

ACADÉMIE DE MONTPELLIER



THÈSE

pour obtenir le grade de
**Docteur du Centre international d'études supérieures en sciences
agronomiques de Montpellier**

Formation doctorale : Génie des Procédés
Ecole doctorale : Sciences des Procédés – Sciences des Aliments

Étude expérimentale et modélisation des transferts de matière couplés aux transitions thermiques de l'amidon au cours de la cuisson du riz

présentée et soutenue publiquement par

Aurélien BRIFFAZ

le 27 mai 2013

devant le jury composé de

M. Bertrand BROYART	Professeur, AgroParisTech, Massy	Rapporteur
M. Guy DELLA VALLE	Chercheur, INRA, Nantes	Rapporteur
M. Bernard CUQ	Professeur, Montpellier SupAgro	Examineur
M. Pierre-Sylvain MIRADE	Chercheur, INRA, Clermont-Ferrand	Examineur
M. Christian MESTRES	Chercheur, CIRAD, Montpellier	Examineur
M. Manuel DORNIER	Professeur, Montpellier SupAgro	Directeur de Thèse
Mme. Céline SOBOLE	Chef de Projet R&D, groupe SEB	Invité
M. Philippe BOHUON	Maître de Conférences, Montpellier SupAgro	Invité

Travaux réalisés au CIRAD (Montpellier) au sein de l'UMR95 QualiSud

ACADÉMIE DE MONTPELLIER



THÈSE

pour obtenir le grade de
**Docteur du Centre international d'études supérieures en sciences
agronomiques de Montpellier**

Formation doctorale : Génie des Procédés
Ecole doctorale : Sciences des Procédés – Sciences des Aliments

Étude expérimentale et modélisation des transferts de matière couplés aux transitions thermiques de l'amidon au cours de la cuisson du riz

présentée et soutenue publiquement par

Aurélien BRIFFAZ

le 27 mai 2013

devant le jury composé de

M. Bertrand BROYART	Professeur, AgroParisTech, Massy	Rapporteur
M. Guy DELLA VALLE	Chercheur, INRA, Nantes	Rapporteur
M. Bernard CUQ	Professeur, Montpellier SupAgro	Examineur
M. Pierre-Sylvain MIRADE	Chercheur, INRA, Clermont-Ferrand	Examineur
M. Christian MESTRES	Chercheur, CIRAD, Montpellier	Examineur
M. Manuel DORNIER	Professeur, Montpellier SupAgro	Directeur de Thèse
Mme. Céline SOBOLE	Chef de Projet R&D, groupe SEB	Invité
M. Philippe BOHUON	Maître de Conférences, Montpellier SupAgro	Invité

Travaux réalisés au CIRAD (Montpellier) au sein de l'UMR95 QualiSud

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet NUTRICE, en étroite collaboration avec l'ensemble des partenaires institutionnels (CIRAD, INRA, CHU Montpellier, CESG) et industriels (Groupe SEB, NEXIDIA, Groupe LESAFFRE). Je remercie le service Recherche et Développement du groupe SEB, et particulièrement Mme. Céline SOBOLE et M. Thierry COUTUREAU, pour m'avoir permis la réalisation de cette thèse.

Ma thèse s'est effectuée au CIRAD (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement) au sein de l'Équipe 3, Procédés de stabilisation et de transformation (UMR QualiSud, Démarche intégrée pour l'obtention d'aliments de qualité) sous la direction de M. Manuel DORNIER et co-encadrée par M. Christian MESTRES, chercheur au CIRAD.

Je leur exprime toute ma gratitude pour m'avoir fait l'honneur de me confier cette thèse et pour m'avoir guidé dans mon travail de recherche.

J'adresse également mes sincères remerciements à ...

... Antoine COLLIGNAN, Directeur de l'UMR QUALISUD pour m'avoir accueilli au sein de son Unité Mixte de Recherche.

... Philippe BOHUON, Chercheur à l'UMR QUALISUD et Montpellier SUPAGRO, pour son expertise en modélisation et sa contribution dans la valorisation de mes résultats.

... Jean-Michel MÉOT, pour la pertinence de ses approches en modélisation et son support.

... Les membres du jury, d'avoir bien voulu évaluer mes travaux de thèse.

... Françoise MATENCIO, Brigitte PONS, et Joël GRABULOS, Techniciens de l'UMR QUALISUD, pour leur aide précieuse et leur bonne humeur.

... Annie BOYER et Marie-Pierre OBEDE pour leur aide dans la mise en forme du manuscrit.

... Tous mes collègues de l'UMR QUALISUD qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ma thèse et à la bonne ambiance qui l'a accompagnée.

... La plateforme de microscopie PHIV (Plateforme d'Histologie Végétale, CIRAD) et en particulier, Jacques ESCOUTE et Marc LARTAUD pour m'avoir assisté dans mes expérimentations en microscopie et pour m'avoir fait part de leur savoir-faire.

... Ma famille pour son soutien et sa présence à tous les instants.

Les résultats de ce travail ont fait l'objet de publications et de conférences :

- **Publication 1 :**
Briffaz, A., Mestres, C., Escoute, J., Lartaud, M., Dornier M., (2012). Starch gelatinization distribution and peripheral cell disruption in cooking rice grains monitored by microscopy. Journal of Cereal Science 56, 699-705.
- **Publication 2 :**
Briffaz, A., Mestres, C., Matencio, F., Pons, B., Dornier, M., (2013). Modelling starch phase transitions and water uptake of rice kernels during cooking. Journal of Cereal Science (soumise).
- **Publication 3 :**
Briffaz, A., Bohuon, P., Méot, J.M., Dornier, M., Mestres, C., (2013). Modelling of water transport and swelling associated with starch gelatinization during rice cooking. Journal of Food Engineering (révisée et en attente de mise en ligne).
- **Publication 4 :**
Briffaz, A., Bohuon, P., Méot, B. Pons, J.M., Dornier, M., Mestres, C., (2013). Comparative modelling of brown and milled rice water uptake during cooking: application to texture. Journal of Food Engineering (en préparation pour soumission).
- **Publication 5 :**
Briffaz, A., Bohuon, P., Méot, J.M., Dornier, M., Mestres, C., (2013). Modelling of water-induced swelling, starch gelatinization, amylose leaching and peripheral erosion during rice cooking. Journal of Food Engineering (en préparation pour soumission).
- **Conférence “Les Rencontres Qualiméditerranée 2011: l'innovation en agroalimentaire”, 17-18 novembre 2011, Montpellier:**
Briffaz, A., Bohuon, P., Méot, J.M., Dornier, M., Mestres, C. « Cuisson du riz : modéliser la physico-chimie pour prédire la texture » (poster).
- **Conférence EFFOST 2012, 20-23 novembre 2012, Montpellier:**
Briffaz, A., Bohuon, P., Méot, J.M., Dornier, M., Mestres, C., « Modelling of water transport and swelling in a single rice grain during cooking: impact of starch gelatinization » (poster).

Liste des Figures et Tableaux

LISTE DES FIGURES

Titre des figures	Page
Figure 1. Représentation schématique des transferts d'énergie Q et de matières lors de la cuisson d'un grain de riz.	2
Figure 2. Coupe longitudinale d'un épillet de riz.	4
Figure 3. De gauche à droite : cellule de grain de riz ($\times 1800$), amyloplaste ($\times 7000$) et granule d'amidon ($\times 6000$) (Microscopie électronique à balayage).	6
Figure 4. Structure et composition du granule d'amidon.	7
Figure 5. Thermogrammes DSC (chauffage à $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) de mélanges amidon de blé-eau de fractions volumiques en eau variant de 0.03 à 0.60 (du bas vers le haut).	9
Figure 6. Évolution des températures de transition des trois endothermes G, M1 et M2 observés sur les thermogrammes d'amidon de blé en fonction du degré d'hydratation (teneur en eau % base humide).	10
Figure 7. Profils IRM transverses moyens de teneurs en eau (unités relatives a.u) dans un grain de riz cuit (image) à 90°C de 0 à 30 min (PG : périphérie gélatinisée, CN : cœur natif).	12
Figure 8. Profils IRM de redistribution de l'eau à température ambiante après des cuissons de 5 et 8 min à 100°C de spaghettis de différents diamètres.	13
Figure 9. Effet de la température T (K) sur la teneur en eau d'équilibre « a » ($\circ$) pour la cuisson de spaghettis.	14
Figure 10. Gonflement ($\text{g}.\text{g}^{-1}$ (bs)) de 3 suspensions (1% (m/m)) d'amidons normaux (Thaibonnet (X), IR24 ($\circ$), IR2071 (Δ)) ainsi que d'un amidon waxy (IR65 ($\diamond$)) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$).	15
Figure 11. Proportion (%) des populations d'eau T_{21} et T_{22} en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$).	16
Figure 12. Évolution du degré de gélatinisation (%) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour des suspensions d'amidon de blé de teneurs en eau 90% (Δ), 40% ($\circ$), 30% ($\diamond$) et 20% ($\bullet$) (m/m).	17
Figure 13. Observation en microscopie électronique à balayage (grossissement $\times 1500$) d'une suspension d'amidon de maïs native (I), 96.8% gélatinisée (V) et spectres par diffraction aux rayons X associés.	19
Figure 14. Solubilisation d'amylose (% m/m d'amidon sec) d'une suspension (1% m/m) d'amidon normal (Thaibonnet) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$).	21
Figure 15. Effet du ratio eau-riz (m/m) et de la teneur en eau (% base humide) sur la fermeté instrumentale du riz cuit.	22
Figure 16. Comparaison entre les profils IRM de teneurs en eau (bloc à gauche) et les profils de test de compression (bloc à droite) de spaghettis cuits (a) « Luncheon » et (b) « séché ».	23
Figure 17. Relation entre pertes solides (%) et cohésivité instrumentale (N) pour 27 variétés de riz cuits à 100°C en excès d'eau.	25
Figure 18. Impact du ratio AM/AP retrouvé dans l'eau de cuisson sur les fermetés (A) et collants (B) de riz cuits.	26
Figure 19. Formes des fonctions WD en fonction de la teneur en eau (base sèche).	31
Figure 20. Évolution du front de gélatinisation $r_c(t)$ au sein d'une sphère.	32
Figure 21. Schéma du protocole de suivi des paramètres physicochimiques durant la cuisson du riz.	40
Figure 22. Évolution du rayon de sphère équivalente squelettique ξ_{max} (m) au cours de temps de cuisson (s) à 65, 75, 85 et 95°C en excès d'eau.	42
Figure 23. Thermogramme normalisé obtenu par DSC sur des mélanges de farine de riz-eau de teneur en eau égale à $2.88 \text{ kg}.\text{kg}^{-1}$ (bs).	42
Figure 24. Schéma du protocole d'étude microscopique de la gélatinisation et de la structure du riz cuit (« biref »=biréfringence, « autofluo »=autofluorescence).	44

Publication 2	
Figure 1. Endotherms recorded for <i>Chil-bo</i> rice flour mixtures with excess or limited amount of water. Water contents of 0.3 (••), 0.6 (–••–), 1.2 (– –), and 2.9 (–) g.g ⁻¹ db.	58
Figure 2. Modelled (solid line) and calculated parameters of the starch conversion function “ α ” as a function of water content X_1 (g water.g ⁻¹ db) for <i>Chil-bo</i> (○) and <i>Chu-cheong</i> (◆); β (a), θ_1 (b), and λ_1 (c).	60
Figure 3. Starch conversion data and predicted α function (solid lines) for different temperatures (°C) and water contents X ; 0.24 (◆), 0.35 (•), 0.6 (■), 0.8 (◇), 1 (○) and 3 (□) g.g ⁻¹ db.	62
Figure 4. Experimental water uptake (g water.g ⁻¹ db) over time (h) for <i>Chil-bo</i> rice grains steeped in excess water at 50°C (◆), 65°C (■), 75°C (Δ) and 95°C (○).	64
Figure 5. Equilibrium water uptake prediction $X^\infty(T)$ (kg.kg ⁻¹ db, solid line), starch gelatinization τ (dashed line) and amylose-lipid complex fusion ϕ (–••–) levels as a function of temperature. Experimental equilibrium water uptake measured from <i>Chil-bo</i> is represented by dots (■).	65
Publication 3	
Figure 1. Model state diagram of rice starch–water mixtures (<i>Chil-bo</i> cultivar).	71
Figure 2. Schematic cross section of a spherical cooked rice grain and water content profiles in the native (X_{1n} , Ωn) and gelatinized (X_{1g} , Ωg) regions of a swelling spherical rice grain (R) cooked in excess water at temperature T and time t .	74
Figure 3. Simulated radial profiles inside a rice grain: starch gelatinization degree (τ), total water content (X_1 , dry basis), water content absorbed by starch in native state (X_{1n}) and excess water (X_{1g}) absorbed by starch since it starts to gelatinize after four cooking times: 0.3 h (–); 0.7 h (–.); 1 h (–.); 4 h (..) at 75 °C.	82
Figure 4. Comparison of experimental (○) and simulated water content (dry basis) kinetics of rice grain during steeping at three different water temperatures T_∞ . Enlargement of early stage profile at $T = 75^\circ\text{C}$ shows the inflexion zone. RMSE: between experimental and simulated water content.	83
Figure 5. Gelatinization front thickness kinetics in a rice grain cooked at 75°C and 95°C: comparison between simulated (lines) and experimental (round dots with a 95% confidence interval) results. Solid and dashed lines show simulated profiles obtained using an average value of X_1^{cr} (0.35 at 75 °C, 0.24 at 95 °C) and $\pm 10\%$ of the latter, respectively.	85
Figure 6. Simulated radial profiles of overall water content X_1 (dry basis) in a rice grain cooked at 95 °C for 15 min. and then kept out of water and put at room temperature (25 °C); post-cooking times: 0 min. (–); 3 min. (..); 45 min. (–.).	86
Publication 4	
Figure 1. Water uptake kinetics of a) <i>Chil-bo</i> (○) (Briffaz et al., 2013) and <i>Chu-cheong</i> (◆) milled rice and b) <i>Chu-cheong</i> brown rice steeped in excess water at 50°C (solid lines are predicted values).	100
Figure 2. Evolution of the degree of pericarp rupture Π as a function of water content (db) for <i>Chu-cheong</i> brown rice steeped in excess water at 75°C: experimental (○) and predicted values (solid line). The pictures are binocular observations showing the progress of pericarp rupturing upon cooking (extent of blue).	101
Figure 3. Water uptake kinetics of <i>Chu-cheong</i> brown rice (◆) and <i>Chil-bo</i> milled rice (○) (Briffaz et al., 2013a) steeped in excess water at (a) 75°C and (b) 95°C (○). Solid lines are model values.	103
Figure 4. Simulated a) water content and b) degree of starch gelatinization profiles in the spherical rice grain at the end of the cooking routes proposed by Bett-Garber et al. (2007).	106
Figure 5. Simulated a) water content and b) degree of starch gelatinization profiles in the spherical rice grain at the end of the cooking routes proposed by Billiris et al. (2012).	107
Figure 6. Water and degree of starch gelatinization redistributions in the case of cooking rice at 95°C for 15 min with water-to-rice ratio equal to 2, followed by hot holding phase at 95°C: (–) 0 min (end of cooking), (– –) +5min, (–•) +15min.	109

Publication 5	
Figure 1. Schematic cross section of a spherical rice grain undergoing water-induced swelling, amylose leaching and surface solid phase erosion ($\vec{v}_{eros}$, $\zeta_{max}(t)$, Lagrangian frame) during cooking. The algebraic sum of the matter fluxes (white arrows) leads to the Eulerian dynamic position of rice grain $r_{max}(t)$ at the velocity $\vec{v}_{swe}$.	117
Figure 2. Simulated water (X_1) and soluble amylose (X_2) content ($kg_i.kg_3^{-1}$) and degree of starch gelatinization (τ) distributions in a spherical grain after three cooking times (0.1 h (–); 0.2h (–.) and 0.5 h (–.)) at 95°C.	125
Figure 3. Adequacy between volume (m^3) calculated from net matter flux and net geometrical volume (m^3) variations of the spherical rice grain over a total simulation time of 3600 s. Dashed line represents the first bisector.	126
Figure 4. Hydration kinetics X_1 ($kg_i.kg_3^{-1}$) of <i>Chil-bo</i> milled rice cultivar steeped at (a) 75°C and (b) 95°C in excess water. Comparison between model (solid lines) and experimental data (dots).	127
Figure 5. Amylose leaching kinetics (% initial AMY (w/w)) of <i>Chil-bo</i> milled rice cultivar steeped at (a) 75°C and (b) 95°C in excess water. Comparison between model (solid lines) and experimental data (dots).	128
Figure 6. Peripheral solid phase erosion kinetics (% initial solid phase (w/w)) of <i>Chilbo</i> milled rice cultivar steeped at (a) 75°C and (b) 95°C in excess water. Comparison between model (solid lines) and experimental data (dots).	130
Figure 25. Degré de conversion “ α ” de l’amidon en fonction de la température (°C) et de la teneur en eau : 0.24 (◆), 0.35 (●), 0.6 (■), 0.8 (◇), 1 (○) et 3 (□) $kg.kg^{-1}(bs)$. (moyenne entre les deux variétés de riz coréennes étudiées ; modèle sigmoïde: lignes continues)	138
Figure 26. Teneurs en eau à l’équilibre $X^\infty(T)$ expérimentales (■) et prédites (–) en fonction de la température (°C), de τ (–) et de ϕ (–•–) du grain de riz.	143
Figure 27. Diagramme d’état de l’amidon et teneurs en eau à l’équilibre (modèle : courbe bleue ; données expérimentales : points rouges) du grain de riz en fonction de la température (°C).	144
Figure 28. Transfert d’amylose du grain de riz après une cuisson de 30 min à 95°C en excès d’eau (« Riz »), ou dans une solution d’amylose pur « AMY » (« Riz + AMY »).	146
Figure 29. Transfert d’amylopectine du grain de riz après une cuisson de 30 min à 95°C en excès d’eau (« Riz »), ou dans une solution d’amylopectine pure « AMP » (« Riz + AMP »).	147
Figure 30. Évolution du logarithme de la vitesse d’érosion en fonction de l’inverse de la température (K) de cuisson.	148
Figure 31. Évolution de la vitesse d’érosion en fonction de la température (°C).	148
Figure 32. Facteurs influençant les phénomènes se déroulant durant la cuisson du riz et leurs interactions.	149
Figure 33. Phénomènes modélisés ayant lieu durant la cuisson du riz : (1) gonflement par absorption d’eau, (2) gélatinisation, (3) diffusion d’amylose hors du grain et (4) érosion périphérique (flèches noires et blanches : vitesses et flux de matière respectivement).	150
Figure 34. Évolution des propriétés de résistance $1/\bar{k}$ aux transferts d’eau du péricarpe du riz brun (Ω_r) cuit en excès d’eau (Ω_{cw}) en fonction de son gain volumique VG et d’un gain volumique critique $VG^{cr}(m^3.m^{-3})$.	151

Figure 35. Profils 1D de teneurs en eau au sein du grain simulés à partir des stratégies de modélisation A, B, C et D.	155
Figure 36. Évolution simulée du rayon externe du grain de riz au cours du temps cuisson en excès d'eau à 95°C, avec (courbe bleue) ou sans (courbe rouge) érosion.	160
Figure 37. Représentation 3D d'un grain de riz (Perez et <i>al.</i> 2012).	162
Figure 38. Observation microscopique (lumière visible) d'une coupe de grain de riz prétrempé à 20°C puis cuit à 100°C (échelle=1mm)(flèches :fissures).	163
Figure 39. Coupe de grain de riz cuit à 100°C observé en microscopie sous fluorescence. (flèche : couche visqueuse) (barre d'échelle=0.5 mm).	164
Figure 40. Hétérogénéité de distribution des teneurs en eau (exprimées en % m/m) des grains de riz après une cuisson au cuiseur à riz.	169
Figure 41. Trajectoires thermiques (°C) en fonction du temps (s) des cuissons simulées.	171
Figure 42. Profils radiaux de teneur en eau (a) et de degré de gélatinisation (b) dans le grain à l'issue des cuissons A1 et A2.	171
Figure 43. Profils radiaux de teneur en eau (a) et de degré de gélatinisation (b) dans le grain à l'issue des cuissons B1 et B2.	172
Figure 44. Profils radiaux de teneur en eau (a) et de degré de gélatinisation (b) dans le grain à l'issue des cuissons C1 et C2.	173
Figure 45. Évolution des volumes d'eau de cuisson disponibles absorbés par le grain de riz au cours du temps de cuisson (s) pour les cuissons C1 et C2.	173
Figure 46. Évolution du degré de gélatinisation moyen du grain au cours du temps (min) pour les 6 simulations de cuisson.	174

LISTE DES TABLEAUX

Titre des tableaux	Page
Tableau 1. Composition physicochimique moyenne (% (m/m)) d'un riz blanc et brun.	5
Tableau 2. Comparaison des différents modèles de « cuisson » d'amylacées de la littérature.	27
Publication 2	
Table 1. Parameter meanings and expressions of the α function	67
Publication 3	
Table 1. Input parameters used in the simulations	90
Publication 4	
Table 1. Input parameters used in the simulations	111
Publication 5	
Table 1. Input parameters used in the simulations	133
Tableau 3. Coefficients de diffusion apparents de l'eau (D_{1n} et D_{1g}^*) ajustés en fonction de la température de cuisson du riz	165
Tableau 4. Présentation des cuissons simulées	170
Tableau 5. Caractéristiques des 6 cuissons simulées	174
Tableau 6. Temps (min) de cuisson optimaux ($\tau = 0.95$) pour les 6 cuissons simulées	175

Liste des Abréviations

Liste des Abréviations

AMY, AMP	Amylose, amylopectine	
bs, db	Base sèche	
bh	Base humide	
car	Caractéristique	
cr	Critique pour amorcer la gélatinisation	
D	Diffusivité apparente	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
DP	Degré de polymérisation	Adimensionnel
g	Amidon en cours de gélatinisation	
GV, VG	Gain volumique	$\text{m}^3.\text{m}^{-3}$
h	Coefficient de transfert convectif de chaleur	$\text{W}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
i	Compartiment ou espèce chimique	
K	Coefficient de partition	Adimensionnel
$1/\bar{k}$	Résistance de surface aux transferts d'eau	Adimensionnel
m	Masse	kg ou g
n	Amidon natif	
Q	Quantité d'énergie	J
r	Position radiale Eulérienne	m
R	Constante des gaz parfaits	$8.314 \text{ J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
s	Relatif à la matière sèche	
t	Temps	s
T	Température	°C ou K
T_f	Température de fusion de l'amidon	°C
TEG/DG/ τ	Degré de gélatinisation	Adimensionnel
V	Volume	m^3
V_u, V_s	Volumes molaires	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
X	Teneur en espèce i (base sèche)	$\text{kg}.\text{kg}^{-1}$ (bs)
WD	Potentiel Water Demand	$\text{kg}.\text{kg}^{-1}$
α	Degré de conversion de l'amidon	Adimensionnel
ΔH	Variation d'enthalpie massique	$\text{J}.\text{g}^{-1}$
ε	Valeur seuil du degré de gélatinisation	Adimensionnel
γ	Paramètre multiplicatif	Adimensionnel
ζ	Position radiale Lagrangienne	m
ρ	Masse volumique	$\text{kg}.\text{m}^{-3}$
ϕ	Degré de fusion des complexes amylose-lipide	Adimensionnel
λ	Conductivité thermique	$\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
v	Fraction volumique	$\text{m}^3.\text{m}^{-3}$
χ	Paramètre d'interaction polymère-diluant	Adimensionnel
1	Composant eau	
$^{\circ}$	Standard ou intrinsèque	
0	Initial	
∞	À l'équilibre	
DSC	Differential Scanning Calorimetry	
FRAP	Fluorescence Recovery After Photobleaching	
HPSEC	High Performance Size-exclusion chromatographie	

Avant Propos

Depuis de nombreuses années, l'UMR Qualisud (CIRAD) est fortement engagée dans la réalisation de projets scientifiques visant à améliorer la qualité du riz. C'est dans cette dynamique que l'UMR Qualisud a monté en 2009, conjointement avec le groupe SEB, le projet NUTRICE qui, après avoir été co-labellisé par trois pôles de compétitivité - VITAGORA, Q@LIMED, NUTRITION SANTÉ LONGÉVITÉ (NSL) - a été retenu dans le cadre du 8ème appel à projets du Fonds Unique Interministériel (FUI). Huit partenaires, dont quatre acteurs de la recherche (LBS, CESC, CIRAD, CHU Montpellier), deux groupes industriels (SEB, LESAFFRE) et une PME (NEXIDIA), sont impliqués dans ce projet dont la durée initiale était de 36 mois. Ce projet s'articule autour de trois axes : procédés de cuisson avec et sans apport extrinsèque, sensoriel et pré-clinique (biodisponibilité des nutriments). Il a pour objectif de « développer de nouveaux procédés afin d'optimiser les propriétés organoleptiques et nutritionnelles du riz ».

Mes travaux de thèse ont pour but l'étude et la modélisation des phénomènes physicochimiques se déroulant durant la cuisson du riz, phénomènes qui ont des répercussions majeures sur ses propriétés fonctionnelles, dont celles de texture.

La démarche suivie au cours des travaux a consisté à approfondir les connaissances fondamentales sur l'opération de cuisson du riz à l'échelle du grain, en se focalisant sur l'étude expérimentale puis la modélisation des phénomènes de transport et de transformation s'effectuant en son sein. La conjugaison de ces deux niveaux d'approche permet de répondre à deux objectifs complémentaires : l'amélioration de nos connaissances et la conduite raisonnée de l'opération de cuisson par l'intermédiaire d'innovation de nouveaux cuiseurs à riz.

Table des Matières

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART	4
1.1. RIZ ET CUISSON	4
1.1.1. <i>Le riz</i>	4
1.1.1.1. Les différents types de riz	4
1.1.1.2. Structure du grain de riz	4
1.1.1.3. Composition générale.....	5
1.1.1.4. L'amidon : structure et propriétés thermiques	5
1.1.2. <i>Phénomènes se déroulant durant la cuisson du riz</i>	11
1.1.2.1. L'hydratation et le gonflement du grain	11
1.1.2.2. Transitions thermiques de l'amidon et hydratation	13
1.1.2.3. La gélatinisation.....	17
1.1.2.4. Déstructuration et pertes du grain en cuisson	19
1.1.2.5. Physicochimie de la cuisson et texture	22
1.2. MODELISATION DES PHENOMENES SE DEROULANT LORS DE LA CUISSON.....	26
1.2.1. <i>Hypothèses générales des systèmes modélisés</i>	29
1.2.2. <i>Modélisation des transports d'eau</i>	29
1.2.2.1. Sans gélatinisation	29
1.2.2.2. Prise en compte de la gélatinisation.....	30
1.2.3. <i>Modélisation du front de gélatinisation</i>	32
1.2.4. <i>Modélisation de la cuisson du riz brun</i>	33
1.2.5. <i>Modélisation de la déformation</i>	34
1.2.6. <i>Modélisation des pertes de matières en cuisson</i>	35
1.2.6.1. Approches empiriques.....	35
1.2.6.2. Approches mécanistiques.....	35
1.2.6.2.1. L'érosion de surface	35
1.2.6.2.2. La diffusion d'espèces hors du grain	36
1.2.7. <i>Modélisation de l'absorption d'un volume fini de cuisson</i>	36
1.3. CONCLUSIONS ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	36
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES	38
2.1. CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES	38
2.1.1 <i>Variétés de riz étudiées</i>	38
2.1.2. <i>Caractérisation physicochimique des matières premières</i>	38
2.1.2.1. Teneurs en eau et matière sèche	38
2.1.2.2. Teneurs en amidon et amylose	38
2.1.2.3. Teneurs en protéines.....	38

2.1.2.4. Biométrie	39
2.2. CINETIQUES DE TRANSFERTS MATIERE	39
2.2.1. <i>Schéma d'ensemble du protocole</i>	39
2.2.2. <i>Absorption d'eau</i>	40
2.2.3. <i>Pertes de matières</i>	41
2.2.3.1. Pertes d'amidon soluble	41
2.2.3.2. Pertes solides et cinétiques d'érosion	41
2.3. MESURES DES TRANSITIONS THERMIQUES DE L'AMIDON	42
2.4. ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE ET DU FRONT DE GELATINISATION DU GRAIN EN CUISSON	43
CHAPITRE 3 : RESULTATS	46
3.1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	47
3.1.1. <i>Publication 1 : Starch gelatinization distribution and peripheral cell disruption in cooking rice grains monitored by microscopy</i>	47
3.1.2. <i>Publication 2 : Modelling starch phase transitions and water uptake of rice kernels during cooking</i>	54
3.1.2.1. Abstract	55
3.1.2.2. Introduction	55
3.1.2.3. Materials & Methods	57
3.1.2.3.1. Materials	57
3.1.2.3.2. Steeping experiments	57
3.1.2.3.3. Thermal phase transition characterization	57
3.1.2.4. Results and discussion	58
3.1.2.4.1. Thermophysical effects on starch upon cooking	58
3.1.2.4.2. Modelling starch gelatinization	59
3.1.2.4.3. Water uptake as a function of temperature	64
3.1.2.4.4. Modelling equilibrium water uptake	66
3.1.2.5. Conclusion	67
3.1.2.6. Acknowledgements	67
3.2 RESULTATS DE MODELISATION DE LA CUISSON	69
3.2.1 <i>Publication 3 : Modelling of water transport and swelling associated with starch gelatinization during rice cooking</i>	69
3.2.1.1. Abstract	70
3.2.1.2. Introduction	70
3.2.1.3. Cooking model	74
3.2.1.4. Mathematical formulation	75
3.2.1.4.1. Basic principles	75
3.2.1.4.2. Major assumptions of the model	75
3.2.1.4.3. Mass conservation	76
3.2.1.4.4. The degree of starch gelatinization	78
3.2.1.4.5. Initial conditions	79

3.2.1.4.6. Boundary conditions	79
3.2.1.4.7. Input parameters.....	79
3.2.1.4.8. Numerical solution	79
3.2.1.5. Materials and methods.....	80
3.2.1.5.1. Rice grain characteristics.....	80
3.2.1.5.2. Determination of water apparent diffusivities	81
3.2.1.5.3. Volume gain evaluation.....	81
3.2.1.5.4. Gelatinization front positioning.....	81
3.2.1.6. Results	82
3.2.1.6.1. Simulated water content and degree of starch gelatinization profiles	82
3.2.1.6.2. Model validation	83
3.2.1.6.3. Sensitivity analysis of the model	84
3.2.1.6.4. Model application: changes in the post-cooking water profile	86
3.2.1.7. Discussion	87
3.2.1.8. Conclusion	89
3.2.1.9. Acknowledgements	90
<i>3.2.2. Publication 4 : Comparative modelling of brown and milled rice water uptake during cooking:</i>	
<i>application to texture</i>	<i>92</i>
3.2.2.1. Abstract	93
3.2.2.2. Introduction.....	93
3.2.2.3. Mathematical formulation	95
3.2.2.3.1. Basic principles.....	95
3.2.2.3.2. Major assumptions of the models.....	95
3.2.2.3.3. Mass conservation.....	95
3.2.2.3.4. Initial conditions	96
3.2.2.3.5. Boundary conditions	96
3.2.2.3.6. Input parameters.....	98
3.2.2.3.7. Numerical solution	98
3.2.2.4. Materials and methods.....	98
3.2.2.4.1. Rice grain characteristics.....	98
3.2.2.4.2. Cooking experiments.....	99
3.2.2.4.3. Model adjustments	99
3.2.2.5. Results and discussion	100
3.2.2.5.1. Comparative water uptake study at 50°C.....	100
3.2.2.5.2. Brown rice pericarp rupturing at 75°C.....	101
3.2.2.5.3. Water uptake kinetics in excess water at 75 and 95°C.....	103
3.2.2.5.4. Impact of predicted water and gelatinization distributions on texture	105
3.2.2.5.5. Water and gelatinization redistributions during holding period	109
3.2.2.6. Conclusion	110
3.2.2.7. Acknowledgements	110
<i>3.2.3. Publication 5 : Modelling of water-induced swelling, starch gelatinization, amylose leaching and peripheral erosion during rice cooking</i>	<i>113</i>

3.2.3.1. Abstract	114
3.2.3.2. Introduction.....	114
3.2.3.3. Model concept and basic principles	117
3.2.3.4. Mathematical formulation	118
3.2.3.4.1. Major assumptions of the model	118
3.2.3.4.2. Mass conservation.....	118
3.2.3.4.3. Peripheral erosion	120
3.2.3.4.4. Initial conditions	121
3.2.3.4.5. Boundary conditions	121
3.2.3.4.6. Input parameters.....	121
3.2.3.4.7. Numerical solution	122
3.2.3.5. Materials and methods.....	123
3.2.3.5.1. Rice grain characteristics	123
3.2.3.5.2. Cooking experiments.....	123
3.2.3.5.3. Determination of surface erosion velocities	123
3.2.3.5.4. Model adjustments	123
3.2.3.5.5. Adequacy between net flux and geometrical volume variations	124
3.2.3.6. Results and discussion	125
3.2.3.6.1. Water, amylose content and degree of starch gelatinization profiles	125
3.2.3.6.2. Model validation	126
3.2.3.6.3. Sensitivity of the model to initial rice grain surface	131
3.2.3.7. Conclusion	132
3.2.3.8. Acknowledgements	132
4. CHAPITRE 4 : RESULTATS COMPLEMENTAIRES ET DISCUSSION GENERALE	137
4.1. CONSTRUCTION D'UNE BASE DE DONNEES EXPERIMENTALES POUR PREDIRE DES ETATS D'EQUILIBRE	138
4.1.1. <i>Transitions thermiques de l'amidon</i>	138
4.1.1.1. Une description complète	138
4.1.1.2. Définir une teneur en eau critique pour pouvoir gélatiniser	140
4.1.1.3. Progression du front de gélatinisation	141
4.1.2. <i>Cinétiques d'absorption d'eau et transitions thermiques de l'amidon</i>	142
4.1.3. <i>Solubilisation de l'amidon du grain dans l'eau de cuisson</i>	145
4.1.4. <i>Érosion périphérique du grain</i>	147
4.1.5. <i>Le grain de riz en cuisson : un système « hors équilibre »</i>	149
4.1.6. <i>Conclusion</i>	149
4.2. DEVELOPPEMENT DE SIMULATEURS DE CUISSON DU RIZ	151
4.2.1. <i>Stratégie de construction des modèles</i>	151
4.2.2. <i>Capacités de description et de prédiction des modèles</i>	152
4.2.2.1. Couplage des transports d'eau à la gélatinisation	153
4.2.2.2. Une déformation locale	156
4.2.2.3. Péricarpe et transferts d'eau (riz brun)	157

4.2.2.4. Absorption d'un volume fini d'eau	158
4.2.2.5. Transports de matières solubles et insolubles hors du grain.....	159
4.2.3. Limite des modèles	161
4.2.3.1. Méthodes d'ajustement	161
4.2.3.2. Géométrie des grains.....	161
4.2.3.3. Isotropie du milieu	162
4.2.3.4. Intégration de la physique des phénomènes.....	165
4.2.3.5. Le cuiseur à riz	168
4.2.4. Bilan des modèles	169
4.3. CONSTRUCTION D'UN PROCEDE DE CUISSON DU RIZ POUR OPTIMISER SA TEXTURE ?.....	170
4.3.1. Présentation des simulations de cuisson effectuées.....	170
4.3.2. Impact d'une précuisson.....	171
4.3.3. Impact de la température de gélatinisation du grain	172
4.3.4. Impact du ratio eau-riz	172
4.3.5. Détermination des temps optimaux de cuisson.....	174
CONCLUSION GENERALE	176
PERSPECTIVES	180
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	183

Introduction générale

Introduction générale

Le riz est la deuxième céréale produite en volume et constitue la base alimentaire d'environ la moitié de l'humanité. D'après la [Fao \(2013\)](#), l'utilisation mondiale de riz en 2012/2013 devrait augmenter de 1.5% et atteindre 476 millions de tonnes, en hausse de 1 million de tonnes par rapport aux précédentes prévisions. Les principaux pays producteurs de riz sont la Chine, l'Inde et l'Indonésie. Le riz est également cultivé en Europe méridionale, notamment en Italie, en Espagne et en France (Camargue). On distingue trois types de grains de riz : le riz à grain long (Basmati, Jasmin), le riz à grain moyen et le riz à grain rond (*e.g.* l'Arborio pour le risotto). Le riz est toujours débarrassé de son enveloppe extérieure fibreuse (la balle) non comestible et peut être consommé brun (complet), ou blanc après usinage (élimination du péricarpe). Riche en amidon, le riz constitue un aliment à forte valeur énergétique. Il fait souvent l'objet d'indications diététiques dans le cas par exemple d'allergie au gluten et d'affections gastro-intestinales. De plus il possède une saveur et une texture très recherchées par les consommateurs, en particulier asiatiques.

Il existe trois grandes méthodes de cuisson du riz : *i)* En excès d'eau bouillante durant 5 à 30 min pour le riz blanc suivant la variété et le degré de précuisson. *ii)* Au cuiseur à riz avec une quantité d'eau ajustée. Dans ce cas, un ratio eau-riz fixe est utilisé, variant généralement de 1:1 à 4:1 (m/m). Ce ratio varie avec la qualité recherchée par le consommateur et la variété. Les riz à teneur élevée en amylose nécessitent plus d'eau pour leur cuisson ([Juliano, 1971, 1972](#)). En général les gammes de températures et de pressions utilisées sont de 100-120°C et 1-2 bar respectivement, avec dans certains cas des phases de précuisson ou de prétrempage. Le temps total de cuisson peut varier de 10 min à 2 h (pour un riz brun). *iii)* Façon « pilaf », en faisant revenir un volume de riz dans de la matière grasse, jusqu'à ce que les grains soient translucides. 1.5 à 2.5 volumes d'eau sont ensuite ajoutés en fonction du type de riz. L'ensemble est cuit à couvert à feux doux jusqu'à absorption totale de l'eau de cuisson.

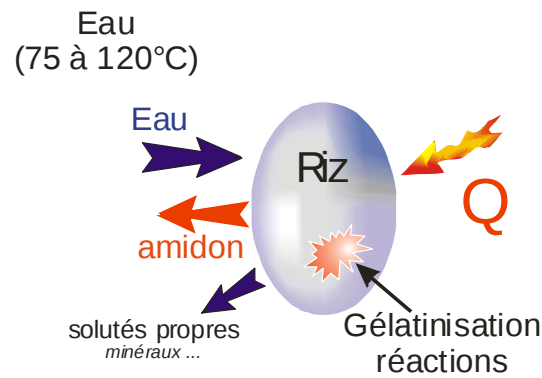


Figure 1. Représentation schématique des transferts d'énergie Q et de matières lors de la cuisson d'un grain de riz.

Au cours de sa cuisson, le grain subit un ensemble de processus physicochimiques (transports et réactions) déterminants sa qualité finale (figure 1) : transfert d'énergie du média chaud (eau) qui conduit à une augmentation de température du grain ; entrée d'eau qui provoque une augmentation importante du volume ; gélatinisation de l'amidon lorsque les conditions thermohydriques sont favorables ; pertes de matières solubles et insolubles du grain. Ces phénomènes sont connus comme ayant un impact majeur sur les propriétés texturales de fermeté et de collant du riz. La cuisson du riz s'accompagne également d'une modification profonde de la structure du grain. Des travaux sont reportés dans la littérature sur l'étude expérimentale ([Bello et al., 2007](#); [Ogawa et al., 2003](#); [Takeuchi et al., 1997](#); [Tamura et Ogawa, 2012](#); [Yadav et Jindal, 2007b](#)) et sur la modélisation des phénomènes mis en jeu ([Bakalis et al., 2009](#); [Bello et al., 2010](#); [Bello et al., 2004](#); [Dutta et al., 2008](#)). Cependant, ces études sont très incomplètes et la compréhension des modalités d'interactions s'effectuant entre les mécanismes de transports et de transformations se heurte :

- à une méconnaissance des propriétés de transport d'eau et du potentiel d'échange en fonction de l'état de l'amidon (natif *versus* gélatinisé) ;
- à la difficulté d'identifier les mécanismes de transports de matières croisés (eau, matière solubles ou insolubles) au sein de structures fortement déformables ;
- à la difficulté en modélisation de prendre en compte les très grandes déformations du grain de riz résultantes des transferts d'eau ;
- à l'absence d'information sur le rôle du péricarpe vis-à-vis des transferts d'eau lors de la cuisson de riz brun ;

Dans ce contexte, l'objectif central de notre travail est de contribuer à une meilleure compréhension générique des processus physiques qui s'opèrent entre un grain (riz) et un

média chaud (eau). Il s'agit tout d'abord de construire une base de données expérimentale permettant l'analyse et la mise en relation des phénomènes ayant lieu durant la cuisson (gain en eau, gélatinisation, déstructuration, pertes en matières solubles et insolubles). Ensuite, nous proposons de développer par complexité croissante des modèles permettant de prédire les transferts de matières, la déformation ainsi que la gélatinisation de l'amidon au sein d'un grain de riz. Dans un troisième temps, des itinéraires simulés de cuisson sont proposés afin d'illustrer les capacités potentielles des modèles développés à contrôler la texture du riz cuit.

Chapitre 1 : État de l'art

Chapitre 1 : État de l'art

1.1. Riz et cuisson

Avant d'appréhender les phénomènes d'intérêt prenant place durant le procédé de cuisson du riz, il apparaît important de présenter les caractéristiques physicochimiques et structurales du grain de riz et de son amidon constitutif.

1.1.1. Le riz

1.1.1.1. Les différents types de riz

Le riz est une céréale de la famille des poacées. Il existe deux grandes espèces cultivées (*Oryza Sativa* et *Oryza Glaberrima*) mais *O. Sativa* représente la part essentielle de la production. Elle comprend deux principales variétés: les riz *indica* sont des riz longs tropicaux à faible teneur en amylose, tandis que les riz *Japonica* sont des riz ronds tempérés à teneur en amylose modérée. D'un point de vue marchand, la classification européenne distingue selon leur taille et leur forme les riz longs (largeur > 6 mm) et ronds (largeur < 5.2 mm) ([Champagne et al., 2004](#)).

1.1.1.2. Structure du grain de riz

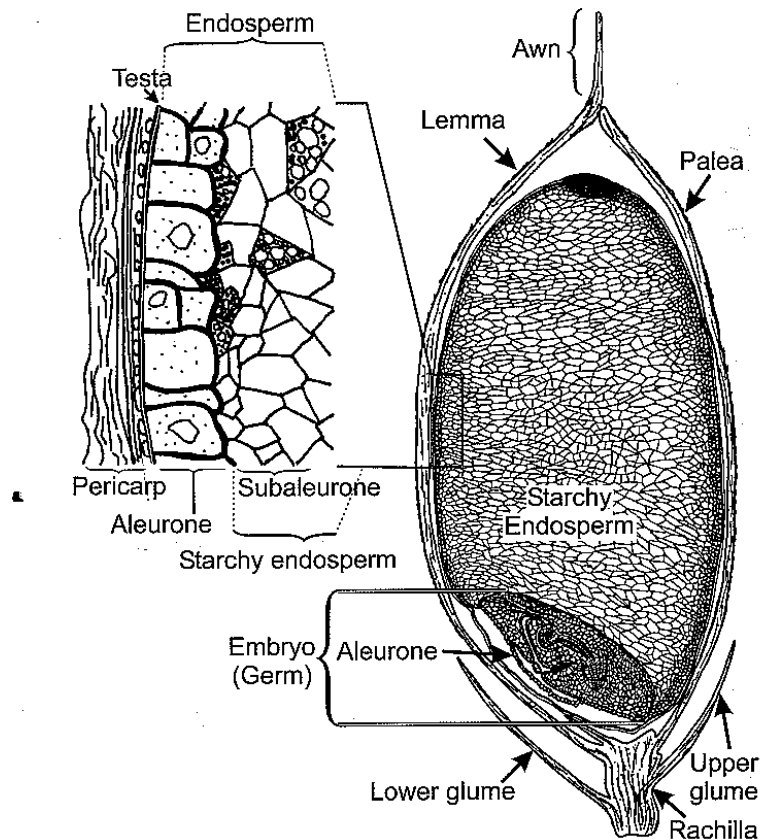


Figure 2. Coupe longitudinale d'un épillet de riz ([Champagne et al., 2004](#)).

La figure 2 ci-dessus représente un schéma de coupe longitudinale d'un épillet de riz. À la récolte, le grain est enveloppé par la balle ; c'est le paddy. Le riz brun (ou cargo ou bien encore complet) est obtenu après élimination de la balle et possède une enveloppe externe fibreuse : le péricarpe. Le riz brun est composé de 1-2% de péricarpe, 4-6% de nucelle et de couche aleurone, 2-3% d'embryon, et 89-94% d'endosperme. La couche aleurone varie de 1 à 5 couches de cellules. Le riz blanc est obtenu par abrasion du péricarpe. Le grain est alors essentiellement constitué d'albumen (endosperme) ([Champagne et al., 2004](#)).

1.1.1.3. Composition générale

Le tableau 1 présente la composition physicochimique type (% (m/m)) d'un riz blanc et brun ([Champagne et al., 2004](#)) :

Tableau 1. Composition physicochimique moyenne (% (m/m))
d'un riz blanc et brun ([Champagne et al., 2004](#)).

Constituant	Composition % (m/m)	
	Riz blanc	Riz brun
Amidon	78	66
Amylopectine (% amidon)	65–100	65–100
Amylose (% amidon)	0–35	0–35
Eau	14	14
Protéines	4.5–10.5	4.3–18.2
Lipides	0.3–0.5	1.6–2.8
Cellulose-Hémicellulose	–	0.1

En termes de protéines, le riz possède environ 80% de glutélines, 12% de globulines, 5% d'albumines et 3% de prolamines ([Wani et al., 2012](#)). Les riz cireux dits « waxy » ne contiennent pas d'amylose.

1.1.1.4. L'amidon : structure et propriétés thermiques

Le grain étant un organe de réserve, son albumen est constitué de cellules contenant un nombre important d'organites de stockage de l'amidon : les amyloplast. L'amidon y est sous forme de granules (figure 3, photo de droite).

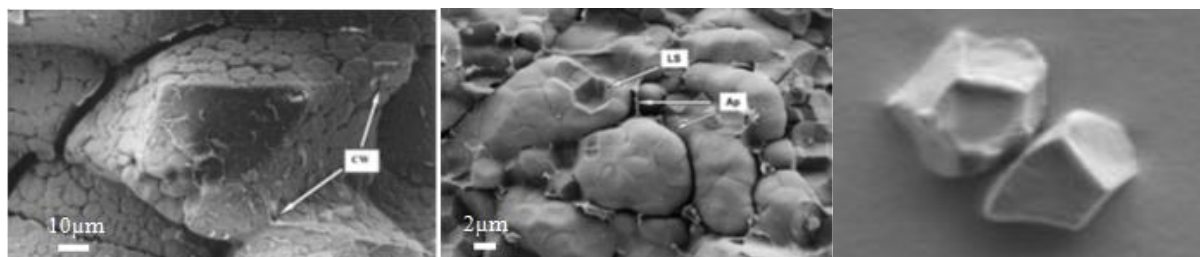


Figure 3. De gauche à droite : cellule de grain de riz ($\times 1800$), amyloplaste ($\times 7000$) ([Vidal et al., 2007](#)) et granule d'amidon ($\times 6000$) ([Wani et al., 2012](#)) (Microscopie électronique à balayage).

Le granule d'amidon de riz est de forme polyédrique de 2-7 μm de côté. Il constitue un ensemble supramoléculaire au sein duquel se trouvent deux types de polysaccharides : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est un polymère essentiellement linéaire dont la structure primaire est constituée d'unités D-glucosyl liées par des liaisons α -(1,4). Son taux de branchement est d'autant plus important que sa masse moléculaire est élevée ([Takeda et al., 1992](#)). La masse moléculaire de l'amylose varie de 2×10^5 à 2×10^6 g.mol⁻¹ en fonction de l'origine botanique considérée ([Takeda et al., 1984](#)). L'amylose peut être sous forme libre ou sous forme de complexes avec les lipides ([Vandeputte et al., 2003b](#)). L'amylopectine est le principal constituant glucidique de l'amidon : 65-85% (m/m) pour les génotypes normaux de l'amidon. Cette macromolécule présente une structure ramifiée complexe composée de chaînons d' α -(1,4) glucanes reliés par de nombreux points de branchements (5 à 6% du nombre total de liaisons) en α -(1,6). L'amylopectine présente un degré de polymérisation de 5×10^3 à 10^5 unités de glucose, conduisant à des masses moléculaires (10^6 à 10^8), beaucoup plus élevées que celle de l'amylose ([Blanshard, 1987](#); [Colonna et Mercier, 1984](#)). Les modèles de structure en grappes de l'amylopectine proposés par Robin *et al.* ([1974](#)) et Hizukuri ([1986](#)) sont les plus compatibles avec les résultats expérimentaux actuels.

La distribution trimodale, au minimum, des chaînes constitutives d' α -(1,4) glucanes linéaires de l'amylopectine comporte :

- les chaînons S, externes, courts, de DP moyen 15-20
- les chaînons L, de DP moyen 40-45
- le chaînon de DP moyen, supérieur à 60, se caractérise par son extrémité réductrice libre.

L'amylopectine de céréale telle que le riz présente un rapport S/L entre 8 et 10.

L'amylose et l'amylopectine sont associées étroitement dans des entités granulaires semi-cristallines, avec une alternance de couches amorphes très réactives et de couches cristallines ([Gallant et Guilbot, 1969](#)) (figure 4). Ces couches ont une épaisseur de 120-400nm chacune ([Wani et al., 2012](#)). Les zones cristallines (de type A ou B) formées par les parties linéaires de l'amylose et l'amylopectine sont structurées en doubles hélices parallèles stabilisées par des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène ([Sarko et Wu, 1978](#)). De nombreux aspects de leur organisation moléculaire interne, complexe, restent sans réponse.

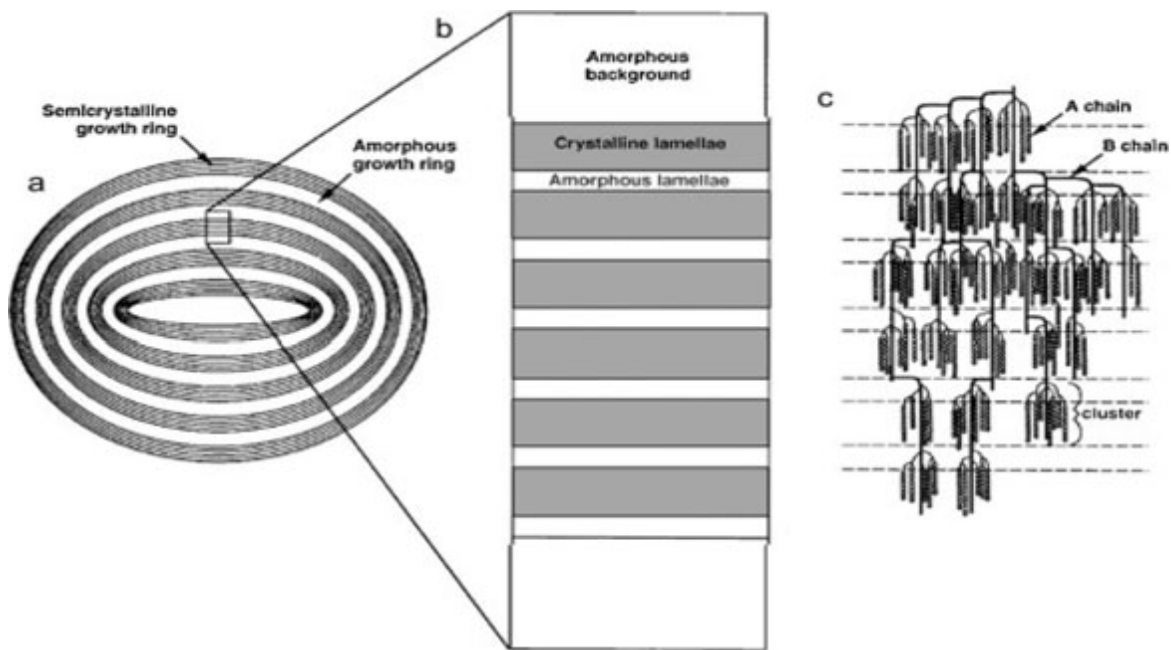


Figure 4. Structure et composition du granule d'amidon ([Wani et al., 2012](#)).

