S. L. & Driskell, J. A. (2003) Changes in carotenoid, physicochemical and sensory values of deep-fried carrot chips during storage. International Journal of Food Science and Technology, 38 : 603 - 613.

Sulaeman, A., Keeler, L., Giraud, D. W., Taylor, S. L., Wehling, R. L. & Driskell, J. A. (2001) Carotenoid content and physicochemical and sensory characteristics of carrot chips deep-fried in different oils at several temperatures. Journal of Food Science, 66 : 1257 - 1264.

Takeoka, G. R., Full, G. H. & Dao, L. T. (1997) Effect of Heating on the Characteristics and Chemical Composition of Selected Frying Oils and Fats. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45 : 3244 - 3249.

Taubert, D.; Harlfinger, S.; Henkes, L.; Berkels, R. & Schomig, E. (2004). Influence of Processing Parameters on Acrylamide Formation during Frying of Potatoes. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52(9) : 2735 – 2739.

Thed, S. T. & Phillips, R. D. (1995) Changes of dietary fiber and starch composition of processed potato products during domestic cooking. Food Chemistry, 52 : 301 - 304.

Thompson, A. K. (1995) Chapitre 16. Banana processing. In: Bananas and Plantains (Gowen, S., ed.), Chapman & Hall, Chatham, 481 - 492 p.

Torezan, G. A. P., Menezes, H. C., Pallet, D., Reynes, M. & Bohuon, P. (2006) Effect of the application of vacuum of colour development during the deep fat frying of apple chips. 15th international Drying Symposium (IDS 2006).

Totte, A. (1994) Contribution à la valorisation des fruits tropicaux par friture. Cas banane plantain. In: ENSIA-SIARC, Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricole et Alimentaires. p 55.

Totte, A., Diaz, A., Marouze, C. & Raoult-Wack, A.-L. (1996) Deep-Fat Frying of Plantain (Musa paradisiacaL.). II: Experimental Study of Solid/Liquid Phase Contacting Systems. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 29 : 599 - 605.

Treml, H. et Kohler, H. -H. (2000) Coupling of diffusion and reaction in the process of capillary formation in alginate gel. Chemical Physics, 252 : 199 – 208.

Tseng, Y. C., Moreira, R. & Sun, X. (1996). Total frying-use time effects on soybean-oil deterioration and on tortilla chip quality. International Journal of Food Science & Technology, 31(3) : 287 - 294.

Ufheil, G. & Escher, F. (1996) Dynamics of Oil Uptake during Deep-fat Frying of Potato Slices. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 29 : 640 - 644.

Valera, G. & Bender, A. E. (1988). Frying of food : principles, changes, new approaches. (Morton, I. D., ed.).Ellis Horwood. Chichester, p 202.

Van den Broeck, I., Ludikhuyze, L., Weemaes, C., Van Loey, A. & Hendrickx, M. (1998) Kinetics for Isobaric-Isothermal Degradation of L-Ascorbic Acid. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 46 : 2001 - 2006.

Van Jaarsveld PJ, Wet Marais D, Harmse E, Nestel P, Rodriguez-Amaya DB. 2006. Retention of –carotene in boiled, mashed orage-fleshed sweet patato. J Food Compos Anal, 19 : 321-329.

Cornet, P. & Masseboeuf, N. (2006) Le guide Nutrition et Santé. Alimentation équilibrée et compléments alimentaires. VIDAL. 480p

Villota, R. & Hawkes, J. G. (1992) Chapitre 2. Reaction kinetics in food systems. In: Handbook of Food Engineering (Heldman, D. R. & Lund, D. B., eds.). Marcel Dekker, Inc., New York.

Vitrac, O. (2000) Caractérisation expérimentale et modélisation de l'opération de friture. In: Thèse de Doctorat en Génie des Procédés, Massy. p. 262.

Vitrac, O. & Bohuon, P. (2004) Internal coupled heat and mass transfer during deep-frying of materials with high water contents : application to apple chips fried at atmospheric pressure. International Conference Engineering and Food - ICEF9, 7 - 11 Mars, Montpellier.

Vitrac, O., Dufour, D., Trystram, G. & Raoult-Wack, A.-L. (2002) Characterization of heat and mass transfer during deep-fat frying and its effect on cassava chip quality. Journal of Food Engineering, 53: 161 - 176.

Vitrac, O. & Raoult-Wack, A. L. (2002) Chapitre 12. Produits de grignotage et produits frits. In: TechnologiesTransformation des fruits (Varoqueaux, P., ed.), Tec & Doc Lavoisier, Paris, 383 - 420 p.

Vitrac, O., Trystram, G. & Raoult-Wack, A.-L. (1999) Deep-fat-frying of various food and gel systems. 2nd European Congress of Chemical Engineering (ECCE2), October 5-7th, Montpellier.

Vitrac, O., Trystram, G. & Raoult-Wack, A.-L. (2003) Continuous measurement of convective heat flux during deep-frying: validation and application to inverse modeling. Journal of Food Engineering, 60 : 111-124.

Vittadini, E., Rinaldi, M., Chiavaro, E., Barbanti, D. & Massini, R. (2005). The effect of different convection cooking methods on the instrumental quality and yield of pork *Longissimus dorsi*. Meat Science, 69(4) : 749 - 756.

Wilkinson, S. A., Earle, M. D. & Cleland, A. D. (1981) Kinetics of vitamine A degradation in beef liver puree on heat processing. Journal of Food Science, 46 : 32 - 33, 40.

Williams, R. & Mittal, G. S. (1999) Low-fat fried foods with edible coatings: modeling and simulation. Journal of Food Science, 64 : 317 - 322.

Wills, R. B. H. & Silalahi, J. (1990) Effect of storage temperature on loss of vitamin C in potato crisps. Journal of Science and Food Agriculture, 53 : 275 - 278.

Yamsaengsung, R. & Moreira, R. G. (2002a) Modeling the transport phenomena and structural changes during deep fat frying: Part I: model development. Journal of Food Engineering, 53 : 1 - 10.

Yamsaengsung, R. & Moreira, R. G. (2002b) Modeling the transport phenomena and structural changes during deep fat frying: Part II: model solution & validation. Journal of Food Engineering, 53 : 11 - 25.

Yuan, Jian-Ping & Chen, Feng (1998) Degradation of ascorbic acid in aqueous solution. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 46 : 5078 - 5082.

Annexe A.

Caractérisation des phénomènes physiques ($W_s^{(t)}$, $N_w^{(t)}$) bruts et lissées pendant la friture des tajadas et tostones aux différents conditions opératoires (t, T_∞).

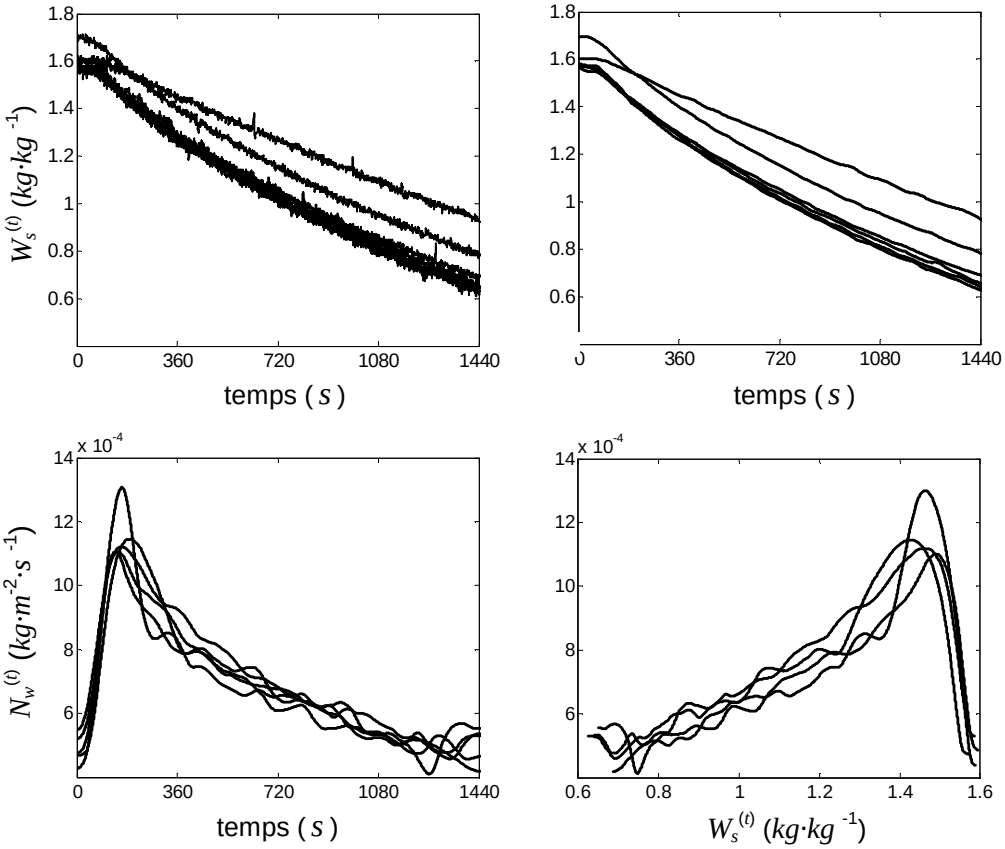


Figure 65. Évolution de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$) en fonction du temps (t) enregistrée en continue (données bruts et lissés) et flux d'eau ($N_w^{(t)}$) en fonction du temps (t) et de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$ lissée) observée pendant la friture des tajadas à 120 $°C$ pendant 24 min.