Sous l'influence de facteurs physiques et chimiques, l'amidon va présenter des modifications structurales ([Colonna et Buleon, 1994](#)). Les transitions thermiques ou transitions de phase d'un polymère caractérisent le passage d'un état physique du polymère à un autre état physique. Au cours d'un traitement thermique, les températures des transitions délimitent les régions d'existence des états physiques et structuraux du polymère. La connaissance de ces transitions est donc essentielle pour comprendre les transformations structurales d'un polymère comme l'amidon. Sous l'effet d'un traitement thermique, un polymère semi-cristallin comme l'amidon subit, en fonction de la température, une fusion de sa phase cristalline, caractérisée par une température de fusion T_f . La fusion des polymères concerne les cristallites stables qui subissent alors une transition de phase solide-liquide

analogue à la fusion des cristaux de petites molécules. À la température de fusion, il y a désorganisation de la structure, c'est-à-dire perte de l'ordre cristallin et mobilité des chaînes macromoléculaires dans une nouvelle phase liquide désordonnée.

La température T_f est affectée par la présence d'un diluant, comme l'eau, qui joue le rôle de plastifiant de la phase amorphe. L'eau accroît la mobilité et l'instabilité des segments de chaînes dans la phase amorphe du polymère semi-cristallin. Cet effet provoque un abaissement de T_f . La dépression du point de fusion des polymères en équilibre thermodynamique, par la présence d'un diluant, est décrite par l'équation de Flory ([1953](#)) :

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_s} (v_1 - \chi v_1^2) \quad (1)$$

où v_1 est la fraction volumique du diluant, R est la constante des gaz parfaits, V_u/V_s le rapport des volumes molaires des monomères et du diluant, ΔH_u l'enthalpie de fusion d'un monomère, χ le paramètre d'interaction polymère-diluant et T_f^0 la température de référence.

En présence d'un excès d'eau (> 60 %) et au-delà de 60°C, l'amidon subit le processus de gélatinisation. Ce processus comprend un gonflement irréversible suivi d'une perte de la structure granulaire. Cette dernière est liée à une modification de l'arrangement moléculaire (transition double hélice → pelote) et cristallin (empilement des doubles hélices) ainsi qu'à une solubilisation plus rapide de l'amylose qui diffuse hors du grain. Le phénomène de gélatinisation correspond à une transition endothermique irréversible d'un état organisé (solide-cristal) vers un état désorganisé (liquide-amidon solubilisé) qui peut être suivie au microscope polarisant par la perte de la biréfringence en fonction de la température. C'est un processus complexe dont tous les aspects n'ont pas encore été élucidés.

Dans le cas du riz, la température de gélatinisation en excès d'eau dépend fortement de la variété considérée et varie de 62 à 79°C ([Mestres et al., 2011](#); [Vandeputte et al., 2003b](#); [Vidal et al., 2007](#)). Ainsi, il existe des riz à faible, moyenne et haute température de gélatinisation. Les riz les plus riches en amylose et en amylopectine à longues chaînes auraient les températures de gélatinisation les plus élevées ([Vandeputte et al., 2003b](#)).

La technique la plus utilisée et robuste pour étudier le phénomène de gélatinisation est la DSC (Differential Scanning Calorimetry). Elle permet la mesure de l'enthalpie ΔH absorbée par une quantité définie de mélange amidon-eau ou farine-eau (J.g^{-1}) dans des conditions de température et de teneur en eau données. Un thermogramme DSC représente le

flux thermique absorbé par l'échantillon (W.g^{-1}) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$). La figure 5 ci-dessous représente des thermogrammes obtenus par DSC sur des mélanges amidon de blé-eau de fractions volumiques en eau de 0.03 à 0.6.

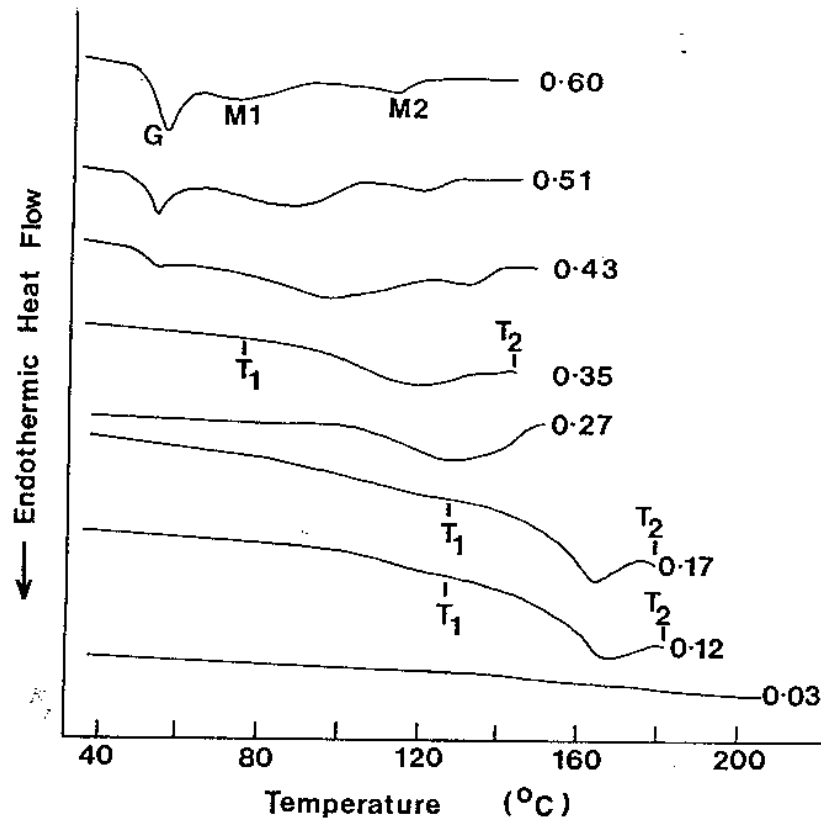


Figure 5. Thermogrammes DSC (chauffage à $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$) de mélanges amidon de blé-eau de fractions volumiques en eau variant de 0.03 à 0.60 (du bas vers le haut) ([Burt et Russell, 1983](#)).

En excès d'eau (fraction volumique en eau supérieure à 0.60), trois transitions endothermiques sont clairement observées. Les endothermes G et M1 sont relatifs au processus de gélatinisation ([Donovan, 1979](#)). Dans la majorité des cas, ces deux endothermes correspondent à la description complète du phénomène de gélatinisation. La présence de lipides dans l'amidon peut conduire à une troisième transition M2 ($95\text{-}115^{\circ}\text{C}$) attribuée à la fusion de complexes amylose-lipide de type V. Les deux endothermes G et M1 ont été interprétés différemment, comme deux transitions de gélatinisation en excès d'eau et de fusion en milieu peu hydraté ([Blanshard, 1987](#); [Donovan, 1979](#)), ou comme une transition vitreuse superposée à un processus de fusion hors équilibre ([Biliaderis et al., 1986](#); [Slade et Levine, 1993](#)). Selon Biliaderis et al. ([1986](#)), des réarrangements moléculaires pourraient

avoir lieu après une première fusion partielle (G), suivis d'une fusion finale (M1). La raison de cette controverse est liée d'une part à la complexité des tracés DSC qui varient avec la teneur en eau et avec la cinétique de chauffe. En milieu faiblement hydraté (fraction volumique en eau inférieure à 0.51) le mécanisme de transformation de l'amidon est plus complexe et la succession des phases endothermiques telle qu'observée sur les thermogrammes DSC possède une résolution très faible. Il existe des techniques de déconvolution spectrale permettant de décomposer précisément les contributions enthalpiques des 3 pics ([Fessas et Schiraldi, 2000](#); [Tananuwong et Reid, 2004](#)).

Lorsque la teneur en eau diminue, les températures d'apparition de M1 et M2 (2^e et 3^e pics) augmentent (figure 6), tandis que la température du pic endothermique G (1^{er} pic) reste stable. À faible teneur en eau, le 2^e pic et 3^e pic tendent à se confondre.

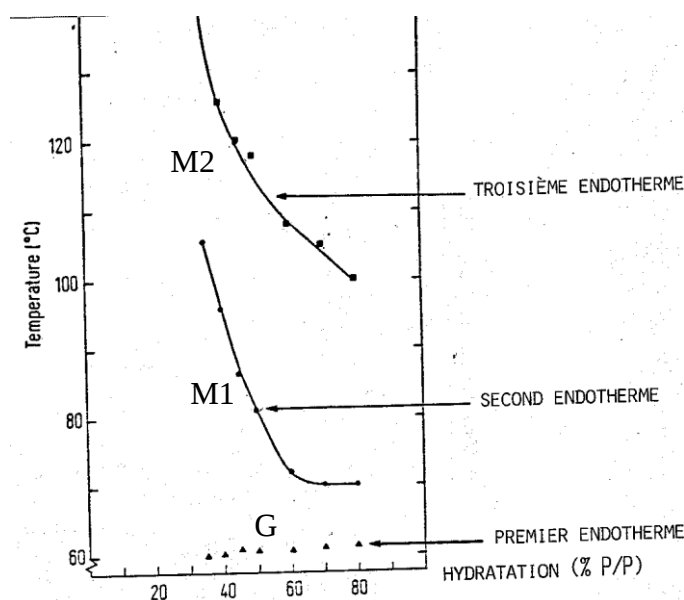


Figure 6. Évolution des températures de transition des trois endothermes G, M1 et M2 observés sur les thermogrammes d'amidon de blé en fonction du degré d'hydratation (teneur en eau % base humide) ([Eliasson, 1980](#)).

Il existe deux grands types de complexes amylose-lipides : amorphes (type I) et polymorphes (type II). Ceux de type I se forment à une température inférieure à 60°C et se dissocient entre 95 et 105°C. Ceux de type II se forment à une température supérieure à 90°C et se dissocient à 115°C environ ([Putseys et al., 2010](#)). La fusion des complexes, qui est un phénomène réversible, a une enthalpie qui peut varier de 0 dans les amidons de racine et tubercules à 2.3 J.g⁻¹ dans l'amidon de riz ([Vandeputte et al., 2003b](#)).

Il existe d'autres techniques expérimentales qui permettent le suivi de la gélatinisation de l'amidon : diffraction aux rayons X, microscopie sous lumière polarisée, etc... Njintang et Mbofung (2003) ont par exemple mesuré le degré de gélatinisation à l'iode sur des farines de taro cuites entre 70°C et 90°C. Pour l'amidon de riz natif possédant une cristallinité de type A, il est possible d'observer sa perte de cristallinité par diffraction aux rayons X au cours du processus de gélatinisation (Vermeulen *et al.*, 2006).

1.1.2. Phénomènes se déroulant durant la cuisson du riz

Les conditions de cuisson ainsi que l'ensemble des phénomènes (prise d'eau, gélatinisation, pertes matières) se déroulant durant la cuisson ont un impact sur la texture du riz cuit.

1.1.2.1. L'hydratation et le gonflement du grain

De nombreuses cinétiques de prise en eau du grain de riz blanc ont été établies par gravimétrie en excès d'eau, sur des gammes de températures allant de 20°C à 100°C et des rapports matière-volume d'eau de 5% à 35% (m/v). Les propriétés d'absorption d'eau du grain de riz sont très fortement dépendantes de sa composition. Ainsi, Vidal *et al.* (2007) ont constaté sur 27 variétés de riz différentes cuites à 100°C en excès d'eau des vitesses de gonflement par hydratation allant de 0.1 pour des riz longs et fins à 0.2 kg riz cuit.kg⁻¹ riz initial.min⁻¹ pour des riz ronds. Dans des conditions de cuisson identiques, et au bout de 60 min de cuisson, 10 variétés de riz Thaï présentaient des teneurs en eau différentes allant de 4.2 (variété *SPR 90* de teneur en amylose 26.9%) à 5.5 kg.kg⁻¹ (bs) (variété *KDML105* de teneur en amylose 16%) (Yadav et Jindal, 2007b). Ce résultat tendrait à montrer l'effet défavorisant de l'amylose sur les capacités d'hydratation du grain.

La température de trempage ou de cuisson a aussi un effet très important sur l'amplitude d'hydratation du grain de riz en excès d'eau. Par exemple, en passant d'une température de 25°C à 80°C, Takeuchi *et al.* (1997) obtiennent des teneurs en eau au bout de 3 h de trempage qui passent de 0.4 à 4 kg.kg⁻¹ (bs).

Des études portant sur le riz brun ont également été menées en excès d'eau, mais sur une plage de température plus faible. Ainsi, Thakur et Gupta (2006) ont mesuré l'hydratation au cours du temps du cultivar *PR116* dans l'intervalle de température 30-60°C. Bello *et al.* (2010) ont établi la cinétique de prise en eau d'un riz brun long grain entre 25 et 65°C. Cheevitsopon et Noomhorm (2011) ont réalisé une étude analogue sur le cultivar *KDML 105* entre 30 et 60°C.

Les propriétés d'hydratation du grain de riz peuvent également être étudiées par RMN ou IRM en observant l'évolution au cours de la cuisson de la distribution des molécules d'eau au sein du grain. Ainsi, par cette méthode, Takeuchi *et al.* (1997), van den Doel *et al.* (2009) et Mohoric *et al.* (2004) ont réalisé l'acquisition au cours d'une cuisson en excès d'eau à 90-100°C de profils 1D de teneurs en eau du grain de riz. Un exemple de série de profils transverses de teneurs en eaux acquis par IRM au cours d'une cuisson à 90°C est présenté sur la figure 7.

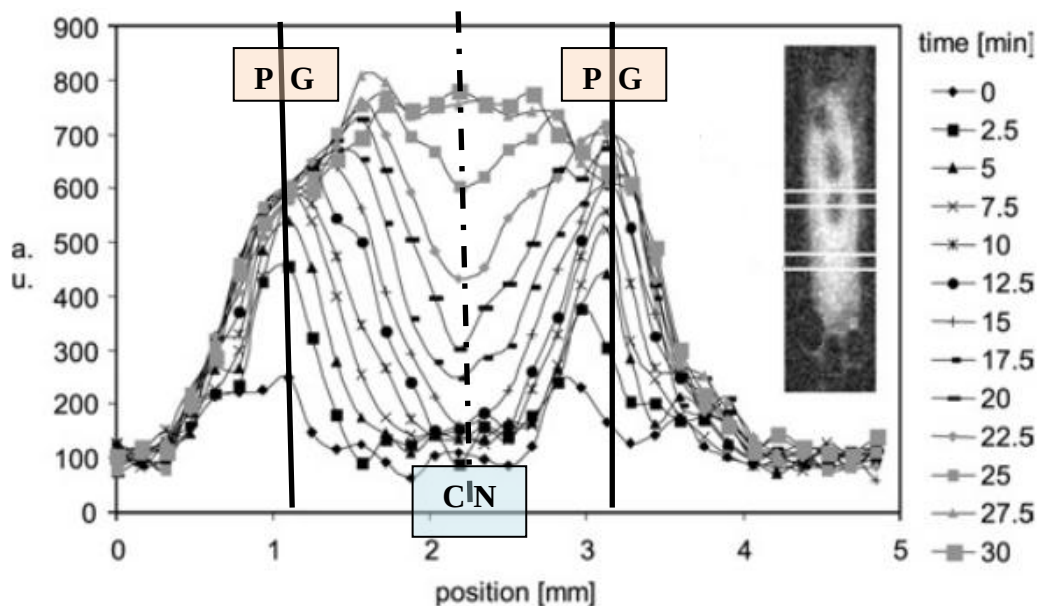


Figure 7. Profils IRM transverses moyens de teneurs en eau (unités relatives a.u.) dans un grain de riz cuit (image) à 90°C de 0 à 30 min
(PG : périphérie gélatinisée, CN : cœur natif) (Mohoric *et al.*, 2004)

Toutes les études IRM/RMN aboutissent aux mêmes conclusions : les profils de teneurs en eau dans le grain présentent un front net d'hydratation, correspondant à la séparation du cœur du grain natif et de sa périphérie gélatinisée. Ces deux zones, comme montré sur la figure 7, ont des amplitudes d'hydratation bien distinctes. Ce phénomène a également été mis en évidence selon la même technique sur des grains de blé (Stapley *et al.*, 1998) et une pâte de blé (Fukuoka *et al.*, 2000) en cuisson à l'eau.

Concernant le riz brun, la présence du péricarpe externe présente un frein aux transferts d'eau en trempage. Cette propriété peut être mise en évidence également par IRM. Ainsi, Horigane *et al.* (2006) ont constaté à partir de profils IRM de teneur en eau que les riz bruns Kohishikari et Yamadanishiki trempés à 21-23°C présentaient un ralentissement de plusieurs minutes dans la pénétration d'eau comparé aux mêmes grains blanchis.

La technologie IRM permet aussi d'étudier la redistribution de l'eau dans le grain après la cuisson. Ainsi une étude a été menée sur des spaghettis cylindriques bouillis de 5 à 8 min et isolés à température ambiante durant 10 à 120 min ([Sekiyama et al., 2012](#)). Au cours de cette phase de redistribution post-cuisson, la teneur en eau décroît à la périphérie alors qu'elle augmente au centre (figure 8).

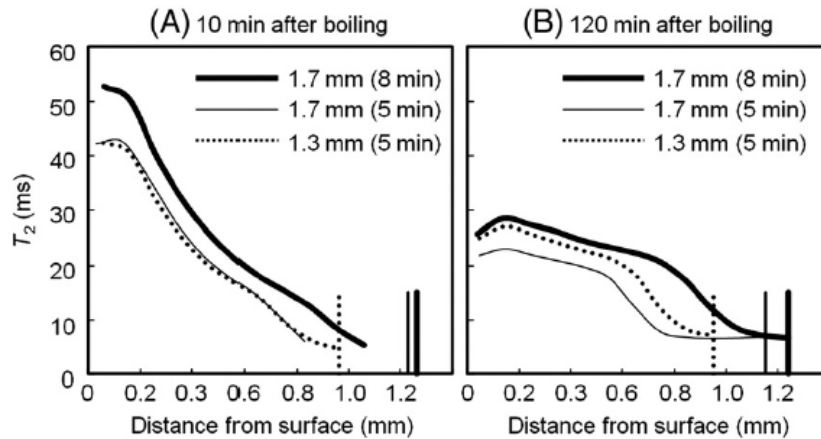


Figure 8. Profils IRM de redistribution de l'eau à température ambiante après des cuissons de 5 et 8 min à 100°C de spaghettis de différents diamètres ([Sekiyama et al., 2012](#)).

De façon analogue, l'analyse de la redistribution de l'eau par IRM de nouilles de blé cylindriques bouillies 4 à 15 min, refroidies à l'eau courante, puis isolées du milieu de cuisson à température ambiante de 30 à 120 min a été menée. Les résultats montrent une homogénéisation des profils de teneur en eau après cuisson. Ce phénomène, appelé « Yudenobi » au Japon, est plutôt délétère pour la texture et doit être contrôlé ([Maeda et al., 2009](#)).

1.1.2.2. Transitions thermiques de l'amidon et hydratation

Selon son état thermophysique, l'amidon rentre en interaction avec l'eau et modifie ses propriétés de transport. En considérant la partie linéaire des courbes cinétiques d'hydratation (50–150 min) de grains de riz cuits à différentes températures (25–80°C) et en excès d'eau, Takeuchi *et al.* ([1997](#)) ont calculé une vitesse d'hydratation. Cette dernière présentait un saut au voisinage de la température de gélatinisation. Ce résultat montre l'effet favorisant de la gélatinisation sur les cinétiques de transports d'eau dans le grain de riz. Ogawa *et al.* ([2011](#)) ont mesuré les teneurs en eau d'équilibre X_{∞} (base sèche) de spaghettis cuits à différentes températures (20–90°C). En écrivant X_{∞} sous la forme $X_{\infty} = a + X_0$, (où X_0 est la teneur en eau initiale) ils ont tracé l'évolution de « a » (équivalent à un gain en eau massique) en fonction

de l'inverse de la température (K^{-1}) (figure 9). En parallèle, ils ont mesuré par DSC la température de gélatinisation de l'amidon de spaghetti qui est de $60.5^{\circ}C$.

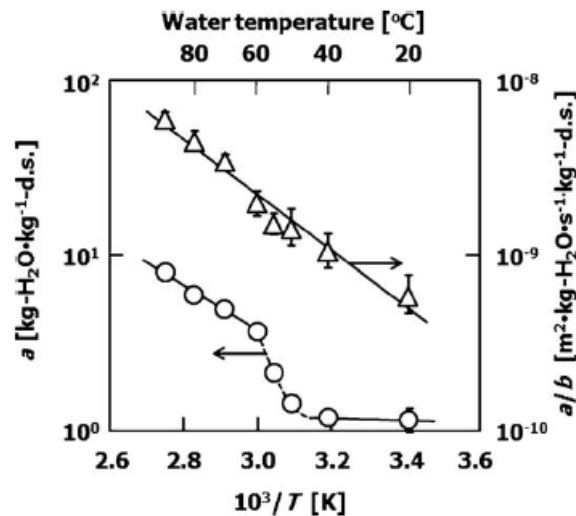


Figure 9. Effet de la température T (K) sur la teneur en eau d'équilibre « a » (○) pour la cuisson de spaghettis (Ogawa *et al.*, 2011).

La figure 9 présente un point d'inflexion de « a » pour une valeur de $10^3/T$ de 3.0, soit une température de $60^{\circ}C$, ce qui correspond à la température de gélatinisation. Ceci démontre le fort impact de la gélatinisation sur la valeur d'équilibre de teneur en eau atteinte.

Fukuoka *et al.* (2000) ont observé par IRM sur des pâtes de blé cuites à l'eau à $100^{\circ}C$ durant 60 min deux zones aux niveaux d'hydratation très contrastés : un cœur natif à faible teneur en eau (<0.6 (bs)) et une périphérie gélatinisée fortement hydratée (> 1.5 (bs)).

Cette même tendance est observable à une échelle plus petite, celle du granule d'amidon. Comme pour tous les amidons (Srichuwong *et al.*, 2005), le pouvoir de gonflement de l'amidon de riz augmente brusquement au voisinage de la température de gélatinisation. Vandeputte *et al.* (2003a) ont mesuré le gonflement de suspensions d'amidon de riz normaux et waxy (sans amylose) à 1% (m/m) chauffées 30 min à différentes températures ($55-130^{\circ}C$). La figure 10 montre par exemple que la suspension d'amidon IR2071 présente un premier saut de gonflement ; il passe de 8 à 13 g.g^{-1} (bs) aux environs de $75^{\circ}C$.

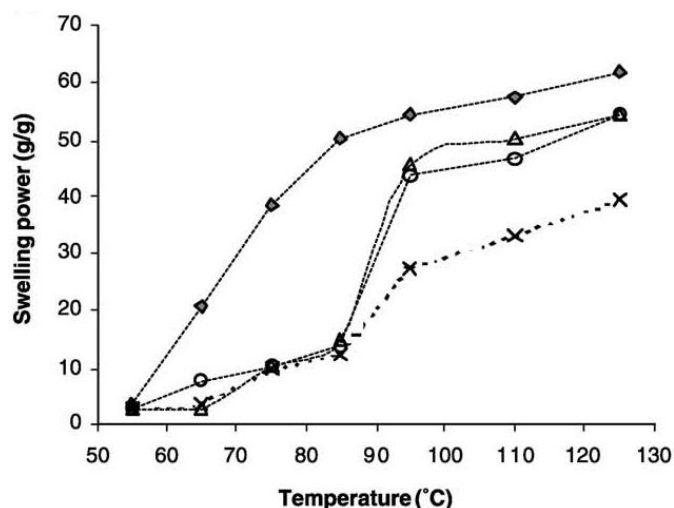


Figure 10. Gonflement (g.g^{-1} (bs)) de 3 suspensions (1% (m/m)) d'amidons normaux (Thaibonnet (X), IR24 (○), IR2071 (△)) ainsi que d'un amidon waxy (IR65 (◇)) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) ([Vandeputte et al., 2003a](#)).

Cette température est très proche de sa température de gélatinisation qui est de 78.5°C ([Vandeputte et al., 2003b](#)). Les amidons normaux présentent en fait un profil de gonflement biphasique avec également un deuxième saut vers 90°C . Cette dernière transition correspond à la température de fusion des complexes amylose-lipides ($95\text{--}105^{\circ}\text{C}$) ([Putseys et al., 2010](#)). Un amidon fait exception : l'amidon waxy IR65, qui présente un profil monophasique de gonflement. Des résultats similaires ont été obtenus par Kar *et al.* (2005) en délipidant des amidons « normaux » (riches en amylose). Cela démontre que les complexes amylose-lipides inhibent le gonflement et que leur fusion permet un gonflement bien plus important à haute température ($T \geq 90^{\circ}\text{C}$).

Le statut de l'eau vis-à-vis de l'amidon et de son état de gélatinisation peut également être étudié par RMN. Des observations en temps réel et par RMN sur des pommes de terre cuites à des températures allant de 25°C à 100°C a permis de mettre en évidence deux populations d'eau, chacune ayant leur propre temps de relaxation spin-spin T_2 (ms) caractéristique ($T_{21} = 45\text{--}65$ ms et $T_{22} = 350\text{--}550$ ms). La population d'eau T_{21} serait associée à l'amidon et aux composés pariétaux cellulaires et la population d'eau T_{22} serait localisée dans le cytoplasme et les espaces intercellulaires ([Mortensen et al., 2005](#)). La figure 11 représente la proportion relative (%) des populations d'eau T_{21} (2 courbes du bas) et T_{22} (2 courbes du haut) en fonction de la température.

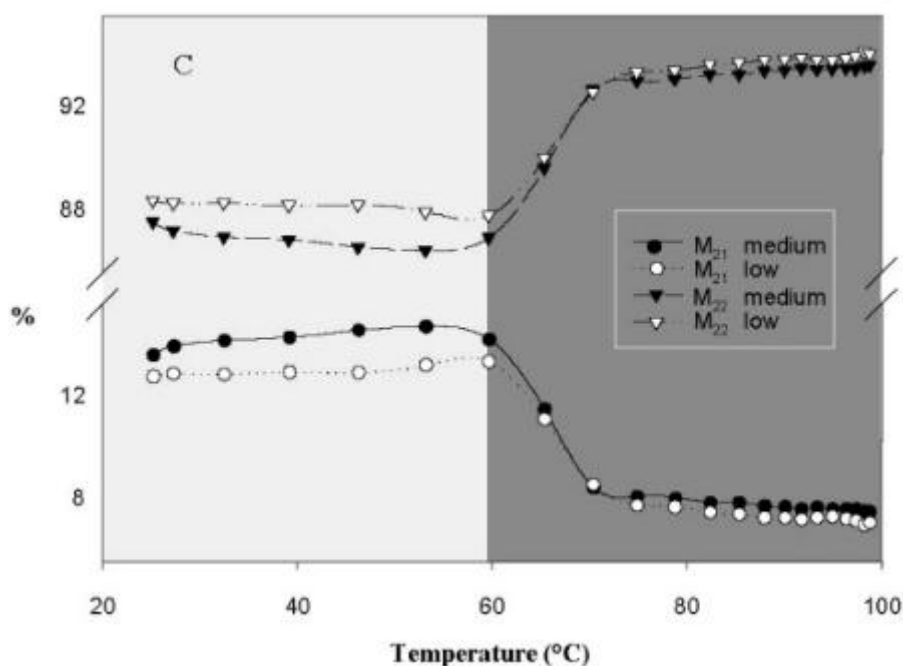


Figure 11. Proportion (%) des populations d'eau T_{21} et T_{22} en fonction de la température (°C) ([Mortensen et al., 2005](#)).

Au voisinage de la température de gélatinisation de l'amidon de pomme de terre (60°C), la population d'eau T_{21} disparaît au profit de la population T_{22} , démontrant l'effet de la gélatinisation sur le statut de l'eau. Des travaux similaires en RMN ont été réalisés sur de la pâte de blé et des mélanges amidon de blé-eau d'une teneur en eau de 47% (base humide) et chauffés à 110°C durant 10 min. Ils aboutissent au même résultat : la gélatinisation induit un fort changement dans la proportion relative des différentes populations d'eau au sein d'une matrice amylacée ([Bosmans et al., 2012](#)).

Une autre manière de mettre en évidence la relation entre hydratation et gélatinisation est de quantifier un « degré de liaison » entre eau et amidon. Par DSC, il est possible, en réalisant une succession de cycles chauffages/refroidissements ($T < 0^{\circ}\text{C}$) d'évaluer la teneur en eau non cristallisable en fonction de l'état de gélatinisation de l'amidon. Par cette méthode, Tananuwong et Reid ([2004](#)) ont montré sur des mélanges d'amidon (pomme de terre, pois, ou maïs) et d'eau que la teneur en eau non cristallisable augmente avec le degré de gélatinisation mesuré par DSC. Ce résultat met en évidence le fait que l'affinité qu'a l'amidon pour l'eau augmente avec son degré de gélatinisation.

Toutes ces observations montrent que l'amidon n'est pas une matrice inerte et que les transports d'eau en son sein doivent prendre en compte l'état de gélatinisation.

1.1.2.3. La gélatinisation

Au cours de la cuisson, et dans des conditions de teneur en eau et de température favorables, le grain de riz gélatinise. Le degré de gélatinisation du grain permet ainsi de traduire son degré de cuisson. La méthode la plus simple pour évaluer ce dernier est celle développée par Ranghino (1966). C'est un test d'écrasement du grain entre deux plaques. Le riz est supposé cuit lorsqu'il ne subsiste plus que 10% de la partie centrale native opaque. Vidal *et al.* (2007) ont confirmé que la disparition de la partie centrale opaque est concomitante à la gélatinisation complète de l'amidon, mesurée par DSC.

Les vitesses de cuisson (rapidité à laquelle le grain de riz gélatinise à 90%) varient fortement selon les variétés de riz considérées. Vidal *et al.* (2007) ont enregistré des temps de cuisson de 9 à 16 min sur 27 variétés de riz différentes cuits à 100°C. La température de gélatinisation de l'amidon influence aussi la vitesse de cuisson d'un riz (Juliano *et al.*, 1981).

Par DSC, en rapportant l'enthalpie de gélatinisation à l'équilibre mesurée à celle obtenue en conditions d'excès d'eau, il est possible de déterminer sur des mélanges farine-eau ou amidon-eau un degré de gélatinisation *DG* en fonction de la teneur en eau et de la température. Cette quantité varie de 0 (amidon natif) à 1 (amidon totalement gélatinisé). La figure 12 montre l'évolution du degré de gélatinisation mesuré par DSC de suspensions d'amidon de blé-eau en fonction de la température et pour différentes teneurs en eau.

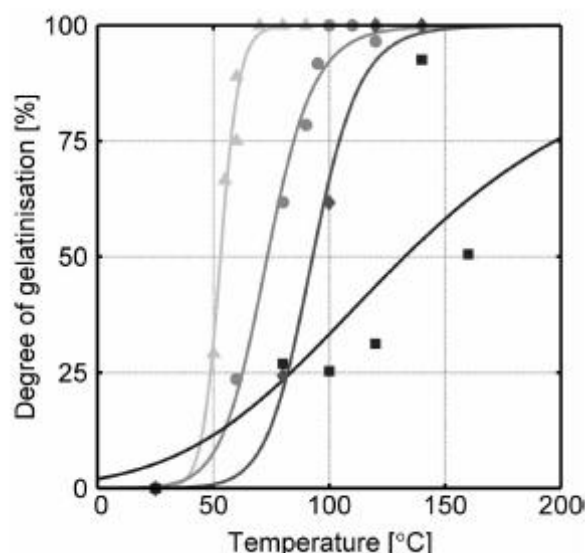


Figure 12. Évolution du degré de gélatinisation (%) en fonction de la température (°C) pour des suspensions d'amidon de blé de teneurs en eau 90% (Δ), 40% (○), 30% (◇) et 20% (▪) (m/m) (Baks *et al.*, 2008).

Le degré de gélatinisation est favorisé à teneur en eau constante (X_1) par la température (T) et à température constante par la teneur en eau. Les modèles explicitant la gélatinisation à la température et la teneur en eau peuvent être empiriques ([Fukuoka et al., 2002](#)), ou thermodynamiques :

- Clausius-Clapeyron ([Baks et al., 2008](#); [Turhan et Gunasekaran, 2002](#)),
- La gélatinisation peut aussi être décrite par la loi de Flory-Huggins qui permet de prédire la fusion de polymères ([van der Sman et Meinders, 2011](#)),

Ces lois permettent de construire un diagramme de phase de l'amidon incluant la gélatinisation ([Baks et al., 2008](#); [van der Sman et Meinders, 2011](#)). D'autres auteurs considèrent la gélatinisation comme un phénomène dépendant explicitement du temps. Ainsi, Turhan et Gunasekaran ([2002](#)), Njintang et Mbofung ([2003](#)) et Baks et al. ([2007](#)) ont modélisé toujours à partir de données DSC cette réaction comme étant d'ordre 1. Aucune étude ne prédit l'ensemble des transitions thermiques de l'amidon.

En début de cuisson, il se forme un front de gélatinisation qui progresse au cours du temps de la périphérie du grain vers son centre. Son observation peut s'effectuer sur coupes transversales de grains par microscopie sous lumière polarisée (perte de biréfringence des granules une fois gélatinisés). De cette manière, Del Nobile et al. ([2003](#)) et Sayar et al. ([2003](#)) ont obtenu les cinétiques de progression du front de gélatinisation de spaghettis et de pois chiches cuits à 100°C et 50-100°C respectivement. Le degré de gélatinisation au cours de la cuisson peut également être évalué par coloration à l'iode (index de bleu). Ainsi, Bayram ([2006](#)) a obtenu sur du boulgour cuit à 100°C des valeurs équivalentes à celles réalisées par DSC.

La technique de diffraction aux rayons X et la microscopie électronique à balayage permettent également le suivi structural de l'avancement de gélatinisation au cours de la cuisson. Par le couplage de ces deux méthodes, Xiaowen et al. ([2011](#)) ont réussi à relier la perte progressive de cristallinité d'une suspension d'amidon de maïs chauffée à 70°C aux profondes modifications structurales subies par les granules d'amidon au cours de la gélatinisation en cuisson (figure 13). Le degré de gélatinisation est exprimé ici en pourcentage de perte de cristallinité ; une gélatinisation totale correspondant à une perte de cristallinité de 100%. Passant d'un degré de gélatinisation mesuré de 0% (natif, I) à 96.8% gélatinisé (V), on constate la perte totale de l'intégrité structurale des granules (figure 13).

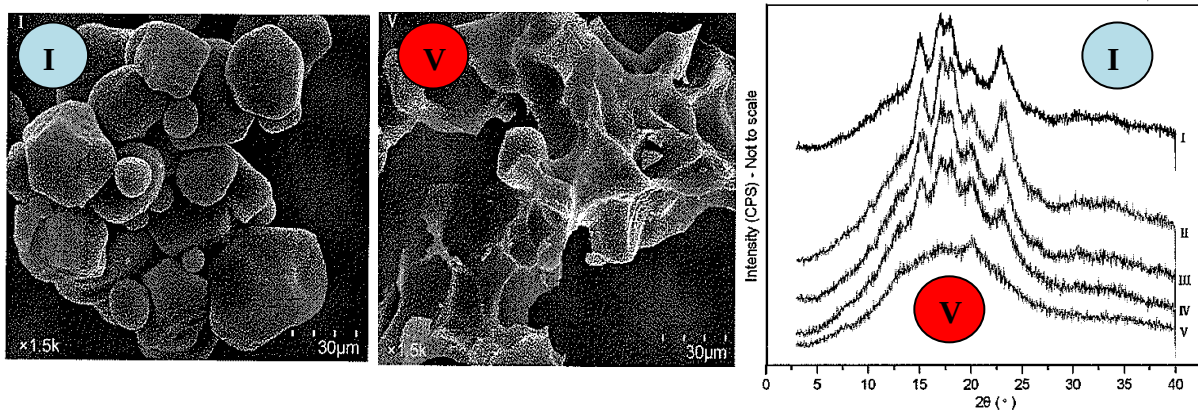


Figure 13. Observation en microscopie électronique à balayage (grossissement x1500) d'une suspension d'amidon de maïs native (I), 96.8% gélatinisée (V) et spectres par diffraction aux rayons X associés ([Xiaowen et al., 2011](#)).

1.1.2.4. Déstructuration et pertes du grain en cuisson

- Déstructuration du grain :

Le traitement hydrothermique subi par le grain au cours de la cuisson s'accompagne d'une modification profonde de sa structure. Sur des coupes de grains de riz prétrempés 35 min à 30°C puis cuits 30 min à 100°C avec un ratio eau-riz variant de 1 à 2 (m/m), Tamura et Ogawa ([2012](#)) ont mis en évidence par microscopie à fluorescence une modification profonde des parois cellulaires du grain ainsi que l'apparition au sein de ce dernier de méats et fissures créés par l'infiltration d'eau de cuisson. Selon la même technique, Sekiyama *et al.* ([2012](#)) ont constaté au cours de la cuisson durant 5 à 8 min à 100°C un gradient de déstructuration du spaghetti séparant une périphérie gélatinisée amorphe d'un cœur natif intègre. Ce gradient, fortement dépendant du degré de gélatinisation, coïncide avec les profils de teneur en eau acquis par IRM.

- Pertes solides totales :

Lors de sa cuisson à l'eau, une matrice amyliacée perd une fraction solide quantifiable par gravimétrie. Ainsi, Ogawa *et al.* ([2011](#)) ont trouvé des pertes totales solides de 20% après une cuisson durant 3h à 90°C de spaghettis et de 5% pour un trempage à 20°C. Yadav et Jindal ([2007b](#)) ont également mesuré par gravimétrie les pertes solides (%) de 10 variétés de riz Thaï cuites en excès d'eau à 100°C. Au bout de 30 min de cuisson, ils constataient de 5% à 10% (bs) de pertes solides. Selon la variété considérée, et à condition de cuisson fixe, le grain de riz ne perd pas la même quantité de matière solide. En effet, Ong et Blanshard ([1995](#)) ont trouvé sur 11 variétés de riz (teneur en amylose allant de 18.4% à 29.5%) cuites en excès

d'eau à 100°C durant 15 min des pertes solides totales allant de 5.5% à 12.2%. Les pertes solides du grain de riz seraient favorisées par sa teneur en amylose : en étudiant la cuisson en excès d'eau à 100°C de 27 variétés de riz, Singh *et al.* (2005) ont trouvé une corrélation positive entre la teneur en amylose des grains et le pourcentage de pertes solides. La température de cuisson a aussi un effet très important sur l'amplitude des pertes solides. Par exemple, Ogawa *et al.* (2011) ont constaté qu'en augmentant la température de trempage de 50°C à 90°C, était observée après 60 min de trempage une augmentation de la valeur des pertes solides, passant de 4% à 16% environ.

À noter qu'il est également possible de mesurer les pertes solides par turbidimétrie des eaux de cuisson à 650 nm (Ong et Blanshard, 1995).

- Pertes d'amidon soluble :

Lors de la cuisson du grain de riz, l'amylose et l'amylopectine solubilisées peuvent diffuser hors du grain vers l'eau de cuisson. Il existe plusieurs méthodologies expérimentales pour quantifier l'amidon soluble retrouvé dans l'eau de cuisson de grain : colorimétrie à l'iode (Mestres *et al.*, 2011), chromatographie d'exclusion haute performance HPSEC (Ong et Blanshard, 1995), etc... Plus de 85% de la matière retrouvée dans l'eau de cuisson sont des polysaccharides, et majoritairement de l'amidon soluble (Ong et Blanshard, 1995).

Prenons quelques exemples. À la suite d'un trempage à 20°C suivi d'une cuisson de 30 min au cuiseur à riz (ratio eau-riz de 2 (m/m)) de 23 riz longs grains nord-américains (teneurs en amylose de 19.2 à 35.2% (bs)), Patindol *et al.* (2010) ont retrouvé par chromatographie (HPSEC) dans l'eau de cuisson de 1.1 à 2.4% de l'amylose initialement présent dans les grains, le reste étant principalement de l'amylopectine. Selon la même méthode, sur 8 riz longs grains nord-américains, et en distinguant amylose soluble et insoluble, Cameron et Wang (2005) ont obtenus des pertes variant de 0.2 à 0.8% et 11.7 à 17.8% respectivement pour ces deux composés.

La composition et la quantité d'amidon soluble retrouvées dans l'eau de cuisson des grains est très variable selon les variétés. Ong et Blanshard (1995) ont étudié 11 variétés de riz de teneur en amylose variant de 18.4% à 29.5% et ont mesuré par HPSEC les quantités d'amylose et d'amylopectine retrouvées dans l'eau après une cuisson en excès d'eau à 100°C pendant 15 min. Ces dernières exprimées en pourcentage de l'amidon solubilisé total allaient de 8.1% à 30.5% pour l'amylose, de 18.2% à 23.9% pour les amylopectines à chaînes longues, et de 51.3% à 70.3% pour les amylopectines à chaînes courtes. Ces résultats montrent que les amylopectines à chaînes courtes ont plus de facilité à migrer que celles à

chaînes longues. Patindol *et al.* (2010) et Cameron et Wang (2005) ont également constaté, par analyse chromatographique sur eau de cuisson de 8 et 23 riz longs grains respectivement, une grande diversité à la fois qualitative (distributions moléculaires) et quantitative (proportions d'amylose, d'amylopectines à courtes et longues chaînes) selon la variété de riz considérée.

Selon les études d'Ong et Blanshard (1995), les riz les plus riches en amylose présenteraient des fuites en amylose les plus élevées. Cette propriété a été également mise en évidence par Mestres *et al.* (2011) sur 32 variétés de riz cuites à 100°C en excès d'eau par dosage colorimétrique de l'amylose soluble dans l'eau de cuisson.

Le comportement de l'amidon isolé est assez similaire. En effet, Vandeputte *et al.* (2003a) ont mesuré la solubilisation de l'amylose de suspensions d'amidons (1% (m/m)) extraits de plusieurs variétés de riz chauffées pendant 30 min à différentes températures (55-125°C). La figure 14 présente un de leurs résultats.

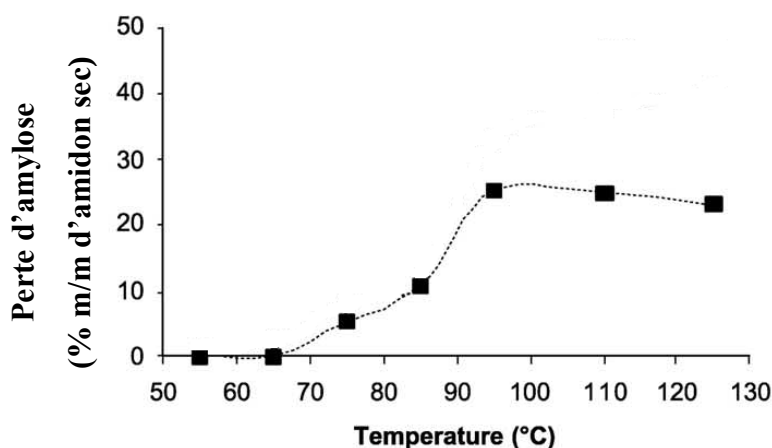


Figure 14. Solubilisation d'amylose (% m/m d'amidon sec) d'une suspension (1% m/m) d'amidon normal (Thaibonnet) en fonction de la température (°C) (Vandeputte *et al.*, 2003a).

Le comportement de la suspension d'amidon à la solubilisation semble suivre les mêmes modalités biphasiques que son gonflement en fonction de la température (cf. partie 1.1.2.2). En effet, comme présenté sur la figure 14, au voisinage de sa température de gélatinisation (71.7°C ; (Vandeputte *et al.*, 2003b)), la variété *Thaibonnet*, présente un premier saut de solubilisation de son amylose (exprimé en % d'amidon sec) qui passe de 0 à 3%. Aux alentours de 90°C, un second saut de solubilisation fait passer la perte d'amylose de 10 à 28%. Cette température de deuxième transition est proche de celle de fusion des complexes amylose-lipides (95–105°C). Ce résultat montre qu'à la fois la gélatinisation puis

la fusion des complexes favorisent significativement la fuite d'amylose dans le milieu de cuisson. À noter qu'en délipidant l'amidon, il est également possible de démontrer l'effet de la fusion des complexes amylose-lipides. Ainsi, est observée sur un amidon de riz délipidé une seule phase de solubilisation de l'amylose en fonction de la température (50–100°C), contre deux avant délipidation (Kar *et al.*, 2005). Plus globalement, il est généralement décrit que la solubilisation de l'amylose suit une loi biphasique, comme le gonflement, pour les amidons de céréales non waxy. À noter toutefois que l'amylose est majoritaire lors des suivis de solubilisation d'amidon isolé, mais minoritaire lorsque les essais sont réalisés sur grains de riz entiers.

1.1.2.5. Physicochimie de la cuisson et texture

Les différents phénomènes (hydratation, gélatinisation et solubilisation de l'amidon) se déroulant au cours de la cuisson ont un impact important sur la texture du riz cuit.

- Effet de l'hydratation :

La fermeté est fortement influencée par le ratio eau-riz utilisé lors d'une cuisson en eau limitante. Billiris *et al.* (2012b) ont par exemple mesuré la fermeté instrumentale (force de compression) de riz cuits avec différents ratios eau-riz (de 1.5 à 2.5, m/m) à l'issue d'une cuisson à 100°C de 30 min.

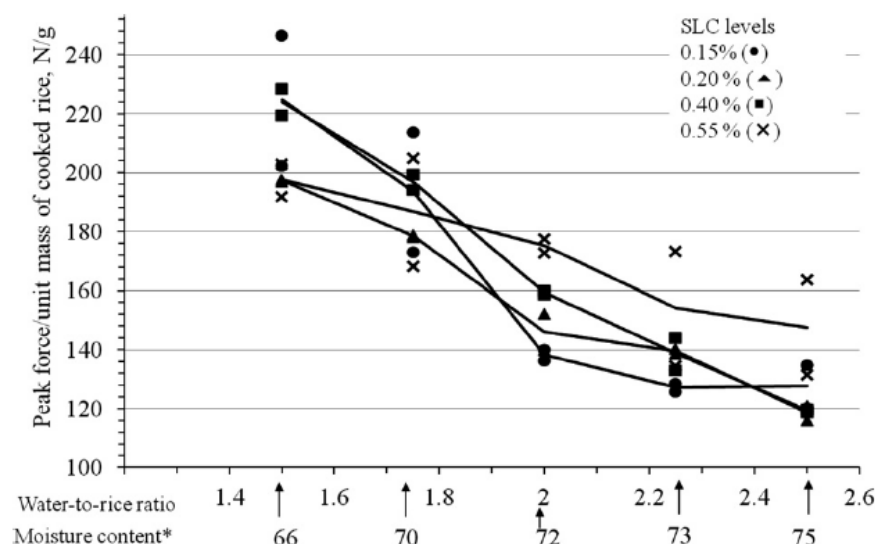


Figure 15. Effet du ratio eau-riz (m/m) et de la teneur en eau (% base humide) sur la fermeté instrumentale du riz cuit (Billiris *et al.*, 2012b).

La figure 15 montre que la fermeté instrumentale du riz cuit décroît avec la valeur du ratio eau-riz. [Bett-Garber et al. \(2007\)](#) observent de même que la fermeté sensorielle du riz cuit diminue lorsque le ratio eau-riz augmente, mais que le collant augmente dans les mêmes conditions. Outre la teneur en eau globale, la fermeté est directement influencée par la distribution de l'eau au sein de la matrice amylacée. En effet, [Irie et al. \(2004\)](#) ont comparé les profils IRM transversaux de teneurs en eau de spaghettis ayant subi différents traitements hydrothermiques avec leur profil de résistance à la compression. La figure 16 illustre cette comparaison.

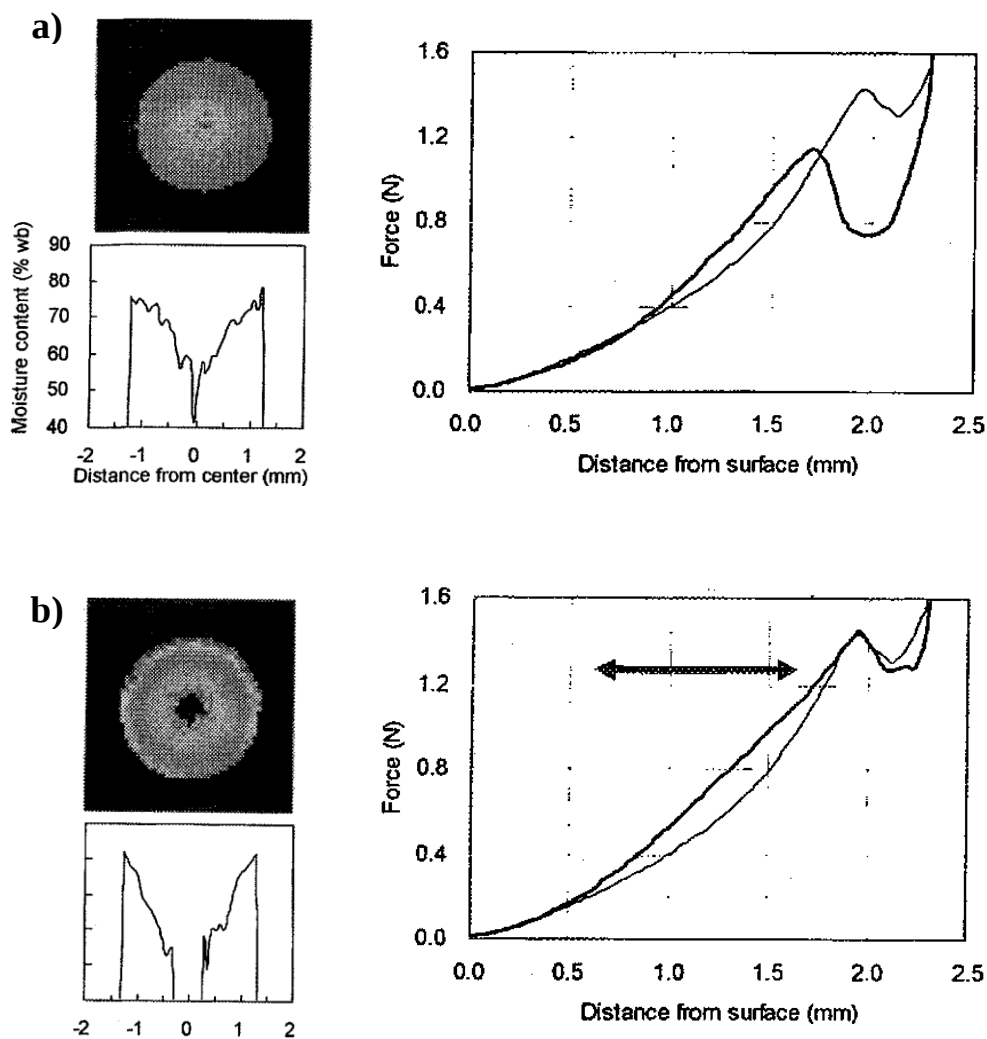


Figure 16. Comparaison entre les profils IRM de teneurs en eau (bloc à gauche) et les profils de test de compression (bloc à droite) de spaghettis cuits (a) « Luncheon » et (b) « séché » ([Irie et al., 2004](#)).