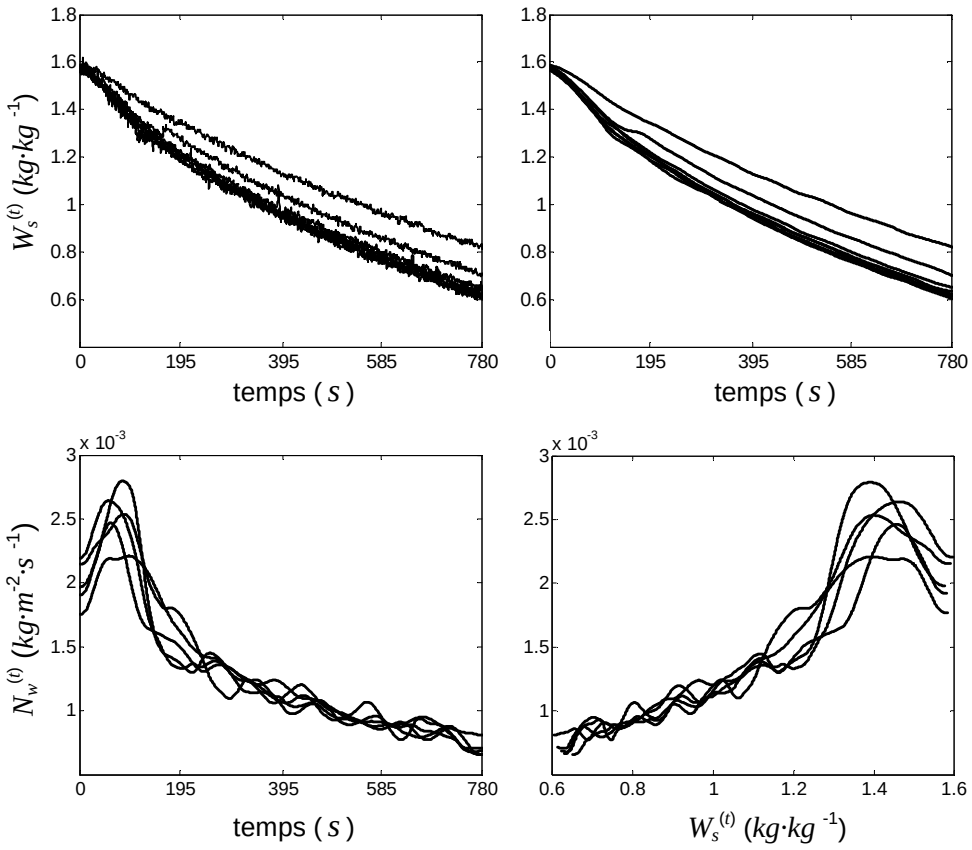


Figure 66. Évolution de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$) en fonction du temps (t) enregistrée en continue (données bruts et lissés) et flux d'eau ($N_w^{(t)}$) en fonction du temps (t) et de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$ lissée) observée pendant la friture des tajadas à 140 $°C$ pendant 13 min.

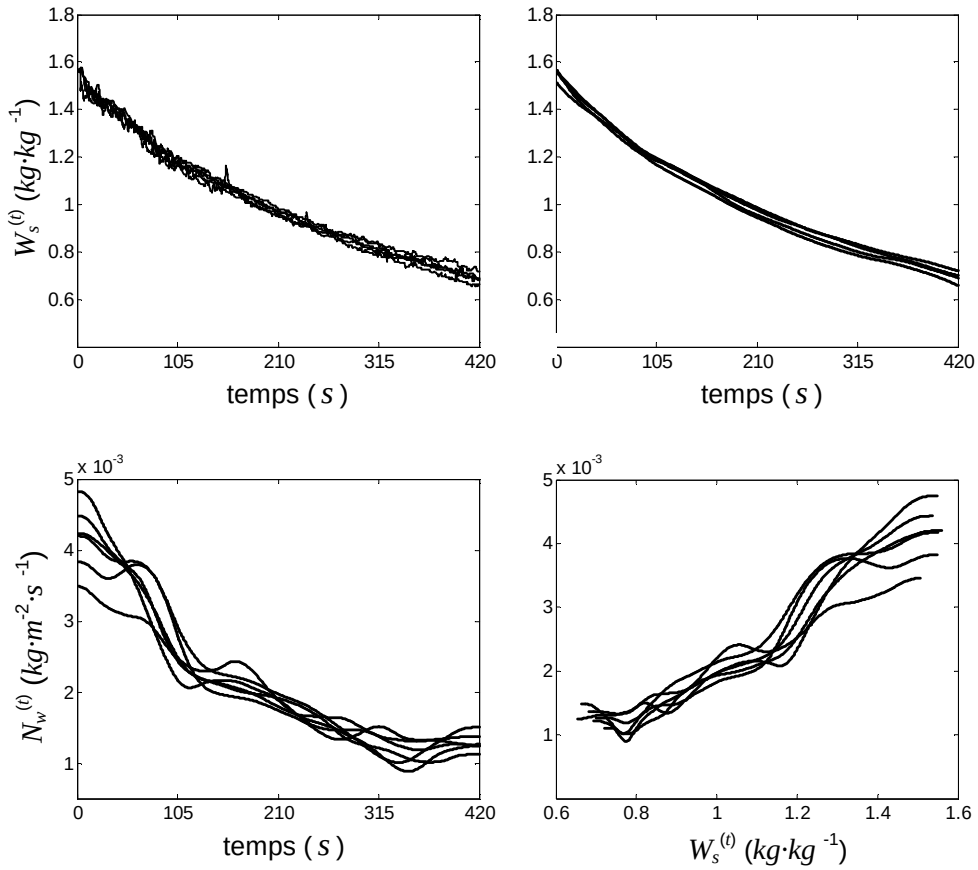


Figure 67. Évolution de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$) en fonction du temps (t) enregistrée en continue (données bruts et lissés) et flux d'eau ($N_w^{(t)}$) en fonction du temps (t) et de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$ lissée) observée pendant la friture des tajadas à 160 $°C$ pendant 7 min.

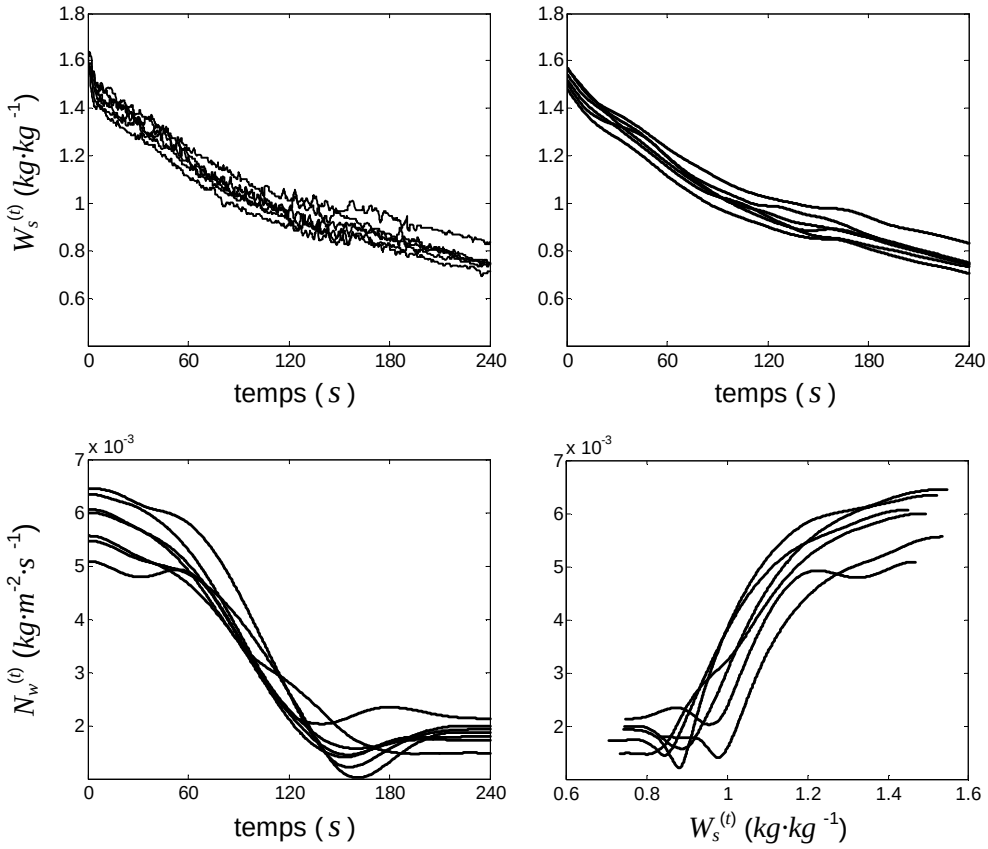


Figure 68. Évolution de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$) en fonction du temps (t) enregistrée en continue (données bruts et lissés) et flux d'eau ($N_w^{(t)}$) en fonction du temps (t) et de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$ lissée) observée pendant la friture des tajadas à 180 $°C$ pendant 4 min.

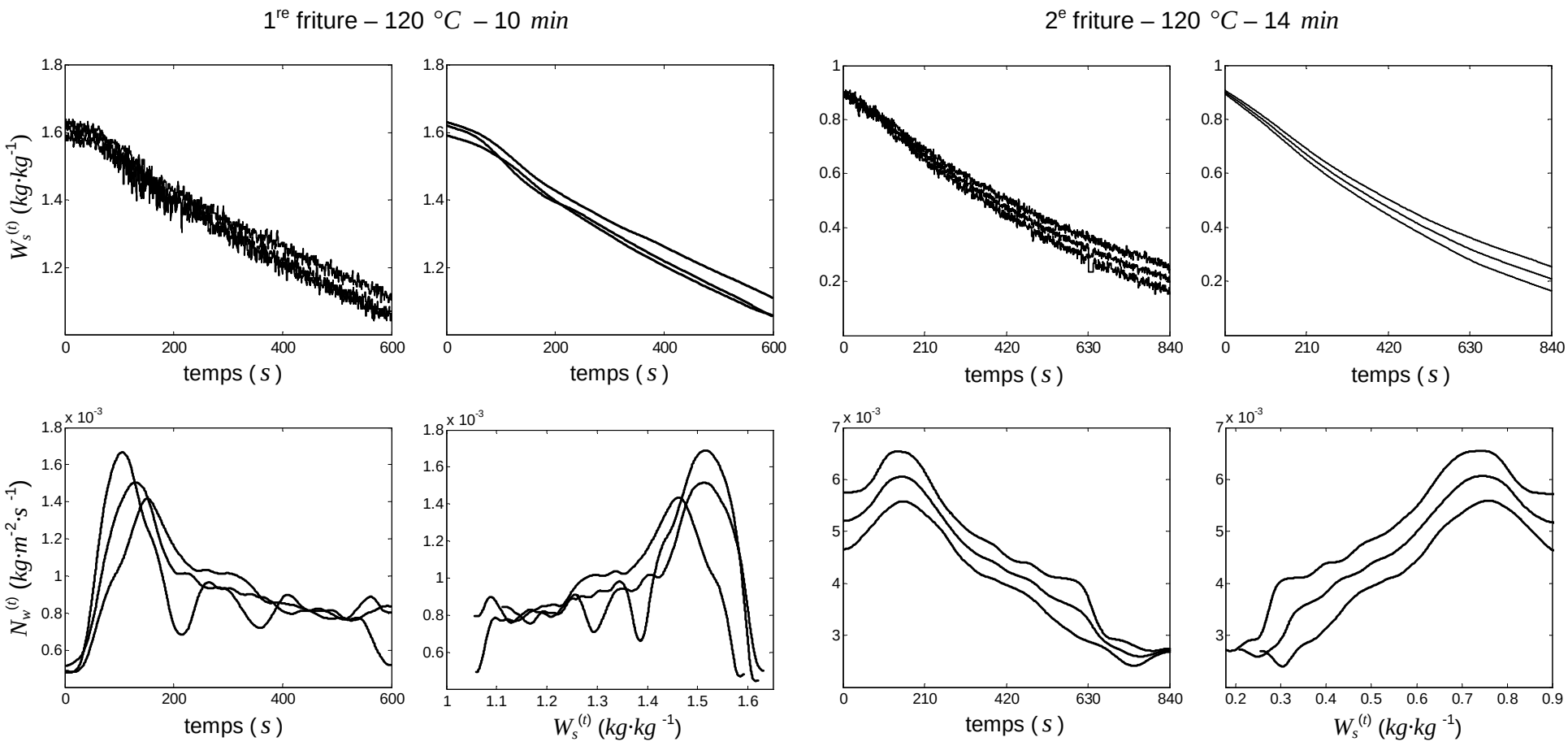


Figure 69. Évolution de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$) en fonction du temps (t) enregistrée en continue (données bruts et lissés) et densité du flux d'eau ($N_w^{(t)}$) en fonction du temps (t) et de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$ lissée) observée pendant la friture des tostones au cours de la 1re et de la 2e friture à 120 $°C$.

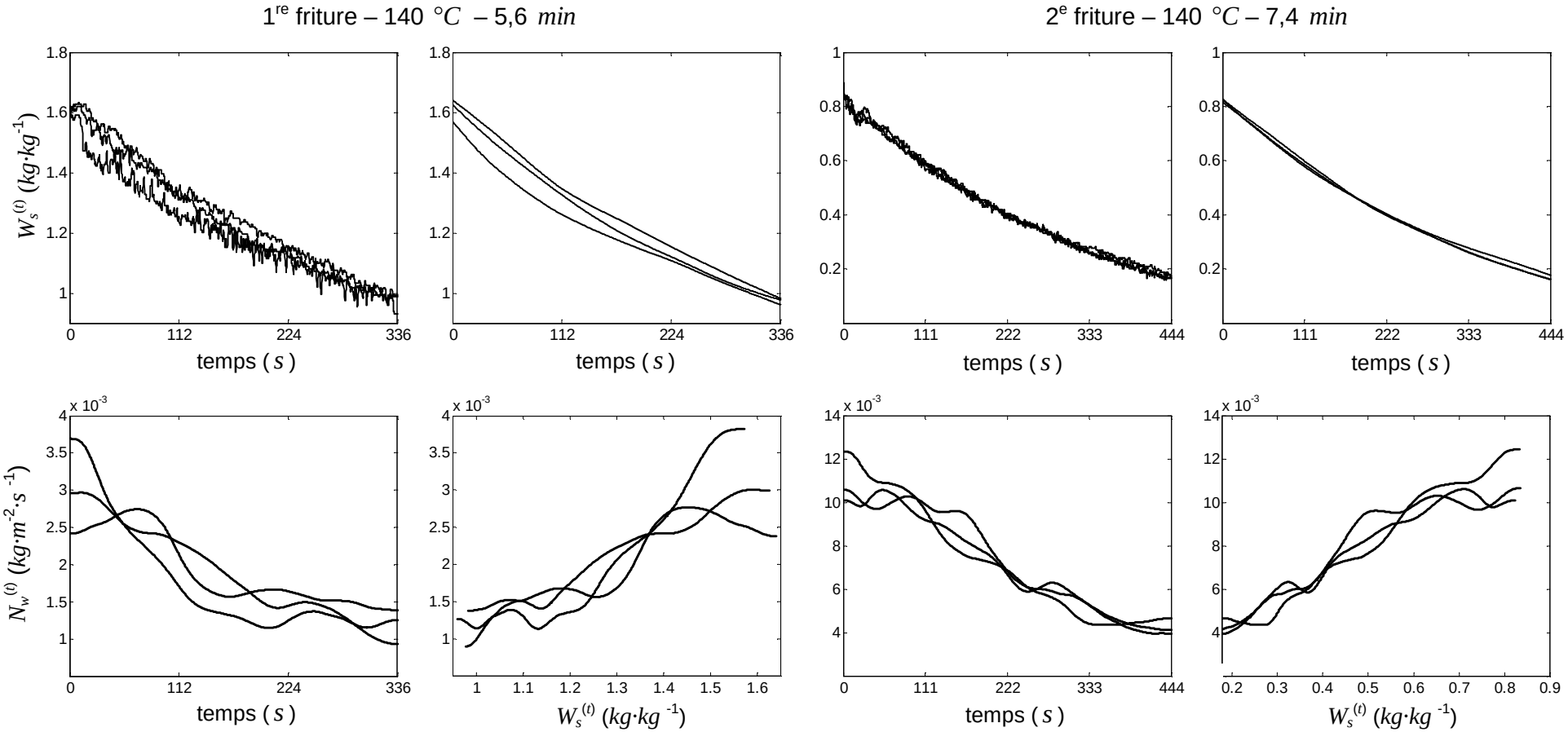


Figure 70. Évolution de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$) en fonction du temps (t) enregistrée en continue (données bruts et lissés) et densité du flux d'eau ($N_w^{(t)}$) en fonction du temps (t) et de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$ lissée) observée pendant la friture des tostones au cours de la 1re et de la 2e friture à 140 $°C$.