Le spaghetti « séché » est un spaghetti frais séché à 74°C durant 12h, puis bouilli 9 min. Le spaghetti « Luncheon » est un spaghetti frais ayant subi le même séchage que précédemment, puis bouilli 7.5 min, réfrigéré 24 h à 5°C et enfin réchauffé au micro-ondes (1500 W) pendant 40 s. Une différence marquée sur les profils de teneur en eau est observée. Le spaghetti « séché » présente, contrairement au spaghetti « Luncheon », un cœur natif résiduel peu hydraté. Ces différences se retrouvent sur les profils force-distance de ces mêmes spaghettis. En effet, le spaghetti « Luncheon » plus hydraté apparaît plus mou à cœur (distance ≥ 5 mm) que le spaghetti « séché ».

- Effet de la gélatinisation :

Outre le lien fort entre degré de gélatinisation et fin de cuisson, la température de gélatinisation de l'amidon a un impact sur la fermeté sensorielle du grain de riz cuit. Par exemple, sur 32 variétés de riz cuits à 100°C en excès d'eau, Mestres *et al.* (2011) ont établi une corrélation positive entre la fermeté sensorielle du grain cuit mesurée sur un jury de 14 panelistes et la température de gélatinisation de l'amidon. Un parallèle peut aussi être réalisé avec l'évolution de la texture de la pomme de terre durant une cuisson isotherme à l'eau. Verlinden *et al.* (1995) ont montré que la décroissance de la fermeté instrumentale de la pomme de terre (test de compression) au cours du temps peut être modélisée par une réaction d'ordre 1, inversement proportionnelle à la gélatinisation mesurée par DSC.

- Effet des pertes en amidon soluble :

Plusieurs études ont montré une relation entre la teneur en amylose retrouvée dans l'eau de cuisson et la fermeté du grain cuit. En effet, Ong et Blanshard (1995) ont trouvé sur 11 variétés de riz (dont la teneur en amylose varie de 18.4% à 29.5%) une corrélation positive entre le pourcentage d'amylose retrouvé dans les eaux après une cuisson en excès d'eau à 100°C pendant 15 min et la fermeté sensorielle (score entre 0 et 10) du riz cuit. Cameron et Wang (2005) ont également trouvé pour le riz une corrélation positive entre le pourcentage d'amylose solubilisé dans l'eau de cuisson et la fermeté instrumentale du riz cuit. Toutefois, les pertes d'amylose sont corrélées à la teneur en amylose initiale du grain (Mestres *et al.*, 2011; Ong et Blanshard, 1995), et il est reconnu que la fermeté est positivement corrélée à la teneur en amylose du grain (Singh *et al.*, 2005). Cette relation entre fuite d'amylose et fermeté est ainsi peut-être le reflet de celle avec la teneur en amylose du grain.

Le collant ou encore la cohésivité (collant inter-grains) du riz cuit apparaît par ailleurs fortement lié aux pertes solides dans les eaux de cuisson. Ainsi, Singh *et al.* (2005) ont établi

sur 27 variétés de riz cuites en excès d'eau à 100°C qu'il existait une corrélation positive entre la cohésivité instrumentale et la quantité de pertes solides en cuisson (figure 17). Ces pertes étaient proportionnelles à la teneur en amylose des riz. Cette cohésivité mesurée instrumentalement à 20°C correspond ici à la force de retrait (N) nécessaire pour décoller le mobile à 100 mm.min⁻¹ mis préalablement au contact d'une masse de 50g d'agrégat de riz cuit placée dans une cellule cylindrique.

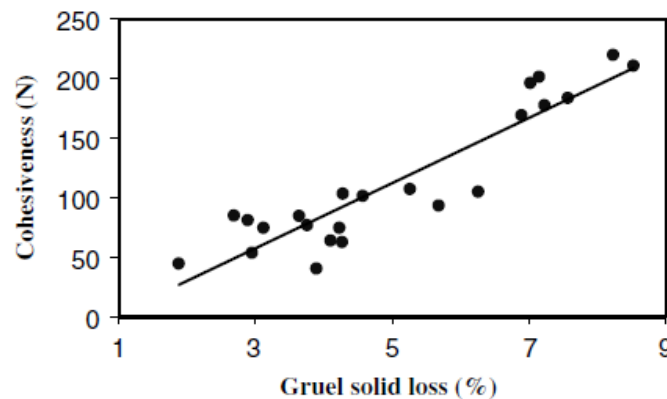


Figure 17. Relation entre pertes solides (%) et cohésivité instrumentale (N) pour 27 variétés de riz cuites à 100°C en excès d'eau ([Singh et al., 2005](#)).

En cuisson en eau ajustée, les parties solubles qui diffusent hors des grains se retrouvent en couches autour de ces derniers en fin de cuisson. Ces couches observables par microscopie en fluorescence, et dont l'épaisseur peut varier de 1 à 7 µm suivant les conditions de cuisson (dont le ratio eau-riz), confèrent des propriétés de collant au grain de riz cuit ([Tamura et Ogawa, 2012](#)).

Mestres *et al.* ([2011](#)) ont abouti à une corrélation négative entre le ratio amylose/amylopectine solubles retrouvées dans l'eau de cuisson et quantifiées par complexation à l'iode, et le collant sensoriel de 32 variétés *Japonica* cuites en excès d'eau à 100°C. Similairement, à partir de mesures chromatographiques (HPSEC) réalisées sur l'eau de cuisson de 23 riz américains longs grains trempés à 20°C puis cuits au cuiseur à riz, Patindol *et al.* ([2010](#)) ont également mis en évidence une corrélation positive entre le ratio amylose/amylopectine solubles (AM/AP) et la fermeté instrumentale, ainsi qu'une corrélation négative entre ce même ratio et le collant instrumental mesuré par texturométrie (figure 18).

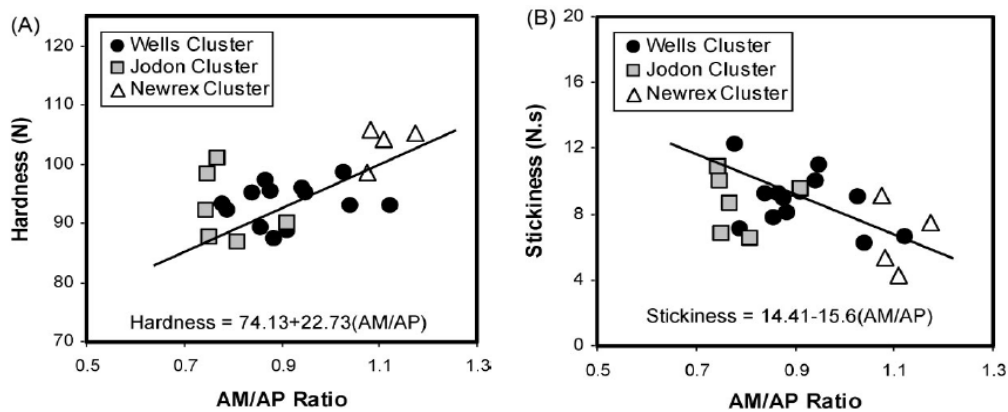


Figure 18. Impact du ratio AM/AP retrouvé dans l'eau de cuisson sur les fermetés (A) et collants (B) de riz cuits ([Patindol et al., 2010](#)).

Cameron et Wang ([2005](#)) ont par ailleurs trouvé pour le riz une corrélation positive entre le ratio chaînes longues/chaînes courtes solubilisées dans l'eau de cuisson et le collant instrumental du grain cuit.

Pour permettre leur contrôle, l'ensemble des phénomènes physicochimiques précédemment abordés et ayant lieu durant la cuisson sont modélisés.

1.2. Modélisation des phénomènes se déroulant lors de la cuisson

Cette synthèse a pour objectif de montrer la diversité des approches en modélisation, d'analyser les forces et faiblesses des modèles proposés dans la littérature et d'en tirer des conclusions dans le cas spécifique de la cuisson du riz. À noter que nous nous focaliserons principalement sur des situations de cuisson de matrices amylacées, où la température est supérieure à la température de gélatinisation de l'amidon ($T \geq 60^{\circ}\text{C}$) et non dans le cas de trempages.

Les modèles de transferts et transformations au cours de la cuisson de produits amylacés ont été essentiellement exposés dans 27 articles scientifiques. Le tableau 2 recense les diverses lois phénoménologiques utilisées pour décrire les différents processus liés au transport d'eau, à l'avancement du front de gélatinisation, au gonflement de matrices amylacées, et enfin aux transferts de matière soluble ou insoluble de la matrice vers l'eau de cuisson.

Précisons également que, du fait du manque de modèles développés pour l'agroalimentaire sur certains aspects de la modélisation, quelques exemples cités sont extraits du domaine pharmaceutique (polymères) (non présenté dans le tableau 2).

Tableau 2. Comparaison des différents modèles de « cuisson » d'amylacées de la littérature.

	Références bibliographiques																										
Phénomènes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
<i>Transports d'eau matrice amylacée</i>																											
Empirique																											
Gradient de pression																											
Gradient de teneur en eau (Fick)																											
Relaxation moléculaire																											
Diffusivité = f (X1 , T)																											
<i>Front de gélatinisation</i>																											
Empirique																											
Front d'hydratation																											
<i>Couplage transports eau-gélatinisation</i>																											
Gradient de "Water Demand" (non Fickien)																											
Diffusivité fonction de la gélatinisation																											
<i>Transports d'eau riz brun</i>																											
Empirique																											
Gradient de teneur en eau (Fick)																											
Compartimentation																											

(1) Engels *et al.* (1986); (2) Takeuchi *et al.* (1997); (3) Stapley *et al.* (1998); (4) Fukuoka *et al.* (2000); (5) McGuinness *et al.* (2000); (6) Elbert *et al.* (2001); (7) Davey *et al.*, (2002); (8) Del Nobile *et al.* (2003); (9) Njintang et Mbofung (2003); (10) Sayar *et al.* (2003); (11) Thakur et Gupta (2006); (12) Cunningham *et al.* (2007); (13) Yadav et Jindal (2007a); (14) Watanabe *et al.* (2007); (15) Yadav et Jindal (2007b); (16) Dutta *et al.* (2008); (17) Aguerre *et al.*, (2008); (18) Cafieri *et al.* (2008); (19) Bakalis *et al.* (2009); (20) van den Doel *et al.* (2009); (21) Bello *et al.* (2010); (22) Ogawa *et al.* (2011); (23) Zhu *et al.* (2011); (24) Cheevitsopon et Noomhorm (2011); (25) Fasano *et al.* (2011); (26) Perez *et al.* (2012); (27) Shittu *et al.* (2012).

Tableau 2. Comparaison des différents modèles de « cuisson» d’amylacées de la littérature (suite).

	Références bibliographiques																										
Phénomènes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
<i>Déformation</i>																											
Empirique																											
Mécanique élastique																											
Par flux entrant d'eau à l'interface																											
Par intégration-dérivation loi conservation																											
Transformée Euler-Lagrange																											
<i>Transports de matière soluble</i>																											
Empirique																											
<i>Transports de matière insoluble</i>																											
Empirique																											
Erosion périphérique																											

(1) Engels *et al.* ([1986](#)); (2) Takeuchi *et al.* ([1997](#)); (3) Stapley *et al.* ([1998](#)); (4) Fukuoka *et al.* ([2000](#)); (5) McGuinness *et al.* ([2000](#)); (6) Elbert *et al.* ([2001](#)); (7) Davey *et al.*, ([2002](#)); (8) Del Nobile *et al.* ([2003](#)); (9) Njintang et Mbofung ([2003](#)) ; (10) Sayar *et al.* ([2003](#)); (11) Thakur et Gupta ([2006](#)); (12) Cunningham *et al.* ([2007](#)); (13) Yadav et Jindal ([2007a](#)) ; (14) Watanabe *et al.* ([2007](#)) ; (15) Yadav et Jindal ([2007b](#)); (16) Dutta *et al.* ([2008](#)); (17) Aguerre *et al.*, ([2008](#)); (18) Cafieri *et al.* ([2008](#)) ; (19) Bakalis *et al.* ([2009](#)); (20) van den Doel *et al.* ([2009](#)); (21) Bello *et al.* ([2010](#)); (22) Ogawa *et al.* ([2011](#)); (23) Zhu *et al.* ([2011](#)); (24) Cheevitsopon et Noomhorm ([2011](#)); (25) Fasano *et al.* ([2011](#)); (26) Perez *et al.* ([2012](#)); (27) Shittu *et al.* ([2012](#)).

1.2.1. Hypothèses générales des systèmes modélisés

Quelle que soit sa forme, le grain de riz est souvent assimilé à une sphère dont le rayon caractéristique est calculé à partir de ses dimensions mesurées expérimentalement. Ainsi, Dutta *et al.* (2008) et Bello *et al.* (2010) ont obtenu un rayon caractéristique de 1.41×10^{-3} et 1.48×10^{-3} m pour un riz long blanc et un riz brun respectivement. Du point de vue de sa composition, le grain de riz est souvent assimilé à un mélange homogène idéal binaire constitué d'eau et de matière sèche (amidon) de masse volumique intrinsèque de 1530 kg.m^{-3} environ (Bello *et al.*, 2010). La plupart des modèles font l'hypothèse d'un milieu thermiquement mince ($Biot \ll 1$) et isotherme (Davey *et al.*, 2002; McGuinness *et al.*, 2000), de porosité nulle avec une additivité idéale des volumes partiels.

1.2.2. Modélisation des transports d'eau

1.2.2.1. Sans gélatinisation

Des modèles aussi bien empiriques que mécanistiques peuvent être trouvés dans la littérature. Il existe une diversité importante dans la formulation empirique des transports d'eau, avec cependant deux grandes classes :

- Certains modèles expriment explicitement l'évolution de la teneur en eau moyenne de la matrice en fonction du temps de cuisson, par le biais de lois exponentielles (Yadav et Jindal, 2007b), de distribution de Weibull (Cunningham *et al.*, 2007) ou de fonctions rationnelles (Cunningham *et al.*, 2007; Ogawa *et al.*, 2011). À noter que pour intégrer l'effet variétal sur les transferts d'eau du grain de riz, Yadav et Jindal (2007b) ont, par régressions multiples, exprimé leur constante empirique en fonction des propriétés physicochimiques du grain de riz (teneur en amylose par exemple). Cependant, les valeurs prédites surestiment les teneurs en eau mesurées.
- D'autres modèles proposent un potentiel d'échange global relatif à l'écart entre la teneur en eau moyenne du système et la teneur en eau de saturation (Dutta *et al.*, 2008).

L'ensemble de ces formulations empiriques est à base de constantes sans signification physique et leur extrapolation à des variétés ou modes de cuisson différents n'est pas réalisable.

Contrairement aux approches empiriques, les approches mécanistiques sont basées sur des forces motrices aux transferts ayant une signification physique. Concernant les transferts d'eau sans couplage à la gélatinisation, la force motrice aux transferts peut être un gradient de concentration telle que la loi de Fick (Aguerre *et al.*, 2008; Bakalis *et al.*, 2009; Cafieri *et al.*, 2008; Del Nobile *et al.*, 2003; Elbert *et al.*, 2001; McGuinness *et al.*, 2000; Perez *et al.*, 2012;

[Stapley et al., 1998](#); [Takeuchi et al., 1997](#)), ou de pression telle que la loi de Darcy ([Davey et al., 2002](#)). À noter qu'il existe des approches combinant plusieurs forces motrices. Ainsi, [Zhu et al. \(2011\)](#), [Davey et al. \(2002\)](#) et [Fasano et al. \(2011\)](#) décrivent les transports d'eau avec un gradient de teneur en eau ainsi qu'un gradient de pression lié à la porosité du produit. Les transports d'eau au sein de la matrice peuvent également être influencé par ses propriétés viscoélastiques ([Zhu et al., 2011](#)). Du fait de la faible porosité du grain de riz (proche de 3%, [Bakalis et al. \(2009\)](#)), l'approche de Darcy paraît inappropriée.

Certaines approches considèrent que la phase de relaxation du polymère ([Camera-roda et Sarti, 1990](#)) a un impact sur le transport d'eau ([Cafieri et al., 2008](#); [Stapley et al., 1998](#)). Le temps de relaxation d'un polymère dépend de sa teneur en eau et correspond au temps nécessaire pour le déplissement de ses chaînes. Pour un système donné, il est à comparer avec le temps de diffusion. Pour ce faire, le nombre de Deborah est utilisé ([Grassi et Grassi, 2005](#)). Ainsi, [Del Nobile et al. \(2003\)](#) ont assimilé le spaghetti cuit à 100°C à un polymère cylindrique se relaxant en 0.06 s avant sa prise d'eau. Tout comme le spaghetti, le grain de riz est composé majoritairement d'amidon. Au vu de la très faible valeur du temps de relaxation observé sur le spaghetti, le processus de relaxation dans le cas du grain de riz pourrait être négligé.

Les transports d'eau sont contrôlés par des coefficients phénoménologiques, généralement exprimés sous la forme de coefficients apparents de diffusion. Pour l'eau, ces coefficients peuvent dépendre de la teneur en eau ([Davey et al., 2002](#); [Del Nobile et al., 2003](#); [Fasano et al., 2011](#); [McGuinness et al., 2000](#); [Zhu et al., 2011](#)), de la température ([Aguerre et al., 2008](#); [Bello et al., 2010](#); [Perez et al., 2012](#); [Shittu et al., 2012](#); [Thakur et Gupta, 2006](#)) ou des deux simultanément ([Takeuchi et al., 1997](#)).

L'ensemble des modèles cités ne prennent pas en compte la gélatinisation alors que ce phénomène a un impact majeur sur les transports d'eau au sein d'une matrice gélatinisable ([Gomi et al., 1996](#)).

1.2.2.2. Prise en compte de la gélatinisation

Comme est exposé dans la partie 1.1.2.2, les propriétés de transport d'une matrice gélatinisable tel que le grain de riz sont liées à son degré de gélatinisation. Afin de traduire cette propriété, plusieurs stratégies ont été développées dans la littérature.

Des approches ont été proposées, considérant deux populations d'eau : eau libre qui est consommée (réaction d'ordre 1) pour former de l'eau liée à l'amidon gélatinisé si les conditions de teneur en eau et température sont favorables. Cette hypothèse se traduit par

l'ajout d'un terme « puits » dans la loi de conservation de l'eau ([Elbert et al., 2001](#); [Fasano et al., 2011](#)). [Fukuoka et al. \(2000\)](#) ont constaté par IRM sur des plaques de pâte de blé cuites partiellement à 90°C dans l'eau puis refroidies et équilibrées à 25°C, que les profils de teneur en eau d'équilibre ne sont pas « plats », laissant supposer que le simple gradient de teneur en eau en tant que force motrice aux transports (Loi de Fick) paraît non adapté. Partant de cette observation, ces auteurs ont développé une nouvelle force motrice pour les transports d'eau au sein d'une matrice gélatinisable : la Water Demand WD . Cette quantité locale traduit l'écart à la teneur en eau de saturation d'un amidon au regard de son degré de gélatinisation, appelé « TEG ». Selon ce concept, l'eau migrerait en direction des potentiels croissants de WD , contrairement au transport d'eau généré par un gradient de teneur en eau. De nombreuses fonctions WD empiriques peuvent être définies en fonction de la teneur en eau (figure 19) et le choix parmi celles-ci reste empirique.

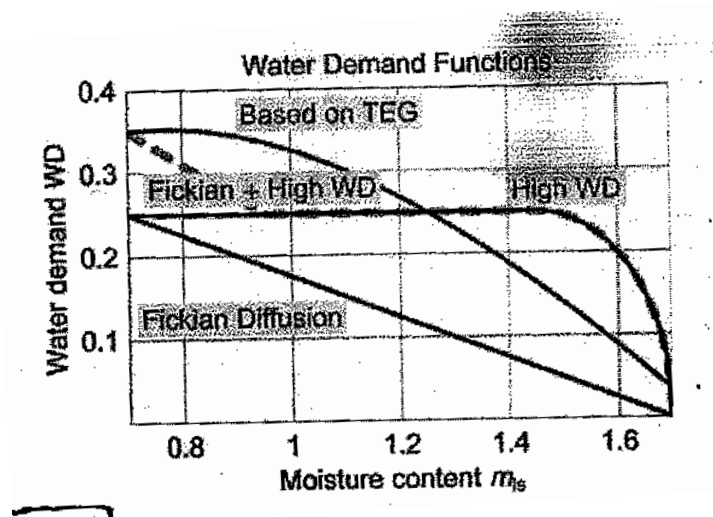


Figure 19. Formes des fonctions WD en fonction de la teneur en eau (base sèche)
([van den Doel et al., 2009](#)).

Du fait du choix empirique des fonctions WD et du domaine restreint de validité de la fonction TEG , cette approche ne permet pas de décrire la prise d'eau d'un amidon natif à basse température ($T < 60^{\circ}\text{C}$) ou celle d'un amidon gélatinisé à haute température ($T > 100^{\circ}\text{C}$). Cette approche a été également utilisée par [van den Doel et al. \(2009\)](#) pour modéliser le transport d'eau durant la cuisson du riz, sans validation expérimentale.

Une amélioration de ce concept Water Demand a été proposée par [Watanabe et al. \(2007\)](#). Ces derniers auteurs ont développé un nouveau potentiel : la « Water Demand relative ». Cette nouvelle variable correspond à la teneur en eau divisée par la teneur en eau maximale que l'amidon peut absorber en fonction de son degré de gélatinisation local.

Considérant la matrice comme un système multiphasique, chaque phase a son propre potentiel d'équilibre et est séparée par un coefficient de partition. Malgré un relativement bon ajustement des profils de teneur en eau prédits avec ceux acquis par IRM sur des pâtes de blé à 100°C, le choix arbitraire du coefficient de partition rend leur approche discutable. L'impact de la gélatinisation de l'amidon sur les transports d'eau est aussi parfois intégré dans le coefficient phénoménologique de transport de l'eau. Fasano *et al.* (2011), Del Nobile *et al.* (2003), Cafieri *et al.* (2008) et Stapley *et al.* (1998) ont introduit une augmentation brutale de ce coefficient lorsque la teneur en eau locale est suffisante pour gélatiniser. Certes, cette approche permet de représenter des fronts francs de diffusion d'eau, tels qu'observés par RMN dans des matrices amylacées en cuisson (Stapley *et al.*, 1998), mais ne traduit pas la capacité d'absorption de l'amidon en fonction de son degré de gélatinisation local. Fukuoka *et al.* (2000) et Watanabe *et al.* (2001) proposent une dépendance directe du coefficient de diffusion de l'eau au degré de gélatinisation. En fait, ces modèles augmentent les coefficients phénoménologiques alors que c'est la force motrice qui est modifiée par la gélatinisation.

Un autre aspect important de la cuisson est la représentation des phénomènes de redistribution de l'eau en post-cuisson (matrice isolée du milieu liquide). Peu de modèles décrivent ce phénomène. McCarthy *et al.* (2002) et Maeda *et al.* (2009) ont formulé une loi de Fick pour représenter les transports d'eau en situation de post-cuisson avec comme conditions aux limites un flux nul imposé à l'interface du produit.

1.2.3. Modélisation du front de gélatinisation

Lors de la gélatinisation d'une graine amylacée, il apparaît un front de gélatinisation qui progresse de la périphérie vers le centre natif. Ce front peut être observable par biréfringence (Sayar *et al.*, 2003). La figure 20 présente la progression du front de gélatinisation dans une sphère au cours du temps de cuisson

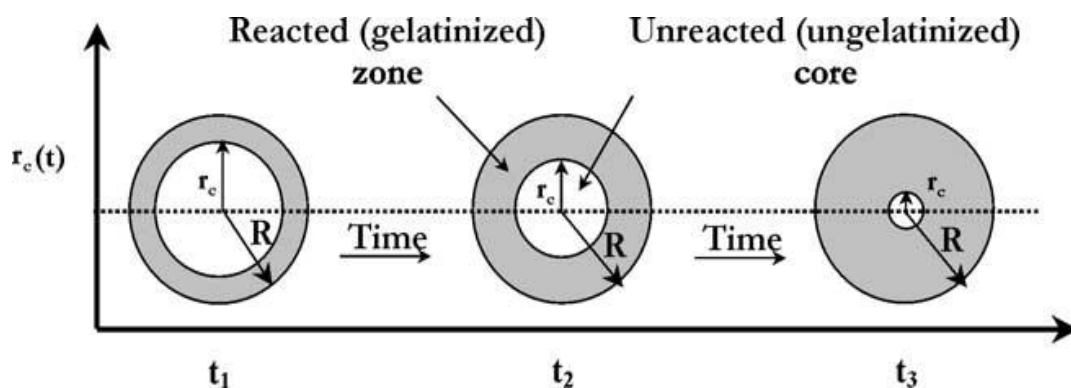


Figure 20. Évolution du front de gélatinisation $r_c(t)$ au sein d'une sphère (Sayar *et al.*, 2003).

Deux grandes approches existent dans la littérature pour prédire la position de front de gélatinisation :

- Les modèles mécanistiques à fronts considèrent l'existence d'une teneur en eau critique seuil à partir de laquelle la gélatinisation se produit et les propriétés de transport de l'eau sont favorisées. Dans cette configuration est établie une vitesse d'avancée du front de gélatinisation issue de la loi de conservation de l'eau dans le système. Cette approche a été employée par McGuinness *et al.* (2000), Davey *et al.* (2002) et Fasano *et al.* (2011) pour décrire la gélatinisation progressive respective du grain de riz et du spaghetti en cuisson. Physiquement, la considération d'une teneur en eau seuil pour la gélatinisation est licite, comme décrit dans la littérature (Eliasson, 1980). Cependant, ces modèles ne proposent que des solutions asymptotiques et supposent un régime pseudo-stationnaire (flux constant) des transports d'eau dans la zone gélatinisée, les rendant peu utilisables.
- Les approches empiriques. Certains auteurs considèrent la vitesse du front de gélatinisation comme étant contrôlée par une constante de vitesse de consommation de l'amidon natif pour former de l'amidon gélatinisé à cette interface en formulant l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 (Sayar *et al.*, 2003). Cependant, la gélatinisation dépendant de la teneur en eau et de la température, l'utilisation d'une telle constante ne paraît pas adaptée. D'autres auteurs matérialisent le front de gélatinisation par le front d'eau qui progresse dans la matrice. Pour ce faire ils induisent une augmentation brutale de la diffusivité apparente de l'eau lorsque les conditions de température et teneur en eau locales permettent la gélatinisation. Ainsi, pour des spaghettis, Del Nobile *et al.* (2003) ont obtenu une bonne correspondance entre leurs fronts d'eau simulés et le positionnement du front de gélatinisation déterminé expérimentalement.

1.2.4. Modélisation de la cuisson du riz brun

Doté d'une couche externe supplémentaire (le péricarpe), le riz brun présente des propriétés de transport d'eau différentes de celles du riz blanc. Des approches empiriques (lois exponentielles) ont été utilisées pour décrire la prise d'eau du riz brun (Cheevitsopon et Noomhorm, 2011). Il est possible de décrire les transports d'eau pour le riz brun en considérant un gradient de concentration (loi de Fick : Thakur et Gupta (2006) ; Bello *et al.* (2010); Shittu *et al.* (2012)). Lorsqu'elle est considérée, la résistance offerte par le péricarpe au transfert d'eau du riz brun est souvent traduite par la formulation d'une condition aux limites de type Neumann à l'interface (Engels *et al.*, 1986). Il existe assez peu de modèles de cuisson de riz brun dans la littérature.

1.2.5. Modélisation de la déformation

L'absorption d'eau du grain durant la cuisson s'accompagne d'un gonflement. Ci-après sont présentées les approches empiriques puis mécanistiques décrivant la déformation de matrices solides au cours d'une cuisson.

Trois classes de modèles empiriques peuvent être distinguées : ceux exprimant les dimensions du système en fonction de la teneur en eau moyenne ([Bakalis et al., 2009](#); [Takeuchi et al., 1997](#)), ceux reliant explicitement les dimensions du système à l'évolution du temps ([Cheevitsopon et Noomhorm, 2011](#); [Yadav et Jindal, 2007a](#)), et enfin ceux établissant une vitesse de l'interface proportionnelle à la densité de flux à l'interface du système (hydrogel ; [Lamberti et al. \(2011\)](#)). Dans toutes ces approches citées, la déformation globale (rayon, épaisseur) est estimée, mais les déformations locales au sein de la matrice ne sont pas définies et ne garantissent pas la conservation de l'eau. Il existe plusieurs possibilités de représenter la déformation d'une matrice telle que le grain en cuisson :

- Établir mathématiquement l'expression d'une vitesse de l'interface à partir de la loi de conservation de l'eau ([Aguerre et al., 2008](#); [Alsoy et Duda, 2002](#); [Bello et al., 2010](#); [Davey et al., 2002](#); [McGuinness et al., 2000](#)). Cette approche permet uniquement de décrire la déformation de l'interface de la matrice sans information sur la déformation locale au sein du grain.
- Formuler une loi mécanique élastique linéaire (Loi de Hooke) reliant contrainte et déformation en faisant intervenir la teneur en eau locale ([Del Nobile et al., 2003](#); [Perez et al., 2012](#)). Dans le cas du grain de riz, et à hautes températures, ce dernier subit une augmentation volumique allant jusqu'à 500% de son volume initial. Les lois mécaniques linéaires élastiques ne s'appliquent que dans le cas des petites déformations ($< 20\%$ (v/v)), ce qui ne permet pas de l'appliquer au grain de riz. De plus, ces lois nécessitent un grand nombre de paramètres à ajuster dont la détermination expérimentale est difficile (Module de Young, coefficient de dilatation hydrique, etc...).
- Appliquer la transformée d'Euler-Lagrange ([Fasano et al., 2011](#); [Zhu et al., 2011](#)). Cette dernière est particulièrement adaptée pour la description de systèmes en mouvement (mécanique du solide, mécanique des fluides). Elle est basée sur l'existence de deux repères : un se déplaçant à la vitesse du squelette solide (repère Lagrangien) et un autre servant à décrire le mouvement réel observé (repère Eulérien). La variation d'une quantité physique pour une particule donnée est la variation locale plus un terme convectif prenant en compte le mouvement relatif entre ces deux repères. L'application de cette méthode s'accompagne d'une mise à jour nécessaire des nœuds du maillage servant au calcul des

gradients de concentration ([Donea, 2004](#)). Cette méthode permet de traduire localement et de manière conservative la déformation.

De manière générale, la non prise en compte de la déformation lors de transferts de matière peut aboutir à des coefficients de diffusion erronés ([Roca et al., 2008](#)). La déformation doit donc être intégrée dans le modèle. Parfois, des effets de pression de gonflement sont intégrés dans l'expression du coefficient de diffusion ([Zhu et al., 2011](#)).

1.2.6. Modélisation des pertes de matières en cuisson

Au cours du processus de cuisson, le grain de riz subit des pertes matières (totales et solubles) importantes. Plusieurs approches existent dans la littérature pour prédire ces processus.

1.2.6.1. Approches empiriques

Il existe globalement deux classes de modèles empiriques pour décrire les pertes solides totales en cuisson :

- Modèles explicitant les pertes totales en fonction de la durée de cuisson, par le biais de lois exponentielles ([Ogawa et al., 2011](#)) ou de puissance ([Grassi et Grassi, 2005](#); [Yadav et Jindal, 2007b](#)). À noter que Yadav et Jindal ([2007b](#)) ont tenté d'exprimer par régressions multiples leur constante d'ajustement en fonction des caractéristiques physicochimiques de 10 riz Thaï étudiés.
- Modèles considérant les pertes solides comme obéissant à une réaction d'ordre 1 ([Njintang et Mbofung, 2003](#)).

1.2.6.2. Approches mécanistiques

1.2.6.2.1. L'érosion de surface

Du fait du traitement hydrothermique, la périphérie de la matrice subit une déstructuration qui peut aboutir à une érosion de sa surface. Le mode de représentation majoritairement employé est celui de considérer une vitesse d'érosion de l'interface constante (cinétique d'ordre 0). Afin de représenter le phénomène d'érosion périphérique du grain de riz en cuisson, Davey et al. ([2002](#)) proposent un modèle discontinu supposant qu'une couche d'épaisseur donnée s'enlève à chaque intervalle de temps t_p (peeling time) sitôt que cette dernière est gélatinisée. En termes d'ordre de grandeur, et selon la température considérée, les vitesses d'érosion de surface de matrices non alimentaires (polymères) varient de 10^{-7} à 10^{-8} m.s^{-1} ([Helbling et al., 2010](#); [Katzhendler et al., 1997](#); [Lamberti et al., 2011](#)).

1.2.6.2.2. La diffusion d'espèces hors du grain

Lors de la cuisson, le riz perd une quantité non négligeable de solutés tels que l'amylose. Ce type de transport du grain vers le milieu de cuisson est généré par un gradient de concentration. Il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle mécanistique de diffusion de solutés d'une graine amyliacée en cuisson. Certaines approches existent en pharmaceutique ([Lamberti et al., 2011](#)) ou pour des systèmes alimentaires hors cuisson comme la gélatine ([Broyart et al., 2008](#)). Certains modèles non alimentaires décrivant des relargages de molécules incluent un terme supplémentaire de dissolution (constante de dissolution exprimée en s^{-1}) dans leur loi de conservation. Ce phénomène est un préalable à la diffusion de la molécule au sein de la matrice ([Grassi et Grassi, 2005](#); [Wu et al., 2005](#)).

1.2.7. Modélisation de l'absorption d'un volume fini de cuisson

Il n'existe pas dans la littérature de modèles décrivant ce phénomène dans le cas de la cuisson à l'eau d'amyliacées. Pourtant, ce dernier est à la base de l'utilisation des cuiseurs à riz. Cependant, dans le domaine de la pharmaceutique, la formulation de conditions aux limites transitoires à l'interface matrice/milieu de dissolution est employée ([Galdi et Lamberti, 2012](#)).

1.3. Conclusions et objectifs de l'étude

L'analyse bibliographique montre que l'opération de cuisson du riz met en œuvre un grand nombre de couplages pour la plupart irréversibles. La température couplée à la teneur en eau induit la gélatinisation du grain et la fusion des complexes amylose-lipides, ce qui favorise l'hydratation et provoque le gonflement du grain. En parallèle, le grain perd une partie non négligeable de matière soluble et insoluble. L'ensemble de ces processus a un impact majeur sur la texture du riz cuit.

D'autre part, cette revue bibliographique fait état de modèles de cuisson partiellement satisfaisants, du fait qu'ils n'intègrent pas totalement la physique du système, notamment l'interaction eau-amidon. De plus, très peu de modèles réalisent des couplages pourtant essentiels à la bonne description des phénomènes, tel que le transport d'eau lié au degré de gélatinisation de l'amidon, le gonflement local lié à un flux d'eau local, etc.... Ces lacunes montrent le besoin de développer des modèles mécanistiques de cuisson plus robustes intégrant d'une manière conservative et couplée l'ensemble des phénomènes de transferts et transformations se déroulant durant la cuisson

Les objectifs de la thèse se focalisent donc sur :

- 1) La détermination expérimentale des mécanismes à l'origine des phénomènes observés en cuisson, par l'établissement d'une base de données des transitions thermiques de l'amidon, de l'évolution structurale du grain et l'étude cinétique des teneurs en eau, amylose soluble et pertes solides au sein du grain et à différentes températures.
- 2) Le développement d'une stratégie mécanistique de modélisation du couplage des transports d'eau, de la déformation et de la gélatinisation de l'amidon du grain durant la cuisson du riz blanc (modèle « binaire »).
- 3) L'adaptation du modèle « binaire » au cas du riz brun, en s'appuyant sur ses particularités structurales et d'hydratation mises en évidence expérimentalement et comparées au riz blanc.
- 4) La création d'un modèle plus complexe (modèle « ternaire »), reprenant les bases du modèle « binaire » et intégrant les phénomènes de transports de matières solubles hors du grain ainsi que l'érosion périphérique du grain mise en évidence expérimentalement.
- 5) L'utilisation des modèles ainsi obtenus pour simuler des scénarios de cuissons en eau ajustée et comparer les profils prédits de teneur en eau et de gélatinisation à des données de texture.

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

2.1. Caractérisation des matières premières

2.1.1 Variétés de riz étudiées

Deux variétés de riz commerciales ont fait l'objet d'investigations expérimentales : les variétés de riz ronds Coréens *Japonica Chil-bo* et *Chu-cheong*. Ces dernières ont été récoltées entre les années 2009 et 2010. Pour ces deux variétés de riz, les versions riz blanc et riz brun ont été étudiées. Le riz est reçu en sacs de jute et stocké en chambre froide à + 4°C. Plusieurs jours avant son utilisation, les grains sont reconditionnés en bocaux plastiques et placés en salle climatisée à 20°C.

2.1.2. Caractérisation physicochimique des matières premières

Plusieurs méthodes expérimentales ont été réalisées afin de connaître la composition physicochimique initiale des grains de riz.

2.1.2.1. Teneurs en eau et matière sèche

Les teneurs en eau et matière sèche du grain sont mesurées par pesée sur farines après séchage à 130°C durant 2h selon la norme [AFNOR \(2010\)](#). Les variétés *Chil-bo* et *Chu-cheong* ont une teneur en eau similaire de 13% (bh).

2.1.2.2. Teneurs en amidon et amylose

La teneur en amidon total a été déterminée par solubilisation à la soude et dosage enzymatique, selon la norme [AFNOR \(1996\)](#).

La teneur en amylose des grains a été déterminée par DSC, selon la méthode développée par Mestres *et al.* ([1996](#)). La technique est basée sur les changements des enthalpies de fusion des complexes amylose-lipides en présence de L- α -lysophosphatidylcholine. Une répétition est faite pour chaque mesure.

Par ces méthodes, les teneurs en amidon des riz blancs *Chil-bo* et *Chu-cheong* sont similaires et valent 80 %, et leurs teneurs en amylose sont de 16.4 et 18.4% (bs) respectivement.

2.1.2.3. Teneurs en protéines

Les teneurs en protéines des riz ont été déterminées en double par la méthode de Kjeldhal (N $\times$ 5.7). Les teneurs en protéines obtenues sur les riz blancs *Chil-bo* et *Chu-cheong* sont équivalentes et de 5.9% (bh).

2.1.2.4. Biométrie

Les dimensions géométriques moyennes des grains de chaque variété de riz blanc ont été mesurées selon la méthode développée par [Vidal et al. \(2007\)](#). La surface S , le demi-petit-axe « a » ainsi que le demi-grand axe « b » projetés de 250 grains sont mesurés au scanner et leur mesure en pixels est convertie en unités métriques (millimètres). En faisant l'hypothèse que leur épaisseur « c » est proche de leur demi-petit axe « a », les surface S et volume V des riz de forme ellipsoïdale sont données par les formules (2) et (4) suivantes :

$$S = 2\pi a \left(a + \frac{b}{e} \right) \text{Arcsin}(e) \quad (2)$$

avec « e » l'excentricité donnée par

$$e = \sqrt{(b^2 - a^2) / b^2} \quad (3)$$

$$V = \frac{4}{3} \pi a^2 b \quad (4)$$

Les rayons moyens R ($R = 3V / S$) de la sphère équivalente obtenus pour les 2 riz blancs *Chil-bo* et *Chu-cheong* étudiés sont respectivement de 1.58 et 1.65 ± 0.03 mm.

La masse moyenne (g) d'un grain de riz blanc a été calculée par la pesée et le comptage (compteur à grains Numigral) d'une masse d'environ 20 g de riz et vaut 20.7 ± 10^{-1} mg. Le rapport masse/volume (biométrie) permet d'obtenir la masse volumique apparente du grain. Cette dernière est d'environ 1253 kg.m^{-3} .

2.2. Cinétiques de transferts matière

2.2.1. Schéma d'ensemble du protocole

La figure 21 représente une vue d'ensemble du protocole de suivi cinétique des paramètres physicochimiques durant la cuisson du riz :

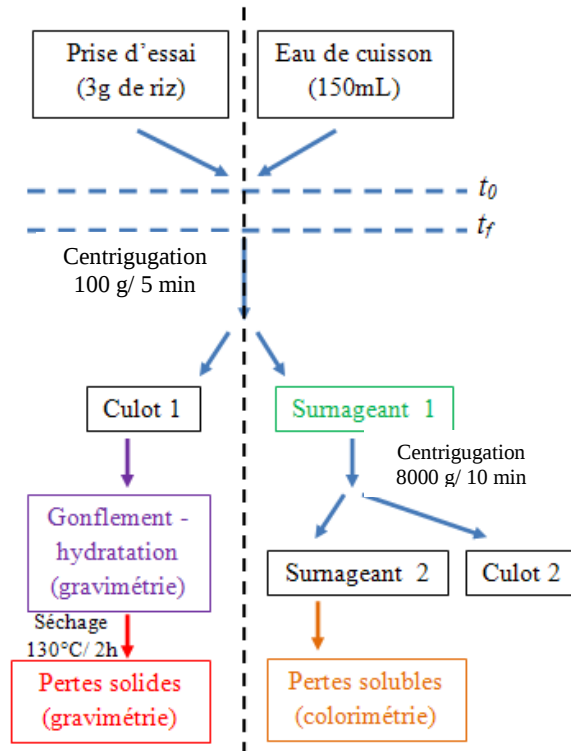


Figure 21. Schéma du protocole de suivi des paramètres physicochimiques durant la cuisson du riz.

2.2.2. Absorption d'eau

La mesure de l'absorption d'eau des grains durant la cuisson s'opère par gravimétrie. Une masse de 3 g de grains de riz (prise d'essai) est mise dans une boule à thé métallique. Celle-ci est plongée dans un bécher en aluminium contenant un volume de 150 mL d'eau préalablement déionisée équilibré au bain-marie à agitation à une température constante et régulée à $50-100^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Ce trempage est réalisé durant 2 min à 4 h. Pour un temps défini de trempage, la boule à thé est centrifugée à 100 g durant 5 min. Le surnageant 1 ainsi que l'eau de cuisson sont préservés pour étudier les pertes d'amidon (cf. partie 2.2.3.1). Les grains cuits humides (culot 1) sont pesés (masse m_h) puis séchés à 105°C jusqu'à obtenir un poids constant (masse m_s). La teneur en eau moyenne X_1 (base sèche) du grain est calculée en utilisant la formule suivante :

$$X_1 = \frac{m_h - m_s}{m_s} \quad (5)$$

Les cinétiques d'absorption de l'eau du grain au cours du temps de cuisson ont été établies à 50, 65, 75, 85, 95°C et 100°C.

2.2.3. Pertes de matières

2.2.3.1. Pertes d'amidon soluble

Le surnageant 2 issu de la centrifugation à 8000 g de la phase liquide totale de cuisson (cf. partie 2.2.1) est filtré avec un filtre de porosité 0.45µm. Le filtrat fait l'objet d'un dosage colorimétrique à l'iode de l'amylose et de l'amylopectine solubles à partir des absorbances mesurées à 620 et 545 nm respectivement ([Mestres et al., 1997](#)). Les pertes d'amylose et d'amylopectine solubles du grain sont exprimées en pourcentages massiques respectifs de l'amylose et l'amylopectine initialement présents dans la prise d'essai (3 g).

2.2.3.2. Pertes solides et cinétiques d'érosion

La différence entre la masse sèche initiale et finale (m_s , fin de cuisson) de la prise d'essai permet d'obtenir la quantité de pertes solides totales subies par les grains au cours de la cuisson. En soustrayant la perte de leur amidon soluble, il est possible de déterminer la quantité de matière insoluble perdue.

Dans le cadre de notre étude, nous avons fait l'hypothèse d'un grain de riz sphérique constitué d'eau, d'amylose mobile et d'une matière sèche squelettique hors amylose. Cette dernière quantité est obtenue par bilan matière, en réalisant la différence entre la masse sèche totale ($m_s(t)$) et la masse d'amylose ($m_{AMY}(t)$) présente au sein du grain au cours du temps. La masse $m_{AMY}(t)$ est calculée par différence entre la masse d'amylose présente dans le grain initialement et la quantité d'amylose solubilisée dans l'eau de cuisson au temps t . À partir de cette masse, et connaissant approximativement la masse volumique intrinsèque ρ_3^0 de la matière sèche du grain (1300kg.m⁻³, calculée à partir des masse et volume moyens du grain), nous pouvons calculer au cours du temps l'évolution du rayon équivalent $\xi_{\max}$ de la sphère squelettique donnée par la relation :

$$\xi_{\max} = \left(\frac{3(m_s(t) - m_{AMY}(t))}{4\pi\rho_3^0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

En traçant l'évolution de la variable $\xi_{\max}$ au cours du temps de cuisson (figure 22), il est possible d'obtenir la vitesse d'érosion v_{eros} (m.s⁻¹) par la relation suivante :

$$\frac{\partial \xi_{\max}}{\partial t} = -v_{\text{eros}} \quad (7)$$

Les résultats à 65, 75, 85 et 95°C sont présentés par la figure 22.

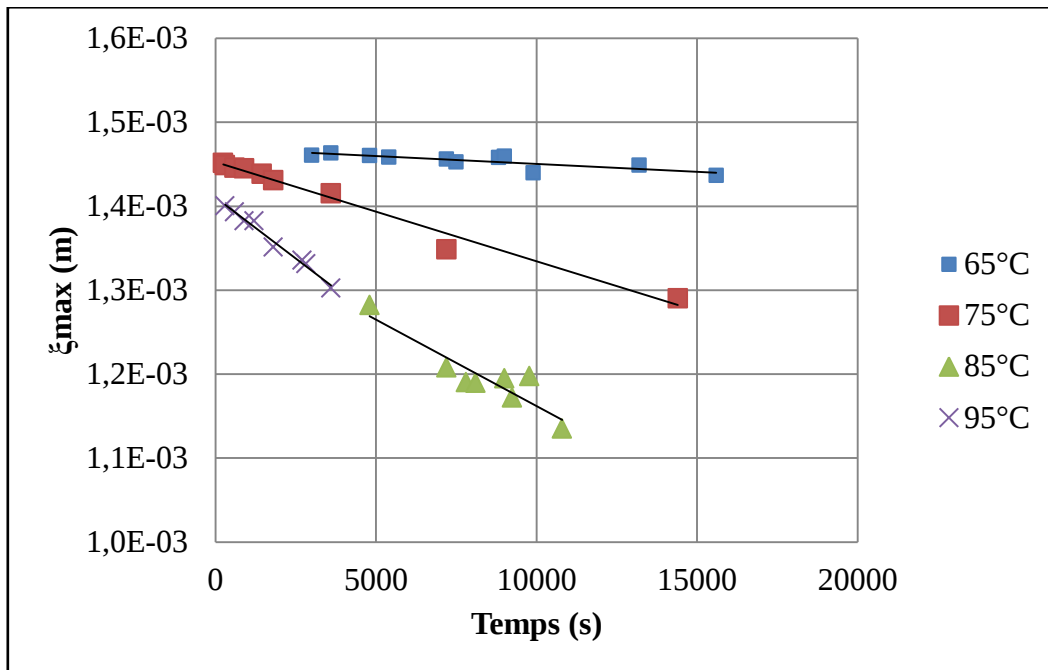


Figure 22. Évolution du rayon de sphère équivalente squelettique $\zeta_{\max}$ (m) au cours de temps de cuisson (s) à 65, 75, 85 et 95°C en excès d'eau.

2.3. Mesures des transitions thermiques de l'amidon

Il est possible par DSC (Differential Scanning Calorimetry) de mesurer sur des mélanges de farine de riz et d'eau les enthalpies massiques de transitions thermiques (conversion) de l'amidon que sont la gélatinisation et la fusion des complexes (J.g^{-1}).

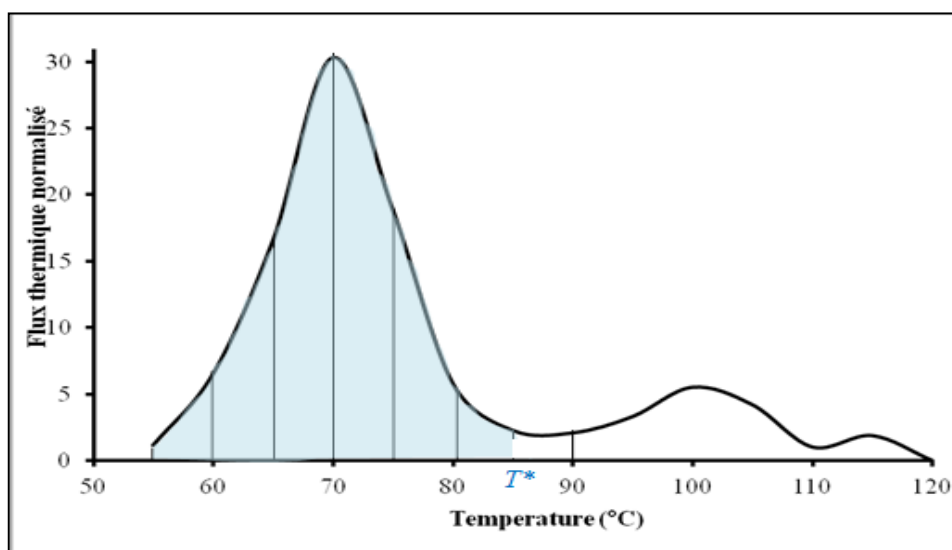


Figure 23. Thermogramme normalisé obtenu par DSC sur des mélanges de farine de riz-eau de teneur en eau égale à 2.88 kg.kg⁻¹ (bs).

La figure 23 montre un thermogramme d'un mélange farine de riz-eau de teneur en eau 2.88kg.kg⁻¹ (bs) (excès d'eau). L'enthalpie totale de conversion de l'amidon peut être obtenue en calculant l'aire totale sous la courbe. En segmentant la courbe par tranches verticales d'épaisseur $T = 5^{\circ}\text{C}$, il est possible d'évaluer l'enthalpie partielle de conversion de l'amidon $\Delta H_c(T^*)$ (zone bleue sur la figure 23). Le degré de conversion α à la température T^* est alors donné par la formule :

$$\alpha(T^*) = \frac{\Delta H_c(T^*)}{\Delta H_e} \quad (8)$$

où ΔH_e est l'enthalpie massique totale mesurée en excès d'eau (J.g⁻¹).

Le protocole détaillé ainsi que l'ensemble de la démarche sont expliqués dans la publication 2.

2.4. Évolution de la structure et du front de gélatinisation du grain en cuisson

La figure 24 présente de manière schématique la succession des étapes expérimentales permettant l'observation par microscopie de la structure et du front de gélatinisation du grain de riz au cours du temps de cuisson.

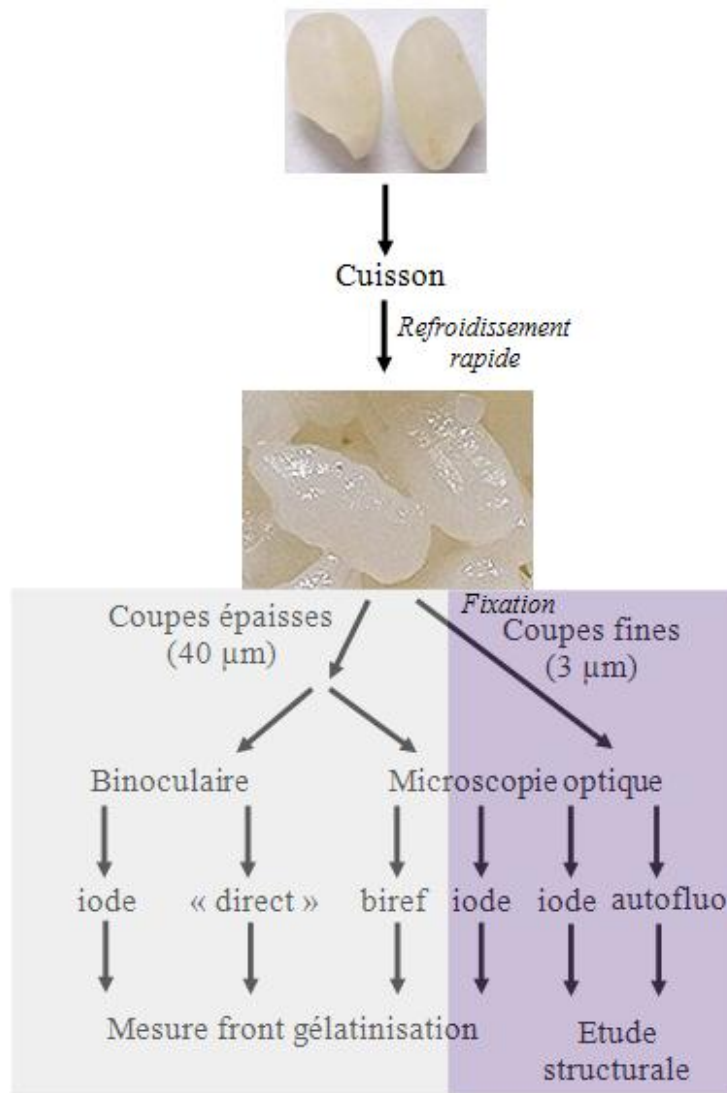


Figure 24. Schéma du protocole d'étude microscopique de la gélatinisation et de la structure du riz cuit (« biref »=biréfringence, « autofluo »=autofluorescence).

Les études du front de gélatinisation et structurales à 50, 75 et 95°C ont été toutes deux effectuées en suivant le protocole de cuisson énoncé dans la partie 2.2.2. Le suivi de la progression centripète du front de gélatinisation au cours de la cuisson a été réalisé sur coupes de matériel cuit frais (coupes épaisses de 40µm) selon 4 modes d'observation:

- Directement, à la loupe binoculaire (« direct », figure 24).
- Au microscope sous lumière polarisée, en observant la perte de biréfringence lors de la gélatinisation du grain (« biref », figure 24).
- Au microscope sous lumière visible ou à la loupe binoculaire avec coloration préalable des coupes à l'iode (« iode », figure 24).

En termes de répétitions, et suivant la difficulté à la coupe au vibratome, de 7 à 21 coupes ont été analysées pour chaque mode d'observation et condition de cuisson, permettant ainsi d'établir sur la gamme de temps 0-30 min des cinétiques de front de gélatinisation.

Parallèlement, des grains cuits ont été soumis à une fixation chimique afin d'obtenir des coupes fines (3 μm) au microtome et ainsi permettre une étude structurale du grain de riz en cours de cuisson.

Deux modes d'observations microscopiques ont été employés :

- Sous lumière visible, avec une coloration préalable à l'iode (« iode », figure 24).
- Par autofluorescence des parois cellulaires (acides féruliques) du grain avec des longueurs d'onde d'excitation et d'émission de 340-380 nm et 425 nm respectivement.

Concernant l'étude structurale, seulement quelques coupes ont été observées sur des grains de riz cuits en excès d'eau à 75°C pendant 30 min.

Le détail des protocoles expérimentaux des investigations microscopiques menées lors de mes travaux de thèse figure dans la publication 1.

Chapitre 3 : Résultats

Chapitre 3 : Résultats

L'ensemble des résultats obtenus au cours de mes travaux peuvent être catégorisés en deux sous-parties, chacune de ces dernières étant rattachée à la réalisation d'un certain nombre de publications scientifiques :

1. Un volet expérimental, focalisé sur les deux thématiques suivantes :
 - a. Suivi par des techniques microscopiques du front de gélatinisation et de l'évolution structurale du grain de riz au cours de sa cuisson à 50, 75 et 95°C en excès d'eau. Ces travaux ont fait l'objet de la publication 1.
 - b. Étude et prédiction des transitions thermiques de l'amidon sur mélanges farines de riz-eau par DSC et établissement des cinétiques d'absorption d'eau du grain de riz en excès d'eau à 50, 75 et 95°C. Ces travaux ont fait l'objet de la publication 2.
2. Un volet modélisation, présentant par complexité croissante les modèles de cuisson développés, leur validation expérimentale et parfois leurs applications :
 - a. Le modèle « binaire » (eau, matière sèche squelettique) appliqué au riz blanc et couplant transports d'eau, gélatinisation de l'amidon et déformation, avec une validation expérimentale pour des cuissons en excès d'eau à 50, 75 et 95°C. Ce modèle a été à l'origine de la publication 3.
 - b. Le modèle « binaire » appliqué au riz brun, avec l'analyse et l'intégration des effets du péricarpe sur les transports d'eau au sein du grain et une validation expérimentale aux mêmes températures de cuisson que pour le riz blanc. Est également abordée dans cette section l'application du modèle « binaire » à la prédiction de la texture du riz cuit pour différents scénarios, en particulier en milieu de cuisson limitant en eau (cuiseur à riz). Ces résultats figurent dans la publication 4.
 - c. Le modèle « ternaire » (eau, amylose soluble, matière sèche squelettique) qui est une extension du modèle « binaire », avec la prédiction supplémentaire du transport de l'amylose soluble ainsi que de l'érosion périphérique du grain de riz blanc au cours de sa cuisson. Ces travaux sont exposés dans la publication 5.

3.1. Résultats expérimentaux

3.1.1. Publication 1: Starch gelatinization distribution and peripheral cell disruption in cooking rice grains monitored by microscopy

Journal of Cereal Science 56 (2012) 699–705



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Cereal Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcs



Starch gelatinization distribution and peripheral cell disruption in cooking rice grains monitored by microscopy

A. Briffaz^a, C. Mestres^{a,*}, J. Escoute^b, M. Lartaud^b, M. Dornier^c

^a UMR QUALISUD, CIRAD, TA 95/16, 73 rue J.F. Breton, 34398 Montpellier cedex 5, France

^b UMR AGAP, CIRAD, TA 108/02, Avenue Agropolis, 34398 Montpellier cedex 5, France

^c UMR QUALISUD, Montpellier SupAgro, TA 95/16, 73 rue J.F. Breton, 34398 Montpellier cedex 5, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 May 2012

Received in revised form

28 August 2012

Accepted 8 September 2012

Keywords:

Rice

Cooking

Gelatinization

Microscopy

ABSTRACT

Starch gelatinization kinetics governs rice cooking behaviour (cooking time and texture). Starch gelatinization however occurs unevenly in the cooking grain. The aim of this study was to investigate the dynamics of starch gelatinization topography in rice kernels cooked in excess water at two temperatures: 75 °C and 95 °C, for times ranging from 5 to 30 min. Gelatinization front position was assessed over time on 40 µm cross sections using four different tracking methods: directly or after iodine staining using a microscope or a stereomicroscope under normal or polarized light. The four methods gave similar results and the obtained kinetics can be used to model starch gelatinization during grain cooking.

In parallel, changes in the structure of the peripheral area of cooked grains were investigated on 3 µm cross sections under the same cooking conditions. Microscopic observations by auto fluorescence and after iodine staining revealed dynamic peripheral cell disruption at the same time as starch gelatinization, which may have a major impact on starch leaching and hence on the textural properties of the cooked grain.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Rice (*Oryza sativa* L.) is the most important staple food for a large part of the world's human population, especially in East and South Asia, the Middle East, Latin America, and the West Indies. After maize (corn), rice is the second most widely produced grain worldwide.

Milled rice is made up of 77.6% starch, 4.5–10.5% proteins, 0.3–0.5% crude fat and 14% water (wet basis) (Champagne et al., 2004). Rice starch is composed of amylose and amylopectin, whose proportions vary with the variety concerned. The starch consists of very small polygonal granules with a mean diameter of 5 µm (Vidal et al., 2007). It is the smallest starch granule of any of the common edible starches.

Rice can be cooked in boiled excess water (European style) or in limited water in a rice cooker (Asian style). Depending on the cooking conditions (temperature, time, water-to-rice ratio, etc.), the rice grain undergoes specific structural and physicochemical transformations. The two main phenomena involved are starch

gelatinization and water imbibition (swelling). They have a strong impact on the final texture of the cooked rice (Mestres et al., 2011).

Starch gelatinization is an endothermic process that corresponds to the loss of starch crystallinity in the starch granules under particular heat and moisture conditions. Not all granules in any one sample gelatinize at the same temperature; rather gelatinization occurs over a temperature range of about 8–15 °C (Chungcharoen and Lund, 1987; Shih et al., 2007). In addition, the gelatinization temperature depends on the rice variety.

Rice cooking level is directly linked to the extent of starch gelatinization and rice cooking time is linked to starch gelatinization temperature (Juliano, 1982; Juliano and Perez, 1983). In addition, gelatinization behaviour also directly influences the perceived texture of cooked rice; the higher the gelatinization temperature of the grain, the firmer the core of cooked rice will be (Mestres et al., 2011). The Ranghino test was developed in 1966 to evaluate cooking time by observing the loss of the white core when rice grains were crushed between two glass plates (Ranghino, 1966). The external gelatinized part of the grain is translucent whereas the central white core is native (He and Suzuki, 1987). Vidal et al. (2007) observed a very tight correlation between rice grain translucency and the level of starch gelatinization, measured by differential scanning calorimetry (DSC). Another way to evaluate

* Corresponding author. Tel.: +33 4 67 61 44 73; fax: +33 4 67 61 44 44.
E-mail address: Christian.mestres@cirad.fr (C. Mestres).

the extent of starch gelatinization is the iodine binding capacity of starch. The latter increases with the extent of swelling and solubilisation of starch and is therefore an appropriate indicator of the gelatinization process (Conde-Petit et al., 1998). On potato cylinders, Lamberg and Olsson (1989) observed that gelatinized starch turns blue more rapidly and with a darker colour than ungelatinized starch.

It is well established that starch gelatinization is strongly influenced by the presence of water; the higher the water content, the lower the gelatinization temperature (Biliaderis et al., 1986; Donovan, 1979). This can be explained by the plasticising effect of water on the melting of starch; rice starch gelatinization endpoint temperature is thus over 100 °C when the water content is less than 50% (wb, Biliaderis et al., 1986). Since raw grains have low water content (<15% wb), starch has a gelatinization endpoint temperature of over 170 °C, and during grain boiling gelatinization indeed relies on the diffusion of water into the grain (Stapley et al., 1998). Conversely, starch gelatinization increases starch swelling power and consequently the water uptake of the cooking grain.

It is thus of major importance to know the distribution of water and gelatinization inside the rice grain over time. Thanks to gradient echo MRI techniques, it is possible to observe water penetrating into the rice grain during soaking (Horigane et al., 2006). Some research has been done on moisture distribution within cereal grains during boiling. From MRI and NMR investigations, a mathematical model has been proposed to predict water front penetration in the wheat grain boiled at 100 °C and 120 °C (Stapley et al., 1998). Thanks to microscopic methods, it is also possible to track the inward progression of the gelatinization front (thickness of the gelatinized material in micrometers) over time. This kind of investigation has already been carried out on cross sections of cooked spaghetti by monitoring of the loss of birefringence over time with a polarizing microscope (Grzybowski and Donnelly, 1977) and on blanched potato slices by combining iodine staining and translucency observations (Lamberg and Olsson, 1989).

In parallel to gelatinization, some interesting structural changes occur during rice cooking that can be evidenced by microscopic studies. Wood et al. (2001) embedded grains in glycol methacrylate resin, and sections stained with biological dyes, before observing them using light microscopy. Nakano et al. (1979) studied stained cryosections of cooked rice grains. However, in both of these studies, the sections were too small or were of poor quality and were not suitable for the evaluation of the overall histology of cooked rice (Ogawa et al., 2003). By using auto fluorescence, Ogawa et al. (2003) observed partial modification of the cell wall, explosion of the cells and the appearance of voids in the cooked grain. Horigane et al. (1999) also observed voids in the cooked grain by NMR micro imaging, but called them “internal hollows”.

When the aim is to model rice grain cooking, knowledge of the quantitative distribution of starch gelatinization in the kernel during cooking is necessary. Such data are not available. The aim of this study was thus to quantify changes in starch gelatinization topography in rice kernels steeped in excess water at two temperatures: 75 °C and 95 °C. Cross sections (40 µm thick) were observed and the progression of the gelatinization front was measured using four tracking methods: Lugol staining and direct observation using binocular (stereomicroscopy) or wide-field microscopy. In parallel, the structure of the peripheral area of steeped grains was observed on 3-µm cross sections. This combined approach gave us a more detailed picture of the effects of cooking parameters on rice physicochemical transformation and on changes in structure, and which will be useful for developing new rice cooking models.

2. Materials & methods

2.1. Sample preparation

2.1.1. Material characteristics

The rice used in this study was a commercial sample of milled round Korean “Chil-Bo” cultivar. It was harvested during fall 2009 and stored at 4 °C until use in 2010. Its average length and width were 4.77 mm and 2.76 mm respectively, with a variation coefficient of 3% (measured by image analysis according to Vidal et al. (2007)).

2.1.2. Steeping conditions

The steeping system was a thermo regulated WB22 (Memmert, Hannover, Germany) water bath whose temperature was set to 75 °C or 95 °C. Three grams of rice were placed in a tea ball. The ball was steeped in a 250 ml aluminium pot filled with 150 ml distilled water previously equilibrated at the steeping temperature. Steeping time ranged from 5 to 30 min. After steeping, the tea ball was removed; the grains were recovered and wiped with a paper towel. Steeped grains were stored in plastic pill boxes at 4 °C for one day.

2.1.3. Chemical treatment prior to sectioning

Two cross section thicknesses were investigated: 40 µm for front kinetics and 3 µm for structural observations. In the first case, cross sections were observed at low magnification and a large thickness was chosen to shorten preparation and simplify the manipulations. In the second case, observations were made under higher magnification and finer details were looked for. The procedure Glauert (1975) used for chemical treatment of rice grain was slightly modified and adapted for each thickness investigated.

For the 40-µm cross sections, steeped rice grains were soaked for 24 h (ratio 1/10 v/v) in a chemical fixation solution (5 ml acroleine, 4 ml glutaraldehyde (50%), 50 ml sodium phosphate buffer 0.2 M pH = 7.2 and 41 ml distilled water). To ensure dehydration, the grains were then washed and soaked in a 70% ethanol solution before being chilled at 4 °C for one day.

For the 3 µm cross sections, the protocol was the same as for 40 µm cross sections, with some additional steps: after the first dehydration, the cooked rice grains were immersed twice in a 95% ethanol solution for 30 min. They were then transferred in a pure ethanol solution for 24 h. The grains were wiped with a paper towel and then embedded in soft resin (500 ml Kulzer Technovit 7100, 5 g initiator, 2 ml ethylene glycol dimethacrylate and 10 ml PEG400). During this step, a 3-h vacuum cycle was introduced. After a 72-h storage immersion time at 4 °C in a fridge, the samples were treated by inclusion, i.e. they were immersed in the same soft resin as previously, but with the addition of a hardener (7% (v/v), Hardener 2, Kulzer). After being stored for several hours at 37 °C, the blocks containing the grains were completely hard.

2.1.4. Transversal sectioning of steeped rice grains

The 40-µm cross sections were cut using a vibratome (Microm HM650V). Rice grains were wiped with a paper towel and cut transversally with a scalpel at about one third the distance from their extremity. The resulting section was stuck (cut face downwards) on a round plate with superglue. Optimal vibratome parameters were applied: amplitude: 0.5, blade angle: 6°, frequency: 31 Hz and speed: 30 µm s⁻¹. The blade cut the grain transversally at each distance interval in the equatorial region.

The 3-µm cross sections were cut with an RM2255 microtome (Leica).

Several transverse cross sections were made of each steeped grain around the equatorial plane. This zone was chosen for reasons of symmetry. As the average length of a rice grain is known

(4.77 mm), it was easy to make sure we were in the region of interest.

Immediately after cutting, the cross sections were placed on a microscope slide. It should be noted that each steeped grain provided enough equatorial cross sections both for direct and post Lugol staining observations of the gelatinization front.

2.1.5. Observations of the gelatinization front

For direct observation, 40- μ m cross sections were mounted in water and coverslipped. To increase the exploitability of the picture, each cross section was observed in two ways: under transmitted polarized light using a Leica DMRXA microscope equipped with a 2.5 $\times$ objective, and in stereomicroscopy under epi-illumination mode with a Leica S8AP0 binocular. In the latter case, black paper was placed under the sample slide to enhance the contrast.

For observation after Lugol staining, the procedure recommended by MacMasters (1964) and Nougarede (1969) was slightly modified. Five staining cycles were applied. Each cycle corresponded to deposition of 5% (v/v) dilute Lugol solution droplets, leaving the sample to stain for 5 min, and then removing excess Lugol solution with a plastic pipette, without rinsing. Finally, the prepared slide was covered with a cover slip. Observations were made immediately after sample preparation. Like the direct observation, the samples were observed in two ways, without polarized light in the case of the Leica DMRXA light microscope and with both epi and trans-illumination using the Leica S8AP0 binocular.

2.1.6. Observations of grain structure

Structural observations were performed on 3- μ m thick cross sections using two modes. Cell structure was highlighted using parietal ferulic acid compounds (Parker et al., 2000) in auto fluorescence mode. Cross sections were mounted in water, coverslipped and observed using a Leica DM4500 microscope equipped with an "A" filter (Exc 340–380; Em LP 425) (Leica) under a 10 $\times$ objective lens. The excitation and emission wavelengths were 340–380 nm and 425 nm, respectively. Starch distribution was observed after mounting in pure Lugol (100 ml distilled water, 2 g KI and 1 g I₂) with the DMRXA microscope equipped with a 20 $\times$ objective lens, under transmitted light.

2.1.7. Picture acquisition

Both the binocular and light microscopes were equipped with a QImaging Micropublisher 3.3 Rtv CCD camera. Since the total cross section size under the DMRXA equipped with 2.5 $\times$ objective was too large to be covered in one picture, image rebuilding was performed from 3 to 6 images using Adobe Photoshop CS4 software. The resulting images had a resolution of 2048 $\times$ 1536 pixels.

For the auto fluorescence study, a QImaging Retiga 2000R CCD camera was used. The resulting pictures had a resolution of 1600 $\times$ 1200 pixels. In all cases, the pictures were acquired using Volocity image analysis software (Perkin Elmer).

2.1.8. Image analysis for measurement of the thickness of the gelatinization front

Image analysis was performed using Image J software. Two strategies were used to assess gelatinization thickness on 40- μ m cross sections:

2.1.8.1. Computational determination using grey value. This method was only applied on pictures coming from the transmission microscope (DMRXA) either with polarized light or after Lugol staining. Original images were converted to grey level (ranging from 0 to 255) images. Rectangular stripes were drawn passing through the centre of the cross. The width (W) of the stripes was

optimized ($W = 500$ pixels) to minimize the noise while maintaining sufficient front profile variation along the length dimension of the stripe (L). For each pixel of the same length position, an average grey value was calculated all through the width (W). The outer boundary was identifiable against the black background colour (grey level = 0). We thus plotted average grey value versus length dimension and the abscissa of the inflection point of the curve corresponded to the position of the gelatinization front.

2.1.8.2. Manual measurement. For each cross section picture, six radial lines, separated by an angle of 60°, were plotted manually, using Image J software, as shown in Fig. 1. For each line, the gelatinization front was evidenced by a sharp increase in luminance in the case of direct observation, and by lightening of the dark blue colour in the case of Lugol stained preparations, and the distance between the gelatinization front and the grain periphery was measured. The distance was then converted into micrometers using the known scale relationship both for DMRXA and binocular. For the latter, a graph paper placed close to the sample was used for distance calibration. The distance mean value was calculated for the 6 lines, and three cross sections were measured for each steeped grain.

3. Results and discussion

3.1. Gelatinization topography

Fig. 1 shows examples of observations of 40- μ m transversal cross sections of rice grains steeped at 75 °C or 95 °C from 0 to 30 min. The first two rows were obtained after steeping at 75 °C and observation using light microscopy, under polarized light (a) and after staining with Lugol (b). The last two rows are grains steeped at 95 °C and observed with a binocular microscope, directly (c) or after staining with Lugol (d). In the unstained grains (Fig. 1a and c), the central part of the grain was bright: it was birefringent, when observed under the light microscope with polarized light, thus proving that starch was native in this area. The whole grain was birefringent before steeping, but the birefringent or bright (binocular observation) zone shrank with an increase in steeping time and temperature. Conversely, the outer darker part of the grain widened until after 30 min steeping at 95 °C, the whole grain was dark. Concerning the stained cross sections (Fig. 1b and d), the centre was less intensely coloured than the periphery, the latter being dark purple, almost black. The more intense colour of the periphery is due to the fact that Lugol stains gelatinized starch more easily (Conde-Petit et al., 1998). Similar to observations of unstained grains, the gelatinized portion increased with an increase in steeping time and temperature, and, after 30 min at 95 °C, the rice grain looked completely gelatinized (black). Regular stripes were also evidenced in the central (native) part of the grains by Lugol staining. They were aligned almost parallel to rice kernel thickness (the smallest dimension of the kernel), and rectangles 200–500 μ m in length could be delimited within the stripes. These forms cannot be cells that have smaller dimensions (50–150 μ m long) and are arranged radially (Ogawa et al., 2003; Vidal et al., 2007). Regular stripes are thus surely artefacts linked to vibratome sectioning.

In any case, the boundary always remained visible and the front between the native and gelatinized parts of the grain could be clearly distinguished. We then assessed the thickness of the gelatinized part, which would provide an image of the degree of cooking of the kernel. This was first performed with an objective procedure using the grey value calculation. Fig. 2 presents four grey value average profiles of one individual rice grain steeped for 5 min at 95 °C. Each profile corresponds to one cross section. Two cross sections were stained with Lugol (solid lines) and the two others

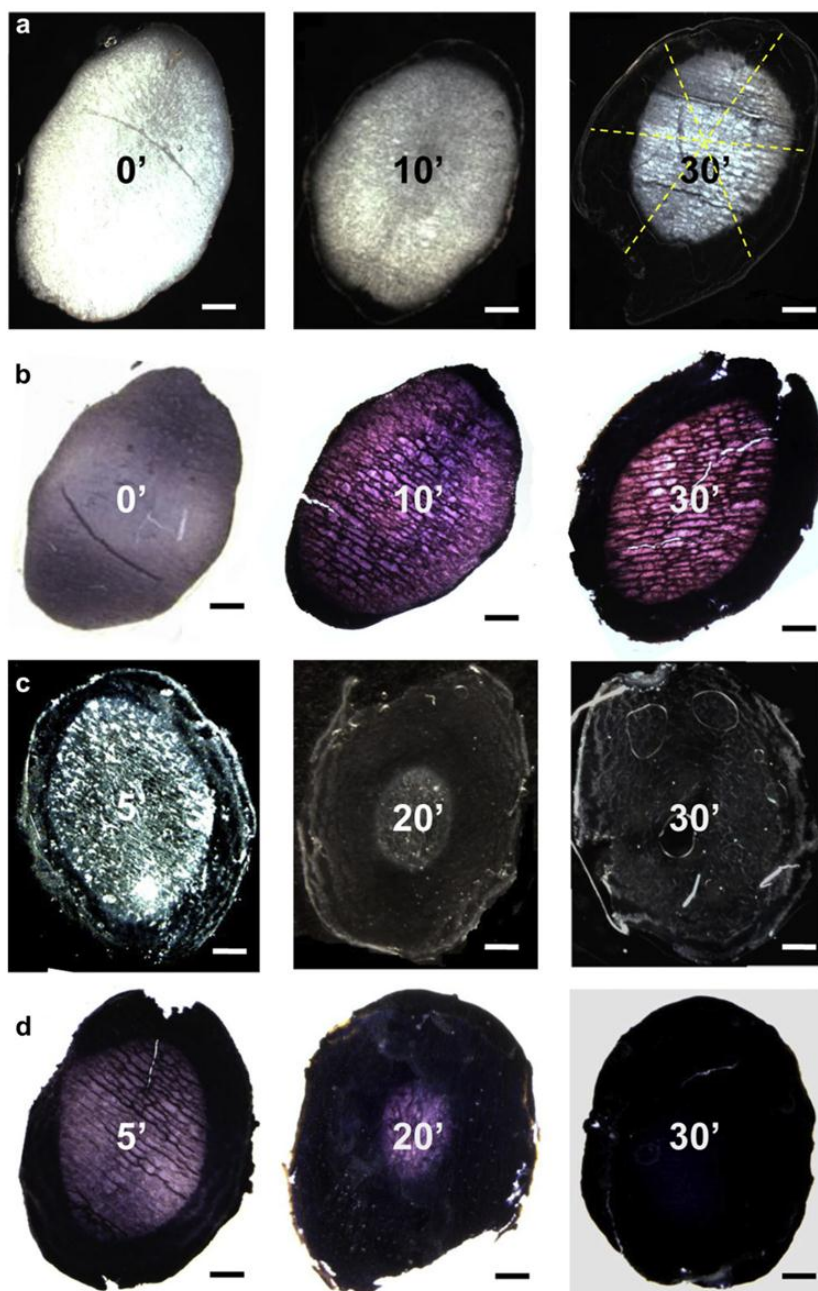


Fig. 1. Visual gelatinization depth kinetics on transversal 40- μ m cross sections. DMRX microscope observations at 75 °C, with polarized light (a) and with dilute Lugol staining (b) binocular observations at 95 °C, by translucency (c) and with dilute Lugol staining (d) scale = 500 μ m. Yellow radial lines show the directions for measuring the thickness of the gelatinized region. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

were observed under polarized light (dashed lines). The curves were smooth and the transition was sharp for the birefringence observations; inflexion points could be easily determined. However, the results were much less clear with Lugol staining; the curves were very noisy because of the artefacts, particularly in the native region. To reduce the noise, curve smoothing was attempted;

an optimum appeared by replacing each five neighbouring values by their mean. However the noise was not completely eliminated and the transition between gelatinized and native parts was thus not sharp enough to calculate the inflexion point (gelatinization front) with sufficient precision: the intra grain coefficient of variation of the distance of the inflexion point was 20%.

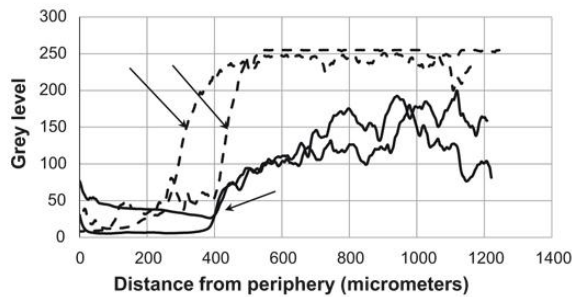


Fig. 2. Average grey value profiles taken from four 40- μm cross sections of one individual rice grain steeped at 95 °C for 5 min (birefringence, dashed lines, Lugol staining, solid lines). Arrows show the position of the fronts (inflection points).

As a consequence, a manual measurement method was preferred; the transition front between the dark and bright areas were indeed clearly delimited (Fig. 1). The gelatinized depth was evaluated manually in six directions for each cross section as explained in the material and method section. From 7 to 21 cross sections were analysed for each method of observation and steeping condition. Fig. 3a and b show mean values and confidence intervals of the depth of gelatinization for the four methods of observation when grains were steeped at 75 °C and 95 °C,

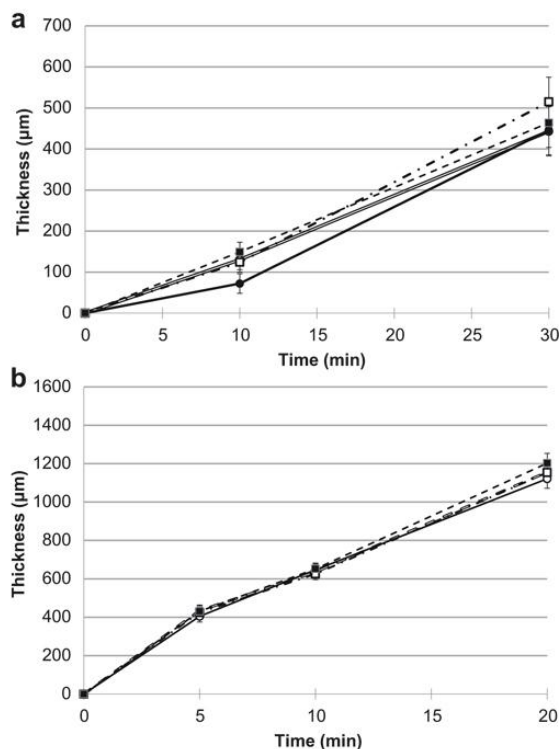


Fig. 3. Average changes over time of the gelatinization depth at 75 °C (a) and 95 °C (b) assessed using the 4 observation methods on 40- μm transversal cross sections ($\square$, birefringence/DMRXX; $\blacksquare$, translucency/binocular; $\circ$, Lugol staining/DMRXX; $\bullet$, Lugol staining/binocular). Error bars indicate mean confidence interval ($N = 7$ –13 for 75 °C and 9–21 for 95 °C).

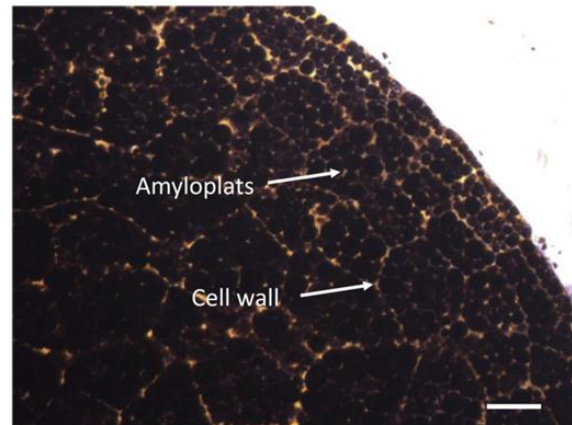


Fig. 4. Cellular structure and composition of a raw rice grain. DMRXXA microscope observations of 3- μm transversal cross sections stained with pure Lugol. Scale: 100 μm .

respectively. Overall dispersion around the average was low, with confidence intervals representing less than 11% of the mean value. Gelatinization depths were very similar with all four methods of observation. A two factor (time, observation method) ANOVA was performed to test the effect of observation method, for grains steeped at 75 °C ($n = 60$) and 95 °C ($n = 195$). It confirmed for both temperatures that the observation method was non significant. This is the first time the perfect simultaneity and parallel distribution of the three phenomena (birefringence, translucency and Lugol staining) has been demonstrated. In addition, the material can be either observed by microscopy or by stereo-microscopy; in the former case, 40- μm thick sections, which are quite easy to make, can be used. In the latter case, thicker cross sections or even half grains could be used. Depending on the starchy material under study, either method can be used; direct observation of half grains by stereomicroscopy should be preferred when the rapidity of preparation and analysis is important.

Gelatinization depths were more or less linear, but the speed of the gelatinization front was 3 times higher at 95 °C than at 75 °C, $0.3 \mu\text{m s}^{-1}$ and $1 \mu\text{m s}^{-1}$, respectively. Gelatinization was complete after 30 min at 95 °C but the gelatinization front was equal to around one third of the grain thickness after 30 min at 75 °C. The latter temperature was however sufficient for gelatinization to be almost complete in excess water (Mestres et al., 2011; Vidal et al., 2007). The difference between gelatinization kinetics at both steeping temperatures was thus mainly linked to different water diffusion speeds; water diffusion indeed appears to be the limiting factor for gelatinization to occur in kernels (Stapley et al., 1998). These data will be used in the near future to model water diffusion and starch gelatinization in cooking rice kernels.

It should be noted that no holes were observed during this study, whereas former works evidenced internal holes in cooked rice kernels either by microscopy (Ogawa et al., 2003) or by NMR micro imaging (Horigane et al., 1999). The holes appear to originate from internal cracks in raw kernels and are transversal, thus being more difficult to observe on the transverse cross sections (Ogawa et al., 2003) that were used in the present study. In addition, these holes only appeared after intense cooking, i.e., at 95 °C for 1 h, but not when the grains were cooked at 75 °C or 85 °C for 1 h. Moreover, in the Ogawa et al. (2003) study, the formation of cracks and holes may have been favoured as raw grains were steeped in cold water before cooking, and the steeping is known to facilitate the formation of cracks in raw grains.

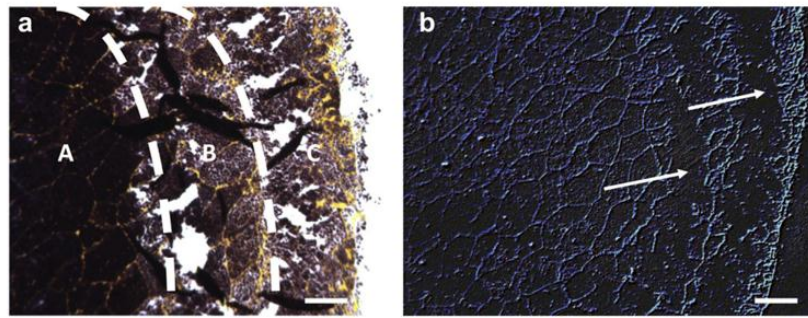


Fig. 5. Combined effect of water/temperature and gelatinization on the peripheral cellular structure of a rice grain steeped at 75 °C for 30 min, 3-µm transversal cross sections. (a) DMRXA, pure Lugol (A intact cells, B → C gradual cell destruction). (b) DM4500, auto fluorescence. Arrows show the concentric cell ghost stripes. Scale = 100 µm.

3.2. Cell modifications

As shown in Fig. 4, amyloplasts (dark blue spots) and cell contours (orange colour) were easy to distinguish in cross sections of raw grain stained with iodine. Cell size decreased from the inner part of the grain towards its periphery (top right of the image). At the periphery, cells were almost flat, but still contained amyloplasts; these may be cells that were located just beneath the aleurone layer (before milling), and were thus considered to be sub-aleurone cells (Champagne et al., 2004).

After partial cooking (75 °C for 30 min, Fig. 5a), the centre of the grain (A) remained almost unchanged. In the intermediate region (B), cell modification had begun, evidenced by cell disorganization and aggregation of melted material. At the periphery (C), the outermost layer of cells was completely disrupted. As with iodine staining, concentric regions were also clearly visible by auto fluorescence which revealed cell walls rich in fluorescing phenolic compounds (Fig. 5b). The inner part of the grain appeared to be unchanged, whereas the outermost layer of cells underwent disruption, as already observed by Ogawa et al. (2003). The average width of these concentric regions was approximately that of one cell layer width (150–200 µm). They were present all around the cross section and were not parallel to the cutting direction; for this reason one can assume they were not an artefact due to cutting. It can thus be hypothesized that these rings are phantoms of the initial cell structure. It is worth mentioning that the width of the peripheral disrupted part of the grain (400–500 µm) was the same as the thickness of the gelatinization front whose mean was 440 µm under the same steeping condition (30 min at 75 °C; Fig. 3a). This showed the direct impact of gelatinization on external cell destruction.

These concentric rings were also visible after steeping at 95 °C: after staining with Lugol, four dark blue rings separated by brighter regions were evidenced on grains steeped for 5 min (Fig. 6a). The cell structure is not clear in this image, which was obtained from a 40-µm thick cross section, but alternate concentrated starch stripes were clearly visible after iodine staining. Once again after steeping at 95 °C for 5 min, there was remarkable simultaneity between the gelatinization front (400 µm; Fig. 3b) and the extent of cell disorganization revealed by the concentric rings (around 500 µm). When the steeping time was increased from 5 to 20 min at 95 °C, the periphery appeared to be completely fused on thin cross sections (3 µm) and the cells were completely disrupted (Fig. 6b). However, the outer sub-aleurone layer was still present.

From a structural point of view, steeping rice at temperatures above the gelatinization transition causes a major modification in cell content and in the organization of the cell wall. We propose a mechanism to explain the changes in rice structure during steeping. The combined effect of heat and moisture engenders starch swelling and thus causes a pressure build-up inside the cells. In parallel, steeping conditions facilitate partial solubilisation of cell wall components and hence weaken the cell walls. As a consequence, the cells explode and release their content. The peripheral endosperm cells are surrounded by sub-aleurone cells whereas more internal cells are constrained by external ones. For these reasons, cell blast is not free and creates successive rings of cell content and of cell wall material that were evidenced under iodine staining and auto fluorescence. During cooking, the extent of material leached from the rice grain is probably linked to cell disruption at the periphery of the grain. The leaching components can create a film that covers the surface of the rice, thus playing

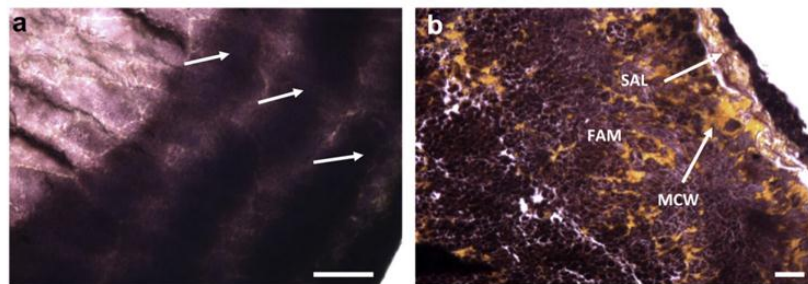


Fig. 6. Features of peripheral cell destruction of a rice grain steeped at 95 °C. DMRXA microscope observations. (a) For 5 min, 40-µm transversal cross section stained with dilute Lugol. Arrows show the concentric stripes; (b) For 20 min, 3-µm transversal cross section stained with pure Lugol (SAL = SubAleuronic Layer, FAM = fused aggregated material, MCW = melted cell walls). Scale: 100 µm.

a significant role in the eating quality of rice (Ogawa et al., 2003), and particularly in its stickiness.

4. Conclusion

Four routine procedures for assessing starch gelatinization thickness on cooked rice grains were used. They consisted in the observation of iodine stained or unstained 40- μ m cross sections under a microscope and a stereomicroscope. All the techniques gave equivalent results, with a strong effect of temperature. The obtained kinetics can thus be used for modelling starch gelatinization during grain cooking.

Microscopic observations by auto fluorescence and after iodine staining revealed dynamic peripheral cell disruption, parallel to starch gelatinization, which may have a major impact on starch leaching and hence on the textural properties of cooked grain.

The data we collected are currently being used to build a mathematical model to predict swelling due to water transfer, the extent of gelatinization and starch leaching in rice cooked in excess water.

Acknowledgements

The research activities presented in this paper were funded by the NUTRICE project "Optimizing rice cooking to improve nutritional and organoleptic rice properties".

References

- Biliaderis, C.G., Page, C.M., Maurice, T.J., Juliano, B.O., 1986. Thermal characterization of rice starches – A polymeric approach to phase-transitions of anti-granulocytes starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 34, 6–14.
- Champagne, E.T., Wood, D.F., Juliano, B.O., Bechtel, D.B., 2004. In: Champagne, E.T. (Ed.), *Rice: Chemistry and Technology*, third ed. AACR.
- Chungcharoen, A., Lund, D.B., 1987. Influence of solutes and water on rice starch gelatinization. *Cereal Chemistry* 64, 240–243.
- Conde-Petit, B., Nussli, J., Handschin, S., Escher, F., 1998. Comparative characterisation of aqueous starch dispersions by light microscopy, rheometry and iodine binding behaviour. *Starch-Starke* 50, 184–192.
- Donovan, J.W., 1979. Phase-transitions of the starch-water system. *Biopolymers* 18, 263–275.
- Glauert, A.M., 1975. *Fixation, Dehydration and Embedding of Biological Specimens*. Elsevier North-Holland, New York.
- Grzybowski, R.A., Donnelly, B.J., 1977. Starch gelatinization in cooked spaghetti. *Journal of Food Science* 42, 1304–1305.
- He, G., Suzuki, H., 1987. The relationship between translucency of rice grain and gelatinization of starch in the grain during cooking. *Journal of Nutritional Science and Vitaminology* 33, 263–273.
- Horigane, A.K., Takahashi, H., Maruyama, S., Ohtsubo, K.I., Yoshida, M., 2006. Water penetration into rice grains during soaking observed by gradient echo magnetic resonance imaging. *Journal of Cereal Science* 44, 307–316.
- Horigane, A.K., Toyoshima, H., Hemmi, H., Engelaar, W., Okubo, A., Nagata, T., 1999. Internal hollows in cooked rice grains (*Oryza sativa* cv. Koshihikari) observed by NMR micro imaging. *Journal of Food Science* 64, 1–5.
- Juliano, B.O., 1982. An International Survey of Methods Used for Evaluation of the Cooking and Eating Qualities of Milled Rice. IRRI Research Paper Series.
- Juliano, B.O., Perez, C.M., 1983. Major factors affecting cooked milled rice hardness and cooking time. *Journal of Texture Studies* 14, 235–243.
- Lamberg, I., Olsson, H., 1989. Starch gelatinization temperatures within potato during blanching. *International Journal of Food Science and Technology* 24, 487–494.
- MacMasters, M.M. (Ed.), 1964. *Methods in Carbohydrate Chemistry*. Academic Press Inc., New York.
- Mestres, C., Ribeyre, F., Pons, B., Fallet, V., Matencio, F., 2011. Sensory texture of cooked rice is rather linked to chemical than to physical characteristics of raw grain. *Journal of Cereal Science* 53, 81–89.
- Nakano, K., Shinomiya, J., Tasiro, A., Takiya, M., Sô, J., Uehara, H., 1979. On the partial changes of rice during the process of cooking (part 1), automatic gas cooker. *Journal of Home Economics of Japan* 30, 223–230.
- Nougarede, A., 1969. *Biologie Vegetale -1-Cytologie*. Masson et Cie, Paris.
- Ogawa, Y., Glenn, G.A., Orts, W.J., Wood, D.F., 2003. Histological structures of cooked rice grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 7019–7023.
- Parker, M.L., Ng, A., Smith, A.C., Waldron, K.W., 2000. Esterified phenolics of the cell walls of chufa (*Cyperus esculentus* L.) tubers and their role in texture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 6284–6291.
- Ranghino, F., 1966. Valutazione delle resistenza del riso alla cottura, in base al tempo di gelatinizzazione del granelli. *Riso* 15, 117–127.
- Shih, F., King, J., Daigle, K., An, H.J., Ali, R., 2007. Physicochemical properties of rice starch modified by hydrothermal treatments. *Cereal Chemistry* 84, 527–531.
- Stapley, A.G.F., Fryer, P.J., Gladden, L.F., 1998. Diffusion and reaction in whole wheat grains during boiling. *AIChE Journal* 44, 1777–1789.
- Vidal, V., Pons, B., Brunschweiler, J., Handschin, S., Rouau, X., Mestres, C., 2007. Cooking behavior of rice in relation to kernel physicochemical and structural properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 336–346.
- Wood, D.F., Yu, P.C., Ibanez-Carranza, A.M., Shoemaker, C.F., 2001. Microstructural changes in rice during cooking 30th Annual UJNR Symposium Proceedings. Tsukuba, Japan, pp. 278–283.

3.1.2. Publication 2 : Modelling starch phase transitions and water uptake of rice kernels during cooking

Modelling starch phase transitions and water uptake of rice kernels upon cooking

A. Briffaz^a, C.Mestres^{a*}, F. Matencio^a, B. Pons^a, M. Dornier^{a,b}

Journal of Cereal Science

^a CIRAD, UMR95 Qualisud TA B-95/16, 73 rue J.F. Breton, F- 34398 Montpellier cedex 5, France

^b Montpellier SupAgro, UMR95 QualiSud, 1101 av. Agropolis, B.P. 5098, F-34093 Montpellier cedex 5, France

*** Corresponding author:** Christian Mestres, CIRAD, UMR95 Qualisud TA B-95/16, 73 rue J.F. Breton, F- 34398 Montpellier cedex 5, France. Tel: +33 4 67 61 44 73; Fax: +33 4 67 61 44 44. E-mail address: christian.mestres@cirad.fr

Keywords

Rice, cooking, gelatinization, complex fusion, water uptake

3.1.2.1. Abstract

To model rice cooking process, starch gelatinization, the level of fusion of the amylose-lipid complex, and equilibrium water uptake have to be known for any given condition. Starch phase transitions were measured by DSC in two milled Korean round rice kernels whose water contents ranged from 0.18 to 4.7 g.g⁻¹ db. Two to three partially overlapping transitions were assessed. Starch thermal transitions were modelled using a double step approach. First, a mechanistic double sigmoid model was fitted with DSC data for any water content value. Each parameter of the mechanistic model was then modelled with conservative empirical water content functions. In this way we obtained an explicit form of phase transition levels as a function of both temperature and water content. In parallel, the water uptake kinetics of rice kernels was determined in the temperature range of 50 °C–100 °C. Equilibrium water uptake was found to be linked to starch phase transitions and a model was built to calculate equilibrium water uptake as a function of modelled starch gelatinization and amylose-lipid complex fusion levels.

3.1.2.2. Introduction

Rice (*Oryza sativa* L.) is one of the leading food crops in the world. This major food cereal provides a large proportion of the total nourishment of the world's population. Milled rice grain is grossly composed of starch (77.6%), water (14%), proteins (4.5–10.5%), lipids (0.3%–0.5%) and ash (0.3%–0.8%) ([Champagne et al., 2004](#)).

In order to convert the raw grain into a sapid and digestible form, rice is boiled during which grains absorb water and starch gelatinizes. End of cooking can be assessed by the swelling ratio and/or the completion of gelatinization ([Vidal et al., 2007](#)) and the texture of cooked rice is strongly dependent of cooking conditions and starch gelatinization ([Billiris et al., 2012a](#); [Mestres et al., 2011](#); [Singh et al., 2005](#)). Modelling rice cooking in terms of water transport, swelling and starch gelatinization is thus of great interest in order to predict cooked rice properties such as texture. Water uptake kinetics were indeed established for *Japonica* rice ([Takeuchi et al., 1997](#)), *Gallo RP2* ([Bello et al., 2004](#)) and *Tarom Mahali* long-grain varieties ([Kashaninejad et al., 2007](#)) soaked between 25 and 80°C. Although starch swelling power dramatically increases with gelatinization, the empirical equations used to describe grain water uptake rarely takes into account this phenomenon. Aware of this problem, Ogawa et al. ([2011](#)), developed a van't Hoff type empirical equation for predicting equilibrium water content of cooking spaghetti which dramatically increases around gelatinization temperature. Fukuoka et al. ([2002](#)) postulated that equilibrium water content

was linearly linked to gelatinization degree, but to our knowledge, no study has established a direct relationship/model between gelatinization degree and equilibrium water content.

It is thus necessary to know the degree of starch gelatinization during cooking. In its narrowest sense, starch gelatinization is the thermal disordering of crystalline structure of native starch granules. It is strongly dependent of water content. Gelatinization transition *sensu stricto* appears around 60-75°C for rice at high water content ([Mestres et al., 2011](#); [Vandeputte et al., 2003b](#); [Vidal et al., 2007](#)). For intermediate water content a melting transition appears that becomes predominant for low water content ([Donovan, 1979](#)). In addition, a fusion transition of amylose-lipid complexes occurs at around 95°C for high water content. Beside gelatinization itself, this transition has indeed a great impact on the swelling behaviour of starch. It is generally recognized that amylose-lipid complex fusion indeed explains the bimodal evolution of water uptake of starch as a function of temperature; the first increase is linked to gelatinization and the second one to amylose-lipid complex fusion ([Kar et al., 2005](#); [Tester et Morrison, 1990](#); [Vandeputte et al., 2003a](#); [Vandeputte et al., 2003b](#)).

Fukuoka et al.([2002](#)) developed an empirical “terminal extent of starch gelatinization” (*TEG*) function that provides the upper limit of starch gelatinization as a function of water content and temperature. Such a function has been used for modelling the cooking process of noodle and rice ([van den Doel et al., 2009](#); [Xue et al., 2010](#)). Unfortunately, *TEG* function only considers the first thermal transition and exclude the melting one ([Fukuoka et al., 2002](#)). Using the Flory-Huggins free volume theory, Baks et al. ([2007](#)) and van der Sman and Meinders ([2011](#)) modelled the onset of gelatinization and the end of melting but obtained very different parameter values and failed to model the end of melting for high water content ($a_w > 0.8$). Up to date, no model has been developed for describing all thermal starch transitions during heating, including amylose/lipid complex fusion.

In the view of modelling rice cooking, it is necessary to know starch gelatinization and amylose-lipid complex fusion levels and equilibrium water uptake for any given condition. Starch phase transitions were measured by DSC for rice flours with various water contents and a two-step model for the prediction of the level of starch gelatinization and of amylose-lipid complex fusion whatever the water content has been developed. In parallel water uptake kinetic of rice kernels was determined in the temperature range of 50°C–100°C and a model for calculating equilibrium water uptake as a function of starch gelatinization and amylose-lipid complex fusion levels has been built.

3.1.2.3. Materials & Methods

3.1.2.3.1. Materials

The studied rice cultivars were commercial milled round Korean cultivars (*Chil-bo* and *Chu-cheong*) harvested in autumn 2009. Average length and width (4.77 and 4.71 ± 0.03 mm and 2.76 and 2.94 ± 0.02 mm, respectively) were determined by image analysis, according to Vidal et al. (2007). Proximate composition were similar for both cultivars: 13 % (w/w) of water, 80 % (w/w) of starch (AFNOR, 1996), 5.9 % (w/w) of proteins (Kjeldahl, N $\times$ 5.7). Amylose content, determined according to Mestres et al. (1996) was of 16.4 and 18.4% (dry basis) for *Chil-bo* and *Chu-cheong*, respectively.

3.1.2.3.2. Steeping experiments

The steeping system was a thermo regulated water bath (WB22, Memmert, Hannover, Germany) whose temperature was set to a fixed value ranging from 50°C to 95°C. Three grams of *Chil-bo* milled rice were placed in a tea ball. It was plunged in a 250 ml aluminium pot filled with 150 ml distilled water and previously equilibrated at the steeping temperature. Steeping time ranged from 5 to 4 hours. It was checked that the temperature inside the tea ball reached the fixed value within one minute.

After steeping, the tea ball was taken off and centrifuged at 100 g for 5 minutes. Grains were then recovered and weighed. The water content (X) was calculated on dry basis after weighing dried steeped grains ($100 \pm 1^\circ\text{C}$ for 48 h).