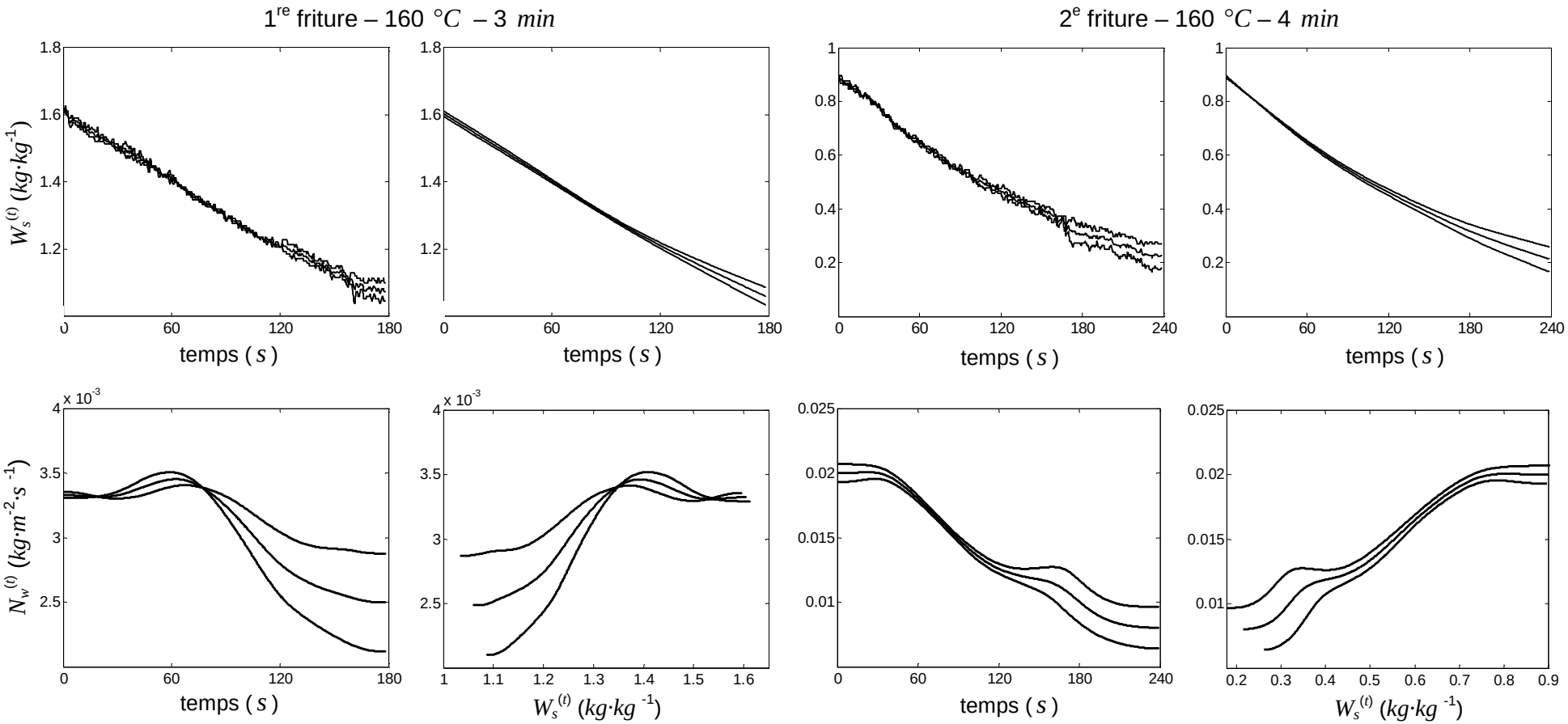


Figure 71. Évolution de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$) en fonction du temps (t) enregistrée en continue (données bruts et lissés) et densité du flux d'eau ($N_w^{(t)}$) en fonction du temps (t) et de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$ lissée) observée pendant la friture des tostones au cours de la 1re et de la 2e friture à 160 °C .

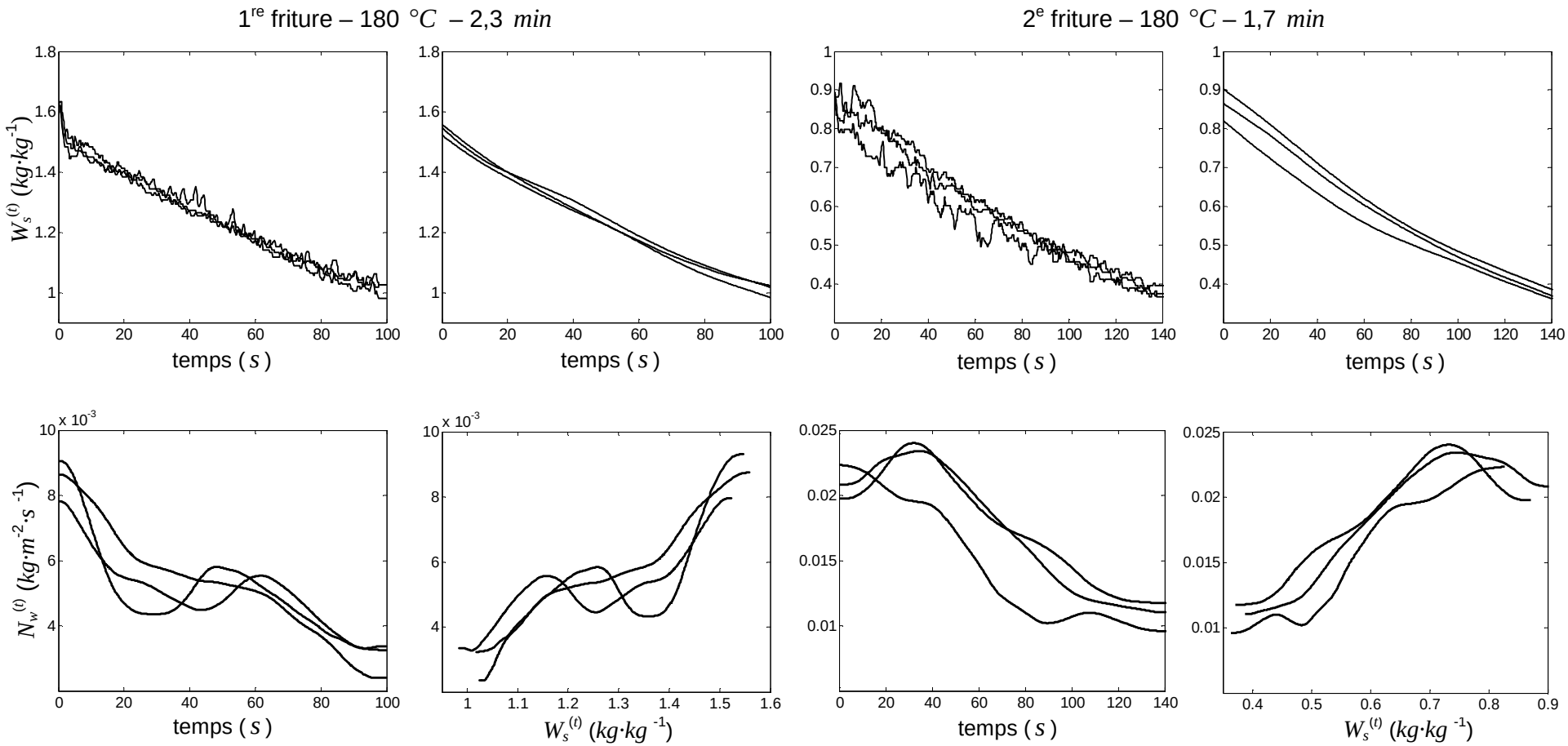


Figure 72. Évolution de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$) en fonction du temps (t) enregistrée en continue (données bruts et lissés) et densité du flux d'eau ($N_w^{(t)}$) en fonction du temps (t) et de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$ lissée) observée pendant la friture des tostones au cours de la 1re et de la 2e friture à 180 °C .

Annexe B.