3.1.2.3.3. Thermal phase transition characterization

Rice grains were ground into fine flour by using a laboratory hammer mill (Mill 3100, Perten Instruments AB, Huddinge, Sweden) equipped with 500 μm sieve. The obtained rice flour was weighed in stainless steel pans. Deionized water was subsequently added into the pan using a micropipette and the pan was hermetically sealed. The amount of water was adjusted to obtain a water content (dry basis) ranging from 0.18 to 4.7 g.g⁻¹db. The total mass of sample inside the pan was around 40 mg. Pans were allowed to stabilize at room temperature for 8 to 24 hours before analysis.

Thermograms were recorded using a DSC 8500 instrument (Perkin-Elmer, Norwalk, USA). The samples were heated from 20 to 160°C at 10°C.min⁻¹. The area under the endothermic peaks was integrated and partial integration values were calculated at 5 °C intervals, using the same baseline. Measurements were made in duplicate or triplicate. The coefficient of variation of total enthalpy change was 14 %.

3.1.2.4. Results and discussion

3.1.2.4.1. Thermophysical effects on starch upon cooking

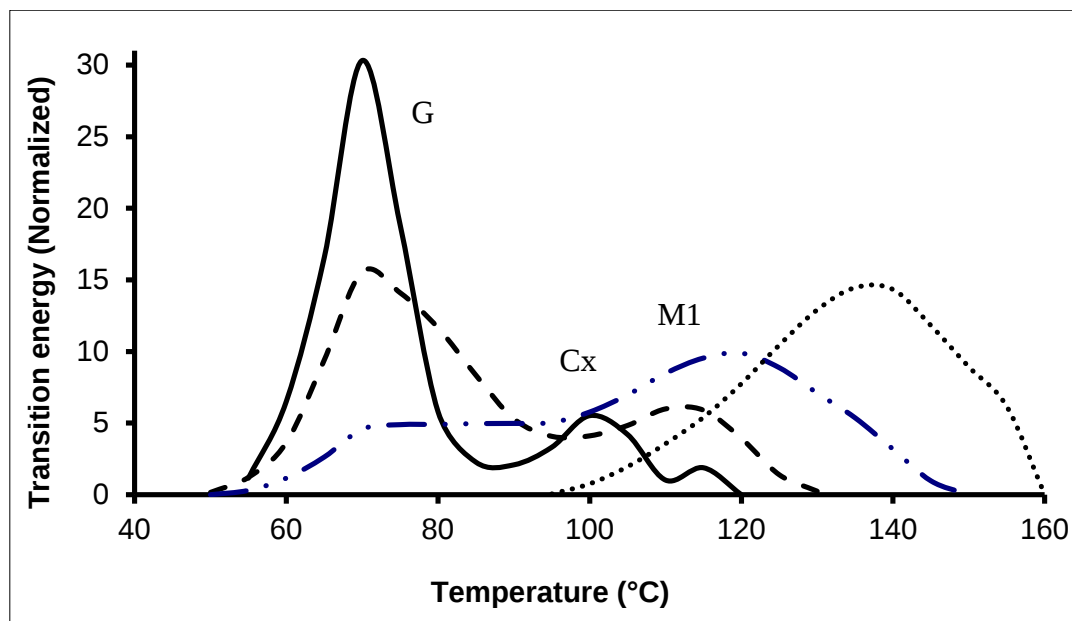


Figure 1. Endotherms recorded for *Chil-bo* rice flour mixtures with excess or limited amount of water.

Water contents of 0.3 (••), 0.6 (–••–), 1.2 (– –), and 2.9 (–) g.g⁻¹db.

The figure 1 shows normalized and baseline subtracted DSC thermograms established for *Chil-bo* cultivar at different water contents (X). In excess water ($X > 1.5$ g.g⁻¹db), two main phenomena were observed: the gelatinization (G endotherm as named by Donovan and Mapes, (1980)) with a peak temperature of $67.9^{\circ}\text{C} \pm 0.7^{\circ}\text{C}$ and an enthalpy change of 11.9 ± 1.2 J.g⁻¹, and the amylose-lipid complex fusion (Cx) which displayed one main peak (at 100°C), occasionally followed by a small shoulder, with a total enthalpy change of 2.6 ± 0.6 J.g⁻¹. When decreasing water content, the intensity of the G endotherm decreased whereas the temperature remained stable. In the meantime, a starch fusion peak, named M1 by Donovan and Mapes (1980), appeared; its intensity and its transition temperature gradually increased with a decrease in X . At intermediate water content, the three phenomena partly overlapped; G and M1 for X between 0.6 and 1.2 g.g⁻¹db and M1 and Cx at lower X . At low water content ($X \leq 0.4$ g.g⁻¹db), the G endotherm disappeared and starch and Cx fusion peaks were more or less superposed. Very similar features were recorded for the *Chu-cheong* cultivar, which displayed an enthalpy change of 10.4 J.g⁻¹ and a peak gelatinization temperature of $68.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ in excess water.

The measured enthalpy changes and peak temperatures of starch gelatinization in excess water were in the same range as those cited in the literature i.e. 8.2-19.6 J.g⁻¹ and 56.9-80.0°C, respectively ([Vandeputte et al., 2003b](#); [Vidal et al., 2007](#); [Wani et al., 2012](#)). The enthalpy attributed to amylose-lipid complex melting was almost twice the values given by Vidal, Pons et al.(2007) for rice flour and by Vandeputte et al.(2003b) and Kar et al.(2005) for rice starches. During storage, triglycerides in the flour are indeed degraded to free fatty acids which are able to complex amylose. Cx endotherm thus becomes more and more important with storage duration ([Mestres et al., 1997](#)). The rice grains used in the present study were harvested and milled in autumn 2009 and analyzed one year later. These conditions were propitious for lipid degradation and an increase in fat acidity.

3.1.2.4.2. Modelling starch gelatinization

To model the thermal transitions which occur when starch is heated in presence of water, let us consider “starch conversion” as the sum of all the thermal transitions (G, M1 and Cx). The degree of starch conversion “ α ” for any water content-temperature combination (X, T) is defined by eq. (1) :

$$\alpha(X, T) = \frac{\Delta H(X, T)}{\Delta H(X, T_{max})} \quad (1)$$

where $\Delta H(X, T)$ is the total enthalpy change calculated from the beginning of G to T and $\Delta H(X, T_{max})$ is the whole enthalpy change of starch conversion at X . As the three transitions partly overlapped, only two peaks were clearly evidenced for any given water content (Figure 1). We thus choose to model starch conversion according to a double sigmoid function. For each given water content X , the degree of starch conversion α was expressed as a function of temperature T providing 5 parameters (eq. (2)) :

$$\alpha(X, T) = \frac{\beta(X)}{1 + \exp\left[-\frac{(T - \theta_2(X))}{\lambda_2(X)}\right]} + \frac{1 - \beta(X)}{1 + \exp\left[-\frac{(T - \theta_1(X))}{\lambda_1(X)}\right]} \quad (2)$$

where $\beta(X)$, $\lambda_1(X)$, $\lambda_2(X)$, $\theta_1(X)$ and $\theta_2(X)$ are parameters specific to each X value that were adjusted by minimizing root-mean-square error between experimental and predicted $\alpha(X, T)$. For each X and each cultivar, we thus obtained a starch conversion function α

that depends on T , with a specific set of parameters. This was performed for 18 water content values for *Chil-bo* and 10 water contents for *Chu-cheong* ranging from 0.3 to 4.7 g.g⁻¹ db. In the second step, parameter values were modelled with functions that only varied with water content X ; their full description is available in Table 1. Experimental data of both cultivars were pooled as they presented very similar thermograms and parameter values.

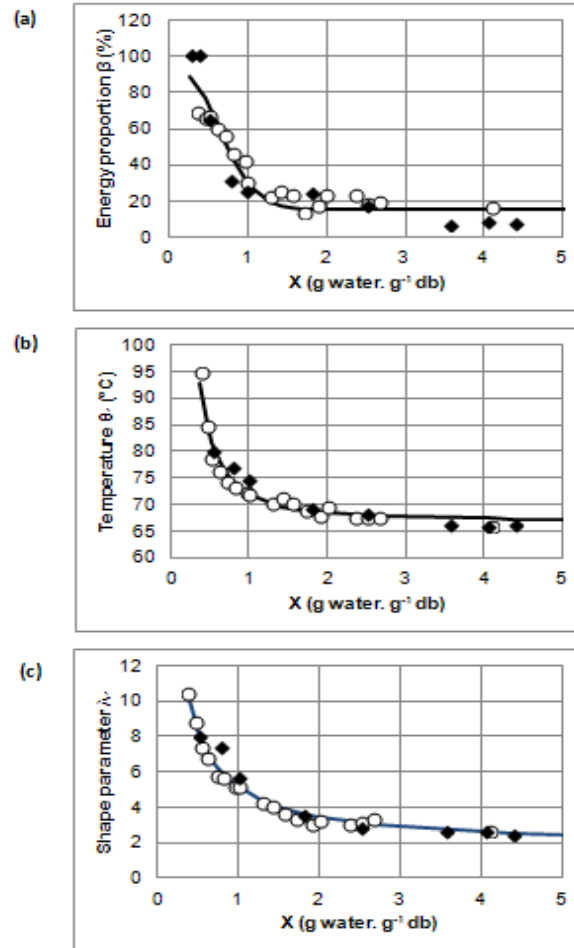


Figure 2. Modelled (solid line) and calculated parameters of the starch conversion function “ α ” as a function of water content X_1 (g water.g⁻¹ db) for *Chil-bo* (○) and *Chu-cheong* (◆); β (a), θ_1 (b), and λ_1 (c)

Figure 2 displays the evolution of some parameters as a function of water content. The β parameter (figure 2a) gives the proportion of energy (%) attributed to the second transition. In scarce water environment ($X < 0.45$ g.g⁻¹db), β can go up to 100%; the second transition represents in this case M1 and Cx, both transitions occurring more or less simultaneously. Conversely, at high water content, β decreased to 15% then remained constant for

$X \geq 1.2 \text{ g.g}^{-1}$. In this case, the second transition representing 15% of overall starch conversion on a large domain of X . Consequently, it can be inferred that this proportion is also valid on the whole X domain. In this case, the level of starch gelatinization “ τ ” can be calculated according to eq. (3):

$$\tau(X, T) = \frac{\alpha(X, T)}{\alpha_g} \quad (3)$$

where α_g is the level of starch conversion in fully gelatinized state ($\alpha_g = 0.85$, complementary to Cx proportion). The maximum value of the latter function is 1. For any couple water content-temperature (X, T) for which τ was above 1, we fixed τ to 1.

Conversely, the level of the second transition is expressed as in eq. (4) :

$$\varphi(X, T) = \frac{\alpha(X, T) - \alpha_g}{\alpha_f - \alpha_g} \quad (4)$$

where α_f is the level of starch conversion when Cx fusion is complete ($\alpha_f = 1$). The θ_1 parameter (figure 2b) represents the temperature at which 50% of the first transition is achieved. At high water content ($X > 1.5 \text{ g.g}^{-1}$), it characterises G transition whose temperature was extrapolated to 66.8°C for $X \infty$, close to the experimental peak gelatinization temperature measured for both cultivars at excess water content. Similarly at high water content, θ_2 represents the Cx transition and was extrapolated to 94°C for $X \infty$, close to the experimental Cx peak temperature. However, at low water content, the M1 transition is preponderant in the second transition and θ_2 represents the temperature at which 50% of M1 is achieved. We checked that the second transition (mainly M1) could be described by the Flory equation; $1/\theta_2 \text{ (K}^{-1}\text{)}$ linearly decreased with v_1 (water volume fraction) at low v_1 . For dry rice starch ($v_1 = 0$), θ_2 was thus extrapolated to 149°C. It was lower but close to the range of temperature for the end of melting (152°C-187°C) of dry maize starch extrapolated from Flory equation ([Colonna et Mercier, 1985](#); [Donovan et Mapes, 1980](#)). In our case, θ_2 is a mid-transition temperature whereas the above authors applied Flory equation to the terminal transition temperature. The melting peak width is indeed $\pm 20^\circ\text{C}$ on both sides of the peak temperature, here representing the difference between our data and data cited in the literature. λ_1 (figure 2c) and λ_2 are shape parameters that are inversely proportional to the tangent of the inflexion point of the sigmoid function of the first and second transition, respectively.

Increasing water content decreases the value of this parameter, leading to a sharper sigmoid function. It should be noticed that all the functions used to model sigmoid parameters were all bordered for high X values; these functions are thus valid for the whole domain where starch conversion can be observed, i.e. for any X over $0.15 \text{ g.g}^{-1} \text{ db}$.

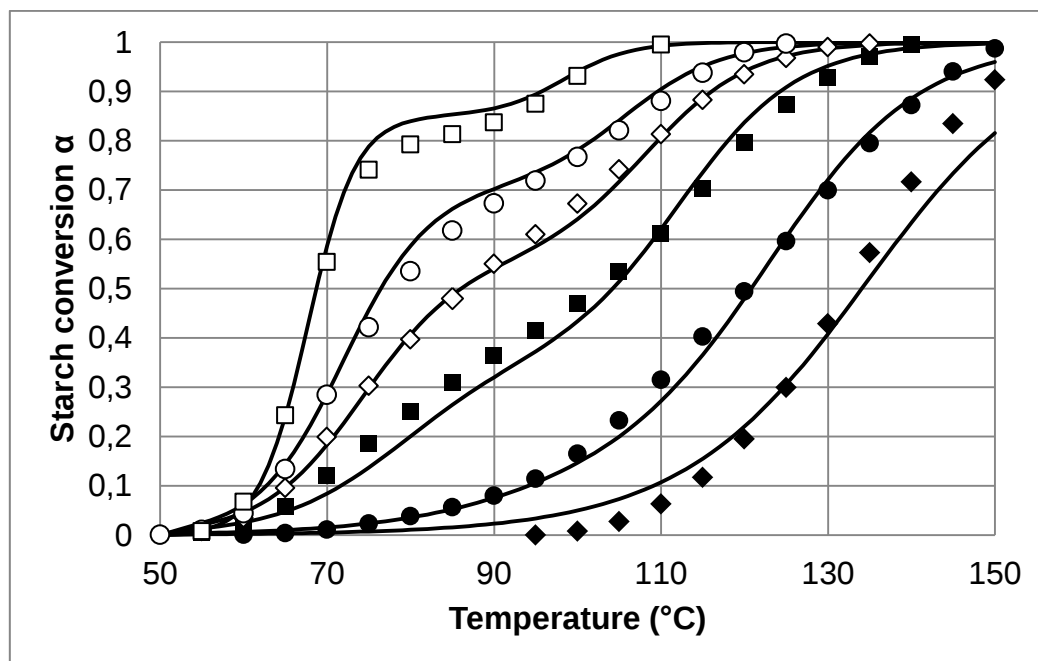


Figure 3. Starch conversion data and predicted α function (solid lines) for different temperatures ($^{\circ}\text{C}$) and water contents X ; $0.24 (\blacklozenge)$, $0.35 (\bullet)$, $0.6 (\blacksquare)$, $0.8 (\blacklozenge)$, $1 (\circ)$ and $3 (\square) \text{ g.g}^{-1} \text{ db}$

Figure 3 shows the α starch conversion function values for any given temperature T and water content X . The model fits well the experimental data on the whole X domain, with a root-mean-square error of 0.02. The two-step approach modelling used thus appeared to be valid: (i) a physically-based model was first used combining two sigmoid functions which described the observed thermal transitions, (ii) the parameters of the sigmoids were adjusted with simple bordered functions which conferred stability and validated the model. We were not able to use a deconvolution technique like the one described by Tananuwong and Reid (2004) to separate the three thermal transitions as too many parameters would have to be included to fit the model with the DSC signal. Instead we chose to restrict the model to two thermal transitions, which was more conservative and not so far from reality, as only two transitions were observed in the main X domain.

Fukuoka et al.(2002) developed another approach in which they directly calculated the “terminal extent of starch gelatinization” (TEG) as a function of water content and

temperature. This pseudo-sigmoid *TEG* function was fitted with empirical constants and has a limited validity range ($X < 0.54$ and $X > 1.5 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$). In addition, it does not take into account the endothermic melting of starch crystallites, which is predominant at low water content. The Flory-Huggins free volume theory has also been used to predict the temperature of starch gelatinization and melting ([Baks et al., 2007](#); [van der Sman et Meinders, 2011](#)) but these authors obtained very different parameter values and failed to model the end of melting at high water content ($a_w > 0.8$). Alternatively, [Spigno et De Faveri \(2004\)](#) tried to model rice starch gelatinization as a n-order kinetic reaction. Their model fitted experimental DSC data well, but only by adjusting numerous empirical parameters and the authors concluded that the gelatinization process can be modelled in this way only if the kinetics of the process were already known.

Our model is indeed the first one that is able to predict all starch thermal transitions, including fusion of the amylose-lipid complex. The starch phase transition functions (α , τ and φ) were built and validated using two rice cultivars with similar thermal properties, in particular, an intermediate gelatinization temperature as defined by ([Vandeputte et al., 2003b](#)). However, a wide range of gelatinization temperatures is observed among rice cultivars ([Vandeputte et al., 2003b](#); [Vidal et al., 2007](#); [Wani et al., 2012](#)). Some adjustments of the model, particularly of parameter, are thus needed to adapt the model to low and high gelatinization temperature cultivars. Another adaptation should be the intensity of the fusion of amylose-lipid complexes which can vary with the nature of the grain and the conditions in which it is stored. Provided these minor adaptations are made, the model should be valid for a wide variety of rice and cereal starches with more or less similar features.

3.1.2.4.3. Water uptake as a function of temperature

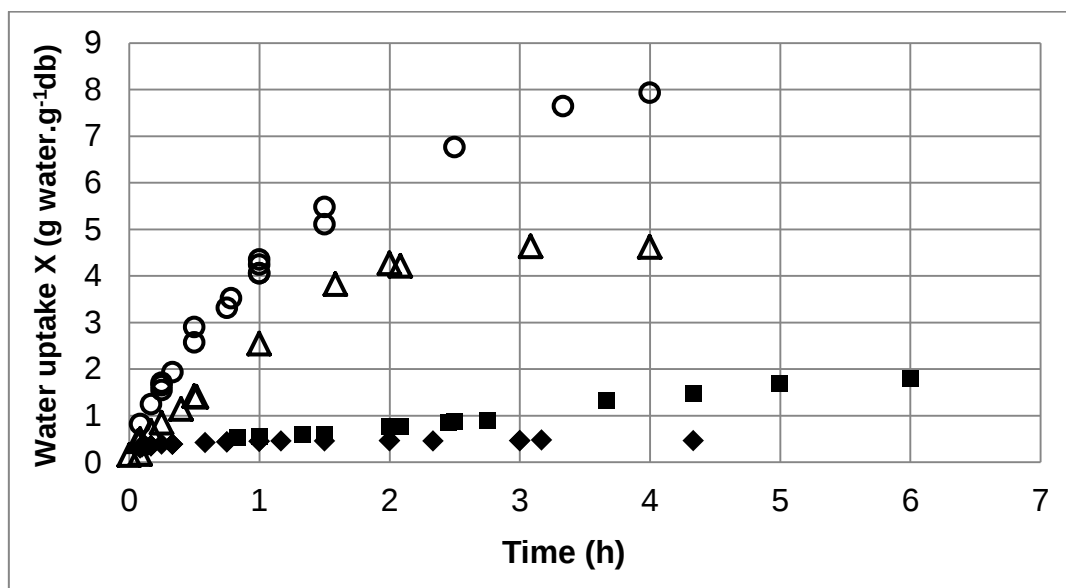


Figure 4. Experimental water uptake ($\text{g water.g}^{-1} \text{db}$) over time (h) for *Chil-bo* rice grains steeped in excess water at 50°C (♦), 65°C (■), 75°C (Δ) and 95°C (○)

Figure 4 shows changes in water uptake ($\text{g.g}^{-1} \text{db}$) by *Chil-bo* grains steeped in excess water at different temperatures. Two different behaviours can be distinguished, depending on whether the steeping temperature was below or above the gelatinization temperature. At 50°C and 65°C , the grains reached a low equilibrium water content value of 0.46 and $1.9 \text{ g.g}^{-1} \text{db}$, respectively. At 75°C and 95°C water uptake was much higher: equilibrium was difficult to reach, and the asymptotic value was extrapolated at 4.6 and $7.9 \text{ g.g}^{-1} \text{db}$, respectively. The equilibrium time also increased with an increase in temperature: at 50°C it was 150 min whereas at 95°C , it was more than 240 min . Equilibrium/asymptotic water uptake values were in good agreement with those in the literature. Indeed, at 50°C , Takeuchi, Maeda *et al.* (1997) and Kashaninejad, Maghsoudlou *et al.* (2007) obtained a value of 0.43 and $0.41 \text{ g.g}^{-1} \text{db}$ respectively which is very close to the value obtained in the present study ($0.46 \text{ g.g}^{-1} \text{db}$). At a steeping temperature of 70°C , Takeuchi, Maeda *et al.* (1997) obtained a final moisture content of $4 \text{ g.g}^{-1} \text{db}$, which is close to the $4.6 \text{ g.g}^{-1} \text{db}$ obtained in this study at 75°C . At 95°C the equilibrium water uptake ($7.9 \text{ kg.kg}^{-1} \text{db}$) was also close to the value ($7 \text{ kg.kg}^{-1} \text{db}$) found by Yadav and Jindal (2007b) for milled rice steeped in boiling temperature.

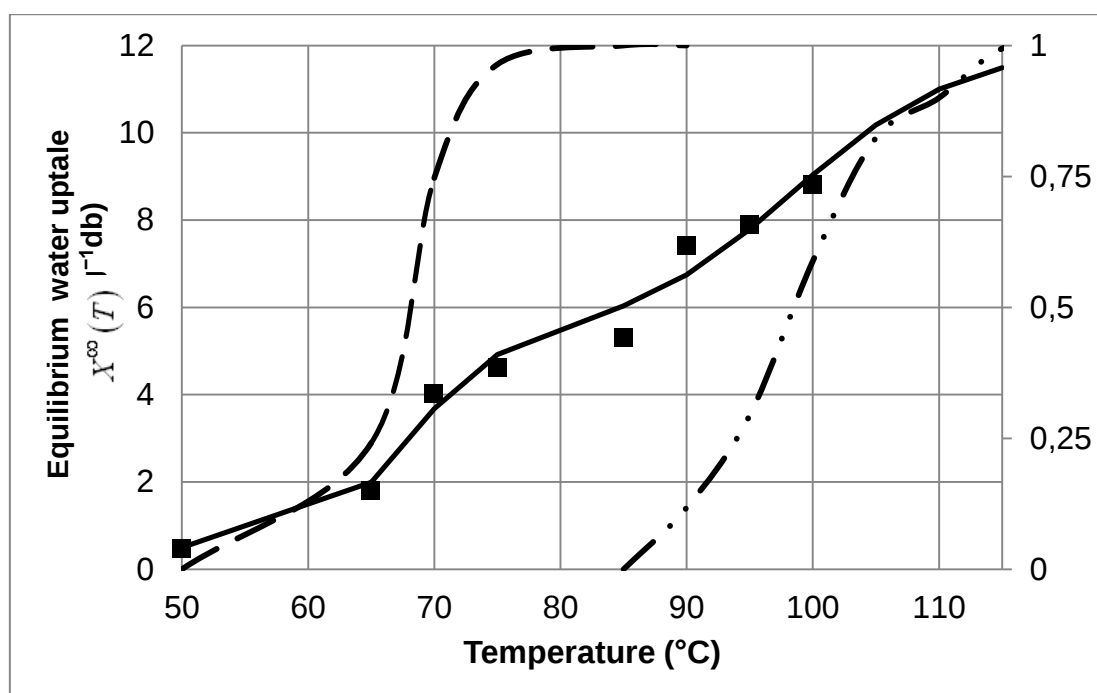


Figure 5. Equilibrium water uptake prediction $X^\infty(T)$ (kg.kg^{-1} db, solid line), starch gelatinization τ (dashed line) and amylose-lipid complex fusion ϕ ($-\bullet-\bullet-$) levels as a function of temperature. Experimental equilibrium water uptake measured from *Chil-bo* is represented by dots (■)

The equilibrium water uptake of rice grains displayed a bimodal curve (Fig. 5); first there was an increase between 65 °C and 75 °C, followed by a plateau until 85 °C, followed by a further increase. The swelling power of isolated cereal starch is known to follow a very similar pattern ([Kar et al., 2005](#); [Leach et al., 1959](#); [Vandeputte et al., 2003a](#)). The only difference is in the amplitude of the swelling power which is 2 to 4 times higher for isolated starch than for rice grains. The first swelling phenomenon has been clearly linked to gelatinization whereas the second has been linked to the fusion of the amylose-lipid complex. Although these relationships are widely accepted, there is almost no published model able to predict swelling power from the stage of advancement of starch thermal transitions. For example, Ogawa et al. ([2011](#)) established a van't Hoff type prediction law for spaghetti equilibrium water content as a function of cooking temperature which indeed included a steep change concomitant with starch gelatinization.

3.1.2.4.4. Modelling equilibrium water uptake

We thus modelled equilibrium water uptake $X^\infty(T)$ (g g⁻¹db) from starch gelatinization (τ) and amylose-lipid complex fusion (φ) levels (eq. (5)):

$$X^\infty(T) = X_n^\infty \times (1 - \tau) + X_g^\infty \times \tau + (X_f^\infty - X_g^\infty) \times \varphi \quad (5)$$

where X_n^∞ , X_g^∞ , X_f^∞ are equilibrium water uptake for native, fully gelatinized and fully amylose-lipid melted starch in rice grain, respectively. The first two ones were experimentally measured at 50°C (0.46 g.g⁻¹db) and 75°C (4.6 g.g⁻¹db), respectively. τ and φ were calculated according to equations (3) and (4), respectively. X_f^∞ was fitted to 10 g.g⁻¹db by minimizing the root-mean-square error between model and experimental values using Microsoft Excel's solver. Figure 5 displays the evolution of the experimental (dots) and predicted (solid line) equilibrium water uptake X^∞ as a function of temperature. In parallel, τ (dashed line) and φ (dotted line) functions are plotted. The model had a double-sigmoid shape due to the double thermal transitions and fit the experimental equilibrium water uptake well; a root-mean-square error of 0.4 g.g⁻¹db was calculated. Equilibrium water uptake can thus be quantitatively and reliably predicted by combining the degree of starch gelatinization τ and of amylose-lipid complex fusion φ . This is the first time this original and physically-based approach has been described.

The mutual dependence of water uptake and starch solubilisation on starch phase transitions (namely gelatinization and amylose-lipid complex fusion) can be summarized as follows. At low temperature, when starch is in native state, a slight water uptake occurs. When the temperature increases, it causes gelatinization (eq.(2)) which increases water uptake (eq.(5)), which, in return, causes gelatinization by decreasing the temperature required for gelatinization. (θ_1 , Figure 2b, Table 1). A similar pattern can be observed with the fusion of amylose-lipid complexes.

The thermal transition functions can be used to model rice cooking and hence to quantitatively optimize the level of cooking. This application would provide more reliable data than a simple empirical relation linking ranges of water content to qualitative degrees of cooking ([Kasai et al., 2007](#)). Thanks to the accurate prediction of boundary condition X^∞ , the modelling of water uptake coupled with swelling and gelatinization can be accomplished with increased confidence in predicted data ([Briffaz et al., 2013a](#)).

3.1.2.5. Conclusion

Here we have modelled starch thermal transitions using a double step approach. First, a mechanistic double sigmoid model was fitted with DSC data for any water content (X). For each water content, the degree of starch conversion was expressed as a function of temperature T , with 5 parameters. Each parameter was then modelled with conservative empirical functions of X , thus yielding an explicit form of α as a function of both temperature T and water content X . This two-step approach yielded a model that fits closely to experimental data. The level of gelatinization (τ) and of fusion of the amylose-lipid complex (φ) can be calculated from starch conversion values.

In addition, we have demonstrated that equilibrium water uptake X^∞ was directly proportional to τ and φ levels. These models will be integrated in a more sophisticated finite element mathematical model in order to optimize rice cooking process ([Briffaz et al., 2013a](#)).

3.1.2.6. Acknowledgements

The research activities presented in this paper were funded by the NUTRICE project “Optimizing rice cooking to improve nutritional and organoleptic rice properties”. J.M. Méot and P. Bohuon are thanked for their help for editing this paper.

Table 1. Parameter meanings and expressions of the α function

Parameter	Expression	Physical meaning
β	$\frac{0.15}{1 + \exp\left(-\frac{(X_1 - 0.67)}{0.21}\right)}$	Proportion of energy (%) attributed to the second transition
θ_1	$66.8 + \frac{5.07}{X_1^{1.66}}$	Mid-transition temperature (°C) of the first transition
θ_2	$94 + \frac{11.71}{X_1^{0.88}}$	Mid-transition temperature (°C) of the second transition
λ_1	$1.73 + \frac{3.38}{X_1^{0.97}}$	Shape parameter of the first transition
λ_2	$1.8 + \frac{3.95}{X_1^{0.55}}$	Shape parameter of the second transition

La phase expérimentale a permis de caractériser les phénomènes majeurs se déroulant durant la cuisson du riz blanc en excès d'eau et leurs différents niveaux d'interactions :

- Description complète puis prédiction des transitions thermiques de l'amidon à la fois quantitativement (par DSC) et localement (par microscopie) en fonction de la teneur en eau et de la température.
- Déstructuration du grain de riz par microscopie, avec la mise en évidence de l'érosion périphérique (par éclatement des cellules) dont la progression suit celle du front de gélatinisation dont les cinétiques ont été établies.
- Cinétiques d'absorption d'eau du riz blanc à 50, 75 et 95°C, avec la mise en évidence et la prédiction de l'impact des transitions thermiques de l'amidon sur la capacité d'absorption d'eau à l'équilibre du grain.

Des résultats expérimentaux complémentaires seront présentés dans le corps des publications 4 et 5. Ils concernent :

- La caractérisation structurale (péricarpe) et d'hydratation du riz brun au cours de sa cuisson en excès d'eau à 75°C.
- Les cinétiques de solubilisation de l'amylose du grain dans l'eau de cuisson en excès d'eau à 75°C et 95°C.
- Les cinétiques de pertes de matière sèche par érosion du grain durant sa cuisson en excès d'eau à 75°C et 95°C.

La modélisation doit permettre de prédire l'étendue de ces phénomènes et donc les propriétés du grain de riz cuit résultant. L'objectif de cette deuxième partie « résultats » est donc de présenter les approches développées au cours de mes travaux en modélisation, permettant de prédire à la fois les niveaux de déformation, la gélatinisation de l'amidon et leur couplage avec les phénomènes de transports prenant place au cours de la cuisson du riz. Pour ce faire, trois modèles à complexité croissante seront présentés :

- Un modèle « binaire » (eau, matière sèche squelettique) couplant gélatinisation et gonflement par transferts d'eau.
- Ce modèle sera ensuite adapté afin de décrire les propriétés d'absorption d'eau caractéristiques du riz brun, par la présence du péricarpe.
- Un modèle « ternaire » (eau, amylose soluble, matière sèche squelettique) reprenant les bases du modèle « binaire » et décrivant en plus les transports de matières soluble et insolubles perdues par le grain de riz perdues au cours de sa cuisson en excès d'eau.

3.2 Résultats de modélisation de la cuisson

3.2.1 Publication 3 : Modelling of water transport and swelling associated with starch gelatinization during rice cooking

Modelling of water transport and swelling associated with starch gelatinization during rice cooking

A. Briffaz^a, P. Bohuon^{b*}, J.-M. Méot^a, M. Dornier^b, C. Mestres^a

^a CIRAD, UMR QualiSud, Food Process Engineering Research Unit, TA B-95/16, 73 rue J.F. Breton, F- 34398 Montpellier cedex 5, France

^b Montpellier SupAgro, UMR QualiSud, Food Process Engineering Research Unit, 1101 av. Agropolis, B.P. 5098, F-34093 Montpellier cedex 5, France

***Corresponding author:** Philippe BOHUON, Montpellier SupAgro, UMR QualiSud, 1101 av. Agropolis, BP.5098, 34093 Montpellier cedex 5, France. Tel: +334678740 81; Fax: +33 4 67 61 44 44. E-mail address: philippe.bohuon@supagro.inra.fr

Keywords

Rice cooking, water transport, gelatinization, swelling, modelling.

3.2.1.1. Abstract

An isothermal model of rice cooking process was developed that accounts for the impact of starch phase transition on water transfer and swelling, using an arbitrary Lagrangian-Eulerian framework. Two water populations were distinguished: water in native starch and excess water absorbed by starch since it starts to gelatinize. The model was solved by FEM. Water apparent diffusivities in native and gelatinized starch were 3.6×10^{-10} and $2.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectively. The model was validated on the *Chil-Bo* rice cultivar using experimental water uptake and microscopy measurements of the gelatinization front. At 50 °C, 75 °C and 95 °C, the volume gains were 0.3, 4.8 and $8.3 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ respectively. The model adequately reproduces swelling as its extent corresponds to the amount of water absorbed ($\pm 4\%$ v/v). Both water and gelatinization profiles over time would be of tremendous benefit for the optimization of cooked rice properties such as texture.

3.2.1.2. Introduction

Rice (*Oryza sativa L.*) is one of the world's main food crops. Rice grain is primarily composed of starch and rice satisfies the majority of nutritional needs for carbohydrates worldwide. Rice is generally cooked by boiling whole kernels in limited or excess water. During cooking, the raw grain is converted into a palatable and digestible form thanks to the diffusion of water and the gelatinization of starch.

Starch gelatinization consists in the loss of crystallinity of the starch granules under specific water content and temperature conditions, and the degree of starch gelatinization is a useful criterion that reflects the degree of cooking and digestibility of a starchy material. Differential scanning calorimetry (DSC) makes it possible to describe gelatinization as a function of temperature and water content ([Briffaz et al., 2013b](#); [Fukuoka et al., 2002](#)).

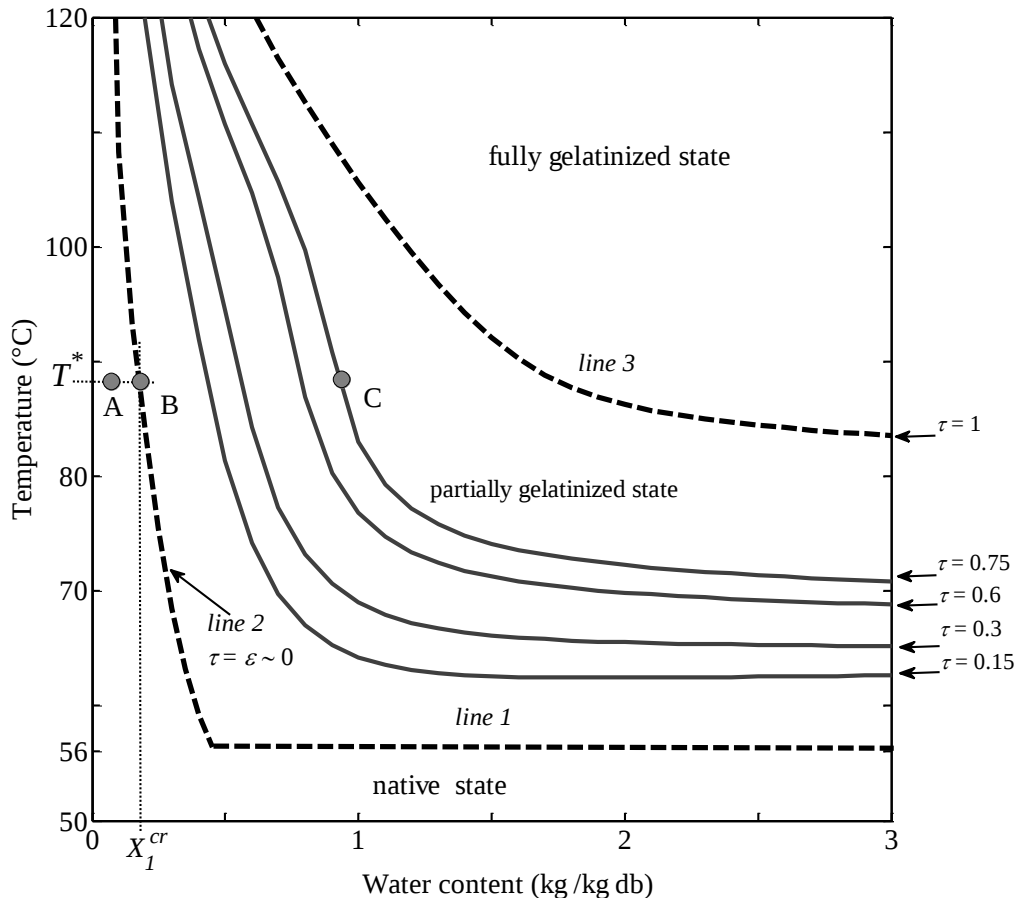


Figure 1. Model state diagram of rice starch–water mixtures (*Chil-bo* cultivar) (treatment temperature vs. Water content on a dry basis) from (Briffaz *et al.*, 2013b). Three states can be distinguished: native state (below line 1 : $T < 56^{\circ}\text{C}$, or below line 2 : $\tau < \varepsilon$ with ε close to 0), partially gelatinized state (area between lines 1, 2 and 3 : $\varepsilon \leq \tau < 1$) and fully gelatinized state (beyond line 3 : $\tau = 1$). X_1^{cr} is the minimum water content required to start the gelatinization process at T^* .

Figure 1 shows the state diagram of starch rice grain drawn with the starch gelatinization function τ of Briffaz *et al.* (2013b). A similar state diagram for the starch-water system in wheat was drawn by Tester and Debon (2000). The threshold before gelatinization ($\tau \sim 0$) and the upper limit for complete gelatinization ($\tau = 1$) are indicated by dashed lines. Iso-gelatinization curves from $\tau = 0.15$ to $\tau = 0.75$ are indicated by solid lines. Starch gelatinization cannot occur below a minimum temperature (here 56°C). For a given temperature T^* , the critical water content (dry basis) for gelatinization to begin is denoted

X_1^{cr} . At 95 °C, X_1^{cr} equals 0.24 kg.kg⁻¹db; which means that starch will begin to gelatinize only when the water content of the rice grain is above this value.

When whole cereal grains are boiled, water content is clearly the limiting factor and gelatinization relies on water transport into the grain. Using MRI, Mohoric et al. (2004) thus observed a sharp relative moisture content front across a kernel; the centre of the kernel remained relatively dry for at least 20 minutes when the rice grain was cooked at 90 °C. Similarly, when wheat grains were cooked at 100 °C, Stapley et al. (1998) observed a high moisture outer region and a low moisture inner core separated by a well defined front; the moisture content of the inner core remained below 0.3 kg.kg⁻¹db for 10 minutes.

Being able to predict both water content and degree of starch gelatinization profiles could help to analyze and control cooked rice texture. One widely used approach for describing water uptake is Fick's laws of diffusion. For instance, Bello et al. (2004) and Calzetta Resio et al. (2003) fitted experimental absorption curves to Fick's second law for rice and amaranth grains, respectively, soaked in excess water between 25 °C and 65 °C. Alternatively, Water transport in a gelatinizing matrix can be described through the formulation of a water transport coefficient depending on swelling pressure which is due to interaction of starch and water (Zhu et al., 2011). Empirical approaches are also commonly used; Peleg's equation (Singh et al., 2010), Page and Henderson–Pabis exponential (Kashaninejad et al., 2007) successfully modelled rice soaking at low to moderate temperature (25–70 °C). At higher temperatures, water transport depends on gelatinization (Sagol et al., 2006). From the native to the gelatinized state, Xiaowen et al. (2011) found that starch water retention capacity was multiplied by a factor of about 5. This changing potential due to gelatinization needs to be included in the water transport equation. By introducing a reaction term in the conservation equation for water, Bello et al. (2007) and Calzetta-Resio et al. (2005) assumed that free water was converted into starch-immobilized water, with gelatinization following a first order reaction. Watanabe et al. (2001) developed another approach that introduced the “Water Demand” (WD) concept. This new driving force for water transport is based on the existence of a maximum local water absorption capacity of starch (called “ceiling water content”) according to its local degree of gelatinization noted “TEG”. The main limitations of this approach are the empirical definition of the WD functions and the difficulty involved in describing water transport in the case of low water content due to the narrow water content validity domain for TEG. Another attempt was made by Stapley et al. (1998), who proposed an abrupt rise in the water diffusion coefficient once

gelatinization occurs. Unfortunately, the change in starch hydration behaviour upon gelatinization cannot be fully explained by a simple change in the water diffusivity value. Thus a new formalism is needed to describe water transfer in a gelatinizing matrix.

Another difficulty is accounting for grain swelling in the model using a moving-boundary approach. Due to its complexity, most published cereal-grain-hydration models describe only non-swelling situations, or use empirical laws for the deformation. Some authors propose a simple linear relationship between volumetric swelling and water content ([Bakalis et al., 2009](#); [Takeuchi et al., 1997](#)). Another strategy is either to transform the water conservation equation using Landau transformation ([Bello et al., 2010](#)), or to integrate then derivate it by means of Leibniz's rule ([Davey et al., 2002](#)). Another strategy is to use ALE (arbitrary Lagrangian–Eulerian) method, a mathematical and numerical formulation that is appropriate for the description of motion in a deforming system ([Donea, 2004](#)). The latter was successfully used to model mass transport phenomena during osmotic dehydration ([Bohuon, 1995](#)) and salting processes ([Broyart et al., 2008](#)).

In this paper, we propose a monodimensional physically-based model of grain swelling, gelatinization and deformation, using the ALE method and assuming the milled rice grain is spherical. Predicted water content and gelatinization profiles were compared with experimental data.

3.2.1.3. Cooking model

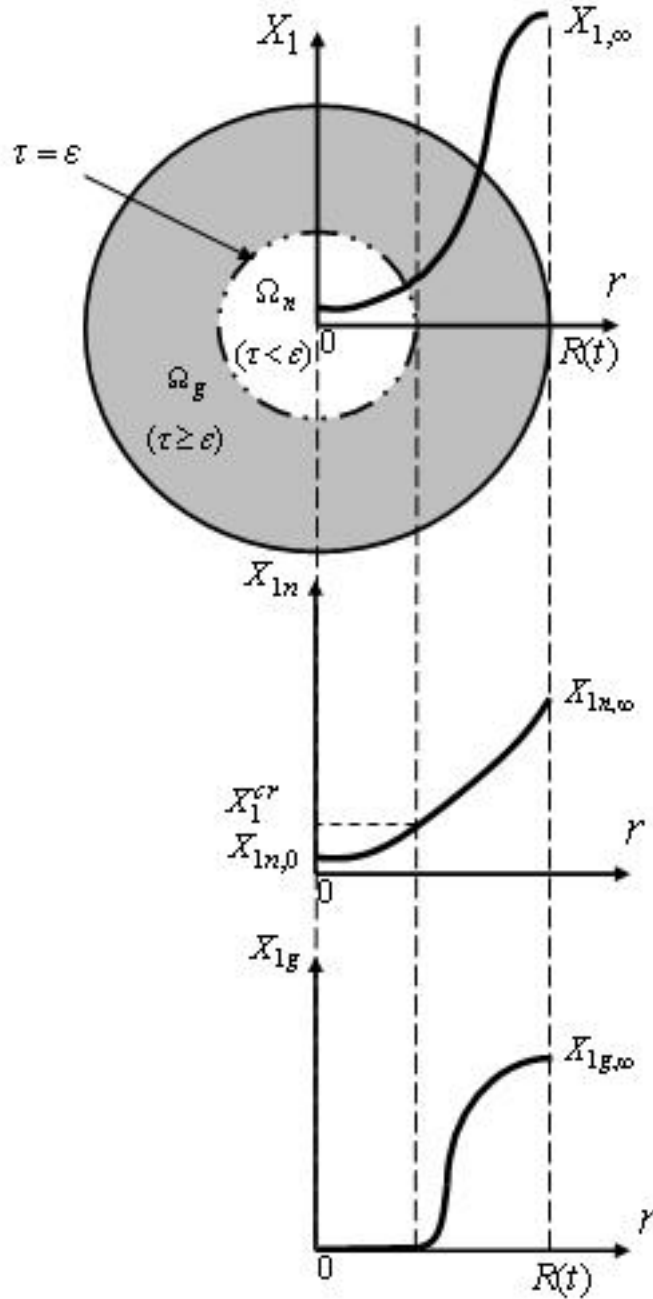


Figure 2. Schematic cross section of a spherical cooked rice grain and water content profiles in the native (X_{1n} , Ω_n) and gelatinized (X_{1g} , Ω_g) regions of a swelling spherical rice grain (R) cooked in excess water at temperature T and time t . The line $\tau = \varepsilon$ (ε close to 0) represents the starch gelatinization starting-up.

A single spherical rice grain is considered here. Figure 2 is a schematic diagram of a

swelling (external radius R) and gelatinizing spherical rice grain. Two regions can be identified: native state starch (Ω_n) and gelatinized (partially or fully) state starch (Ω_g). Local starch state depends on the value of the starch gelatinization function τ . Let $\varepsilon=0.01$ be the value threshold of τ needed to start gelatinization. If $\tau < \varepsilon$, starch remains locally native (Ω_n region), elsewhere, starch is more or less gelatinized (Ω_g region), depending on the value of τ (from ε to 1: fully gelatinized state). Let X_1 be the overall water content (kg.kg^{-1} db).

We consider two water populations: X_{1n} (kg.kg^{-1} db) is defined as the water absorbed by starch in native state and X_{1g} (kg.kg^{-1} db) is the excess water content which is absorbed by starch since it starts to gelatinize. So X_{1g} indicates the deviation from native starch state. X_1 is thus defined as the sum of these two water contents. Figure 2 shows water content population profiles for a given time and temperature. If $\tau \geq \varepsilon$, gelatinized starch can absorb water ($X_{1g} \neq 0$).

3.2.1.4. Mathematical formulation

3.2.1.4.1. Basic principles

The model developed here aims to describe simultaneous water transport and swelling during cooking in excess water at a constant temperature. The grain is assumed to be composed of liquid water moving through an anhydrous starch network (solid phase). It is delimited from the surrounding water cooking medium by a moving boundary (interface). Due to mechanical constraints induced by water uptake, a displacement of the solid phase was observed and so a swelling occurs. The partial differential equations expressing mass transport phenomena are hence written in a referential moving at the velocity of the solid phase, the so-called Lagrangian reference frame.

3.2.1.4.2. Major assumptions of the model

The major assumptions of the model were:

(A0) The rice grain is spherical and composed only of a binary mixture of anhydrous starch and water.

(A1) The volume of the grain is assumed to be equal to the sum of the partial volumes of water and starch taken separately, with no porosity, and volume deformation is only a result of water uptake.

(A2) Heat from cooking medium is transferred at a much higher rate than water, ensuring uniform temperature in the grain.

(A3) Gelatinization is considered to be an instantaneous equilibrium and irreversible process (no time dependency) and only a function of water content and temperature.

(A4) Water transport can be expressed by Fick's law.

(A5) The rice surface attains water content equilibrium instantaneously.

(A6) Two distinct water populations can migrate depending on the state of the starch.

(A7) Solid losses can be observed during cooking. For sake of simplicity, this phenomenon has been disregarded.

3.2.1.4.3. Mass conservation

The water content expressed on a dry basis is assumed (A6) to be divided into two water populations as a function of starch gelatinization:

$$\left. \begin{array}{ll} X_1 = X_{1n} & \text{when } X_{1n} < X_1^{cr} \\ X_1 = X_{1n} + X_{1g} & \text{when } X_{1n} \geq X_1^{cr} \end{array} \right\} \quad (1)$$

In figure 1, for a given temperature T^* , we can describe three distinct situations according to water content:

$$\left. \begin{array}{l} A: X_1(T^*) = X_{1n} \quad (\text{native state}) \\ B: X_1(T^*) = X_1^{cr} \quad (\text{gelatinization starting - up}) \\ C: X_1(T^*) = X_{1n} + X_{1g} \quad \text{with } X_{1n} \geq X_1^{cr} \quad (\text{gelatinized state}) \end{array} \right\} \quad (2)$$

For any component i , the equation for mass conservation can be written in Eulerian coordinates as:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) = 0 \quad (3)$$

where ρ_i and $\mathbf{v}_i$ are respectively the density (kg of species i per m^3 of rice) and the velocity (in stationary coordinates) (m.s^{-1}) of the species i concerned (water: $i=1$; anhydrous starch: $i=2$). By introducing the velocity of the anhydrous starch $\mathbf{v}_2$ (m.s^{-1}) and the X_i (ρ_i / ρ_2) variables, Eq. (3) is rewritten as:

$$\rho_2 \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} + \mathbf{v}_2 \cdot \nabla X_i \right) = -\nabla \cdot [\rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_2)] \quad (4)$$

The mass flux $\mathbf{J}_i^*$ ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) of species i relative to the mass average velocity $\mathbf{v}^*$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) of the mixture can be expressed as:

$$\mathbf{J}_i^* = \mathbf{N}_i - \rho_i \mathbf{v}^* \quad (5)$$

where $\mathbf{N}_i$ is the mass flux of species (i) in the Eulerian reference frame ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). By

combining Eqs. (4) and (5), it can be shown (Bohuon, 1995) that

$$\rho_2 \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} + \mathbf{v}_2 \cdot \nabla X_i \right) = -\nabla \cdot \left[(1 + X_1) \mathbf{J}_1^* \right] \quad (6)$$

Assuming that water transport can be described by Fick's law (A4), $\mathbf{J}_1^*$ can be expressed as:

$$\mathbf{J}_1^* = -\rho D_1 \nabla \left(\frac{X_1}{1 + X_1} \right) \quad (7)$$

where ρ is the rice density (kg.m^{-3}) calculated by adding the densities of the two components of the mixture $\rho_1 + \rho_2$ and D_1 is the water apparent diffusivity ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). By using Eq. (7) and the definition of X_i , Eq. (6) can be rewritten as:

$$\rho_2 \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} + \mathbf{v}_2 \cdot \nabla X_i \right) = \nabla \cdot \left[\rho_2 D_1 \nabla X_1 \right] \quad (8)$$

In a one-dimensional case (A0), Eq (8) can be rewritten in spherical coordinates as

$$\rho_2 \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} + v_2 \frac{\partial X_i}{\partial r} \right)_{r,t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_2 D_1 \frac{\partial X_i}{\partial r} \right)_{r,t} \quad (9)$$

where r is the spatial coordinate (m). Taking swelling into account, Eq. (9) is now written with a Lagrangian coordinate, ζ . The variable change from Eulerian (r, t) to Lagrangian (ζ, t) coordinates is done by using the following equations:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_2 \frac{\partial}{\partial r} \right)_{r,t} &= \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_{\zeta,t} & (a) \\ \left(\frac{\partial}{\partial r} \right)_{r,t} &= \left(\frac{\partial \zeta}{\partial r} \right)_{\zeta,t} \left(\frac{\partial}{\partial \zeta} \right)_{\zeta,t} = \frac{r^2}{\zeta^2} \frac{\rho_2}{\rho_2^0} \left(\frac{\partial}{\partial \zeta} \right)_{\zeta,t} & (b) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Note that Eq. (10b) derives from the following anhydrous starch mass conservation equation written between Eulerian and Lagrangian reference frames:

$$\rho_2 r^2 dr = \rho_2^0 \zeta^2 d\zeta \quad (11)$$

where ρ_2^0 is the intrinsic density of anhydrous starch (kg.m^{-3}). Applying the variable change given in Eq. (10) to Eq. (9) after simplification leads to:

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial t} \right)_{\zeta,t} = \frac{1}{\zeta^2} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\zeta^2 \left(\frac{r^2 \rho_2}{\zeta^2 \rho_2^0} \right)^2 D_1 \frac{\partial X_1}{\partial \zeta} \right)_{\zeta,t} \quad (12)$$

Eq. (12) is the mass conservation equation for overall water inside the rice grain. As assumed in Eq. (1), Eq. (12) can be applied for the two water populations (A6) as:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial X_{1n}}{\partial t} \right)_{\xi,t} &= \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \left(\frac{r^2 \rho_2}{\xi^2 \rho_2^0} \right)^2 D_{1n} \frac{\partial X_{1n}}{\partial \xi} \right) \\ \left(\frac{\partial X_{1g}}{\partial t} \right)_{\xi,t} &= \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \left(\frac{r^2 \rho_2}{\xi^2 \rho_2^0} \right)^2 D_{1g} \frac{\partial X_{1g}}{\partial \xi} \right) \end{aligned} \right\} X_{1n} \geq X_1^{cr} \quad (13)$$

where D_{1n} and D_{1g} are the water apparent diffusivities ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) in native and gelatinized starch respectively. Anhydrous starch density ρ_2 is a direct function of overall water content X_1 (A1):

$$\frac{1}{\rho_2} = \frac{X_1}{\rho_1^0} + \frac{1}{\rho_2^0} \quad (14)$$

where ρ_1^0 is the intrinsic density of water (kg.m^{-3}). By integrating Eq. (11) over the solid spherical volume as

$$r^3 = \int_0^\xi \frac{3\rho_2^0}{\rho_2} \xi^2 d\xi \quad (15)$$

it is possible to obtain the Eulerian coordinates of each Lagrangian coordinate of the sphere.