Tableau 23. Teneurs en potassium ($K_s^{(t)}$) et acide L-ascorbique ($AA_s^{(t)}$) lors de la friture des tostones aux différentes conditions opératoires (t, T_∞) comparés aux teneur résiduelles $W_s^{(t)}$ en eau et en huile $F_s^{(t)}$.

conditions		kg par kg de msnh		mg par 100 g de msnh	
$T(°C)$	$t(min)$	$Ws^{(t)}$	$Fs^{(t)}$	$K_s^{(t)}$	$AA_s^{(t)}$
15 - 20	0	1,67 ± 0,13 a	0,0014 ± 0,0005 a	1002,93 ± 9,52a,1	18,08 ± 1,93a, 1
		1,57 ± 0,03 b	0,0026 ± 0,0001 a	966,67 ± 29,37a,3	18,36 ± 2,91 a, 4
		1,55 ± 0,03 b	0,0023 ± 0,0004 a	963, 67 ± 7,22a,4	25,92 ± 1,20 a, 8
		1,61 ± 0,08 a, b	0,0018 ± 0,0004 a	1065,95 ± 8,01a,6	19,15 ± 3,41 a,12,13
120	10	1,28 ± 0,09 c	0,15 ± 0,02 b	950,58 ± 97,58a, b,1,2	22,65 ± 2,45 a, 2
140	336	1,01 ± 0,01 d	0,13 ± 0,03 b	942,65 ± 15,22a ,b,c3	17,15 ± 0,94 a, 5,6
160	180	1,11 ± 0,01 e	0,10 ± 0,01 b, c	920,17 ± 44, 47a,b,c,4,5	17,19 ± 2,31 a, 8,9
180	100	1,20 ± 0,05 c	0,08 ± 0,02 c	1027,67± 41,33a ,b,6,7	22,77 ± 3,08 a,12
120	210	0,80 ± 0,06 f	0,28 ± 0,02 d	918,94 ± 70,82b ,c,1,2	17,59 ± 0,37 b, 1
140	111	0,60 ± 0,06 g	0,28 ± 0,07 d	933,32 ± 39,86b ,c,3	15,25 ± 3,23 b, 5,6
160	60	0,79 ± 0,05 f	0,15 ± 0,01 e	924,67 ± 22,87b, c,4,5	15,57 ± 0,63 b, 9,10
180	35	0,95 ± 0,09 h	0,22 ± 0,01 d	1015,87 ± 8,51b, c,6,7	17,31 ± 3,35 b, 13,14
120	420	0,53 ± 0,08 i	0,28 ± 0,01 f	857,72 ± 33,96b ,c,2	11,71 ± 0,59 c, 3
140	222	0,47 ± 0,08 i	0,30 ± 0,02 f	969,43 ± 72,29b ,c,3	14,50 ± 2,62 c, 7
160	120	0,58 ± 0,1 i	0,22 ± 0,03 g	884,51 ± 10,18b, c,5	14,61 ± 0,35 c, 9,10
180	70	0,74 ± 0,05 j	0,16 ± 0,01 h	958,98 ± 35,50b, c,7	13,38 ± 1,46 c, 14
120	630	0,38 ± 0,05 k	0,34 ± 0,04 i	937,19 ± 47,61b ,c,1,2	10,17 ± 1,90 c, 3
140	333	0,40 ± 0,18 k, l	0,35 ± 0,03 i	950,96 ± 15, 36b,c,3	14,69 ± 2,09 c, 7
160	180	0,53 ± 0,14 k,l	0,18 ± 0,01 j	898,81 ± 43,1 9b,c,4,5	14,90 ± 3,14 c, 9,10
180	105	0,59 ± 0,05 l	0,19 ± 0,01 j	947,46 ± 33,36b ,c,7	13,93 ± 1,39 c, 14
120	840	0,21 ± 0,06 m	0,35 ± 0,05 k	875,41 ± 70,41c ,2	10,11 ± 1,04 c, 3
140	444	0,15 ± 0,02 m	0,33 ± 0,09k,l	912,33 ± 13,08 c,3	14,51 ± 2,28 c, 7
160	240	0,28 ± 0,03 m	0,26 ± 0,04k,l	968,15 ± 59,13 c,4	10,52 ± 2,82 c, 11
180	140	0,39 ± 0,07 n	0,21 ± 0,09 l	891,64 ± 49,69c ,7	12,59 ± 0,80 c, 14

Les valeurs moyennes dans la même colonne (moyenne ± SD, n = 3 par groupe) avec des différentes lettres (a, b, …, m) indiquent les différences significatives (P < 0,05) trouvés entre les groupes,
Les valeurs moyennes entre les lignes (moyenne ± SD, n = 3 par groupe) avec des différentes nombres (1, 2,…,n) indiquent les différences significatives (P < 0,05) trouvés entre les produits frais et frits aux différents temps ($t(n)$).

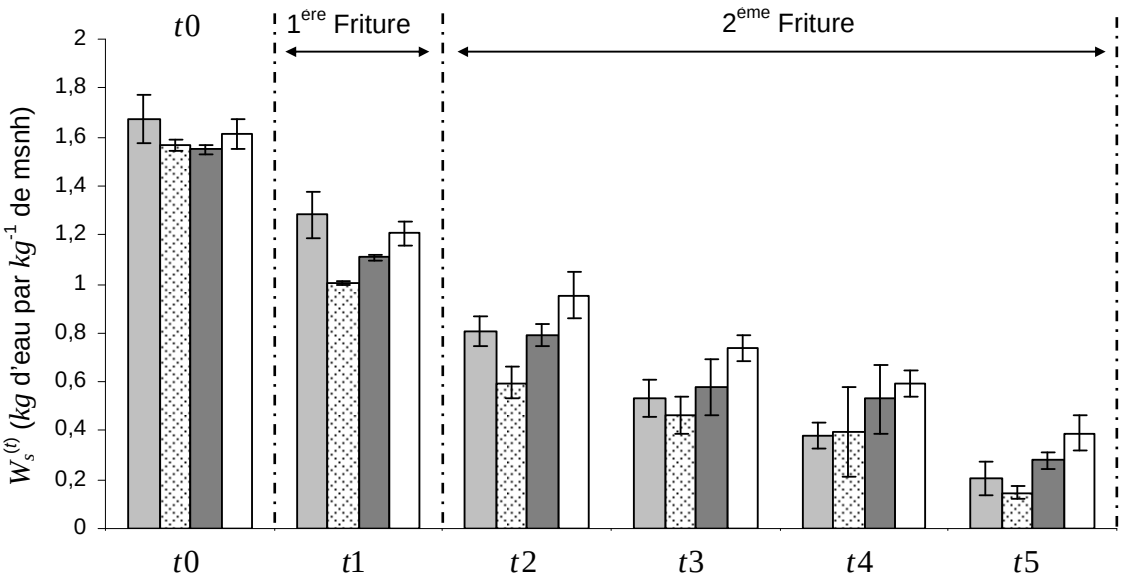


Figure 73. Evolution de la teneur en eau ($W_s^{(t)}$) au cours de la friture des tostones au différents temps (t) et températures du bain d'huile entre 120 et 180 $°C$.

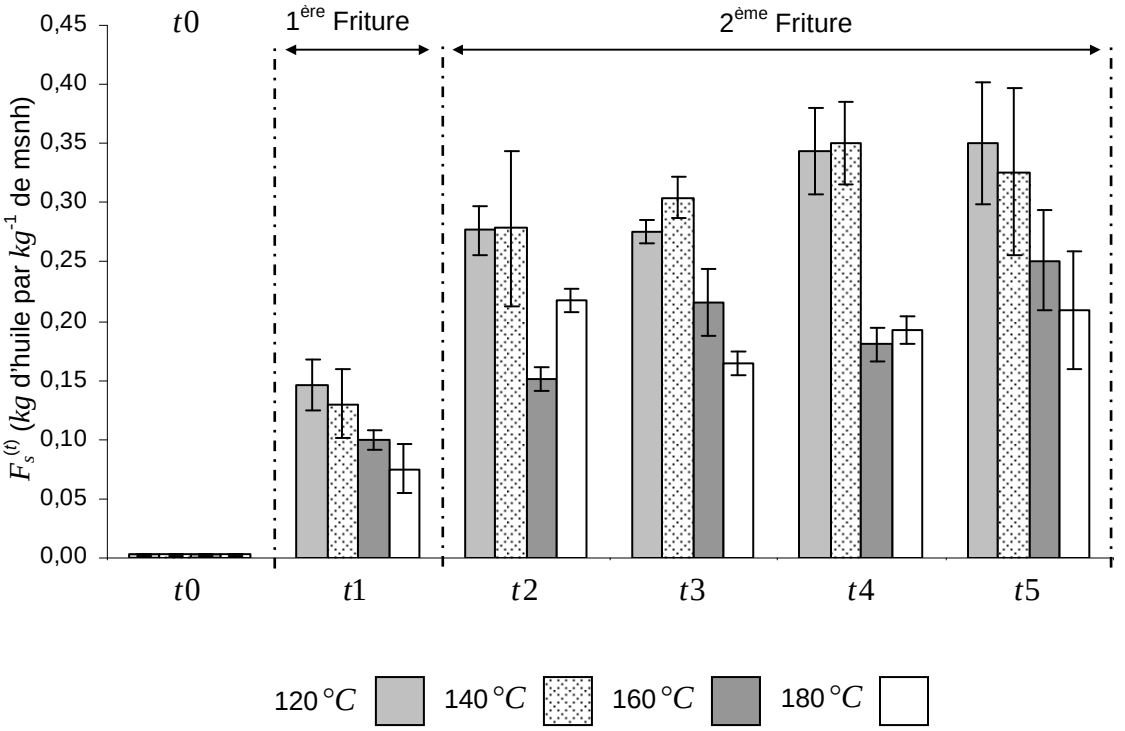


Figure 74. Evolution de la teneur en huile ($F_s^{(t)}$) au cours de la friture des tostones au différents temps (t) et températures du bain d'huile entre 120 et 180 $°C$.

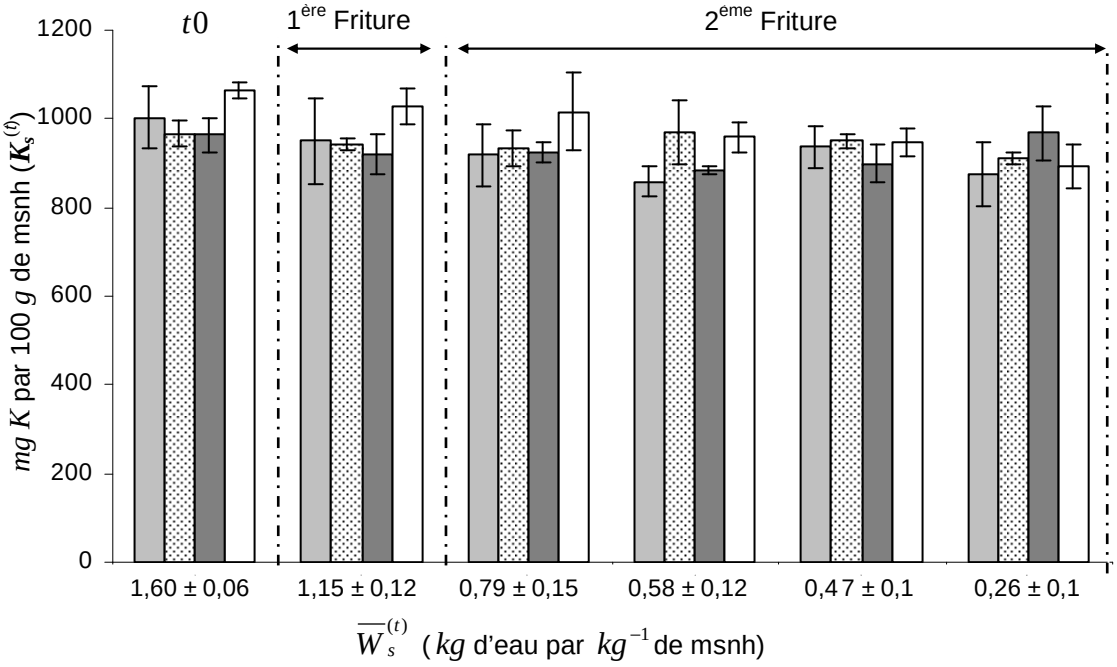


Figure 75. Evolution du potassium ($K_s^{(t)}$) au cours de la friture des tostones en fonction de la teneur en eau moyenne résiduelles ($\overline{W}_s^{(t)}$) observe entre 120 et 180 $°C$.

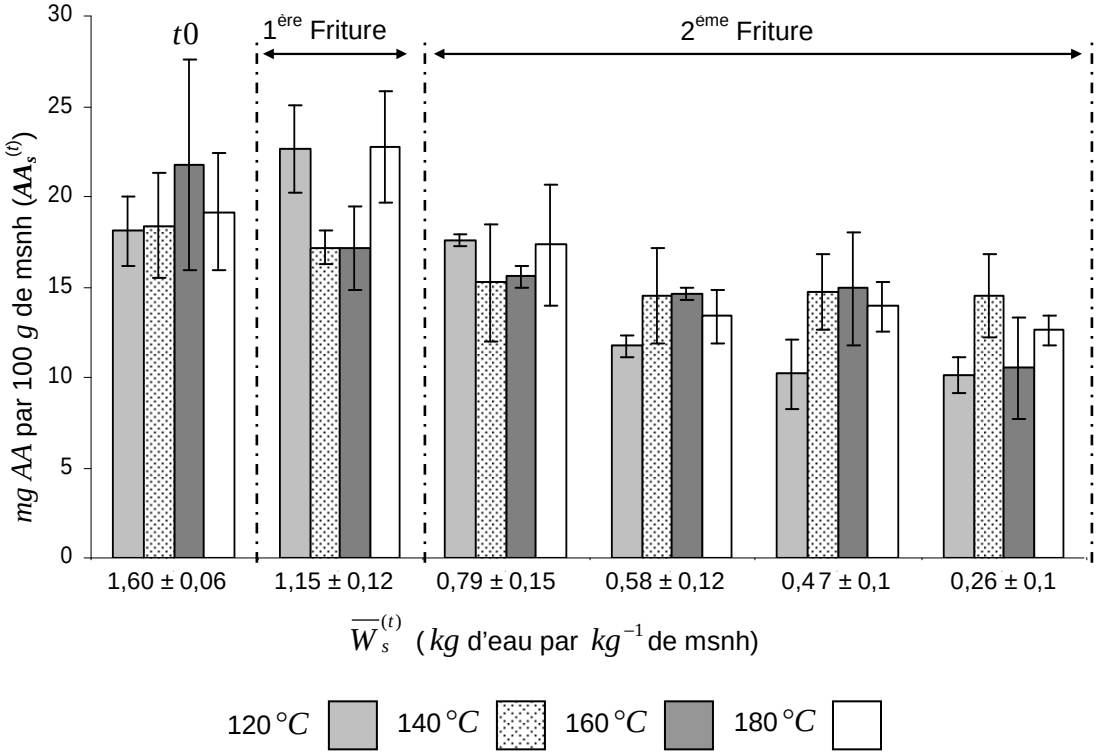


Figure 76. Evolution de la teneur en acide L-ascorbique ($AA_s^{(t)}$) au cours de la friture des tostones en fonction de la teneur en eau moyenne résiduelles ($\overline{W}_s^{(t)}$) observe entre 120 et 180 $°C$.

Tableau 24. Teneurs en potassium ($K_s^{(t)}$) et acide L-ascorbique ($AA_s^{(t)}$) lors de la friture des tostones aux différents conditions opératoires (t, T_∞) comparés aux teneur résiduelles $W_s^{(t)}$ en eau et en huile $F_s^{(t)}$.