3.2.1.4.4. The degree of starch gelatinization

The degree of starch gelatinization τ for the “*Chil-Bo*” variety is given by a double sigmoid function of both temperature T and water content X_1 (A3) ([Briffaz et al., 2013b](#))

$$\tau = \frac{\beta}{0.85} \left(\frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{(T - \theta_2)}{\lambda_2}\right)} + \frac{1/\beta - 1}{1 + \exp\left(-\frac{(T - \theta_1)}{\lambda_1}\right)} \right) \quad (16a)$$

τ values range from 0 (native starch) to 1 (fully gelatinized starch). The primary parameters β , θ_1 , θ_2 , λ_1 , and λ_2 are all functions of overall water content X_1 and relate to the different phase transitions. Their explicit forms are as follows

$$\beta = \frac{0.15}{1 + \exp\left(-\frac{(X_1 - 0.67)}{0.21}\right)} \quad (16b)$$

$$\chi = a_\chi + \frac{b_\chi}{X_1^{c_\chi}} \quad \text{with } \chi = \{\theta_1; \theta_2; \lambda_1; \lambda_2\} \quad (16c)$$

The secondary parameters a_χ , b_χ and c_χ for each primary parameter $\{\theta_1; \theta_2; \lambda_1; \lambda_2\}$ are given in table 1.

3.2.1.4.5. Initial conditions

The water content is initially uniformly distributed inside the rice grain so that

$$\left. \begin{aligned} X_{1n} &= X_{1n,0} \quad \text{for } t=0 \quad \text{and} \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{\max} \\ X_{1g} &= X_{1g,0} \quad \text{for } t=0 \quad \text{and} \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{\max} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

where $X_{1n,0}$ and $X_{1g,0}$ are the initial water contents (dry basis) in native and gelatinized starch respectively.

3.2.1.4.6. Boundary conditions

The fluxes of water in native and gelatinized starch at the centre of the spherical rice grain ($\xi=0$) and for $t>0$ are equal to zero. So these Neumann boundary conditions give:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial X_{1n}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0,t} &= 0 \quad (a) \\ \left(\frac{\partial X_{1g}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0,t} &= 0 \quad (b) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Since the inhibiting outer rice pericarp has been milled, the water content at the rice/water medium interface ($\xi = \xi_{\max}$) is assumed to be a constant value corresponding to equilibrium or saturation (A5), and is written as:

$$\left. \begin{aligned} (X_{1n})_{\xi_{\max},t} &= X_{1n,\infty} \\ (X_{1g})_{\xi_{\max},t} &= X_{1,\infty} - X_{1n,\infty} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Experimental cooking in excess water indicated that measured overall water content $X_{1,\infty}$ is a function of temperature T . $X_{1n,\infty}$ was assessed at 50 °C ([Briffaz et al., 2013b](#)). Numerical values are listed in Table 1.

3.2.1.4.7. Input parameters

All the input parameters used for the simulations are listed in Table 1. The value of ρ_2^0 was calculated based on the initial experimental mass average and the theoretical volume of the rice grain assumed to be spherical. The value we obtained is in agreement with pycnometric measurements of rice grain by Kashaninejad et al. ([2007](#)) ($\rho = 1358 \text{ kg.m}^{-3}$).

3.2.1.4.8. Numerical solution

The two variables X_{1n} and X_{1g} depend on two PDEs represented by Eq. (13). Since Eulerian position r specified in Eq. (11) appears in Eq. (13), Eq. (11) is rewritten to facilitate

its numerical integration. Noting that $r^3 = F$, the differentiation of Eq. (11), and the use of Eq. (14), gives the following PDE:

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = 3\xi^2 \left(1 + X_1 \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} \right) \quad (20)$$

$$\text{with } F = \xi^3 \left(1 + X_{1,0} \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} \right) \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{\max} \quad t = 0 \quad (21)$$

$$\text{and } \left. \begin{array}{lll} F = 0 & \xi = 0 & t > 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \xi} = 0 & \xi = \xi_{\max} & t > 0 \end{array} \right\} \quad (22)$$

The boundary condition at position $\xi = \xi_{\max}$ is equivalent to a homogeneous Neumann condition. Thus, the system of equations describing water transport with a moving boundary consists in a set of three main partial differential equations, Eqs. (13) and (20). The system was solved using the FEM-based commercial Comsol MultiphysicsTM (version 4.2, Comsol Inc., Stockholm, Sweden) with the initial conditions given by Eqs. (17) and (21), and boundary conditions given by Eqs. (18), (19) and (22). A 100-element mesh was created in Comsol. Lagrange polynomials (second order function) were the interpolation functions. The linearized problem was solved by the MUMPS time-dependent solver (Multifrontal Massively Parallel Solver) which implements a parallel distributed LU factorization of large sparse matrixes. The maximum time step was 0.05 s and the Jacobian was updated for each iteration. The typical simulation time was five minutes using a 3.25 Gb free memory (RAM) and 3-GHz Intel core Duo CPU computer (32 bits).

3.2.1.5. Materials and methods

3.2.1.5.1. Rice grain characteristics

The rice used for this study was a commercial sample of a milled round Korean *Chil-Bo* cultivar. Average length and width (4.77 ± 0.03 and 2.76 ± 0.02 mm, respectively) were determined by image analysis, according to Vidal et al. (2007). Proximate composition was 74.5% (w/w) starch (AFNOR, 1996), 13% (w/w) water, 5.9% (w/w) proteins (Kjeldahl, Nitrogen $\times 5.7$). The rice grain is ellipsoidal and an equivalent sphere was used to represent the grain in the mathematical model used in the present work. Through the calculation of the volume: area ratio, and assuming equality between the two semi-minor axes of the ellipsoid (round rice), it was possible to calculate an average spherical radius (R_0) whose mean value was 1.58×10^{-3} m.

3.2.1.5.2. Determination of water apparent diffusivities

D_{1n} at 50 °C was adjusted by minimizing the root mean-square-error (RMSE) between experimental and predicted water content using the dichotomy method. D_{1n} at 75 °C and 95 °C were extrapolated from D_{1n} at 50 °C using an Arrhenius law with $E_a = 6.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Bello *et al.*, 2004).

$$D_{1n} = D_{1n}^* \exp\left(-\frac{E_a}{8.314(T + 273.15)}\right) \quad (23)$$

where D_{1n}^* is water apparent diffusivity at infinite temperature ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). For water apparent diffusivity in gelatinized starch, we assumed that D_{1g} is proportional to the local degree of starch gelatinization τ as:

$$D_{1g} = \tau D_{1g}^*(T) \quad (24)$$

where $D_{1g}^*(T)$ are water apparent diffusivities ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) in fully gelatinized starch ($\tau=1$). Values of $D_{1g}^*(T)$ were identified by minimizing the RMSE between experimental and predicted water content data using the dichotomy method.

3.2.1.5.3. Volume gain evaluation

Volume gain (VG) ($\text{m}^3.\text{m}^{-3}$ initial) at equilibrium was predicted (VG_{predict}) from $R(t)$ given by the model and calculated from experimental water uptake (VG_{exp}) assuming that there was no loss of material during cooking:

$$\left. \begin{aligned} VG_{\text{predict}} &= \left(\frac{R(t)}{R_0}\right)^3 - 1 & (a) \\ VG_{\text{exp}} &= \frac{m_{dm,0}}{\rho_1^0} \frac{(X_{1,\infty} - X_{1,0})}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} & (b) \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

where $m_{dm,0}$ is the initial dry matter mass (kg).

3.2.1.5.4. Gelatinization front positioning

The simulated τ profile is quite sharp (figure 3) and the native region can be delimited by a gelatinization front. By using a transition value of $\tau=0.9$, we compared the thickness of the gelatinized region with polarized light microscopy measurements made on cross sections of steeped grain (no model fitting to microscopy data; Briffaz *et al.* (2012)).

3.2.1.6. Results

3.2.1.6.1. Simulated water content and degree of starch gelatinization profiles

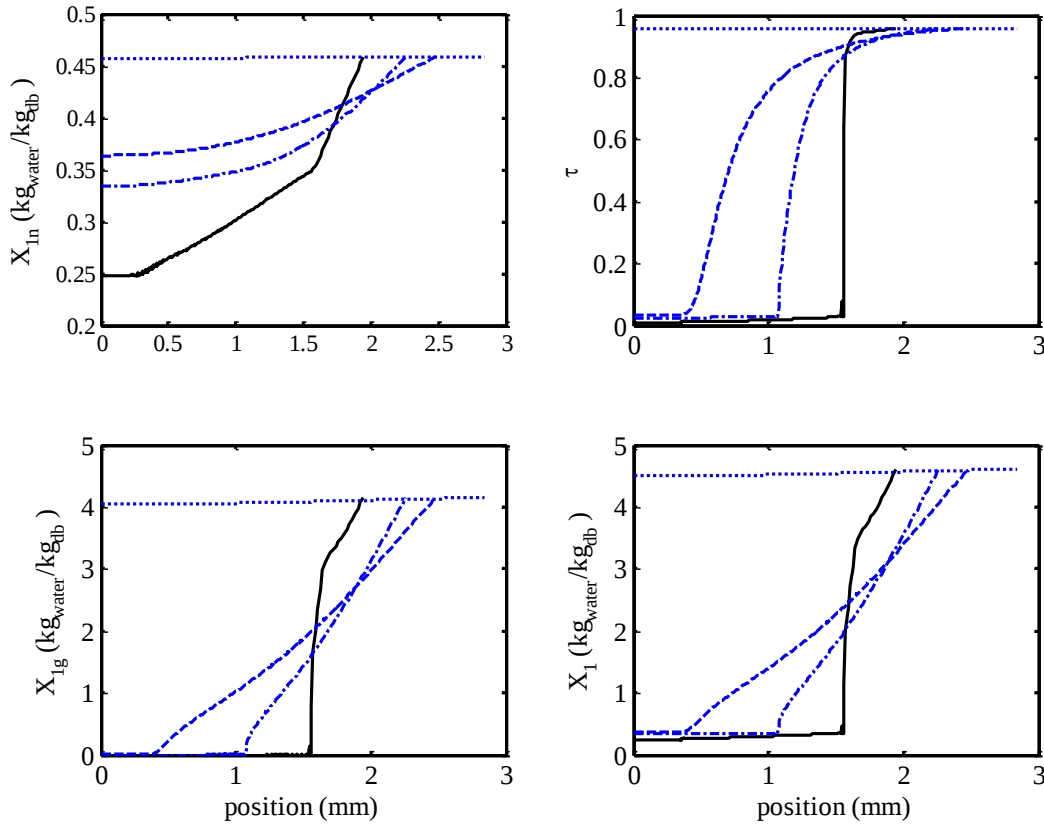


Figure 3. Simulated radial profiles inside a rice grain: starch gelatinization degree (τ), total water content (X_1 , dry basis), water content absorbed by starch in native state (X_{1n}) and excess water (X_{1g}) absorbed by starch since it starts to gelatinize after four cooking times: 0.3 h (—); 0.7 h (---); 1 h (-.-); 4 h (..) at 75 °C.

As an example, figure 3 gives Eulerian profiles over time of X_{1n} and X_{1g} water content and degree of starch gelatinization (τ) along R calculated by the model for a grain steeped at 75 °C. The equilibrium was reached within 4 h. Swelling led to an increase in R and hence stretching of the profiles. At the grain core, X_{1n} increased continuously throughout the steeping period until gelatinization was complete. X_{1g} and τ equalled zero until X_{1n} reached X_1^{cr} (0.35 kg.kg⁻¹ db); i.e. at 1.6 mm from the grain centre at 0.3 h. Gelatinization profiles showed a steep rise from 0 to 1 for short cooking times (0.3 h), then became smoother; however, a sharp gelatinization front was identified at almost all times during steeping. The maximum value of τ was about 0.96: at 75 °C, starch gelatinization cannot be

complete (figure 1). The X_{1g} equilibrium value was ten times higher than X_{1n} equilibrium value and X_1 profile was close to that of X_{1g} . Neither exhibited a classical Fickian profile.

3.2.1.6.2. Model validation

Variations in mean water content

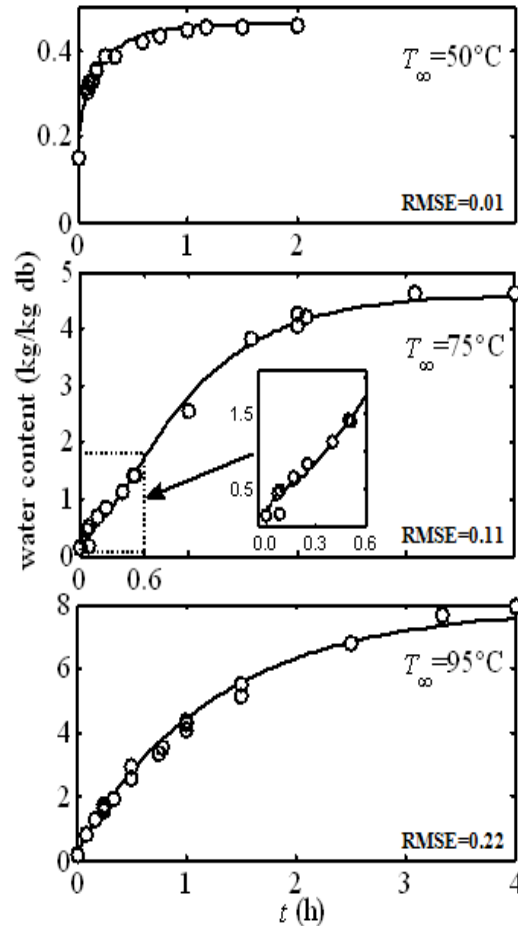


Figure 4. Comparison of experimental ($\circ$) and simulated water content (dry basis) kinetics of rice grain during steeping at three different water temperatures T_{∞} . Enlargement of early stage profile at $T = 75^{\circ}\text{C}$ shows the inflexion zone. RMSE: between experimental and simulated water content.

Figure 4 shows the mean water content kinetics of rice grain for three steeping temperatures (50 °C, 75 °C and 95 °C) experimentally measured by [Briffaz et al. \(2013b\)](#) (dots) and predicted by the model (curves). The 50 °C curve follows a classical Fickian profile characteristic of a diffusive process below the gelatinization temperature, with a plateau corresponding to equilibrium (0.46 kg.kg⁻¹ db) reached within one hour. The model fitted the experimental data very well, with a RMSE value of 0.01 kg.kg⁻¹db. Above the gelatinization temperature (75 °C and 95 °C), water content increased dramatically up to an

equilibrium value ($X_{1,\infty}$) of 4.6 and 7.9 kg.kg⁻¹ db at 75 °C and 95 °C, respectively, which was reached in four hours. The model fitted experimental data quite well with RMSE of 0.11 and 0.22 kg.kg⁻¹db for 75 °C and 95 °C, respectively. In addition, the model allowed us to describe the change in the hydration behaviour of rice when gelatinization occurred, as shown by the zoom in figure 4 at 75 °C (inflexion zone). Indeed, before 0.2 h, water uptake (X_1) was governed by native starch (X_{1n}), with a low mean gelatinization value (< 20%). Afterwards, X_1 followed the hydration pattern of gelatinized starch. The hydration pattern thus appeared as two consecutive Fickian curves that were well predicted by the model. For native starch, D_{1n}^* was $3.9 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. The apparent water diffusivity D_{1n} at 50 °C was $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Extrapolated values of the latter quantity at 75 °C and 95 °C were 3.6×10^{-10} and $4.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ respectively. For gelatinized starch, D_{1g}^* values were adjusted to $3.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ and $2.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ at 75 °C and 95 °C respectively.

Volume gain

Predicted ($VG_{predict}$) and measured (VG_{exp}) volume gains were equal at 50 °C and 75 °C (0.3 and 4.8 respectively) and quite similar at 95 °C; VG_{exp} was slightly higher (8.5) than $VG_{predict}$ (8.1). The no-porosity assumption was thus validated. The slight discrepancy between $VG_{predict}$ and VG_{exp} at 95 °C may be due to incertitude in determining VG_{exp} when the grain undergoes solid loss.

Position of gelatinization front

Figure 5 compares the thickness of the gelatinization front over time measured by microscopy and predicted by the model at 75 °C and 95 °C. The model predicted the position of the experimental microscopic front well, with RMSE values of 0.02 and 0.10 mm for 75 °C and 95 °C respectively.

3.2.1.6.3. Sensitivity analysis of the model

Some experimentally-determined parameters are subjected to uncertainties due to their difficulty to be assessed. Here, the sensitivity of model upon three parameters is studied: equilibrium water content, critical water content and initial sphere radius.

It is difficult to experimentally obtain an accurate value of equilibrium water content as cooking proceeds. This is particularly true at a high steeping temperature (95 °C), when

separating solid (swollen grain) and liquid (excess water) is complicated and solid loss is not negligible, resulting in a tendency to overestimate $X_{1g,\infty}$. A +10% increase in $X_{1g,\infty}$ implied a –25 % decrease and –10 % adjusted D_{1g}^* at 75 °C and 95 °C respectively. A –10% decrease in $X_{1g,\infty}$ would lead to a greater increase in adjusted D_{1g}^* at 75 °C (+43 %) than at 95 °C (+8 %).

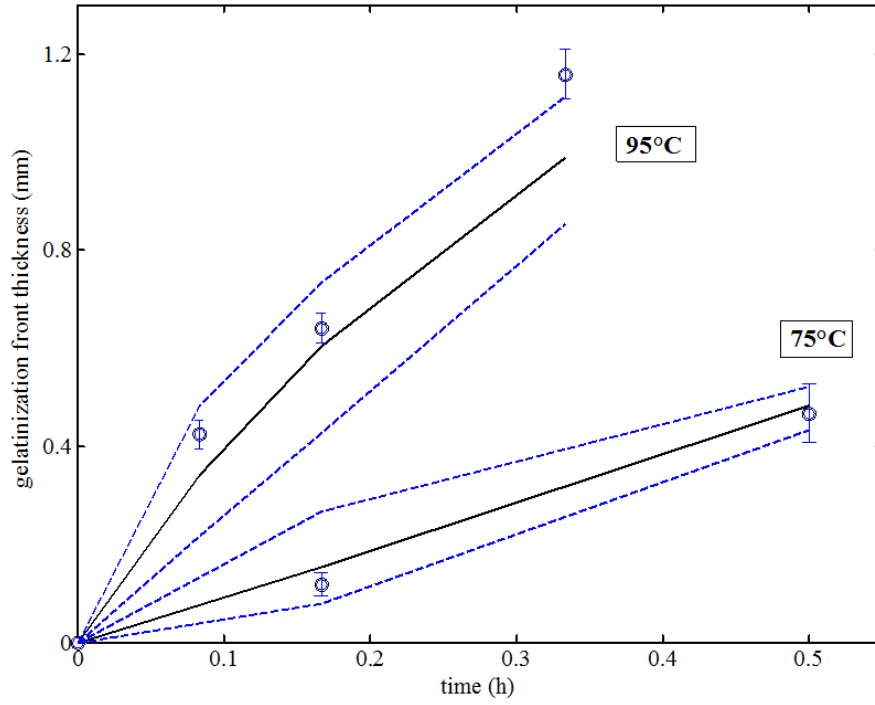


Figure 5. Gelatinization front thickness kinetics in a rice grain cooked at 75 °C and 95 °C: comparison between simulated (lines) and experimental (round dots with a 95% confidence interval) results. Solid and dashed lines show simulated profiles obtained using an average value of X_1^{cr} (0.35 at 75 °C, 0.24 at 95 °C) and $\pm 10\%$ of the latter, respectively.

The dashed lines in Figure 5 represent the impact of variation in X_1^{cr} on the thickness of the predicted gelatinization front at 75 °C and 95 °C. An increase of +10 % in X_1^{cr} led to underestimation of the thickness of the experimental gelatinization front by –14 % and –27 % at 75 °C and 95 °C, respectively. On the other hand, a –10 % decrease led to overestimation of the thickness of the gelatinization front at the end of cooking by +45% and +6 % experimental data at 75 °C and 95 °C respectively.

Considering a confidence interval of 95% of the biometric variation of the rice grain

dimensions, and averaging data between 75 °C and 95 °C, an increase of + 12% in the initial radius R_0 led to a + 48% increase in the adjusted D_{1g}^* . A decrease of – 12% in the initial radius R_0 led to a drop of – 35 % in the adjusted D_{1g}^* (data not shown).

According to sensitivity study, the parameter which showed the strongest impact on model response was initial sphere radius, followed by critical water content and then equilibrium water content.

3.2.1.6.4. Model application: changes in the post-cooking water profile

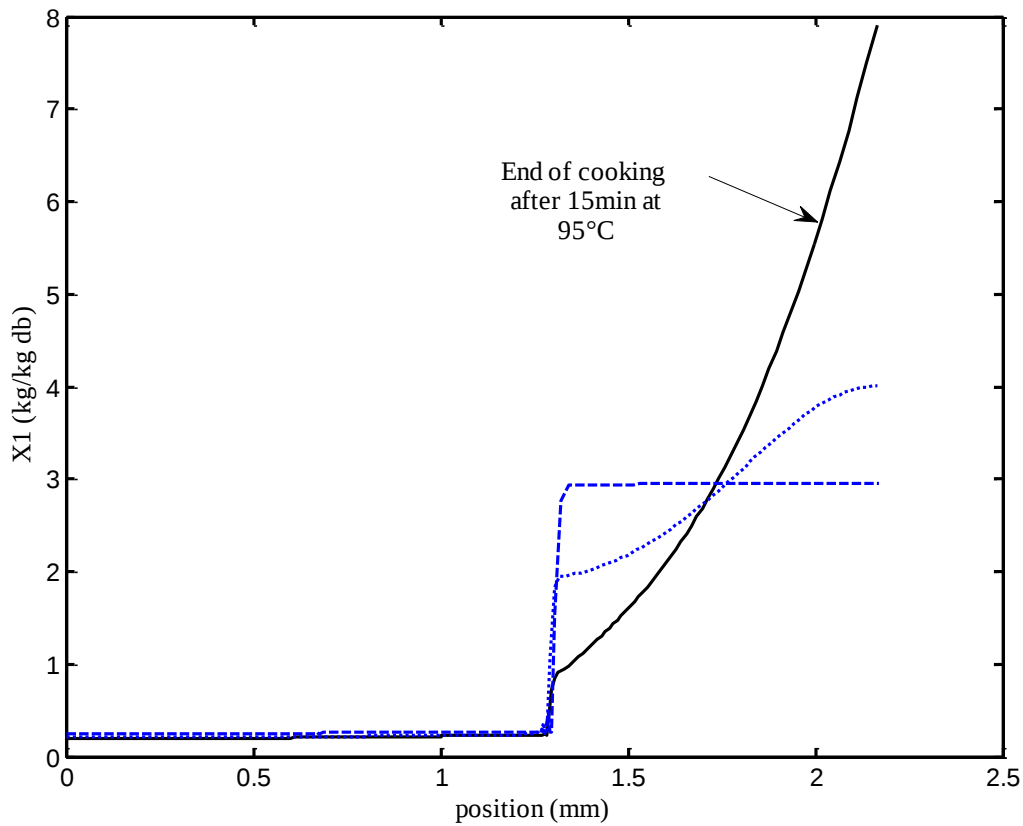


Figure 6. Simulated radial profiles of overall water content X_1 (dry basis) in a rice grain cooked at 95 °C for 15 min. and then kept out of water and put at room temperature (25 °C); post-cooking times: 0 min. (–); 3 min. (..); 45 min. (--).

Figure 6 shows simulated changes in overall water content X_1 profiles in a rice grain cooked at 95 °C for 15 min. and then kept out of the water at 25 °C. The model simulated distinct water redistribution in gelatinized (positions from 1.3 to 2.5 mm) and native starch (positions from 0 to 1.3 mm) regions. Forty-five minutes after cooking, both native and

gelatinized starch regions reached their own equilibrium (0.3 and 2.9 kg.kg⁻¹db respectively).

3.2.1.7. Discussion

Considering two distinct water populations according to starch state and formulating two Fickian equations appears to be physically reliable. Indeed, through this new formalism, good agreement was obtained between predicted and microscopically measured thicknesses of the gelatinization front at 75 °C and 95 °C, never previously reported in the literature. In addition, rice water uptake was well predicted at three steeping temperatures with RMSE less than 0.22kg.kg⁻¹db. Kashaninejad et al. (2007) and Calzetta Resio et al. (2003) obtained a lower RMSE value but their models were developed from soaking experiments at less than 70 °C. At higher steeping temperature, it is more difficult to fit experimental data. For example, Yadav and Jindal (2007b) obtained a RMSE of 0.14 kg.kg⁻¹db for water uptake of boiled rice using an empirical power law. However, this approach cannot describe the two-step water uptake kinetics observed at 75 °C and predicted by the present model (figure 4). Modelled steep X_l profiles (figure 3) were similar to those observed using MRI on boiled wheat grains (Stapley et al., 1998) clearly confirming the distinct hydration behaviour in core native and outer gelatinized regions, the second region being able to absorb more water. Equilibrium water content in native starch $X_{1n,\infty}$ was supposed not to vary with temperature. In the temperature range 20-50 °C this hypothesis is valid. Indeed, for example, Dutta et al. (2008) found equilibrium water content of 0.41 and 0.43 kg.kg⁻¹ db for milled rice soaked at 25 and 40 °C respectively, which is near our value obtained at 50 °C (0.46 kg.kg⁻¹ db). However at temperatures above gelatinization, it is not possible to determine $X_{1n,\infty}$ experimentally as X_{1n} and X_{1g} water population cannot be distinguished.

To model water transport associated with starch gelatinization, Stapley et al. (1998) introduced a steep change in the apparent water diffusion coefficient by a factor of 30 once gelatinization occurred. However, this empirical approach cannot predict the “frozen” water content profiles of partly boiled and quenched grains for a period of several hours (Watanabe et al., 2001). This post-cooking aspect is predicted by our model, with a persistence of a steep water content profile and an impressive water redistribution within the gelatinized region (figure 6), which was observed at a time scale of three minutes by Mohoric et al. (2004) in partly cooked rice grains using MRI. Another attempt was made by Fukuoka et al. (2002), with the introduction of the “Water Demand” concept. Although the latter driving force accounts for hydration behaviour as a function of the local starch extent of

gelatinization (*TEG*), it remains empirical, without any physical considerations or experimental validation. In addition, the pseudo-sigmoid *TEG* function of Fukuoka et al. (2002) has a limited range of validity (<0.54 and $>1.5 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$) and cannot describe lower (core) and higher (periphery) grain hydration levels. Moreover, the *TEG* function does not account for the endothermic melting of starch crystallites which predominates at low water content.

Water apparent diffusivities were close to those reported in the literature. Indeed, Kashaninejad et al. (2007) found a value of $2.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ for *Tarom Mahali* long grain rice soaked at 50°C versus $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ in the present model. By fitting an Arrhenius law on water apparent diffusivities obtained in the soaking temperature range of $[25-70^\circ\text{C}]$, the same authors obtained activation energy of 34 kJ.mol^{-1} . This value is much higher than the one used in the present study (6.9 kJ.mol^{-1}). This is because the authors did not distinguish water transport properties in native and gelatinized starch, considering a global water apparent diffusivity coefficient. For the case of water apparent diffusivity in gelatinized starch, and using the same method, the same authors obtained $3.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ at 70°C , which is close to our value $3.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ obtained at 75°C . D_{1g} was defined as being proportional to the degree of starch gelatinization. This arbitrary and simple choice which was made under the constraint of a nul D_{1g} for ungelatinized starch ($\tau = 0$) is supported by good agreement between predicted and measured values of both water uptake and gelatinization front kinetics.

The sensitivity study showed that $D_{1g}^*(75^\circ\text{C})$ was higher than $D_{1g}^*(95^\circ\text{C})$. As shown by the state diagram of starch (figure 1), the maximum degree of starch gelatinization at high water content (horizontal lines) is about 0.75 at 75°C whereas at 95°C it equals 1. A higher degree of starch gelatinization induces more solubilised starch in the liquid phase and hence a decrease of D_{1g}^* because of viscosity effects. Besides, at any given temperature, we found that D_{1n} was always higher than D_{1g}^* . This result can be also be explained by the viscosity effect of gelatinized starch in solution which is not the case for native starch.

In terms of swelling, the model was able to accurately reproduce the volume gain of the grain for a given amount of absorbed water. Indeed, a low relative difference was found between geometrical and water uptake variations of the volume grain ($\pm 4\% \text{ v/v}$). This verification has rarely been reported in the literature. In addition, deformation is here local and is induced by local water uptake. On the contrary, in many research papers, swelling is reduced to a simple empirical equation linking dimensional changes to water content, without

any physical foundation ([Bakalis et al., 2009](#); [Takeuchi et al., 1997](#)). One way to improve the model would be to include a mechanical driving force to account for the real mechanical stresses undergone by the rice grain during cooking.

One limitation of the present model is that the local water absorption potential is not an explicit function of the local degree of starch gelatinization. This approximation is acceptable because here gelatinization is considered as a moving-front process. A rice grain is not homogeneous and stress cracking can occur, providing preferential routes for water penetration. These properties, which were not taken into account in our study, could be investigated by MRI ([Horigane et al., 2006](#)) or SEM ([Vidal et al., 2007](#)) and mechanistically modelled ([Genkawa et al., 2011](#)). One important phenomenon involved in rice cooking that has been neglected is solid loss. For instance, rice was shown to lose up to 20% of its initial dry matter after boiling for 100 minutes ([Yadav et Jindal, 2007b](#)). Modelling it would allow us to improve the description of mass transfer during rice cooking. Finally, in terms of post-cooking water redistribution, our model was unable to describe water transport from gelatinized to native water populations. Some NMR or MRI investigations are needed to find out whether this phenomenon is negligible and, if required, to improve the model.

3.2.1.8. Conclusion

A one-dimensional water transport model in a gelatinizing and swelling spherical rice grain was formulated using ALE method and solved by FEM. Its originality is considering two distinct water populations according to the local state of starch (native *versus* gelatinized). This approach explains the behaviour of the starch–water system during and after cooking. Water apparent diffusivities include the effect of starch gelatinization on water transport. The model was validated in three independent ways (microscopy, gravimetry and using volumetric changes) and at three steeping temperatures, which confirmed its high predictive ability. Sensitivity analysis demonstrated the model’s robustness in the face of transition and boundary condition values. Through both predicted gelatinization and water content distributions under given isothermal excess water cooking conditions, this model could be used as a monitoring tool to control and optimize rice cooking process with different texture and digestibility targets. Adapting the model in 2D would allow us to introduce a shape effect and thus to model long-grain rice cooking. In addition, solid losses during cooking need to be taken into consideration. To this end, white and brown rice models including amylose diffusion and peripheral erosion will be published in the near future.

3.2.1.9. Acknowledgements

The research activities presented in this paper were supported by the *NUTRICE* project (French government funding) “Optimizing rice cooking to improve nutritional and organoleptic rice properties”.

Table 1. Input parameters used in the simulations

Parameter	Value	Unit
ε	0.01	[adimensional]
$m_{dm,0}$	1.8×10^{-5}	[kg]
R_0	1.58×10^{-3}	[m]
$\xi_{max,0}$	1.49×10^{-3}	[m]
ρ_1^0	1 000	[kg.m ⁻³]
ρ_2^0	1 304	[kg.m ⁻³]
Secondary parameters (Eq. 16c)		
a_{θ_1}	66.8	[°C]
a_{θ_2}	94.0	[°C]
a_{λ_1}	1.73	[adimensional]
a_{λ_2}	1.73	“
b_{θ_1}	5.07	“
b_{θ_2}	11.71	“
b_{λ_1}	3.38	“
b_{λ_2}	3.95	“
c_{θ_1}	1.66	“
c_{θ_2}	0.88	“
c_{λ_1}	0.97	“
c_{λ_2}	0.55	“
$X_{1n,0}$	0.15 ± 0.01^a	[kg.kg ⁻¹ db]
$X_{1g,0}$	0.00	“
$X_{1n,\infty}$	0.46 ± 0.01^a	“
$X_{1,\infty}$	0.46 ± 0.01^a	“
$T = 50^\circ\text{C}$		
$T = 75^\circ\text{C}$	4.61 ± 0.27^a	“
$T = 95^\circ\text{C}$	7.90 ± 0.70^a	“
X_1^{cr}	0.35^c	“
$T = 75^\circ\text{C}$		
$T = 95^\circ\text{C}$	0.24^c	“
E_a	$6\,902^b$	[J.mol ⁻¹]

^a Briffaz *et al.* (2013b); ^b Bello *et al.* (2004); ^c from figure 1;

db : dry matter basis ; mean value $\pm$ confidence intervals at 95%

Nomenclature

D	water apparent diffusivity coefficient ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D^*	water apparent diffusivity at infinite temperature ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
E_a	activation energy (J.mol^{-1})
F	function defined in Eq.(20)
J_i^*	flux density ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
m	mass (kg)
N_i	flux ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
r	Eulerian spherical coordinate (m)
R	external sphere radius (m)
t	time (s)
T	temperature ($^{\circ}\text{C}$)
V	volume (m^3)
v_i, v	velocity (m.s^{-1})
v^*	mass average velocity (m.s^{-1})
VG	volume gain ($\text{m}^3.\text{m}^{-3}$)
X_i	content in dry basis ($\text{kg.kg}^{-1}\text{db}$)

Greek symbols

β	primary parameter used in Eqs. (16a) and (16b)
ε	value for starch gelatinization starting-up (close to 0)
λ_1	primary parameter used in Eqs. (16a) and (16c)
λ_2	primary parameter used in Eqs. (16a) and (16c)
∇	nabla operator
ξ	Lagrangian spherical coordinate (m)
ω_i	mass fraction (kg.kg^{-1})
Ω	region
ρ, ρ_i	density (kg.m^{-3})
θ_1	primary thermal parameter used in Eqs. (16a) and (16c) ($^{\circ}\text{C}$)
θ_2	primary thermal parameter used in Eqs. (16a) and (16c) ($^{\circ}\text{C}$)
τ	degree of starch gelatinization
χ	assembly of primary parameters

Subscripts

dm	dry matter
g	gelatinized state
i	species i
max	maximum value
n	native state
ζ	Lagrangian frame
0	initial
1	water component
2	anhydrous starch component
∞	Equilibrium

Superscripts

cr	critical value for gelatinization starting-up
0	intrinsic property

3.2.2. *Publication 4 : Comparative modelling of brown and milled rice water uptake during cooking: application to texture*

Comparative modelling of brown and milled rice water uptake during cooking: application to texture

A. Briffaz^a, P. Bohuon^{b*}, J.M. Méot^a, B. Pons^a, M. Dornier^b, C. Mestres^a

Journal of Food Engineering

^a CIRAD, UMR Qualisud Food Process Engineering research unit, TA B-95/16, 73 rue J.F. Breton, F- 34398 Montpellier cedex 5, France

^b Montpellier SupAgro, UMR QualiSud Food Process Engineering research unit, 1101 av. Agropolis, B.P. 5098, F-34093 Montpellier cedex 5, France

***Corresponding author:** Philippe Bohuon, *Montpellier SupAgro, UMR QualiSud, 1101 av. Agropolis, BP.5098, 34093 Montpellier cedex 5, France.* Tel: +33 4 67 87 40 81; Fax: +33 4 67 61 44 44. E-mail address: philippe.bohuon@supagro.inra.fr

Keywords

Cooking, water-to-rice ratio, brown rice, water transport, gelatinization, texture

3.2.2.1. Abstract

This paper presents the adaptation of a one-dimensional rice cooking model including water transfer, starch phase transition and swelling to simulate both milled and brown *Chucheong* and *Chil-bo* rice cultivars cooked in excess or adjusted water. Pericarp was found to play a temperature-dependent role during brown rice steeping. At 50°C, a surface mass-transfer resistance was identified whereas from 75°C pericarp rupture was observed. Despite pericarp rupturing, brown rice adjusted apparent water diffusion coefficients were lower than milled rice. This arises from mechanical constraining effect of pericarp toward water uptake. In adjusted-water configuration, predicted water and gelatinization profiles of 4 selected cooking routes well explained the cooked rice texture. Indeed, a highly hydrated and gelatinized cooked grain periphery resulted in high “initial starchy coating” sensory scores whereas an uncooked core leads to an increase in instrumental firmness.

3.2.2.2. Introduction

Rice is the one of the world’s major cereal crops next to wheat and maize, and is the staple food for nearly half of the world’s population. Starch, the principal component of the rice kernels is an excellent source of food energy. Rice can be consumed as milled rice or brown rice. Besides endosperm, the latter possesses the embryo and an additional hard outer layer called bran that consists of aleurone and pericarp. For instance, rice bran and embryo bud represent 8% of brown Japanese rice (*Japonica* type) kernel ([Muramatsu et al., 2006](#)). Whole-grain cereals such as brown rice have received considerable attention in the last several decades due to the presence of unique bioactive components. Indeed, rice bran contains an array of health-promoting components such as phytosterol, gamma oryzanol, tocopherols, vitamins and various dietary fibers ([Gani et al., 2012](#)).

Rice is generally cooked by using either excess or adjusted amounts of water. The excess-water method consists of boiling rice in large quantities of water followed by draining. The adjusted-water method consists of cooking rice usually in a rice cooker with a given water-to-rice ratio in the range 1:1–4:1 (w/w) until all the water is absorbed. The process temperatures range from 20 to 120 °C, depending on the addition of pressure, pre-cooking or pre-soaking steps.

The choice of an appropriate set of cooking parameters is essential to target a specific texture of cooked rice. Indeed, Han and Lim ([2009](#)) noticed that shifting the soaking temperature from 25 to 50 °C before cooking resulted in an increase of cooked brown rice water content, adhesiveness and a decrease of hardness measured instrumentally. Similarly,

Billiris et al. (2012b) and Bett-Garber et al. (2007) observed on several rice cultivars that increasing water-to-milled rice ratio in the range 1:1 to 2.5:1 (w/w) increased sensory stickiness while decreasing instrumental and sensory hardness.

The two underlying coupled phenomena resulting in this texture differentiation are namely water uptake and starch gelatinization. The evaluation of water distribution within a starchy matrix by MRI both during and after cooking provides useful information for monitoring the texture (Kojima et al., 2001; Maeda et al., 2009; McCarthy et al., 2002; Sekiyama et al., 2012). For instance, Irie et al. (2004) were able to obtain specific MRI moisture “signatures” for spaghetti undergoing beforehand different thermal treatments. The samples having markedly low moisture region at the native core were harder than those having a more even water distribution.

Briffaz et al. (2013a) developed a one-dimensional mechanistic model that describes simultaneously swelling, water transport and starch gelatinization during milled rice cooking.

In the case of brown rice cooking, the presence of the outer pericarp acts as a resistance to water transfer as observed by MRI (Horigane et al., 2006), resulting in a lower water absorption than for milled rice in the same cooking conditions (Billiris et al., 2012b; Muramatsu et al., 2006). Several models describing brown rice water uptake in excess water for steeping temperatures ranging from 5 to 65 °C are available in the literature but most of them are either empirical (Cheevitsopon et Noomhorm, 2011; Shittu et al., 2012; Thakur et Gupta, 2006) and/or are not explanatory about the role of pericarp on brown rice water uptake properties (Bello et al., 2010; Muramatsu et al., 2006). Some authors considered the barrier effect of the pericarp by introducing a limiting surface mass-transfer resistance (Engels et al., 1986; Frias et al., 2002; Meyer et al., 2007), but for experiments done at low temperature (less than 60°C). Engels et al. (1986) and Igathinathane and Chattopadhyay (1999) added an external layer compartment. In the first case, the experiments were performed at 30 and 50°C and in the second case during drying that is with much lower variation of moisture content (from 55 to 4% db) than during cooking (from 12 to 400% db). It should be noticed that none of the studies take into account the gelatinization phenomenon and the swelling of the kernel due to water uptake.

The mechanistic model developed by Briffaz et al. (2013a) aims at describing simultaneous water transport, starch gelatinization and swelling during excess-water cooking at constant temperatures of a single milled rice grain. The first aim of this work is to adapt this model to brown rice in order to model water uptake kinetic during steeping in excess-water. Secondly, the model will be also adapted for predicting water uptake, gelatinization and

swelling in adjusted-water cooking mode and results will be compared to data of cooked rice texture.

3.2.2.3. Mathematical formulation

3.2.2.3.1. Basic principles

In the model of Briffaz et al. (2013a), the grain is assumed composed of 2 liquid water populations (in native starch and excess water since starch starts to gelatinize) moving through an anhydrous starch network (solid phase) that swells due to water uptake. Gelatinized starch starts taking up water once water content reaches a critical value X_1^{cr} which depends on temperature. In the case of brown rice, boundary conditions as well as apparent water diffusivities will be adapted. In adjusted-water cooking configuration, and for a given water-to-rice ratio, the rice grain absorbs a finite volume of cooking water medium. After full absorption, water flux becomes null at rice grain interface and a holding period starts with water redistribution within rice grain.

3.2.2.3.2. Major assumptions of the models

The assumptions underlying the model are the same as those mentioned by Briffaz et al. (2013a). Basically, we consider a cooking single spherical rice grain without internal temperature gradient and being composed of two water populations: water absorbed by starch in native state ($i=1n$) and excess water absorbed by starch since it starts to gelatinize ($i=1g$) and anhydrous starch ($i=2$). Water transports equations are expressed by Fick's law.

3.2.2.3.3. Mass conservation

The mass balance equations for the two water populations and expressed in Lagrangian coordinates were proposed by Briffaz et al. (2013a) :

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial X_{1n}}{\partial t} \right)_{\xi,t} &= \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \left(\frac{r^2 \rho_2}{\xi^2 \rho_2^0} \right)^2 D_{1n} \frac{\partial X_{1n}}{\partial \xi} \right) \\ \left(\frac{\partial X_{1g}}{\partial t} \right)_{\xi,t} &= \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \left(\frac{r^2 \rho_2}{\xi^2 \rho_2^0} \right)^2 D_{1g} \frac{\partial X_{1g}}{\partial \xi} \right) \end{aligned} \right\} \quad X_{1n} \geq X_1^{cr}(T) \quad (1)$$

where r and ξ are the Eulerian and Lagrangian coordinates respectively (m), ρ_2^0 and ρ_2 are the intrinsic and apparent densities of anhydrous starch (kg.m^{-3}) respectively, D_{1n} and D_{1g} are the water apparent diffusivities ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) in native and gelatinized starch respectively, and

X_1^{cr} is the critical water content for gelatinization starting-up (kg water.kg⁻¹ db). At any time t and any position ξ , total local water content X_1 (kg water.kg⁻¹ db) is given by the sum

$$X_1 = X_{1n} + X_{1g} \quad (2)$$

Anhydrous starch mass conservation equation written between Eulerian and Lagrangian reference frames is given by

$$\rho_2 r^2 dr = \rho_2^0 \xi^2 d\xi \quad (3)$$

By integrating Eq. (3) over the solid spherical volume as

$$r^3 = \int_0^\xi \frac{3\rho_2^0}{\rho_2} \xi^2 d\xi \quad (4)$$

it is possible to obtain the Eulerian coordinates of each Lagrangian coordinate of the sphere.

3.2.2.3.4. Initial conditions

The water content is initially uniformly distributed inside the rice grain so that

$$\left. \begin{aligned} X_{1n} &= X_{1n,0} \quad \text{for } t=0 \quad \text{and} \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{\max} \\ X_{1g} &= X_{1g,0} \quad \text{for } t=0 \quad \text{and} \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{\max} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

where $X_{1n,0}$ and $X_{1g,0}$ are the initial water content (dry basis) of starch in native and gelatinized state respectively.

3.2.2.3.5. Boundary conditions

At the centre of rice grain

The water fluxes of water in native and gelatinized starch at the centre of the spherical rice grain ($\xi=0$) and for $t>0$ are equal to zero. So the Neumann boundary conditions gives

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial X_{1n}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0,t} &= 0 \quad (a) \\ \left(\frac{\partial X_{1g}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0,t} &= 0 \quad (b) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

For brown rice-water interface in excess water at $T < T_g$

At temperature below gelatinization (T_g), as the pericarp is continuous, the water flux at the brown rice grain surface boundary ($r_{\max}$) is assumed controlled by a surface mass-transfer resistance, noted $1/k_{brown}$ (s.m⁻¹). Considering the mass conservation of each water population i (1n or 1g), the Eulerian (E) j_i^E and Lagrangian (L) j_i^L water flux densities at the interface $r_{\max}(t)$ are linked as

$$j_i^E r^2 = j_i^L \zeta^2 \quad (7)$$

Knowing the explicit form of the Eulerian flux density j_i^E it leads to

$$j_i^L = \left(\frac{r}{\zeta} \right)^2 \frac{\rho_2 (X_{i,\infty} - X_i)}{1/k_{brown}} \quad \zeta = \zeta_{max} \quad (8)$$

where $X_{i,\infty}$ is the equilibrium water content at temperature below gelatinization (kg water.kg⁻¹ db). Eq. (8) is the Neumann boundary condition in Lagrangian coordinates that applies to brown rice grain interface at 50 °C.

For brown or milled rice excess-water cooking temperatures

In this case, both brown or milled rice interfaces reach water saturation instantaneously. As proposed by Briffaz et al. (2013a), this can be expressed as a Dirichlet boundary condition as:

$$\begin{aligned} (X_{1n})_{\zeta_{max},t} &= X_{1n,\infty} & \zeta &= \zeta_{max} \\ (X_{1g})_{\zeta_{max},t} &= X_{1,\infty} - X_{1n,\infty} & \zeta &= \zeta_{max} \end{aligned} \quad (9)$$

For adjusted-water cooking mode

For adjusted-water cooking conditions, we consider an initial cooking water medium volume $V_{cw,0}$ (m³) attributed for each single rice grain of initial volume $V_{r,0}$. The value of $V_{cw,0}$ can be calculated with a mass balance equation, for a given water-to-rice ratio. For a given cooking time, two situations can be encountered: either there is some free water, or all water ($V_{cw,0}$) has been fully absorbed by the grain. Assuming volume additivity, the cumulative volume of absorbed cooking water $V_r(t) - V_{r,0}$ can be obtained by the following equation:

$$V_r(t) - V_{r,0} = \int_0^{\zeta_{max}} (X_1 - X_{1,0}) \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} 4\pi \zeta^2 d\zeta \quad (10)$$

where ρ_1^0 is the intrinsic density of water (kg.m⁻³). If there is still some free cooking water, rice grain-water interface is at water content saturation. If not ($V_{cw,0}$ fully taken up by the grain), the flux density becomes null at the surface of the grain.

The boundary conditions can thus be summarized as

$$\left. \begin{aligned} X_{1n} &= X_{1n,\infty} \\ X_{1g} &= X_{1,\infty} - X_{1n,\infty} \\ j_i^L &= 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} (V_r(t) - V_{r,0}) &< V_{cw,0} \\ (V_r(t) - V_{r,0}) &= V_{cw,0} \end{aligned} \quad \zeta = \zeta_{max} \quad (11)$$

3.2.2.3.6. Input parameters

All input parameters of the models are listed in Table 1. Equilibrium water content of milled *Chil-bo* cultivar at 50, 75 and 95°C are given by Briffaz et al. (2013b).

3.2.2.3.7. Numerical solution

The two variables X_{1n} and X_{1g} depend on two PDEs represented by Eq. (1). Since Eulerian position r appears in Eqs. (1), Eq. (3) is rewritten to facilitate its numerical integration. Noting that $r^3 = F$, the differentiation of Eq. (3) and expressing ρ_2 as a function of X_1 gives the following PDE

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = 3\xi^2 \left(1 + X_1 \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} \right) \quad (12)$$

$$\text{With } F = \xi^3 \left(1 + X_{1,0} \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0} \right) \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{\max} \quad t = 0 \quad (13)$$

$$\text{and } \left. \begin{array}{lll} F = 0 & \xi = 0 & t > 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \xi} = 0 & \xi = \xi_{\max} & t > 0 \end{array} \right\} \quad (14)$$

The boundary condition at the position $\xi = \xi_{\max}$ is equivalent to a homogeneous Neumann condition. Thus, the system of equations describing water transport with moving boundary consists in a set of three main partial differential equations Eqs. (1) and (12). The system was solved using the FEM-based commercial Comsol MultiphysicsTM (version 4.2, Comsol Inc., Stockholm, Sweden) with the initial conditions given by Eqs. (5) and (13), and boundary conditions given by Eqs. (8), (9), (11) and (14) depending on chosen cooking mode. A 100-element mesh was created in Comsol. A mesh convergence study was performed to confirm that the results were not mesh dependent. Lagrange polynomials (second order function) were the interpolation functions. The linearized problem was solved by the MUMPS time-dependent solver (Multifrontal Massively Parallel Solver). The maximum time step was 0.05 s and the Jacobian was updated on every iteration. The typical simulation time was 5 min. using a 3.25Gb free memory (RAM) and 3-GHz intel core Duo CPU computer (32 bits).

3.2.2.4. Materials and methods

3.2.2.4.1. Rice grain characteristics

Commercial samples of both milled and brown round Korean *Chu-cheong* cultivar were studied. Since round Korean rice cultivars have similar geometrical dimensions, the

equivalent sphere radius for *Chu-cheong* rice (milled and brown) was supposed to be the same as determined by Briffaz et al. (2013a) on *Chil-bo* cultivar. The latter equals 1.58×10^{-3} m.

3.2.2.4.2. Cooking experiments

Brown rice water uptake kinetics

The steeping system was a thermo regulated water bath (WB22, Memmert, Hannover, Germany) whose temperature was set to 50, 75 or 95 °C $\pm$ 1 °C. Three grams of rice were placed in a tea ball. It was plunged in a 250 ml aluminium pot filled with 150 ml distilled water previously equilibrated at the steeping temperature. Steeping time ranged from 0 to 6 hours. It was checked that the temperature inside the tea ball reached the fixed value within one minute. After steeping, the tea ball was taken off and centrifuged at 100 g for 5 minutes. Grains were then weighed. The water uptake on dry basis was determined after drying steeped grains at 100 $\pm$ 1 °C for 48h.