conditions		kg par kg de msnh		mg par 100 g de msnh	
$T(°C)$	$t(s)$	$Ws^{(t)}$	$Fs^{(t)}$	$\alpha_s^{(t)}$	$\beta_s^{(t)}$
		1,67 ± 0,13 a	0,0014 ± 0,0005 a	2,44 ± 1,28 a,1	3,13 ± 1,28 a,1
		1,57 ± 0,03 b	0,0026 ± 0,0001 a	2,44 ± 1,28 a,1	3,13 ± 1,28 a,1
		1,55 ± 0,03 b	0,0023 ± 0,0004 a	2,10 ± 0,45 a,1	2,68 ± 0,79 a,1
15 - 20	0	1,61 ± 0,08 a,b	0,0018 ± 0,0004 a	3,13 ± 0,44 a,1	3,36 ± 0,61 a,1
120	600	1,28 ± 0,09 c	0,15 ± 0,02 b	0,63 ± 0,07 b,2	0,85 ± 0,11 b,2
140	336	1,01 ± 0,01 d	0,13 ± 0,03 b	0,72 ± 0,22 b,2	1,10 ± 0,20 b,2
160	180	1,11 ± 0,01 e	0,10 ± 0,01 b,c	1,13 ± 0,33 b,2	1,51 ± 0,56 b,2
180	100	1,20 ± 0,05 c	0,08 ± 0,02 c	0,77 ± 0,14 b,2	0,89 ± 0,03 b,2
120	210	0,80 ± 0,06 f	0,28 ± 0,02 d	0,43 ± 0,02 b,c,2	0,55 ± 0,11 b,c,2
140	111	0,60 ± 0,06 g	0,28 ± 0,07 d	0,51 ± 0,31 b,c,2	0,72 ± 0,26 b,c,2
160	60	0,79 ± 0,05 f	0,15 ± 0,01 e	0,89 ± 0,14 b,c,2,3	1,08 ± 0,19 b,c,2,3
180	35	0,95 ± 0,09 h	0,22 ± 0,01 d	0,66 ± 0,24 b,c,2	0,76 ± 0,21 b,c,2
120	420	0,53 ± 0,08 i	0,28 ± 0,01 f	0,40 ± 0,07 b,c,2	0,51 ± 0,08 b,c,2
140	222	0,47 ± 0,08 i	0,30 ± 0,02 f	0,49 ± 0,19 b,c,2	0,73 ± 0,19 b,c,2
160	120	0,58 ± 0,1 i	0,22 ± 0,03 g	0,74 ± 0,09 b,c,3,4	0,89 ± 0,11 b,c,2,3
180	70	0,74 ± 0,05 j	0,16 ± 0,01 h	0,56 ± 0,07 b,c,2	0,65 ± 0,10 b,c,2
120	630	0,38 ± 0,05 k	0,34 ± 0,04 i	0,27 ± 0,03 b,c,2	0,35 ± 0,04 b,c,2
140	333	0,40 ± 0,18 k,l	0,35 ± 0,03 i	0,45 ± 0,02 b,c,2	0,72 ± 0,042 b,c,2
160	180	0,53 ± 0,14 k,l	0,18 ± 0,01 j	0,78 ± 0,07 b,c,2,3,4	0,85 ± 0,11 b,c,4
180	105	0,59 ± 0,05 l	0,19 ± 0,01 j	0,51 ± 0,05 b,c,2	0,58 ± 0,04 b,c,2
120	840	0,21 ± 0,06 m	0,35 ± 0,05 k	0,26 ± 0,06 c,2	0,32 ± 0,003 c,2
140	444	0,15 ± 0,02 m	0,33 ± 0,09 k,l	0,42 ± 0,03 c,2	0,61 ± 0,07 c,2
160	240	0,28 ± 0,03 m	0,26 ± 0,04 k,l	0,48 ± 0,01 c,4	0,50 ± 0,04 c,4
180	140	0,39 ± 0,07 n	0,21 ± 0,09 l	0,44 ± 0,05 c,2	0,52 ± 0,02 c,2

Les valeurs moyennes dans la même colonne (moyenne ± SD, n = 3 par groupe) avec des différentes lettres (a, b, …, m) indiquent les différences significatives ($P < 0,05$) trouvés entre les groupes,
Les valeurs moyennes entre les lignes (moyenne ± SD, n = 3 par groupe) avec des différentes nombres (1, 2,…,n) indiquent les différences significatives ($P < 0,05$) trouvés entre les produits frais et frits aux différents temps ($t(n)$).

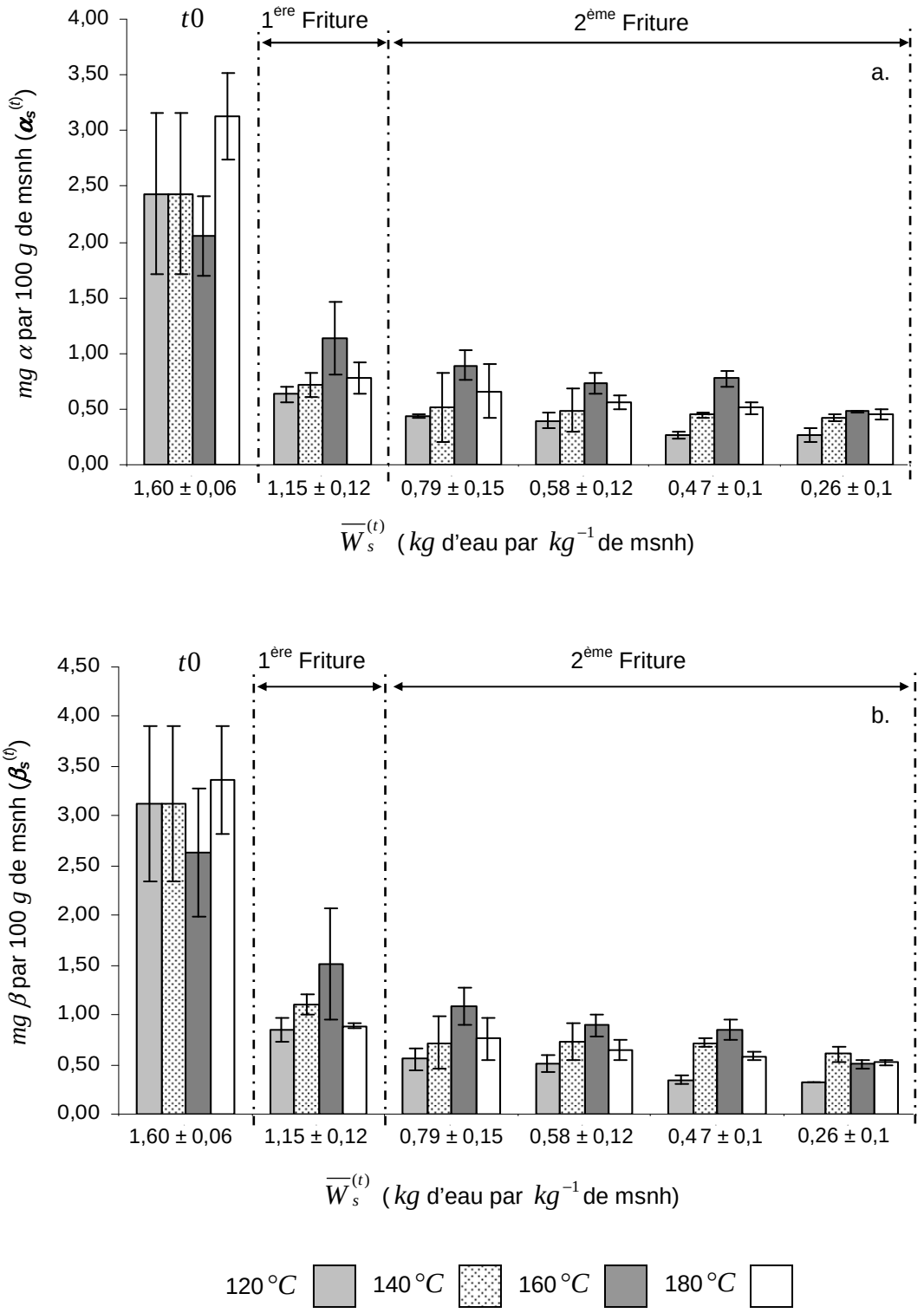


Figure 77. Evolution de la teneur en (a.) α- carotène ($\alpha_s^{(t)}$) et (b.) β-carotène ($\beta_s^{(t)}$) au cours de la friture des tostones en fonction de la teneur en eau moyenne résiduelles ($\overline{W}_s^{(t)}$) observe entre 120 et 180 $°C$.

Tableau 25. Teneurs en isomères des caroténoïdes ($K_s^{(t)}$) lors de la friture des tostones aux différents conditions opératoires (t, T_∞).

conditions		μg par 100 g de msnh			
$T(°C)$	$t(s)$	$Iso1_s^{(t)}$	$Iso2_s^{(t)}$	$Iso3_s^{(t)}$	13-cis- $\beta_s^{(t)}$
15 - 20	0	150 ± 30 a, 1	80 ± 20 a, 1	90 ± 30 a, b, c, 1	240 ± 90 a, 1, 2
		80 ± 20 a, 4	60 ± 10 a, 5	50 ± 10 a, b, c, 3	150 ± 90 a, 5
		100 ± 20 a, 5	70 ± 10 a, 6	80 ± 10 a, b, c, 4	120 ± 100 a, 6
		100 ± 20 a, 6	60 ± 10 a, 7	50 ± 10 a, b, c, 5	210 ± 40 a, 7
120	600	120 ± 20 a, 1, 2	110 ± 30 b, c, 2	70 ± 10 b, 1	280 ± 40 b, 2
140	336	80 ± 30 a, 4	70 ± 20 b, c, 5	50 ± 10 b, 3	230 ± 40 b, 5
160	180	220 ± 70 a, 5	190 ± 60 b, c, 6	120 ± 40 b, 4	440 ± 160 b, 6
180	100	120 ± 60 a, 6	90 ± 40 b, c, 7	80 ± 50 b, 5	240 ± 90 b, 7
120	210	90 ± 10 a, 2,3	80 ± 3 a, b, c, 1	40 ± 10 c, 2	200 ± 40 a, 1
140	111	90 ± 40 a, 4	70 ± 30 a, b, c, 5	50 ± 20 c, 3	220 ± 60 a, 5
160	60	130 ± 60 a, 5	110 ± 50 a, b, c, 6	70 ± 10 c, 4	220 ± 110 a, 6
180	35	100 ± 60 a, 6	80 ± 50 a, b, c, 7	50 ± 30 c, 5	200 ± 100 a, 7
120	420	90 ± 10 a, 2,3	80 ± 20 a, b, c, 1,3	50 ± 2 a, b, c, 2	190 ± 20 a, b, 1, 3
140	222	100 ± 70 a, 4	80 ± 60 a, b, c, 5	60 ± 20 a, b, c, 3	230 ± 120 a, b, 5
160	120	170 ± 100 a, 5	220 ± 80 a,b, c, 6	80 ± 50 a, b, c, 4	280 ± 160 a, b, 6
180	70	160 ± 80 a, 6	120 ± 60 a,b, c, 7	80 ± 40 a, b, c, 5	290 ± 160 a, b, 7
120	630	50 ± 10 a, 3	50 ± 4 , 3,c, 4	30 ± 10 b, d, 2	120 ± 30 b, 3, 4
140	333	80 ± 30 a, 4	90 ± 10 ,c, 5	70 ± 10 b, d, 3	250 ± 40 b, 5
160	180	230 ± 90 a, 5	130 ± 50 , c, 6	120 ± 50 b, d, 4	380 ± 160 b, 6
180	105	180 ± 40 a, 6	140 ± 30 ,c, 7	100 ± 20 b, d, 5	330 ± 50 b, 7
120	840	60 ± 20 a, 2,3	50 ± 10 a, b, 4	30 ± 10 a, c, 2	110 ± 10 a, 4
140	444	80 ± 40 a, 4	70 ± 40 a, b, 5	40 ± 10 a, c, 3	160 ± 50 a, 5
160	240	110 ± 70 a, 5	130 ± 50 a, b, 6	70 ± 40 a, c, 4	220 ± 120 a, 6
180	140	90 ± 30 a, 6	80 ± 20 a, b, 7	50 ± 10 a, c, 5	170 ± 30 a, 7