Brown rice pericarp rupturing study

Following the same cooking protocol as above, brown rice grains were cooked in excess water at 75°C. At regular time ranging from 0 to 1h, 150 grains were taken out and rapidly quenched to room temperature by rinsing with tap water. Each grain was then immersed for 1 min in a 2 mL pure lugol solution then rinsed with deionized water. Through observations under magnifying glass, the numbers of pericarp-ruptured and pericarp-undamaged rice grains were counted and expressed as a percentage of total grains. In parallel, some pictures were captured under binocular (1.25 $\times$ magnification) in order to illustrate pericarp rupturing phenomenon.

3.2.2.4.3. Model adjustments

Water apparent diffusivity in native starch D_{1n} as well as surface mass-transfer resistance $1/k_{brown}$ were considered constant for a given steeping temperature. As proposed previously by Briffaz et al. (2013a), D_{1g} was assumed proportional to the level of starch gelatinization τ :

$$D_{1g} = \tau D_{1g}^* (T) \quad (15)$$

The parameters D_{1n} , D_{1g} and $1/k_{brown}$ were determined by minimizing the root mean-square-error (RMSE) between experimental and predicted water content using the dichotomy method. The water apparent diffusivity adjustments for milled *Chil-bo* rice cooking are reported in Briffaz et al. (2013a).

3.2.2.5. Results and discussion

3.2.2.5.1. Comparative water uptake study at 50°C

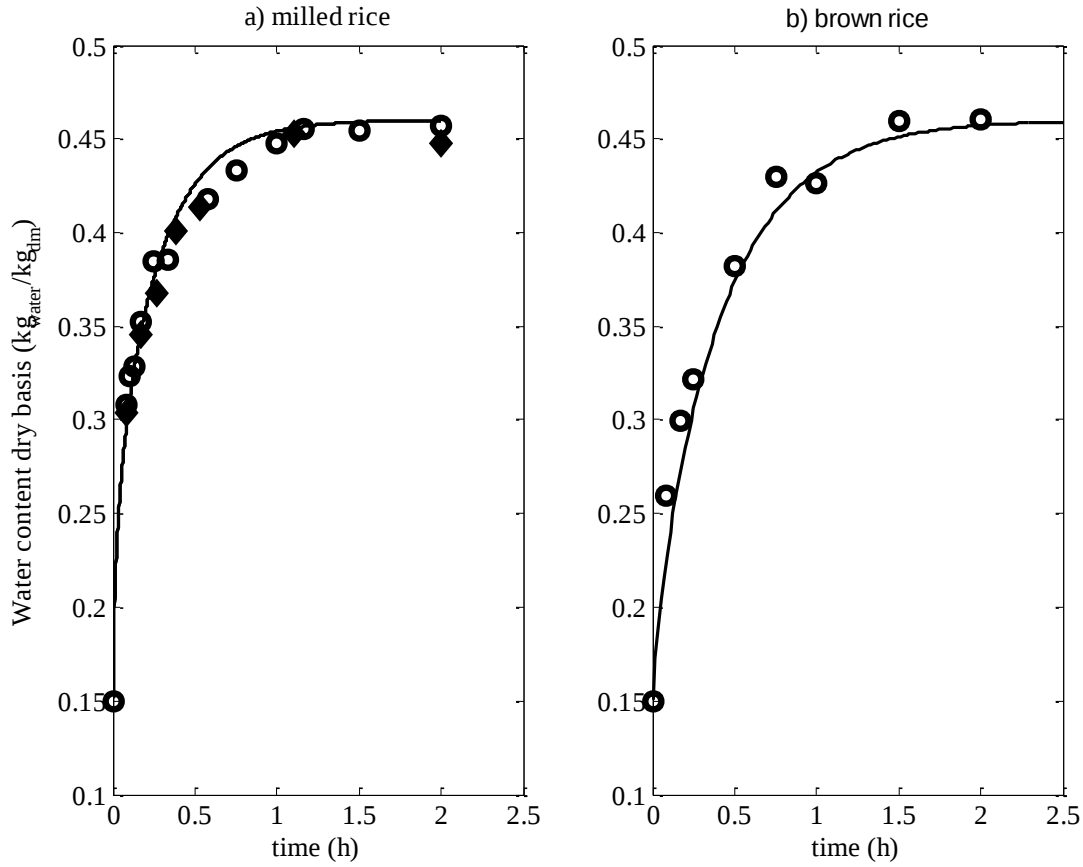


Figure 1. Water uptake kinetics of a) *Chil-bo* (○) (Briffaz *et al.*, 2013a) and *Chu-cheong* (◆) milled rice and b) *Chu-cheong* brown rice steeped in excess water at 50°C (solid lines are predicted values).

Figure 1a displays the experimental (dots) and predicted (solid line) water uptake kinetics of milled *Chu-cheong* steeped in excess water at 50°C compared to that of *Chil-bo* (Briffaz *et al.*, 2013a). Similar hydration behaviour was observed for both cultivars in terms of adjusted apparent water diffusivity D_{ln} ($3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) and equilibrium water content (0.44–0.46 $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ db). This result, supported by a low mean RMSE (0.01 $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ db), suggests that internal endosperm water transport properties were similar for both cultivars.

Figure 1b represents the experimental (dots) and predicted (solid line) water uptake kinetics of *Chu-cheong* brown rice in the same steeping conditions. By comparing figures 1a and 1b, milled and brown versions of *Chu-cheong* cultivar reached an equivalent equilibrium water content of about 0.45 $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ db. The latter was in the same order of magnitude as that found by Takeuchi *et al.* (1997) on milled rice and Cheevitsopon and Noomhorm (2011) on

brown rice at the same steeping temperature (0.43 and $0.42 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$ respectively). Nevertheless, the initial speed of water uptake was much lower for brown rice; it took 0.5h to reach a water content of $0.35 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$ for brown rice against 0.3h for milled rice. This is due to the presence of a continuous pericarp around brown rice which exerts a surface mass-transfer resistance to water transfer. Assuming that water transport properties of the endosperm part of brown rice are similar as for milled rice (which can be considered as pure endosperm), D_{ln} was fixed to $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ and a surface mass-transfer resistance $1/k_{brown}$ was adjusted to $1.7 \times 10^9 \text{ s.m}^{-1}$. The model was thus in good agreement with experimental water uptake data, with a RMSE of $0.01 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$. Engels et al. (1986) considered brown rice as a two-layer assembly composed of endosperm and testa. At steeping temperature ranging from 30 to 50°C , they found that adjusted testa water apparent diffusivity was up to 3.3 times lower than in endosperm, confirming that external layers are the rate-limiting factor for water transport in brown rice.

3.2.2.5.2. Brown rice pericarp rupturing at 75°C

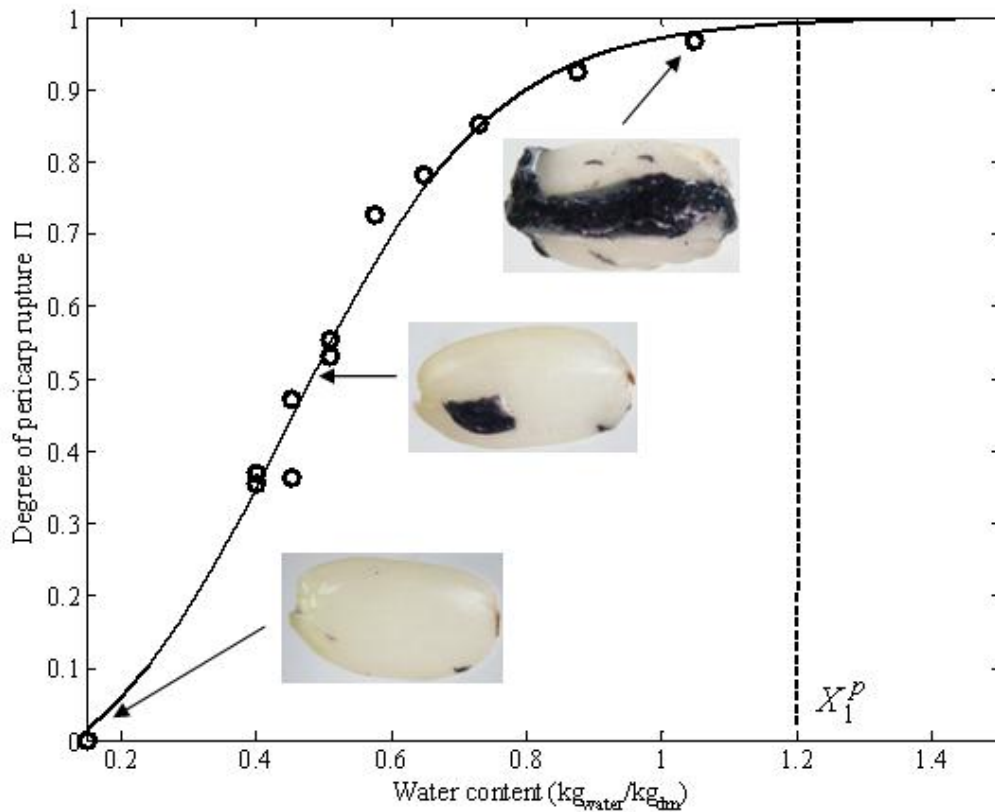


Figure 2. Evolution of the degree of pericarp rupture Π as a function of water content (db) for *Chu-cheong* brown rice steeped in excess water at 75°C : experimental ($\circ$) and predicted values (solid line). The pictures are binocular observations showing the progress of pericarp rupturing upon cooking (extent of blue).

As shown in the pictures of figure 2 (from the left to the right), brown rice pericarp progressively ruptured while water content increased. This phenomenon was evidenced by a growing transverse dark-blue area at the surface of rice grain. When the pericarp ruptured, underneath cells abruptly swelled and exploded, exposing free starch granules at the surface that were stained by lugol. The rupture of the pericarp more or less formed a split along long axis of the kernel but remained attached to the endosperm. At initial times, when brown rice grain still did not absorb a lot of water ($X_1 < 0.2 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$), small dark-blue traces were present over the grain. These traces were the result of mechanical treatments undergone by the grain during dehusking process which induced the deposition of a residual starch layer over brown rice grain surface. For a water uptake of about $0.49 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$, half of the grains had a ruptured pericarp. This value was in the same order of magnitude as water content beyond which parboiled paddy envelopes were ruptured ($0.54 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$, [\(Mestres, 1993\)](#)). All the grains had a ruptured pericarp for a water content X_1^p of about $1.2 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ db}$ which corresponds (Eq. (16)) to a volume gain of $1.2 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$.

$$VG = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{X_1 - X_{1,0}}{(X_{1,0} + \rho_1^0 / \rho_2^0)} \quad (16)$$

Despite regional rupture, pericarp remains attached to the underlying endosperm. A sigmoid function, noted Π (solid line) and named degree of pericarp rupture was fitted to experimental data (dots) with a RMSE of 0.04.

$$\Pi = 1 - \frac{1.12}{1 + \exp[(X_1 - 0.45)/0.15]} \quad (17)$$

Π function is jumping from 0 to 1 as pericarp is rupturing.

3.2.2.5.3. Water uptake kinetics in excess water at 75 and 95°C

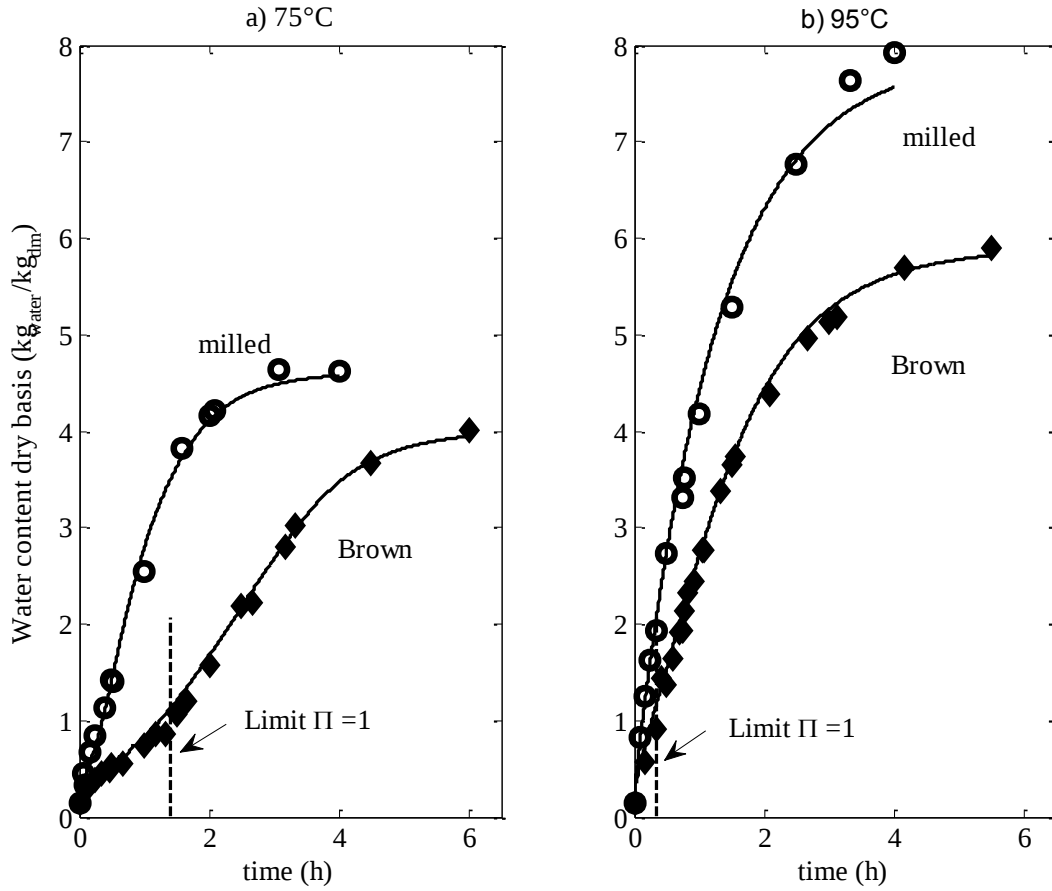


Figure 3. Water uptake kinetics of Chu-cheong brown rice (♦) and Chil-bo milled rice (○) ([Briffaz et al., 2013a](#)) steeped in excess water at (a) 75°C and (b) 95°C (○). Solid lines are model values.

Figure 3a represents water uptake kinetics of milled *Chil-bo* and brown *Chu-cheong* cultivars steeped in excess water at 75°C (solid lines are predicted values). Compared to milled rice, brown rice had distinct hydration behaviour, with a markedly S-shaped feature and lower equilibrium water content than for milled rice (4.0 against 4.6 kg.kg⁻¹ db). The water content of brown rice after steeping for 2.5 h at 75°C (2.3 kg.kg⁻¹ db) was in the same order of magnitude as that found at 60°C by Shittu et al. ([2012](#)) (1.75 kg.kg⁻¹ db) for the same steeping time. The time needed to reach water uptake equilibrium was 1.5 times higher for brown rice than for milled rice. As indicated by the arrow in figure 3a, the time at which brown rice pericarp fully ruptured ($\Pi = 1$ for $X_1 = X_1^p = 1.2$ kg.kg⁻¹ db) was about 1.3 h. This accounted for only 22 % of the equilibrium steeping time (6 h). After full pericarp rupture, the

kinetic of water uptake only gradually increased but never reached the speed of water uptake of milled rice. In addition, final equilibrium water content of brown rice at 75°C was lower than that of milled rice, on contrary to what observed at 50°C. These observations indicated that pericarp rupturing was not sufficient enough to completely release all mechanical constraints linked to the pericarp. It was indeed impossible to adjust the model, as at 50°C, by sticking to the water apparent diffusivity coefficients of milled rice and adding a surface mass-transfer resistance that decreased with pericarp rupturing. This suggests that at 75°C, water transport in brown rice may not only be controlled by a surface mass-transfer resistance but also by internal water diffusion restriction within endosperm. This may be partly due in particular to the regional pericarp rupturing that does not allow even water diffusion within the endosperm. As the model is monodimensional, we took into account of this by adjusting apparent water diffusivities in native (D_{1n}) and fully gelatinized starch (D_{1g}^*) to 1.0×10^{-10} and $2.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectively. The latter value was in the same order of magnitude as that found by Bello et al. (2010) for brown rice steeped at 65°C ($3.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Good agreement was found between experimental and predicted water uptake values with a RMSE of $0.09 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ db}$.

As shown in Figure 3b, the comparison between milled *Chil-bo* and brown *Chucheong* water uptake kinetics at 95°C follows the same scheme as for 75°C. Indeed, water content equilibrium of brown rice was lower (5.9 against $7.9 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ db}$) and was reached later (6 h against 4 h) than for milled rice, and initial hydration rate (slope of the linear part of the curve for $t < 2 \text{ h}$,) was two times less than for milled rice. Assuming that pericarp disruption is only a volume-dependent process (no temperature dependency), X_1^p was reached at a time equivalent to 7 % of equilibrium steeping time (6 h) ($\Pi = 1$). This leads to the same conclusion as for 75°C about the fact that pericarp did not exert only an even surface mass-resistance upon steeping at high temperature. Thus, D_{1n} and D_{1g}^* were adjusted to describe water transport and their values were 1.8×10^{-10} and $2.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectively. The model predicted satisfactory experimental water uptake data with a RMSE of $0.16 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ db}$.

Solid losses at steeping temperature above gelatinization are far from being negligible. For example, after steeping 1.5 h at 75°C and 95°C rice grain can lose up to 21% and 30% of its initial mass respectively. Equilibrium water content was hence determined with some uncertainty. To have a better confidence on predicted water uptake values, a study of the

impact of a $\pm 10\%$ variation of $X_{1,\infty}$ on brown rice adjusted D_{1n} and D_{1g}^* apparent water diffusivities was carried out. At 75°C , a $\pm 10\%$ variation of $X_{1,\infty}$ led to an absolute deviation of D_{1n} and of D_{1g}^* equal to or less than 20% and 42% respectively. At 95°C , a $\pm 10\%$ variation of $X_{1,\infty}$ led to an absolute deviation of D_{1n} and of D_{1g}^* equal to or less than 11% and 32% respectively. These variations were in the same order than those found on the model for milled rice ([Briffaz et al., 2013a](#)). Including uneven diffusivity resistance in the apparent water diffusivity thus did not increase imprecision and instability of the model.

Compared to the model on milled rice ([Briffaz et al., 2013a](#)), apparent water diffusivities D_{1n} and D_{1g}^* were adjusted to lower values for brown rice at 75°C (1.0×10^{-10} against $3.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and 2.4×10^{-10} against $3.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectively). This difference was similar at 95°C : 1.8×10^{-10} against $4.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for D_{1n} and 2.2×10^{-10} against $2.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ for D_{1g}^* respectively. These differences cannot be explained by geometrical or physicochemical effects since milled *Chu-cheong* and *Chil-bo* cultivars have similar characteristics ([Briffaz et al., 2013b](#)). They rather suggest that despite its superficial rupturing, the pericarp induces mechanical constraints which reduce apparent water mobility and hence diffusivity. A microscopic study about pericarp structure evolution and gelatinization distribution upon cooking (such as done by [Briffaz et al. \(2012\)](#) on milled rice) would bring useful information to identify the real mechanisms involved in brown rice hydration.

To integrate internal mechanical constraints in water transport equation, Benet et al. ([2004](#)) added a mechanical contribution in the expression of their phenomenological coefficient to describe water transport in a hygroscopic elastic media. In order to improve the model, an analogy should be made with the latter authors' work. Moreover, pericarp rupture is an anisotropic and regional phenomenon giving rise to inhomogeneous water transport properties at brown rice grain surface. Because of its mono dimensional nature, the model fails to describe this aspect. One improvement would be to formulate the model in 3D and express a local surface mass-transfer resistance to integrate the pericarp rupture.

3.2.2.5.4. Impact of predicted water and gelatinization distributions on texture

By adding conditional boundary conditions (see 3.2.2.3.5), the model has been adapted for adjusted-water cooking conditions. We then simulated two groups of cooking routes described in the literature for which sensory ([Bett-Garber et al., 2007](#)) or instrumental texture

([Bett-Garber et al., 2007](#); [Billiris et al., 2012b](#)) measurements were done. In the first group, a pre-soaking step at 20°C for 30 min was followed by a cooking step at 100°C until completion (i.e. complete absorption of added water) with water-to-rice-ratio of 1.2 or 1.6 ([Bett-Garber et al., 2007](#)). In the second group, rice was directly cooked at 100°C for 30 and 33 min with water-to-rice-ratio of 1.75 or 2.5 respectively ([Billiris et al., 2012b](#)).

In terms of cooking conditions, rice cooker was considered as an ideal and perfectly stirred reactor with uniform water distribution throughout the rice cooker volume. Temperature evolution in the rice cooker was thus considered as a function of time, with heat-up ramps of $0.2\text{ }^{\circ}\text{C.s}^{-1}$. The simulations were performed using milled *Chil-bo* cultivar geometrical and physicochemical properties. Both critical (X_1^{cr}) and equilibrium water content ($X_{1,\infty}$) were adapted to the evolution of temperature over time following the relations established by Briffaz et al. ([2013b](#)). Both level of starch gelatinization and water content profiles were simulated at the end of each cooking mode.

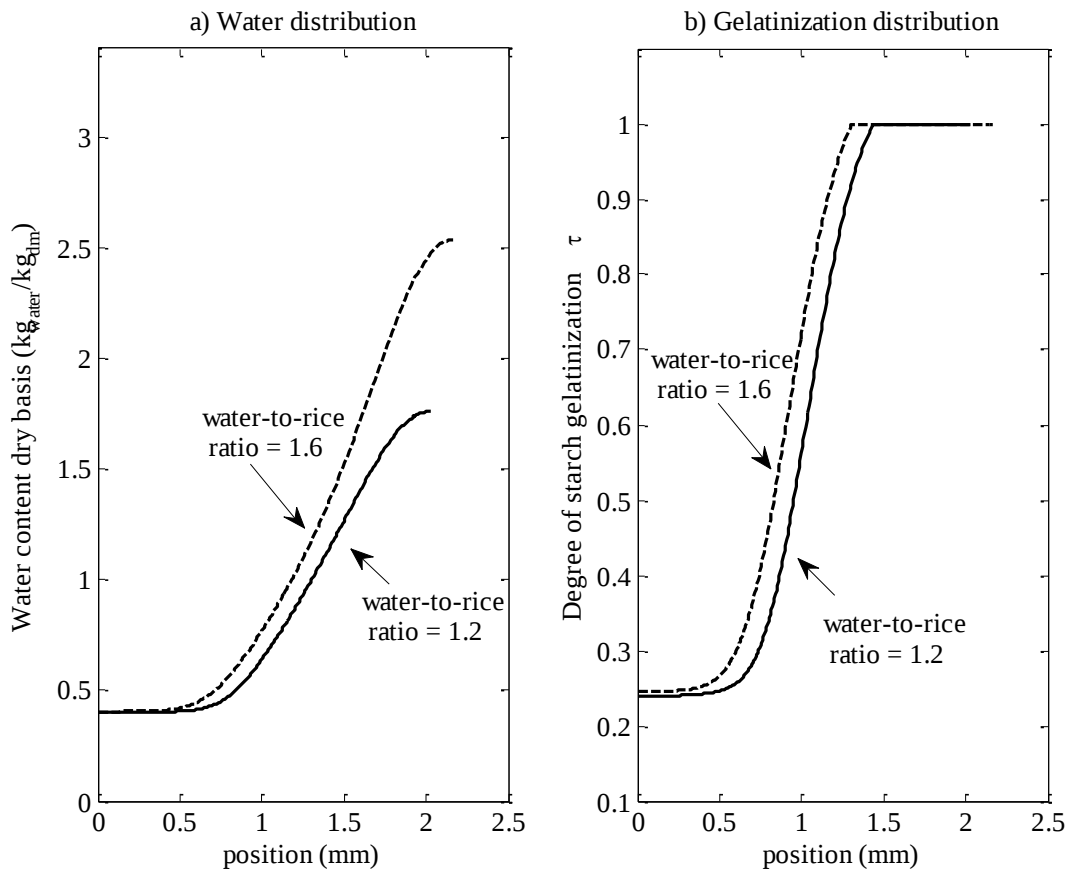


Figure 4. Simulated a) water content and b) degree of starch gelatinization profiles in the spherical rice grain at the end of the cooking routes proposed by [Bett-Garber et al. \(2007\)](#).

Figure 4 displays the simulated water content (4a) and degree of starch gelatinization (4b) profiles at the end of the cooking routes proposed by Bett-Garber et al. (2007). The simulation shows that gelatinization profiles were very similar and complete at the periphery of the grain for both cooking routes. However, when cooked with a water-to-rice ratio of 1.6, the water content at the periphery was much higher than that for a grain cooked with a water-to-rice ratio of 1.2 (2.7 against 1.8 kg.kg⁻¹ db respectively). This difference in surface properties was detected by panellists; the rice cooked with a water-to-rice ratio of 1.6 was indeed scored with significantly higher “Initial starchy coating” (paste-like periphery) than for the rice cooked with the ratio of 1.2. On the contrary, hydration and gelatinization levels were similar at grain core (from 0 to 0.5 mm) and panellists did not detect any significant difference for “chewiness” scores (amount of work to chew the sample) between the two water-to-rice ratios.

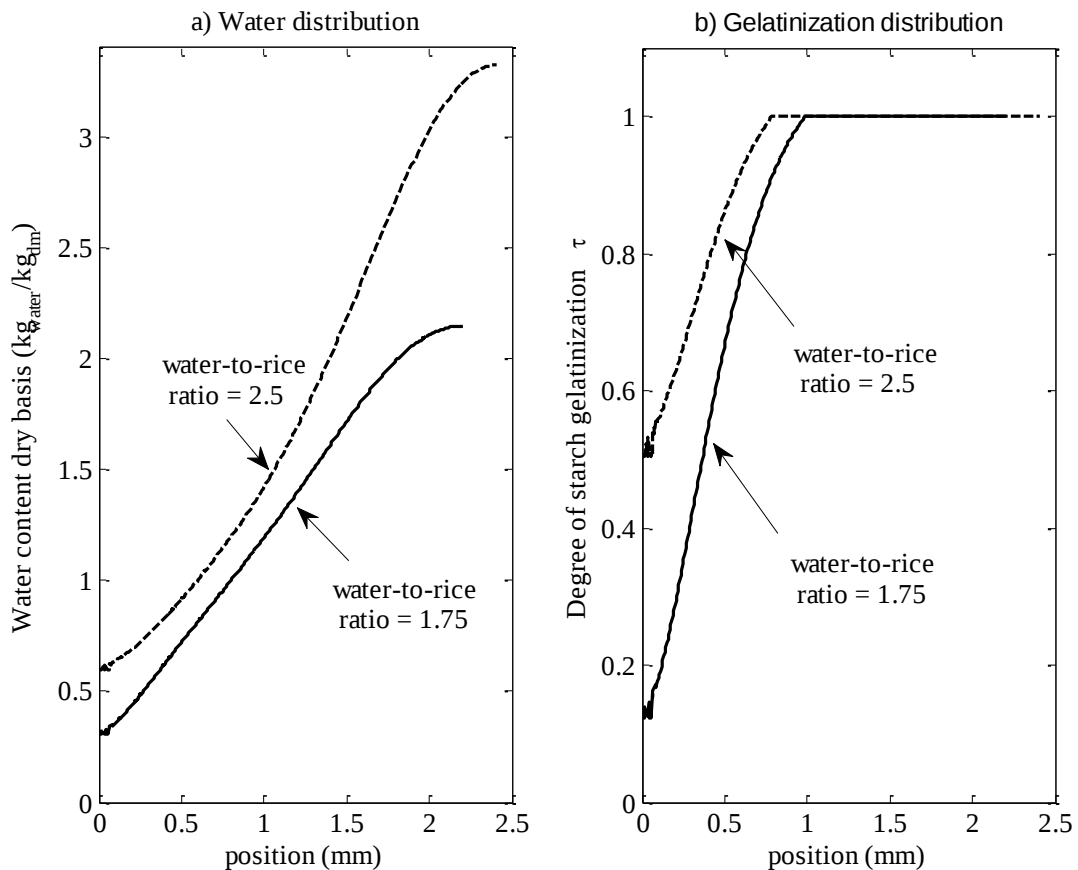


Figure 5. Simulated a) water content and b) degree of starch gelatinization profiles in the spherical rice grain at the end of the cooking routes proposed by Billiris et al. (2012b).

The simulated final water content (5a) and degree of starch gelatinization (5b) profiles for the cooking routes proposed by Billiris et al. (2012b) are shown in figure 5. Shifting from a water-to-rice ratio of 1.75 to 2.5 induces at grain core (from 0 to 0.5 mm) an increase of starch gelatinization level from an average of 0.3 to 0.8 whereas water content profiles remain quite similar at grain core (figure 5a). Billiris et al. (2012b) evaluated cooked rice firmness by measuring the force necessary to compress the grain to a thickness of 0.3 mm, i.e. for more than 90% deformation. This measure thus reflects the firmness of the core of the grain. Switching from a water-to-rice ratio of 2.5 to 1.75 causes a peak force increase from 135 to 175 N.g⁻¹. This difference thus appears linked to the low gelatinization level at the core of the grain for the low water-to-rice ratio.

Linking cooked rice physicochemical characteristics to texture is not a trivial task, and matching directly the distributions of water and level of starch gelatinization to measurable texture attributes appears more straightforward than establishing hard-to-handle multiple regressions between overall consumer acceptability and rice composition (Crowhurst et Creed, 2001; Srisawas et Jindal, 2007). Modelling the absorption of a limited amount of water has never been done in the field of cereal cooking so far. This approach appears to give a good insight of the evolution of rice properties in realistic rice-cooker conditions.

We considered, for the simulations, an initial equivalent sphere radius similar for all cooking routes and equal to 1.58×10^{-3} m whereas this value applies for cultivars with short grains. This seems however reliable, since many authors used a comparable value (around 1.50×10^{-3} m) to model both milled (Dutta et al., 2008) and brown (Bello et al., 2010; Cheevitsopon et Noomhorm, 2011) rice cooking. It is also important to notice that $X_1^{cr}(T)$, degree of starch gelatinization function τ and apparent water diffusivities D_{1n} and D_{1g}^* were not fully adapted to the rice varieties used in the simulated cooking routes. This can cause a deviation in the predicted profiles. Another limitation of the present model is that it considers uniform repartition of water inside rice cooker. In fact, it is recognized that a rice cooker does not ensure a completely uniform cooking treatment throughout the bulk of rice and therefore will introduce a potential source of variability in water content and gelatinization profiles. Das et al. (2006) indeed reported that water content of cooked rice could vary from approx. 71.0% to 75.5% from top to bottom at the centre of the rice cooker. Another phenomenon that is not taken into account in the present study is solid loss upon rice cooking. In addition, as cooked rice stickiness is strongly affected by the extent of the latter

(Cameron et Wang, 2005), it could be useful to improve the model by incorporating an additional mass transport equation.

3.2.2.5.5. Water and gelatinization redistributions during holding period

By adapting the boundary conditions, the model can also describe water and gelatinization redistribution within rice during holding period. This mode is often used in Asia to keep warm the cooked rice prior to consumption.

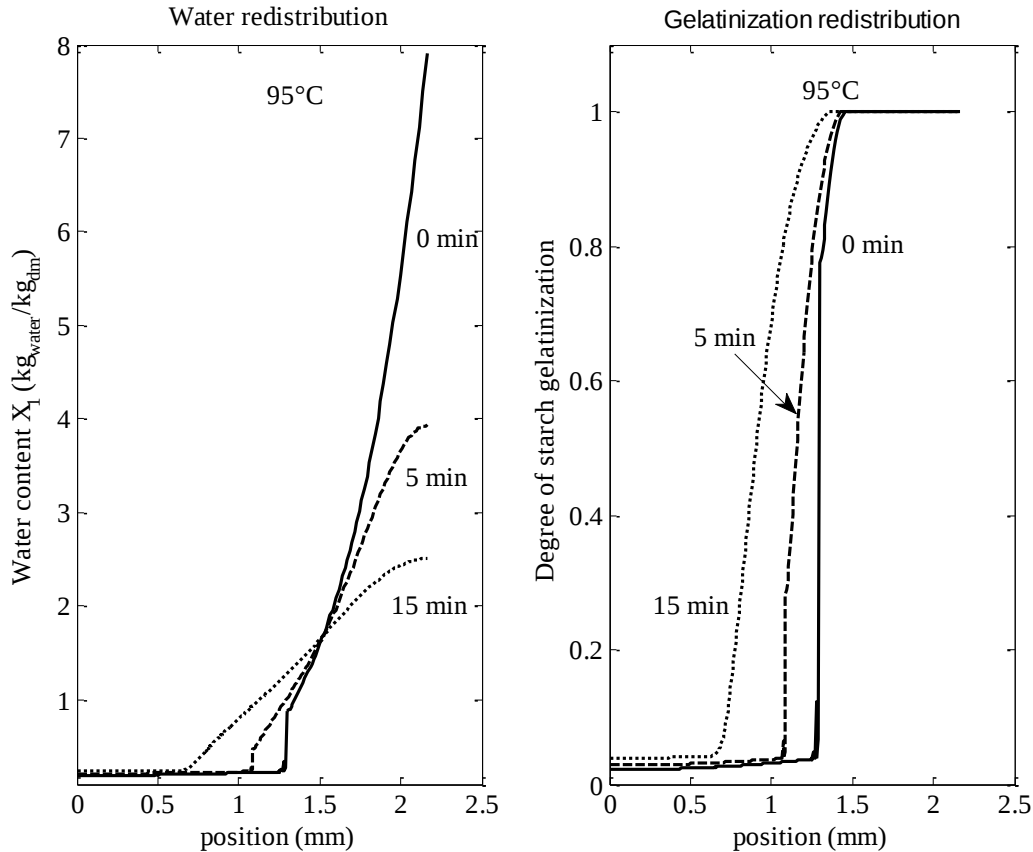


Figure 6. Water and degree of starch gelatinization redistributions in the case of cooking rice at 95°C for 15 min with water-to-rice ratio equal to 2, followed by hot holding phase at 95°C:

(—) 0 min (end of cooking), (--) +5min, (··) +15min.

Figure 6 represents the evolution of both predicted water content (6a) and the degree of starch gelatinization (6b) profiles for a milled rice grain cooked at 95°C for 15 min with water-to-rice ratio of 2 subjected to a holding period at 95°C. As the holding time increases from 0 to 15 min, water content decreases at the surface from 8 to 2.4 kg.kg^{-1} db and redistributes throughout all gelatinized region ($\tau > 0$). Conservation of mass was verified by integrating water content profiles over position. This prediction is consistent with MRI observations done on boiled noodles (Kojima et al., 2001; Maeda et al., 2009), lasagna pasta

([McCarthy et al., 2002](#)) and spaghetti ([Sekiyama et al., 2012](#)), with water redistribution propagating from the outer zone to the centre as holding time increased. In parallel, gelatinization front progresses centripetally from a position of 1.3×10^{-3} m to 0.7×10^{-3} m since holding temperature (95°C) was sufficient to allow gelatinization.

As observed in figure 6, the holding period duration (at 95°C here) has a strong impact on the predicted profiles of both water content and level of starch gelatinization. A too long holding time may induce profile homogenization and hence a dramatic change in cooked rice textural characteristics acquired during cooking. This deleterious phenomenon called “Yudenobi” in Japanese ([Kojima et al., 2001](#)) needs to be controlled. The present model may help on this purpose.

3.2.2.6. Conclusion

The excess-water rice cooking model developed by Briffaz et al. ([2013a](#)) and describing water transport, starch gelatinization and swelling has been adapted to brown rice and adjusted-water cooking configurations. In terms of water uptake, two brown rice hydration behaviours were identified and modelled depending on steeping temperature with good agreement with experimental data. At 50°C, pericarp presented a constant surface mass-transfer resistance. At higher temperature (75°C and 95°C), pericarp rupturing was evidenced around a volume gain of $1.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$, but mechanical constraints were not completely released and hence apparent water diffusivities were adjusted to lower values for brown rice than for milled rice to take this into account. Predicted water content and gelatinization distributions appear to reflect textural responses of rice cooked under various cooking conditions. This model could thus help to design and optimize innovative texture-driven cooking processes. Integrating leaching process into the model would allow us to introduce a new aspect explaining cooked rice texture such as stickiness. To this end, a model including amylose diffusion and peripheral erosion will be published soon.

3.2.2.7. Acknowledgements

The research activities presented in this paper were supported by the *NUTRICE* project (French governmental funding) “Optimizing rice cooking to improve nutritional and organoleptic rice properties”.

Table 1. Input parameters used in the simulations

Parameter	Value	Unit
$r_{max,0}$	1.58×10^{-3}	m
$\zeta_{max,0}$	1.49×10^{-3}	m
ρ_1^0	1000	kg.m ⁻³
ρ_2^0	1304	kg.m ⁻³
$X_{1n,0}$	0.15 ± 0.01	kg.kg ⁻¹ db
$X_{1g,0}$	0.00	“
$X_{1,\infty}(50^\circ\text{C})$ <i>Chil-bo</i> **	$0.46^a \pm 0.01$	“
<i>Chu-cheong</i> *	0.46 ± 0.01	“
<i>Chu-cheong</i> **	0.44 ± 0.01	“
$X_{1,\infty}(75^\circ\text{C})$ <i>Chil-bo</i> **	$4.61^a \pm 0.27$	“
<i>Chu-cheong</i> *	4.02 ± 0.22	“
$X_{1,\infty}(95^\circ\text{C})$ <i>Chil-bo</i> **	$7.90^a \pm 0.70$	“
<i>Chu-cheong</i> *	5.90 ± 0.38	“
$X_1^{cr}(75^\circ\text{C})$	0.35	“
$X_1^{cr}(95^\circ\text{C})$	0.24	“

^a from [Briffaz et al. \(2013b\)](#)

*brown; **milled

Nomenclature

k	mass transfer coefficient (m.s^{-1})
D	apparent diffusivity ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D^*	apparent diffusivity for 100% gelatinization ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
F	function defined in Eq.(16)
Π	degree of pericarp rupture
j	flux density ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
r	Eulerian spherical coordinate (m)
$r_{\max}$	external sphere radius (m)
t	time (s)
T	temperature ($^{\circ}\text{C}$)
V	volume (m^3)
X_i	content in dry basis ($\text{kg.kg}^{-1}\text{db}$)

Greek symbols

ξ	Lagrangian spherical coordinate (m)
ρ, ρ_i	density (kg.m^{-3})
τ	degree of starch gelatinization

Subscripts

dm	dry matter
g	gelatinized state
i	species i
$_{\max}$	maximum value
n	native state
ξ	Lagrangian frame
0	initial
1	water component
2	anhydrous starch component
$_{\text{brown}}$	brown rice
$_{\text{white}}$	white rice
$_{\text{cw}}$	cooking water medium
∞	equilibrium value
r	rice grain
$_{\text{int}}$	intermediate

Superscripts

$_{\text{cr}}$	critical value
0	intrinsic property
E	Eulerian
L	Lagrangian
P	pericarp rupture

3.2.3. Publication 5 : Modelling of water-induced swelling, starch gelatinization, amylose leaching and peripheral erosion during rice cooking

Modelling of water-induced swelling, starch gelatinization, amylose leaching and peripheral erosion during rice cooking

A. Briffaz^a, P. Bohuon^{b*}, J.M. Méot^a, M. Dornier^b, C.Mestres^a

Journal of Food Engineering

^a CIRAD, UMR Qualisud Food Process Engineering research unit, TA B-95/16, 73 rue J.F. Breton, F- 34398 Montpellier cedex 5, France

^b Montpellier SupAgro, UMR QualiSud Food Process Engineering research unit, 1101 av. Agropolis, B.P. 5098, F-34093 Montpellier cedex 5, France

***Corresponding author:** Philippe Bohuon, *Montpellier SupAgro, UMR95 QualiSud, 1101 av. Agropolis, B.P. 5098, F-34093 Montpellier cedex 5, France.* Tel: +33 4 67 87 40 81; Fax: +33 4 67 61 44 44. E-mail address: philippe.bohuon@supagro.inra.fr

Keywords

Rice cooking, water transport, gelatinization, amylose leaching, surface erosion

3.2.3.1. Abstract

A 1D mechanistic model describing simultaneously mass transport, deformation and starch gelatinization in rice grain during isothermal cooking was developed. Four migrating species were considered: two water populations according to starch state, soluble amylose and a solid phase network. Three coupled mass transport PDE were formulated assuming pseudo-binary diffusion and using a Lagrangian-Eulerian framework. The model integrates the convective effect of water flux on soluble amylose transport. Rice grain net deformation was the result of both water-induced swelling and solid phase surface erosion, assuming a zero-order kinetic process. The model was validated upon experimental collected on milled *Chil-bo* rice cultivar steeped in excess water at 75°C and 95°C. After 30 min at 95°C, water uptake, soluble amylose leaching and amount of eroded material were 3.15 kg.kg⁻¹ db, 5.0 and 15.5% (w/w) respectively. From the predicted distribution of species within grain, the model could help to control cooked rice texture.

3.2.3.2. Introduction

Rice (*Oryza sativa* L.) is one of the mostly grown food crops in the world and an important staple food for more than half of the world population. A crude rice grain is primarily composed of starch, with small amounts of proteins, lipids and water. Starch is present in rice grain in the form of granular structures and is composed of two high molecular weight polymers of anhydro-glucose: amylose a mainly linear polymer made up of 250-5,000 glucose units, and amylopectin, a branched polymer of very high molecular weight made up of 10,000-100,000 glucose units ([Perez et Bertoft, 2010](#)).

Rice is cooked by boiling either with adjusted amount of water, or in excess water. While being cooked, rice undergoes a series of dramatic physicochemical changes. Indeed, when the grain contacts boiled water, it takes up water and swells due to water-induced starch gelatinization and releases starch and other materials into the water cooking medium. Amylose and amylopectin solubilize and leach from the grain during heating. These two macromolecules primarily constitute the solid losses in the water medium during rice cooking ([Cameron et Wang, 2005](#); [Patindol et al., 2010](#)). Indeed, Hanashiro et al. ([2004](#)) reported that more than 98% of the elution solids from rice cooking were composed of amylose and amylopectin. In the adjusted-water method, the released materials are condensed and coated onto the surface of cooked grains forming a starchy coated layer when the water is totally absorbed ([Okuda et al., 2009](#); [Tamura et Ogawa, 2012](#)).

The extent of released material greatly depends on cooking conditions and rice variety. Indeed, Hanashiro et al. ([2004](#)) found that shifting steeping temperature from 55°C to 100°C increased by a factor of about 2.9 the amount of leached material, with qualitative and quantitative variations between the considered rice cultivars. Cameron and Wang ([2005](#)) and Patindol et al. ([2010](#)) observed that the quantity and molecular size distribution of the leached starch molecules assessed by HPSEC varied greatly among the samples.

The nature and amount of released material dramatically affect cooked rice properties such as texture. Indeed, Cameron and Wang ([2005](#)), Ong and Blanshard ([1995](#)) and Mestres et al. ([2011](#)) observed a positive correlation between the amount of leached amylose and instrumental and sensorial hardness of several cooked rice grain cultivars. Another texture indicator is the amylose-amylopectin ratio that leaches out of the grain and covers its surface. Thus, through multivariate regression analyses, Patindol et al. ([2010](#)) found that instrumental hardness positively correlated with the latter mentioned ratio and the opposite for instrumental stickiness. By means of Principal Component Analysis, Mestres et al. ([2011](#)) obtained equivalent results on the basis of sensory scores. Tamura and Ogawa ([2012](#)) found through fluorescence microscopy observations that increasing water-to-rice ratio increased rice coated layer thickness which increased cooked rice adhesiveness measured instrumentally.

From the above elements, it is of great interest to model the released material into water cooking medium for a better understanding and control of the underlying mechanisms which govern the texture of cooked rice grain. Some authors developed empirical relationships linking soluble and/or insoluble loss extent as a function of vegetable chemical composition and cooking conditions. This way, Bayram et al. ([2004](#)) used polynomial functions to describe chickpea soluble solid loss as a function of cooking time and temperature. Alternatively, Yadav and Jindal ([2007b](#)) based their overall solid loss predictions on a power function of cooking duration which depended on physicochemical properties of milled rice. Another attempt has been made by Sayar et al. ([2011](#)) who considered overall solid loss process as a zero-order kinetic process. Because of their empirical nature, these approaches cannot be extrapolated to other cooking conditions. Moreover, they do not consider the thermal transitions of starch.

A more reliable modelling strategy is to integrate the underlying physical mechanisms responsible for material release. Most of the mechanistic approaches available in the literature are from the pharmaceutical sector ([Siepmann et Siepmann, 2008](#)). The material release process in a dilute aqueous solution can be explained by two modes: diffusion (with sometimes a dissolution step) and surface erosion. Drug diffusion from a polymeric matrix is

commonly described by Fick's law ([Barba et al., 2009](#); [Brazel et Peppas, 2000](#); [Lamberti et al., 2011](#)). Dissolution is the process by which a solute forms a solution into a solvent. To account for this phenomenon, Zhang et al. ([2003](#)) added a source term in drug Fick's diffusion equation. In the case of rice cooking, only a few models consider material release by diffusion. By considering rice grain as a binary mixture of starch and water and using water volume fraction state variable, Davey et al. ([2002](#)) established a single mass transport equation. However, the absence of a proper starch transport equation makes the model incomplete. Modelling simultaneously material release and water uptake is equivalent to solve a pseudo-binary diffusion problem with the consideration of mutual convective effects between species. For example, this approach has been used by Bona et al. ([2007](#)) to model salt transports during cheese processing but has never been used in the case of rice.

Surface erosion occurs for drug whose water solubility is low, which is partly the case for starch in rice. Katzhendler et al. ([1997](#)), Zhang et al. ([2003](#)) and Lamberti et al. ([2011](#)) modelled polymer surface erosion by introducing an erosion rate constant or velocity, assuming a zero-order kinetic process. Despite microscopic observations done on cooked rice suggesting the occurrence of surface erosion ([Briffaz et al., 2012](#)), this phenomenon has never been modelled so far.

Some aspects of rice cooking modelling are still lacking, in particular in terms of material release processes. So the aim of this study is to develop a complete rice cooking model able to describe mechanistically and simultaneously amylose leaching with inverse effect of water convection and surface erosion during rice cooking. To do so, a physically-based rice cooking model ([Briffaz et al., 2013a](#)) able to solve transient balance of mass in a swelling and gelatinizing sphere has been improved. Predicted mean water and amylose contents as well as erosion rate were confronted to experimental data.

3.2.3.3. Model concept and basic principles

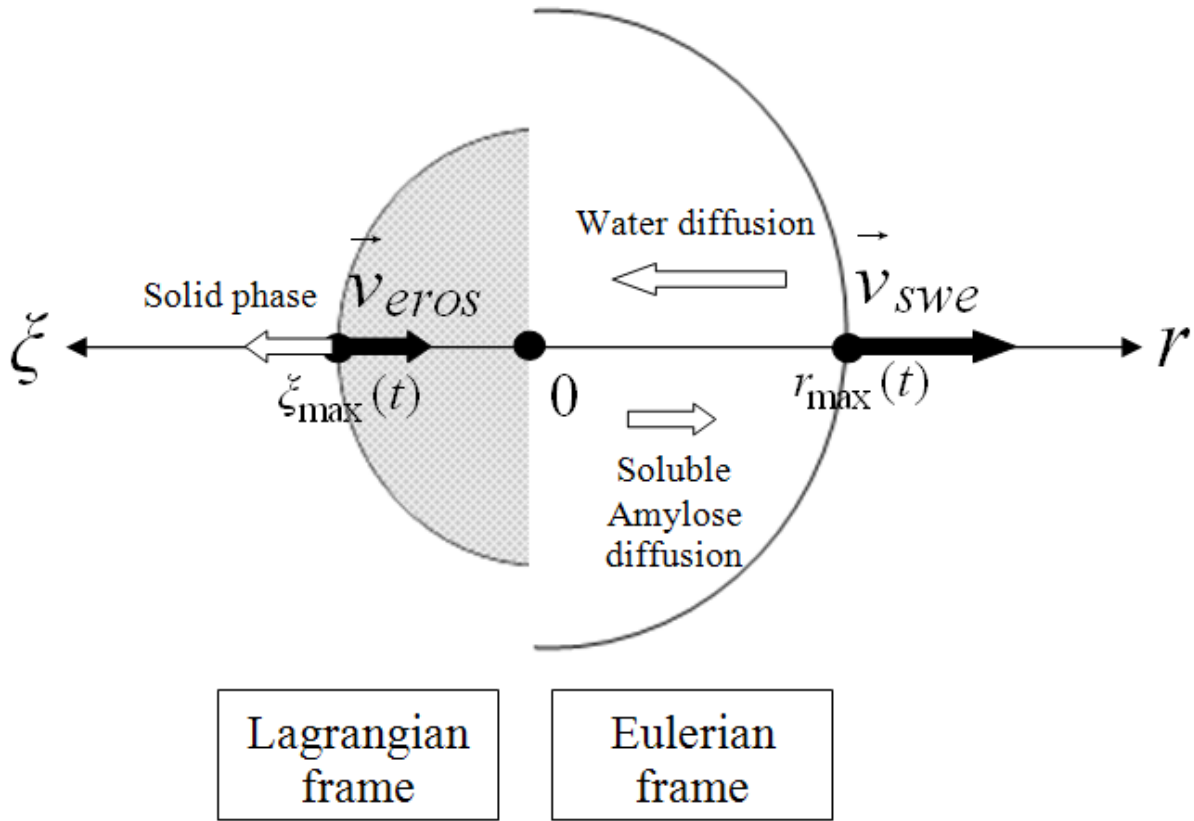


Figure 1. Schematic cross section of a spherical rice grain undergoing water-induced swelling, amylose leaching and surface solid phase erosion ($\vec{v}_{eros}$, $\xi_{max}(t)$, Lagrangian frame) during cooking. The algebraic sum of the matter fluxes (white arrows) leads to the Eulerian dynamic position of rice grain $r_{max}(t)$ at the velocity $\vec{v}_{swe}$.

Figure 1 shows a schematic depiction of a spherical rice grain cross section during isothermal water cooking. The grain is assumed to be a ternary mixture of water, soluble amylose and an insoluble solid phase network (in grey colour). The latter is constituted of all the rice grain dry matter but soluble amylose. According to starch state (native or gelatinized), two water populations are distinguished ([Briffaz et al., 2013a](#)). Water and soluble amylose species are diffusing through solid phase network while the latter undergoes surface erosion (white arrows are matter fluxes) which is caused by peripheral cell disruption ([Briffaz et al., 2012](#)). The initial fraction of soluble amylose available for diffusion within the grain depends on temperature. As a result of algebraic sum of matter fluxes, rice grain boundary (r_{max}) moves at the swelling velocity $\vec{v}_{swe}$ with $\vec{v}_{eros}$ the contribution due to surface erosion (black arrows). As a consequence, solid phase is simultaneously stretched due to water-induced

swelling and the Lagrangian position of its boundary $\xi_{\max}$ decreases due to surface erosion. The partial differential equations expressing mass transport phenomena are hence written in a referential that moves at the velocity of the solid phase, so-called Lagrangian reference frame.