Les valeurs moyennes dans la même colonne (moyenne ± SD, n = 3 par groupe) avec des différentes lettres (a, b, …, m) indiquent les différences significatives (*P* < 0,05) trouvés entre les groupes,
Les valeurs moyennes entre les lignes (moyenne ± SD, n = 3 par groupe) avec des différentes nombres (1, 2,…,n) indiquent les différences significatives (*P* < 0,05) trouvés entre les produits frais et frits aux différents temps ($t(n)$).

Resumen

Las interacciones de los mecanismos de transferencias de materia y calor y de reacción observados durante el proceso de fritura son complejos y han sido analizadas, considerando solamente el tiempo en el cual la matriz sólida permanece inmersa en el aceite de fritura. Los trabajos de investigación llevados a cabo tienen por objetivo general elucidar los mecanismos responsables de las pérdidas en micro nutrientes observadas durante la fritura de plátano (*Musa* AAB «barraganete»). La elaboración de productos fritos de tipo papas fritas (tajadas, espesos) o de tipo chips (tostones, finos) a partir de plátano, han contribuido a la evaluación del comportamiento de los compuestos de interés nutricional de naturaleza hidrosoluble (ácido L-ascórbico y potasio) y liposoluble (carotenos *trans* y *cis*), así como el seguimiento de nuevos compuestos generados a partir de reacciones de termo degradación durante la fritura de productos típicos consumidos en América Latina. El desarrollo y la implementación de técnicas de análisis adaptadas a un producto real amiláceo y transformado (gelatinizado y rico en aceite) por la fritura, ha permitido seguir de manera adecuada la evolución de los compuestos de origen hidrosoluble y liposoluble. Además, las medidas realizadas en línea del contenido en agua y de la distribución de la temperatura dentro del plátano han permitido caracterizar su comportamiento durante la fritura de los dos productos. Los cambios significativos observados en ácido L-ascórbico y en carotenos durante la fritura, han permitido identificar los parámetros (E_a y k_0) involucrados en la cinética de reacción de primer orden a partir de productos con contenido en agua similares, luego de la aplicación de la fritura a diferentes tiempos y temperaturas.

En general la concentración del potasio no se ve afectada por el proceso de fritura. Sin embargo la concentración del ácido L-ascórbico y los carotenos (α y β) puede disminuir de manera significativa. La información proveniente de la evolución termo hídrica integrada con el seguimiento de la evolución de micro nutrientes luego de las diferentes experiencias realizadas con el plátano, ha permitido elaborar una base de datos robusta. Ésta ha sido utilizada para crear una herramienta de simulación numérica original la cual posee una aproximación teórica, obteniendo así una mayor comprensión de los efectos de los diferentes mecanismos estudiados sobre las pérdidas de micro nutrientes durante el proceso de fritura. En conclusión, la perdida de los micro nutrientes se ve afectada de manera significativa y es dependiente del historial termo hídrico propio de la costra y del centro del producto frito, los cuales están controlados principalmente por la dinámica de transferencia de energía durante la elaboración de tajadas y tostones.

Palabras clave: transferencia de materia y de calor, reacciones químicas, micro nutrientes, ácido L-ascórbico, potasio, carotenos, nuevos compuestos.

Résumé

Cette thèse avait pour objectif d'évaluer l'impact de la friture profonde sur la teneur en micronutriments du plantain (*Musa* AAB « barraganete ») et de mieux comprendre les mécanismes impliqués. Les interactions complexes des mécanismes de transfert de matière et de chaleur ainsi que les réactions impliquant les micronutriments ont été étudiées en fonction de la température et du temps d'immersion dans le bain d'huile. Les deux produits étudiés sont élaborés à base de plantain et traditionnellement consommés en Amérique Latine : des produits type frite (tajadas, corps épais) et des produits type chips (tostones, corps mince). Des marqueurs nutritionnels hydrosolubles (acide L-ascorbique, potassium) ou liposolubles (α-carotène, β-carotène) ont été suivis au cours de la friture. Des techniques analytiques ont été développées pour la matrice amylacée et gélatinisée (riche en huile). Les mesures en ligne de la teneur en eau et du champ de température ont permis de caractériser les comportements des produits au cours de la friture.

Généralement, lors de la friture, le potassium est retenu tandis que l'acide L-ascorbique et les caroténoïdes diminuent, dans certains cas, de manière significative. Les paramètres cinétiques (E_a et k_0) de dégradation de l'acide L-ascorbique et des caroténoïdes ont été déterminés en supposant une loi de dégradation d'ordre 1. L'ensemble de l'information constituée par l'historique thermo-hydrique des produits et l'évolution des micronutriments du plantain a permis de concevoir un outil original de simulation qui aide à la compréhension des mécanismes responsables des pertes lors de la friture. Le devenir des micronutriments apparaît donc comme une conséquence des histoires thermo-hydriques respectives de la croûte et du cœur du plantain pilotées essentiellement par la dynamique de transfert d'énergie au cours de l'élaboration des tajadas et des tostones. Des recommandations ont pu être formulées pour limiter les pertes en micronutriments lors de l'opération de friture.

Mots-clés : transfert de chaleur et de matière, réaction, micronutriments, acide L-ascorbique, potassium, caroténoïdes, néoformés.

Abstract

The complex interactions of heat and mass transfer mechanisms and reactions during deep-fat frying were studied with respect to the time that food remains immersed in the frying oil. In this study, research was focussed on understanding the influence of different mechanisms on the losses of micronutrients during deep-fat frying of plantain (*Musa* AAB "Barraganete"). The manufacture of products similar to French fries (*tajadas*, thick product) and chips (or crisps: *tostones*, thin product) from plantain was used to study the losses of water soluble (potassium, L-ascorbic acid) and lipid soluble (*trans* and *cis* carotenoids) molecules of nutritional interest and the generation of neo-formed thermo-degradation products in foods traditionally eaten in Latin America. The development and implementation of analytical techniques adapted for a real starchy fried product (gelatinized and fatty) allowed changes in water soluble and lipid soluble compounds to be followed. *In situ* measurements of the water content and internal temperature profile of *tajadas* and *tostones* during deep-fat frying under different conditions were then made.

In general, potassium was retained during the production of both products, while in certain cases there were significant losses of L-ascorbic acid and α and β carotenoids. These results allowed first order degradation coefficients (E_a and k_0) to be calculated for L-ascorbic acid and α and β carotenoids in products of similar water content fried for different times at different temperatures. An original numerical model to predict changes in micronutrient contents of plantain during the frying process was then developed by integrating product thermo-hydric history and the kinetics of micronutrient changes. The model leads to a greater understanding of the mechanisms of micronutrient loss during the deep-fat frying of plantain. In conclusion, micronutrient losses are directly influenced by the thermo-hydric profiles of the crust and the central region of the fried product, driven principally by dynamic heat transfer during the manufacture of both *tajadas* and *tostones*.

keywords : heat and mass transfer, chemical reactions, micronutrients, L-ascorbic acid, potassium, carotenoids, neocompounds.