3.2.3.4. Mathematical formulation

3.2.3.4.1. Major assumptions of the model

The underlying basic assumptions of the model are reported by Briffaz et al. (2013a). Basically, a single rice grain assumed spherical with no internal temperature gradient is cooked in water at a constant temperature and undergoes starch gelatinization. Two water populations are coexisting: in native state starch ($i=1n$) and excess water since starch starts to gelatinize ($i=1g$). To simplify the problem, some additional assumptions were needed:

(A1) Rice grain is considered as a homogeneous mixture of 4 components: two water populations ($i=1n$ and $i=1g$), soluble amylose ($i=2$) and solid phase ($i=3$). The latter includes lipid-complexed amylose and amylopectin.

(A2) Water and amylose transports are described as pseudo-binary diffusion phenomena.

(A3) Cooking water medium is supposed to be of infinite volume so that amylose concentration in this phase can be negligible (perfect sink conditions).

(A4) Surface erosion is considered as a zero-order kinetic with a constant surface erosion velocity (m.s^{-1}).

(A5) Amylose dissolution assumed an instantaneous process once contact with water is established.

3.2.3.4.2. Mass conservation

For any component i , the mass conservation equation can be written in Eulerian coordinates as follows

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v}_i) = 0 \quad (1)$$

where ρ_i and $\mathbf{v}_i$ are respectively the density (kg.m^{-3}) and the velocity in stationary coordinates (m.s^{-1}) of the considered species i ($i \leq 2$). By introducing the velocity of the solid phase $\mathbf{v}_3$ (m.s^{-1}) and the X_i (ρ_i / ρ_3 or ω_i / ω_3) ($\text{kg}_i.\text{kg}_3^{-1}$) variables, Eq. (1) is rewritten as

$$\rho_3 \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} + \mathbf{v}_3 \nabla X_i \right) = -\nabla \cdot [\rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_3)] \quad (2)$$

The mass flux J_i^* ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) of species i relative to the local mass average velocity $\mathbf{v}^*$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) of the mixture can be expressed as

$$\mathbf{J}_i^* = N_i - \rho_i \mathbf{v}^* \quad (3)$$

where N_i is the mass flux of species i in Eulerian reference frame ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). By combining Eqs. (2) and (3), it can be shown ([Bohuon, 1995](#)) that

$$\rho_3 \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} + \mathbf{v}_3 \cdot \nabla X_i \right) = -\nabla \cdot \left[\mathbf{J}_i^* + X_i \times (\mathbf{J}_{1n}^* + \mathbf{J}_{1g}^* + \mathbf{J}_2^*) \right] \quad (4)$$

Assuming that water and amylose transport can be described by Fick's law (A2), J_i^* can be expressed with a pseudo-binary diffusion

$$\mathbf{J}_i^* = -\rho D_i \nabla \omega_i \quad (5)$$

where ρ is the rice density (kg.m^{-3}), D_i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) is the apparent diffusivity and ω_i is the mass fraction of the species i . Assuming volume additivity, ρ can be calculated as

$$\rho = \rho_3 (1 + X_{1n} + X_{1g} + X_2) \quad (6)$$

$$\text{with } \rho_3 = \frac{\rho_1^0 \rho_2^0 \rho_3^0}{\rho_2^0 \rho_3^0 (X_{1n} + X_{1g}) + \rho_1^0 (\rho_3^0 X_2 + \rho_2^0)} \quad (7)$$

where ρ_3 is the density of solid phase (kg.m^{-3}) ; ρ_1^0 , ρ_2^0 and ρ_3^0 are intrinsic densities of water, soluble amylose and solid phase respectively (kg.m^{-3}). By using Eqs. (5) and (6) and the definition of X_i , Eq. (4) can be rewritten by a linear system

$$\rho_3 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} X_{1n} \\ X_{1g} \\ X_2 \end{pmatrix} + \mathbf{v}_3 \cdot \nabla \begin{pmatrix} X_{1n} \\ X_{1g} \\ X_2 \end{pmatrix} = \nabla \cdot \left[A \times M \begin{pmatrix} \nabla X_{1n} \\ \nabla X_{1g} \\ \nabla X_2 \end{pmatrix} \right] \quad (8)$$

$$\text{where } A = \frac{\rho_3}{(1 + X_{1n} + X_{1g} + X_2)} \quad (9)$$

and M is a matrix 3×3 with 3 diffusion coefficients given in Appendix 1. Following the model developed by [Briffaz et al. \(2013a\)](#), X_{1g} conservation equation (second row of Eq.(8)) was solved if and only if X_{1n} reached critical water content X_1^{cr} (kg.kg_3^{-1}) for gelatinization starting-up. M expression integrates this condition as given in Appendix 1.

In a one-dimensional case, Eq (8) can be reformulated as

$$\rho_3 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} X_{1n} \\ X_{1g} \\ X_2 \end{pmatrix}_{r,t} + \mathbf{v}_3 \frac{\partial}{\partial r} \begin{pmatrix} X_{1n} \\ X_{1g} \\ X_2 \end{pmatrix}_{r,t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 A M \frac{\partial}{\partial r} \begin{pmatrix} X_{1n} \\ X_{1g} \\ X_2 \end{pmatrix}_{r,t} \right] \quad (10)$$

where r is the spatial Eulerian coordinate (m). Taking deformation into account, Eq. (10) is now written with Lagrangian coordinate ξ . The variable change from Eulerian (r, t) to Lagrangian (ξ, t) coordinates is done by using the following equations:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_3 \frac{\partial}{\partial r} \right)_{r,t} &= \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)_{\xi,t} & (a) \\ \left(\frac{\partial}{\partial r} \right)_{r,t} &= \left(\frac{\partial \xi}{\partial r} \right)_{\xi,t} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{\xi,t} = \frac{\rho_3 r^2}{\rho_3^0 \xi^2} \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{\xi,t} & (b) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

One can note that Eq. (11b) derives from the solid phase mass conservation equation written between Eulerian and Lagrangian reference frames

$$\rho_3 r^2 dr = \rho_3^0 \xi^2 d\xi \quad (12)$$

Applying the variable change given in Eq. (11) to Eq. (10) leads after simplification to

$$\rho_3 \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} X_{1n} \\ X_{1g} \\ X_2 \end{pmatrix}_{\xi,t} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\xi^2 \left(\frac{\rho_3 r^2}{\rho_3^0 \xi^2} \right)^2 \frac{A}{\rho_3} M \frac{\partial}{\partial \xi} \begin{pmatrix} X_{1n} \\ X_{1g} \\ X_2 \end{pmatrix}_{\xi,t} \right] \quad (13)$$

Eq. (13) is the mass conservation equation system for the two water populations and soluble amylose inside rice.

By integrating Eq. (12) over the solid spherical volume as

$$r^3 = \int_0^\xi \frac{3\rho_3^0}{\rho_3} \xi^2 d\xi \quad (14)$$

it is possible to obtain the Eulerian coordinates of each Lagrangian coordinate of the sphere.

3.2.3.4.3. Peripheral erosion

The boundary velocity contribution due to solid phase surface erosion phenomenon is defined as

$$-v_{eros} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{r_{\max}} \quad (15)$$

This quantity is constant for a given steeping temperature (A4). Justification of Eq.(15) is given in Appendix 2. Mass transport equation ruling solid phase surface erosion is given by

$$\frac{dm_3}{dt} = \rho_3^0 v_{eros} 4\pi \zeta_{\max}^2 (t) \quad (16)$$

where m_3 is the total mass of solid phase (kg).

3.2.3.4.4. Initial conditions

Initially, water is uniformly distributed inside the rice grain. Because of the temperature-dependent melting of amylose-lipid complexes ([Briffaz et al., 2013b](#); [Vandeputte et al., 2003a](#)), initial soluble amylose content depends on cooking temperature T . Thus initial conditions are given by

$$\begin{pmatrix} X_{1n} \\ X_{1g} \\ X_2 \end{pmatrix}_{t=0, \zeta_{\max}} = \begin{pmatrix} X_{1n,0} \\ X_{1g,0} \\ X_{2,0}(T) \end{pmatrix} \quad (17)$$

where $X_{1n,0}$, $X_{1g,0}$ and $X_{2,0}(T)$ are respectively the initial water content in native starch, excess water in starch since it starts to gelatinize and soluble amylose content.

3.2.3.4.5. Boundary conditions

The two water populations as well as soluble amylose fluxes at the centre of the spherical rice grain ($\zeta=0$) are equal to zero at any time. So these Neumann boundary conditions give

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial X_{1n}}{\partial \zeta} \\ \frac{\partial X_{1g}}{\partial \zeta} \\ \frac{\partial X_2}{\partial \zeta} \end{pmatrix}_{\zeta=0,t} = (0) \quad (18)$$

The water and amylose contents at the rice/water medium interface ($\zeta = \zeta_{\max}$) both reach equilibrium instantaneously as

$$\begin{pmatrix} X_{1n} \\ X_{1g} \\ X_2 \end{pmatrix}_{\zeta_{\max},t} = \begin{pmatrix} X_{1n,\infty} \\ X_{1,\infty} - X_{1n,\infty} \\ X_{2,\infty} \end{pmatrix} \quad (19)$$

3.2.3.4.6. Input parameters

All input parameters used for the simulations are listed in Table 1. The value of ρ_3^0 was determined by Briffaz et al. ([2013a](#)) and ρ_2^0 was calculated under volume additivity assumption, given initial experimental mass average and theoretical spherical volume of the

rice grain. X_1^{cr} , $X_{1n,\infty}$ and $X_{1,\infty}$ have been previously determined at 50, 75 and 95°C by Briffaz et al. (2013b) and were converted in solid phase basis ($kg.kg_3^{-1}$). Because initial solid phase mass $m_{3,0}$ depends on initial soluble amylose content $X_{2,0}(T)$ (assumption (A1), dry matter mass conservation) which is a function of temperature, $\xi_{\max}(T)$ was calculated for each temperature by performing a mass balance.

3.2.3.4.7. Numerical solution

The three variables X_{1n} , X_{1g} and X_2 depend on three PDEs represented by Eq. (13). Since Eulerian position r specified in Eq. (12), appears in Eqs. (13), Eq. (12) was rewritten to facilitate its numerical integration. Noting that $r^3 = F$, the differentiation of Eq. (12), and the use of Eq.(7), gives the following PDE

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = 3\xi^2 \left(1 + \frac{\rho_3^0}{\rho_1^0} (X_{1n} + X_{1g}) + \frac{\rho_3^0}{\rho_2^0} X_2 \right) \quad (20)$$

$$\text{with } F = \xi^3 \left(1 + \frac{\rho_3^0}{\rho_1^0} (X_{1n,0} + X_{1g,0}) + \frac{\rho_3^0}{\rho_2^0} X_{2,0} \right) \quad 0 \leq \xi \leq \xi_{\max} \quad t = 0 \quad (21)$$

$$\text{and } \left. \begin{array}{lll} F = 0 & \xi = 0 & t > 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \xi} = 0 & \xi = \xi_{\max} & t > 0 \end{array} \right\} \quad (22)$$

The boundary condition at the position $\xi = \xi_{\max}$ is equivalent to a homogeneous Neumann condition. Thus, the system of equations describing water and soluble amylose transport with moving boundary consists in a set of four main partial differential equations Eqs. (13) and (20). The system was solved using the FEM-based commercial Comsol Multiphysics™ (version 4.2, Comsol Inc., Stockholm, Sweden) with the initial conditions given by Eqs. (17) and (21), and boundary conditions given by Eqs. (18), (19) and (22). To describe surface erosion, the “ALE mode” was used by applying a constant surface erosion velocity at the Lagrangian grain boundary. A 100-element mesh was created in Comsol. Mesh dependence was checked by decreasing the mesh size, giving negligible changes in the solution variables. Lagrange polynomials (second order function) were the interpolation functions. The linearized problem was solved by the MUMPS time-dependent solver (Multifrontal Massively Parallel Solver). The maximum time step was 0.05s and the Jacobian was updated on every iteration. The typical simulation time was 3h using a 3.25Gb free memory (RAM) and 3-GHz intel core Duo CPU computer (32 bits).

3.2.3.5. Materials and methods

3.2.3.5.1. Rice grain characteristics

The studied rice was a commercial sample of milled round Korean *Chil-bo* cultivar. Geometrical characterization as well as chemical composition has been performed by Briffaz et al. (2013b). This rice cultivar had the following composition: 13 % (w/w) of water, 80 % (w/w) of starch, 16.4% (dry basis) of amylose and 5.9 % (w/w) of proteins. Assuming (A1), the solid phase constituted about 75% of the initial rice grain weight. Average spherical radius (R_0) of this rice cultivar was 1.58×10^{-3} m.

3.2.3.5.2. Cooking experiments

The details of experimental cooking set-up and water uptake measurement procedure at 75 and 95°C are given by Briffaz et al. (2013b). At regular steeping time intervals (from 5 min to 4h), the cooked rice grains and the remaining cooking water medium were centrifuged together at 100 G for 5 minutes. The resulting pellet (residual steeped grains) was weighed, dried at 100°C for 24 h and then reweighed. The difference between dry matter mass of initial rice grains and pellet allowed us to determine the total amount of losses. The first supernatant was centrifuged at 8000 G for 10 min to obtain a second supernatant that was filtered (0.45µm filter). The filtrate was subjected to leached amylose colorimetric assessment after iodine addition as recommended by Mestres et al. (1997). Leached Amylose was expressed as the weight percentage of initial amylose. By subtracting the amount of leached amylose to the total amount of losses it was possible (A1) to deduce the weight of solid phase lost by the grain during cooking.

3.2.3.5.3. Determination of surface erosion velocities

From the gravimetric assessment of solid phase losses, it was possible to determine for each steeping temperature the decrease over time of solid phase mass m_s (kg). Assuming a spherical shape and given the intrinsic densities of the species, this mass was converted into the corresponding dynamic Lagrangian boundary position as

$$\xi_{\max} = \left(\frac{3m_s}{4\pi\rho_3^0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

The slope of the graph $\xi_{\max}$ against time corresponded to surface erosion velocity expressed in m.s^{-1} .

3.2.3.5.4. Model adjustments

As proposed previously by Briffaz et al. (2013a), D_{1g} was assumed proportional to

the level of starch gelatinization τ :

$$D_{1g} = \tau D_{1g}^* (T) \quad (24)$$

with $D_{1g}^* (T)$ the apparent water diffusivity ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) in fully gelatinized state ($\tau = 1$).

For a given steeping temperature, apparent water diffusivities D_{1n} and D_{1g}^* were fixed to the values adjusted by Briffaz et al. (2013a) on the same rice variety. Apparent soluble amylose diffusivity D_2 was adjusted by minimizing the root mean-square-error (RMSE) between experimental and predicted soluble amylose content data by dichotomy method.

3.2.3.5.5. Adequacy between net flux and geometrical volume variations

Geometrical volume of the grain V was determined as

$$V = \frac{4}{3} \pi r_{\max}^3 \quad (25)$$

The latter was compared with the rice grain net volume V_{net} calculated from the algebraic sum of the inward and outward total matter fluxes by using a Boundary Ordinary Differential Equation (BODE) as

$$\frac{dV_{\text{net}}}{dt} = 4\pi \zeta_{\max}^2 \left(\sum_{i \leq 2} \frac{j_i}{\rho_i} - v_{\text{eros}} \right) \quad (26)$$

with the following initial conditions

$$V_{\text{net}} = \frac{4}{3} \pi r_{\max,0}^3 \quad (27)$$

This dynamic comparison was done at 95°C for a simulation time of 3600s.

3.2.3.6. Results and discussion

3.2.3.6.1. Water, amylose content and degree of starch gelatinization profiles

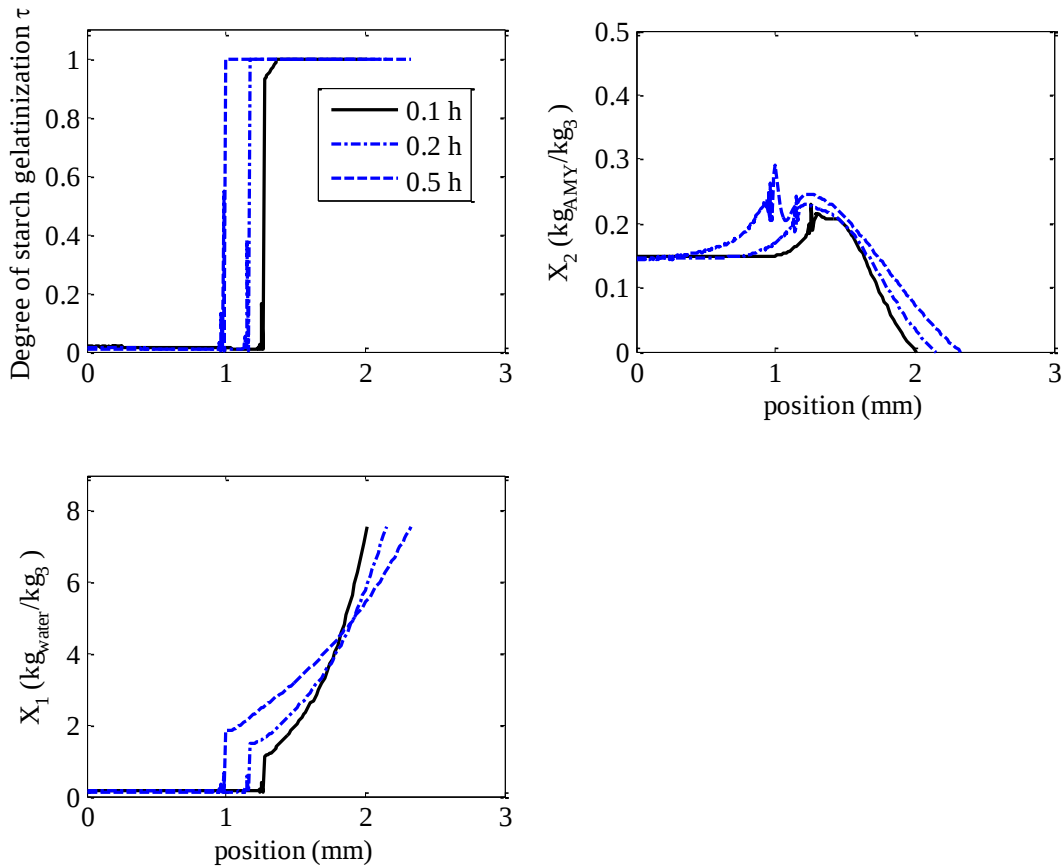


Figure 2. Simulated water (X_1) and soluble amylose (X_2) content ($\text{kg}_i.\text{kg}_3^{-1}$) and degree of starch gelatinization (τ) distributions in a spherical grain after three cooking times (0.1 h (—); 0.2h (---) and 0.5 h (-.-)) at 95°C.

Figure 2 shows simulated water (X_1), soluble amylose content (X_2) and degree of starch gelatinization (τ) Eulerian profiles in a spherical rice grain steeped in excess water at 95°C for simulation times ranging from 0.1h to 0.5h. The steep gelatinization front divides the cooking grain into two distinct parts: a peripheral gelatinized ($\tau > 0$) and highly hydrated ($X_1 \geq 1.6 \text{ kg}.\text{kg}_3^{-1}$) zone and a low water content ($X_1 \leq X_1^{cr}$) native ($\tau = 0$) zone. From 0.1 h to 0.5h cooking duration, the gelatinization front has moved inwardly from 1.3 to 1 mm to the centre. The simulated gelatinization front position from the periphery of a rice grain cooked at 95°C for 0.2 h (1.2 mm) is lower than that obtained by [Briffaz et al. \(2013a\)](#) at 75°C for 0.3 h (1.6 mm). This is consistent with microscopic observations done on cooked rice grains by [Briffaz et al. \(2012\)](#) showing a strong positive effect of temperature on gelatinization front kinetics. Due to amylose leaching, the peripheral region of the grain ($1.5 \text{ mm} < r < 2.4 \text{ mm}$)

is being depleted in soluble amylose (X_2), with values decreasing from 0.15 to 0 kg.kg_3^{-1} as cooking water medium is considered to be of infinite volume. The waves in the soluble amylose content profiles reflect the convective bulk flow effects of water on soluble amylose. The crests of the waves seem to correspond to the gelatinization front position. At this location, the water flux is high and induces a maximum convective effect, carrying away soluble amylose in the direction of rice grain centre. A mass balance has been performed to ensure that these waves were not numerical artifacts. This result shows that the model is able to describe the realistic counter-current flow of soluble amylose against inward water flux. This point has never been addressed in any cooking model available in the literature so far. Along steeping time, simulated profiles are stretched due to predominant swelling.

3.2.3.6.2. Model validation

Adequacy between net flux and geometrical volume variations

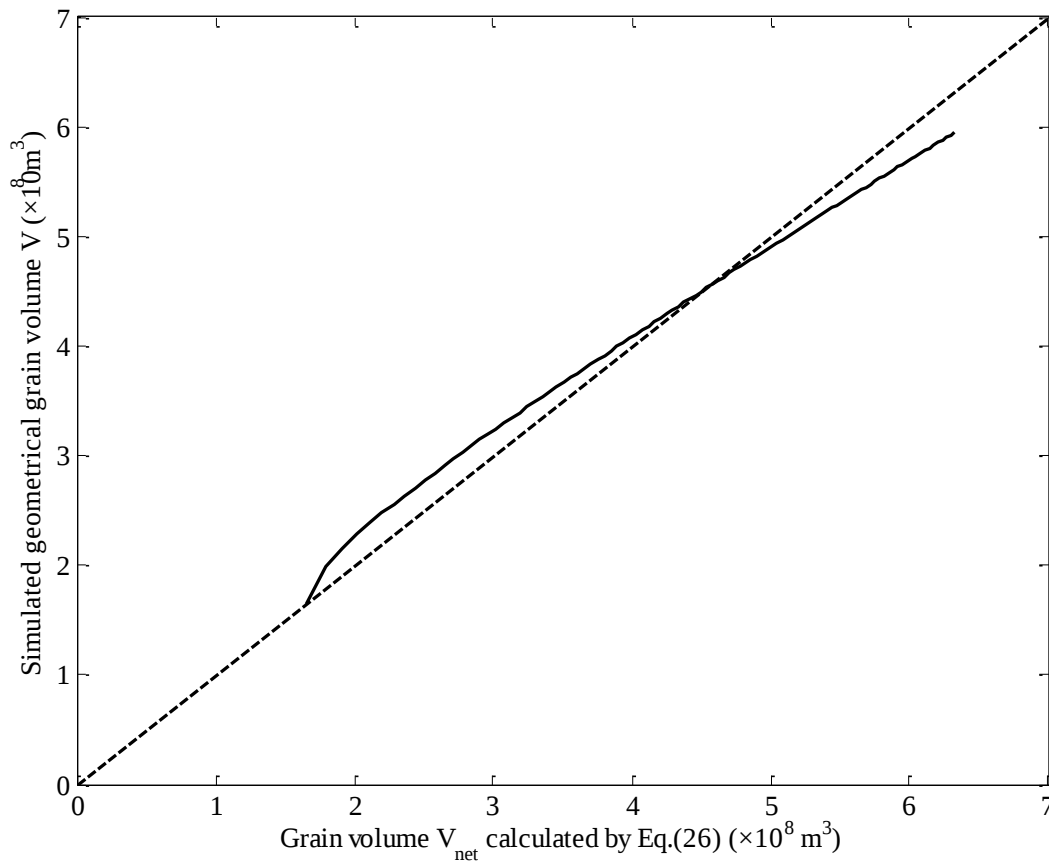


Figure 3. Adequacy between volume (m^3) calculated from net matter flux and net geometrical volume (m^3) variations of the spherical rice grain over a total simulation time of 3600s.

Dashed line represents the first bisector.

Figure 3 plots the evolution of the geometrical grain volume against the grain volume determined by the BODE (eq.(26)) over a simulation time of 3600s. The curve is close to the first bisector (dashed line) which indicates that both volumes are equivalent. This result confirms the robustness of the model.

Mean water content kinetics

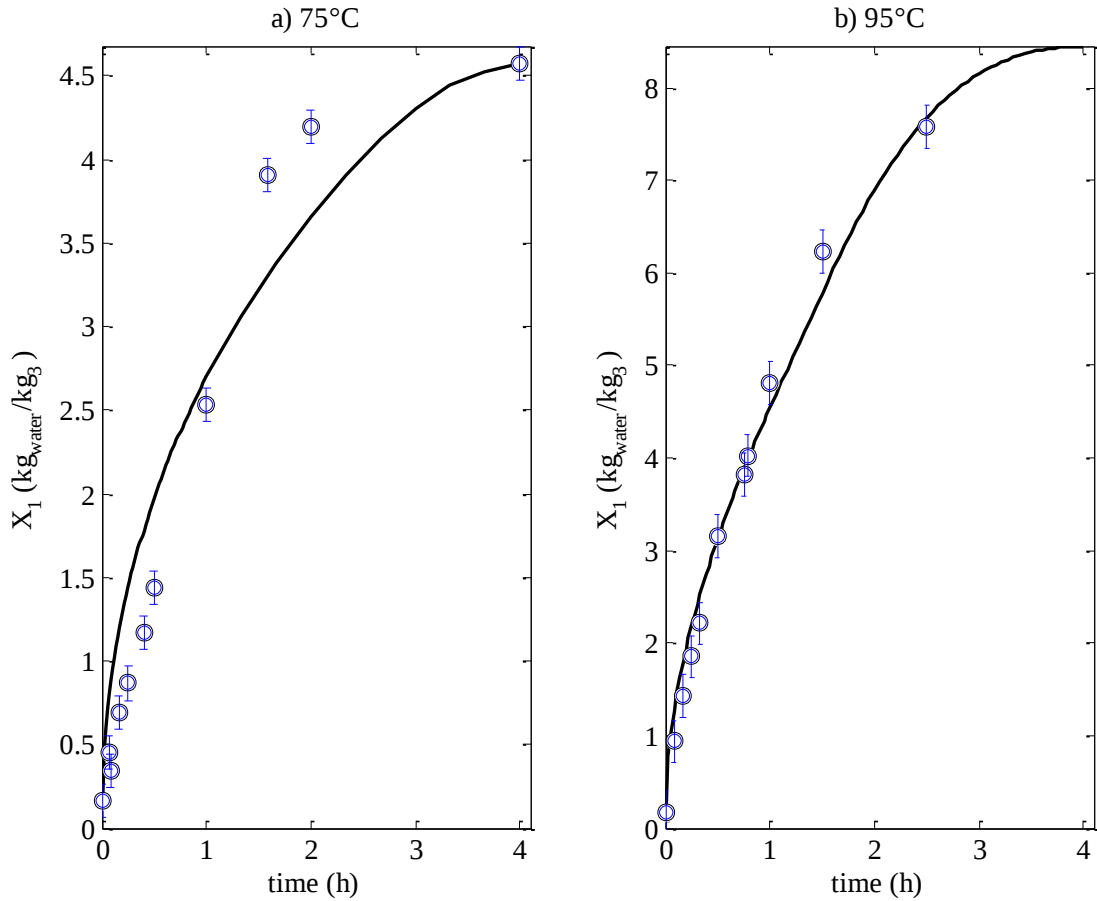


Figure 4. Hydration kinetics X_1 ($\text{kg}_i.\text{kg}_3^{-1}$) of *Chil-bo* milled rice cultivar steeped at (a) 75°C and (b) 95°C in excess water. Comparison between model (solid lines) and experimental data (dots).

Figures 4a and 4b display the simulated (solid line) and experimental (dots) evolution of mean rice grain water content for steeping at 75°C and 95°C respectively. Shifting temperature from 75°C to 95°C results in an increase in equilibrium water content $X_{1,\infty}$ from 4.6 to 7.6 $\text{kg}_i.\text{kg}_3^{-1}$. D_{1n} and D_{1g}^* , respectively in native and fully gelatinized starch were 3.6×10^{-10} and $3.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ at 75°C and 4.1×10^{-10} and $2.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ at 95°C as adjusted

by [Briffaz et al. \(2013a\)](#). The model agreed satisfactorily with experimental water uptake, with a RMSE of 0.45 and 0.26 $\text{kg.kg}^{-1}\text{db}$ at 75°C and 95°C respectively. These RMSE values are slightly higher but in the same order of magnitude as those found with the binary model of [Briffaz et al. \(2013a\)](#) for the same cooking temperatures (0.11 and 0.22 $\text{kg.kg}^{-1}\text{db}$ respectively). This shows that using the two-water population concept as proposed by [Briffaz et al. \(2013a\)](#) and adding two additional mass transport equations does not introduce too much additional noise to the model.

Amylose leaching

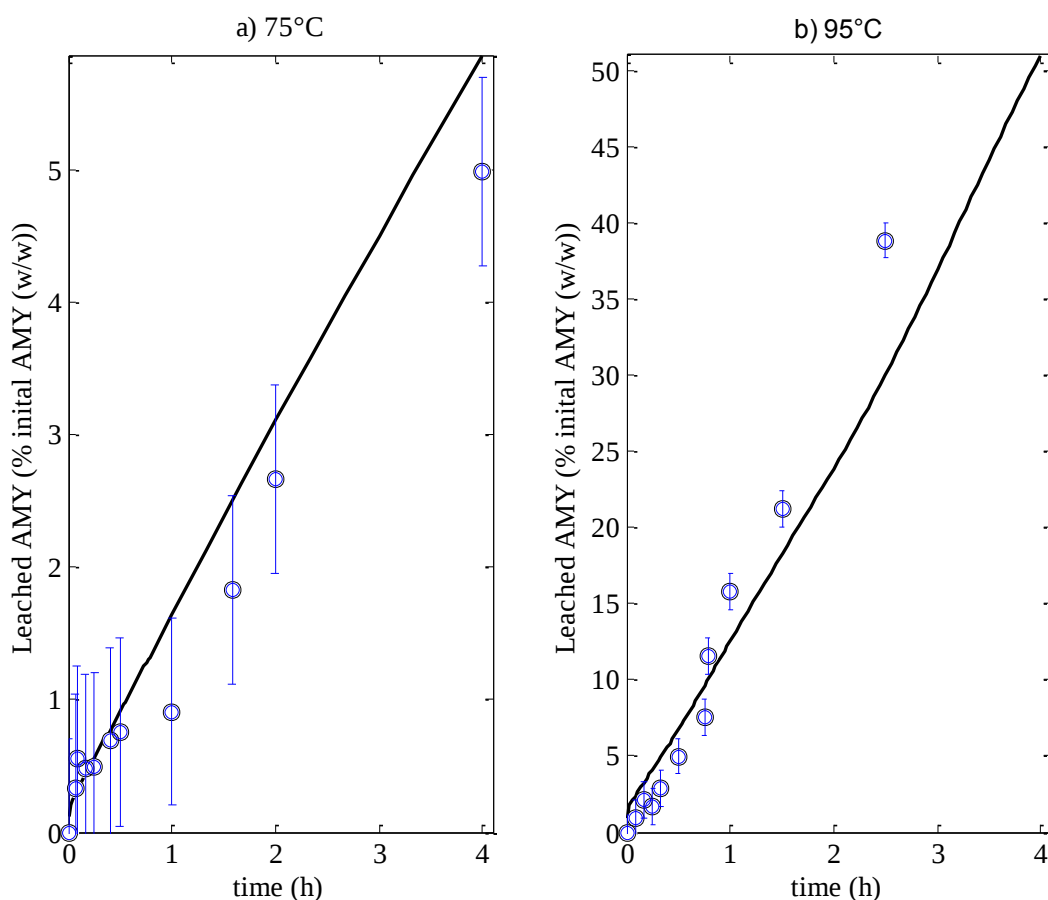


Figure 5. Amylose leaching kinetics (% initial AMY (w/w)) of *Chil-bo* milled rice cultivar steeped at (a) 75°C and (b) 95°C in excess water. Comparison between model (solid lines) and experimental data (dots).

Mean amylose leaching expressed here as the weight percentage of initial amylose in grain is presented in figure 5 for steeping at 75°C (5a) and 95°C (5b). The temperature has a strong impact on amylose leaching extent. For instance, after a steeping time of 1h, 15.8% (w/w) of amylose has leached at 95°C against only 0.9% (w/w) at 75°C. The amount

of leached amylose in cooking medium was in the same order of magnitude as those found in the literature. Indeed, Ong and Blanshard (1995) and Cameron and Wang (2005) found after cooking several rice cultivars in excess water at 100°C for 15 min an average of 3.44 and 0.36% (w/w), which is in the range of the value obtained at 95°C at the same steeping time (1.7% (w/w)). These differences may be due to both varietal effect and method used (HPSEC chromatography or colorimetry). As shown by the wide confidence intervals ($\pm 25\%$ of mean values), it was difficult to determine experimentally leached soluble amylose. This is due to the unstable nature of amylose in aqueous solution which can form aggregates (Debet et Gidley, 2007) and gel (Miles et al., 1985) very rapidly.

However, the model (solid lines) fitted quite well the experimental data (dots) both for 75°C and 95°C with a RMSE of 0.45 and 3.33% (w/w) respectively which shows that considering soluble amylose transport by diffusion is reliable. The adjusted apparent soluble amylose diffusivities D_2 were 4.5×10^{-11} and $6.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 75°C and 95°C respectively. The adjusted D_2 values were in the same order of magnitude as the apparent diffusion coefficient of dextran probes of various molecular weight measured at room temperature on concentrated solution using fluorescent recovery after photobleaching (FRAP) method ($4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (Perry et al., 2006).

One element which was only partly integrated in the model (through initial conditions) is that soluble amylose availability for diffusion and mobility actually depend on local environmental factors. Indeed, both starch gelatinization and amylose-lipid complex melting favour soluble amylose release in the cooking medium (Vandeputte et al., 2003a). For instance, Ong and Blanshard (1995) found by HPSEC a higher relative proportion of leached amylose for defatted (27.0%) than for undefatted (18.6%) rice starches boiled for 15 min. This result demonstrates the inhibiting action of amylose-lipid complexes upon soluble amylose diffusion. Besides, instantaneous dissolution was supposed for amylose (A5). However, given the semi-crystalline nature of starch, a dissolution step should be included (Narasimhan, 2001). Another factor promoting soluble amylose diffusion is local water concentration that acts as a diluting agent. To consider this effect, a “Fujita-like” exponential form could be formulated for D_2 as done by Siepmann et al. (1999), Brazel and Peppas (2000) and Lamberti et al. (2011) to model drug release. As observed by microscopy by Tamura and Ogawa (2012) and Okuda et al. (2009), the formation of 1-7 μm thick and stagnant coated layer at the surface of the grain upon steeping may impede soluble amylose transport out of the grain. To take this phenomenon into account, a mass-transfer resistance

could be adjusted. All these observations show that amylose transport is controlled by the sum of complex and interactive mechanisms (chain disentanglement, cristallinity loss, dissolution, overlapping...). The model can be improved by in particular taking into account “local” starch solubility that depends on starch thermal disorganization ([Briffaz et al., 2013b](#)).

Solid phase surface erosion

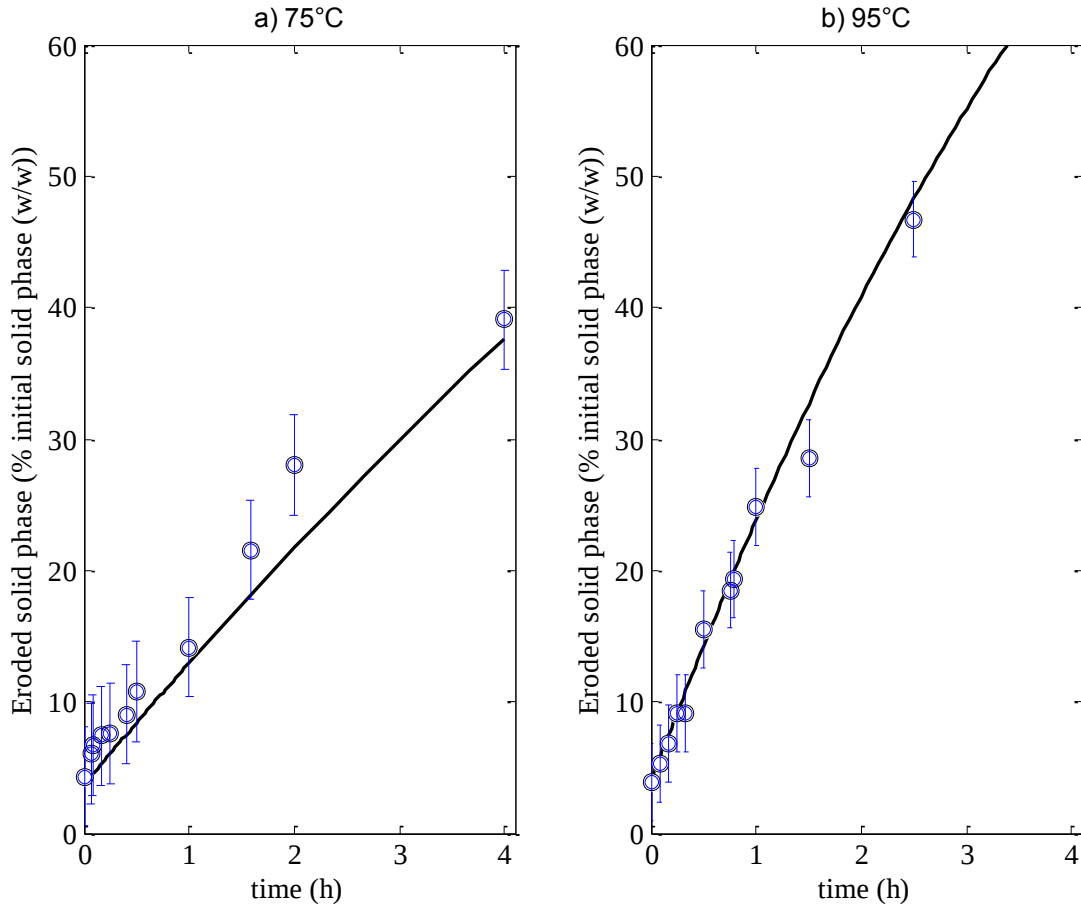


Figure 6. Peripheral solid phase erosion kinetics (% initial solid phase (w/w)) of *Chilbo* milled rice cultivar steeped at (a) 75°C and (b) 95°C in excess water. Comparison between model (solid lines) and experimental data (dots).

The solid phase surface erosion kinetics upon steeping at 75°C and 95°C is plotted in figure 6a and figure 6b respectively. The results were expressed as weight percentage of initial solid phase. After steeping for 1h at 95°C, 24.8% (w/w) of the solid phase was lost by erosion against only 14.2% (w/w) at 75°C. Increasing temperature from 75°C to 95°C thus increased by a factor of 2 the rate of surface erosion process.

This transport phenomenon has been qualitatively evidenced by [Briffaz et al. \(2012\)](#) through

rice cooking microscopic investigation and is often described empirically in the literature as a global solid loss process ([Yadav et Jindal, 2007b](#)). As for amylose leaching assessment, there was a non-negligible mean confidence interval dispersion ($\pm 28\%$) of the experimental data around the average. This is due to the random apparition of cracks upon cooking that break the grain into insoluble pieces. These pieces greatly contribute to surface erosion extent. At time zero, a non-null quantity of solid phase (around 4% (w/w)) was found. This can be explained by rice milling process which induces the deposition of a thin film of dry matter (mainly starch) that readily “dissolves” once grains are put in water. The extent of solid loss by surface erosion at 95°C after an elapsed cooking time of 15 min (9.1% (w/w)) was close to that obtained by Ong and Blanshard ([1995](#)) but higher than that obtained by Yadav and Jindal ([2007b](#)) on 11 rice varieties cooked for the same duration and at 100°C, with average respective values of about 8.9 and 2-6% (db). One origin of this discrepancy is that our results were expressed on solid phase basis against overall dry basis for the two cited authors which explains higher values. The experimentally determined surface erosion velocities were 1.2×10^{-8} and $2.9 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ at 75°C and 95°C respectively. The model was in good agreement with experimental values, with a RMSE of 2.6 and 1.5% (w/w) at 75°C and 95°C respectively. These velocities are quite close to those determined by Lamberti et al. ([2011](#)) on hydrogels and Zhang et al. ([2003](#)) on biodegradable microspheres ($\sim 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$). As surface erosion is a zero-order kinetic (A4), no equilibrium was reached. This can lead at infinite steeping time to the “complete” disappearance of the grain. Because of the high molecular weight of amylopectin that is more than 30 times that of amylose ([Perez et Bertoft, 2010](#)), this macromolecule can hardly obey to Fick’s law of diffusion. Moreover, beyond a critical concentration which depends on temperature (around 1.0% (w/w) at 60°C), amylopectin chains get entangled in aqueous solution which leads to a dramatic increase in viscosity of the cooking medium ([Ring et al., 1987](#)) and surely impedes its diffusion. These observed properties showing the complex behaviour of amylopectin in solution drove us to consider an overall surface erosion process.

3.2.3.6.3. Sensitivity of the model to initial rice grain surface

Amylose leaching is done through its surface. This surface can be a rate-limiting factor controlling this phenomenon. But the experimental determination of initial rice grain surface is subject to uncertainties, especially if rice grain does not have a round regular shape. So, a sensitivity study was performed about the effect of a $\pm 10\%$ variation of initial rice grain surface S_0 on the adjusted apparent amylose coefficient D_2 at 95°C. A + 10% increase in S_0

implied a -3.3% decrease of adjusted D_2 . A -10% decrease in S_0 would lead to an increase of $+1.7\%$ in adjusted D_2 . Surprisingly, surface was found to have a very slight effect on adjusted D_2 . This can be due to the geometrical bias induced by the use of an equivalent sphere radius in the model.

3.2.3.7. Conclusion

A one-dimensional rice cooking model considering three diffusing species in a solid phase undergoing surface erosion and starch gelatinization was developed. The transport of two water populations according to starch state and soluble amylose was formulated by means of three coupled PDE using ALE method. One key advantage of the model is that it mechanistically takes into account both the bulk flow effects of water on amylose diffusion within the rice grain and the water-induced swelling. This innovative approach was validated for two steeping temperatures (75°C and 95°C) with water uptake, amylose leaching and surface erosion kinetic data collected experimentally on *Chil-bo* cultivar cooked in excess water. Integrating a dissolution term in amylose transport equation would give more mechanistic power to the model. Initially developed for excess-water cooking, the model can be adapted to adjusted-water mode as encountered in a rice cooker by applying appropriate boundary conditions. As the firmness and stickiness properties of cooked rice are controlled by the distribution of physicochemical variables such as water content, gelatinization and soluble amylose, the profiles predicted by the model under given cooking conditions could help to control texture.

3.2.3.8. Acknowledgements

The research activities presented in this paper were supported by the *NUTRICE* project (French governmental funding) “Optimizing rice cooking to improve nutritional and organoleptic rice properties”.

Table 1. Input parameters used in the simulations

Parameter		Value	Unit
$r_{\max,0}$		1.58×10^{-3}	[m]
$\xi_{\max,0}$	$T = 75^\circ\text{C}$	1.47×10^{-3}	“
	$T = 95^\circ\text{C}$	1.42×10^{-3}	“
ρ_1^0		1000	[kg.m ⁻³]
ρ_2^0		1380	“
ρ_3^0		1304 ^a	“
$X_{1n,0}$	$T = 75^\circ\text{C}$	$0.16^b \pm 0.04$	[kg.kg ₃ ⁻¹]
	$T = 95^\circ\text{C}$	$0.18^b \pm 0.04$	“
$X_{1g,0}$		0.00	“
$X_{2,0}$	$T = 75^\circ\text{C}$	0.02	“
	$T = 95^\circ\text{C}$	0.15	“
$X_{1n,\infty}$	$T = 75^\circ\text{C}$	0.49^b	“
	$T = 95^\circ\text{C}$	0.54^b	“
$X_{1,\infty}$	$T = 75^\circ\text{C}$	$4.6^b \pm 0.4$	“
	$T = 95^\circ\text{C}$	$7.6^b \pm 0.8$	“
$X_{2,\infty}$		0	“
X_1^{cr}	$T = 75^\circ\text{C}$	0.3^b	“
	$T = 95^\circ\text{C}$	0.2^b	“
v_{eros}	$T = 75^\circ\text{C}$	1.2×10^{-8}	m.s ⁻¹
	$T = 95^\circ\text{C}$	2.9×10^{-8}	“

^a Briffaz *et al.* (2013a)

^b Briffaz *et al.* (2013b)

Nomenclature

D	apparent diffusivity coefficient ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
F	function defined in Eq.(20)
J_i^*	flux density ($\text{kg}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
m_i	total mass of i (kg)
N_i	flux ($\text{kg}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
r	Eulerian spherical coordinate (m)
r_{max}	external sphere radius (m)
S	surface (m^2)
t	time (s)
T	temperature ($^{\circ}\text{C}$)
V	volume (m^3)
v_i, v	velocity ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
v^*	mass average velocity ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
A, M	3×3 matrices in Eqs.(8),(9),(10) and (11)
VG	volume gain ($\text{m}^3.\text{m}^{-3}$)
X_i	content in dry basis ($\text{kg}.\text{kg}^{-1}\text{db}$)

Greek symbols

∇	nabla operator
ζ	Lagrangian spherical coordinate (m)
ω_i	mass fraction ($\text{kg}.\text{kg}^{-1}$)
ρ, ρ_i	density ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
τ	degree of starch gelatinization

Subscripts

g	gelatinized state
i	species i
max	maximum value
n	native state
ζ	Lagrangian frame
0	initial
$eros$	erosion
1	water component
2	amylose component
3	solid phase
ODE	From Ordinary Differential Equation
∞	Asymptotic value

Superscripts

cr	critical value for gelatinization starting-up
0	intrinsic property

Appendix 1

M matrix 3×3 used in Eqs.(8), (10) and (13)

$$\boxed{\text{If } X_{1n} < X_1^{cr} :}$$

$$M = \begin{pmatrix} (D_{1n}(1+X_{1n})(1+X_2) - (D_2X_2)X_{1n}) & (-X_{1n}(1+X_{1n})D_{1n} - X_{1n}X_2D_2) & (X_{1n}(1+X_{1n})(D_2 - D_{1n})) \\ 0 & 0 & 0 \\ (X_2(1+X_2)(D_{1n} - D_2)) & (-X_2(1+X_2)D_2 - X_{1n}X_2D_{1n}) & (D_2(1+X_2)(1+X_{1n}) - (D_{1n}X_{1n})X_2) \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\text{If } X_{1n} \geq X_1^{cr} :}$$

$$M = \begin{pmatrix} (D_{1n}(1+X_{1n})(1+X_{1g}+X_2) - (D_{1g}X_{1g}+D_2X_2)X_{1n}) & (X_{1n}(1+X_{1n})(D_{1g}-D_{1n})+X_{1n}X_2(D_{1g}-D_2)) & (X_{1n}(1+X_{1n})(D_2-D_{1n})+X_{1n}X_{1g}(D_2-D_{1g})) \\ (X_{1g}(1+X_{1g})(D_{1n}-D_{1g})+X_{1g}X_2(D_{1n}-D_2)) & (D_{1g}(1+X_{1g})(1+X_{1n}+X_2) - (D_{1n}X_{1n}+D_2X_2)X_{1g}) & (X_{1g}(1+X_{1g})(D_2-D_{1g})+X_{1n}X_{1g}(D_2-D_{1n})) \\ (X_2(1+X_2)(D_{1n}-D_2)+X_{1g}X_2(D_{1n}-D_{1g})) & (X_2(1+X_2)(D_{1g}-D_2)+X_{1n}X_2(D_{1g}-D_{1n})) & (D_2(1+X_2)(1+X_{1n}+X_{1g}) - (D_{1n}X_{1n}+D_{1g}X_{1g})X_2) \end{pmatrix}$$

with D_{1n} , D_{1g} and D_2 the apparent water diffusivities in native and gelatinized state, and the apparent soluble amylose diffusivity ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) respectively.

Appendix 2

Demonstration of the expression of the surface erosion velocity v_{eros} given in Eq.(15)

We assume that the surface erosion can be written as

$$-v_{eros} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{r_{max}} \quad (15)$$

By using the particulate derivation given in Eq.(11a) at the position $r_{max}(t)$, we can write

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{r_{max}} + \left[v_3 \left(\frac{\partial \xi}{\partial r} \right) \right]_{r_{max}} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{\xi_{max}} \quad (26)$$

Combining Eqs. (15) and (26) leads to

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{\xi_{max}} = -v_{eros} + \left[v_3 \left(\frac{\partial \xi}{\partial r} \right) \right]_{r_{max}} \quad (27)$$

The partial differentiation properties allow us to rewrite the right-hand term of Eq. (27)

$$\left[v_3 \left(\frac{\partial \xi}{\partial r} \right) \right]_{r_{max}} = \left[v_3 \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial t}{\partial r} \right) \right]_{r_{max}} \quad (28)$$

It appears in Eq. (28) the ratio of surface erosion and swelling velocities

$$\left[v_3 \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial t}{\partial r} \right) \right]_{r_{max}} = (v_3)_{r_{max}} \frac{v_{eros}}{v_{swe}} \quad (29)$$

Combining Eqs.(27), (28) and (29) and given our starting hypothesis (Eq.(15)) it leads to

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{\xi_{max}} = -v_{eros} + (v_3)_{r_{max}} \frac{v_{eros}}{v_{swe}} \quad (30)$$

The swelling velocity v_{swe} is known to be much higher than the surface erosion velocity v_{eros} .

As a consequence

$$\frac{v_{eros}}{v_{swe}} \approx 0 \quad (31)$$

Comparing with Eq. (15), it results in the equality between Eulerian et Lagrangian surface erosion velocities as

$$-v_{eros} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{r_{max}} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{\xi_{max}}$$

The measured Eulerian surface erosion velocity $v_{eros} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{r_{max}}$ can thus be implemented as

a substitution of the Lagrangian surface erosion velocity $v_{eros} = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial t} \right)_{\xi_{max}}$

Chapitre 4 : Résultats complémentaires et Discussion générale

4. Chapitre 4 : Résultats complémentaires et Discussion générale

L'étude bibliographique et les différents résultats recensés dans la littérature mettent en exergue la complexité et l'interdépendance des transferts et réactions se déroulant lors de l'opération de cuisson du riz. L'ambition de ce travail est de développer différentes approches expérimentales et de modélisation pour expliciter la combinaison des processus à l'origine des propriétés du riz cuit. Cinq articles scientifiques ont été élaborés (1 accepté, 2 soumis et 2 en préparation). Tout d'abord, un ensemble de données expérimentales a été collecté lors de la cuisson des riz blancs et bruns (enthalpies de gélatinisation, gonflement par absorption d'eau, pertes en amylose soluble, pertes de matières insolubles, caractérisation structurale). Cette phase expérimentale a permis de proposer des mécanismes à l'origine des processus observés, avec les transitions thermiques de l'amidon comme clef de voûte du système. La modélisation de ces processus et de leur couplage est exposée au chapitre 3, avec l'élaboration de deux modèles 1D à complexité croissante :

- un modèle « binaire » (eau, matière sèche squelettique) décrivant les transports d'eau en fonction de l'état de l'amidon et la déformation du grain.
- un modèle « ternaire » (eau, amylose soluble, matière sèche squelettique) dans lequel est ajouté une loi de transport de l'amylose soluble ainsi que le phénomène d'érosion périphérique du grain.

Le modèle « binaire » a été utilisé pour former un « simulateur » de cuisson, afin de prévoir le comportement du grain de riz au cours de la cuisson. L'exploitation du simulateur a fourni des indications concernant l'impact des conditions de cuisson sur les distributions de teneurs en eau et de gélatinisation en fin de cuisson et donc la texture du grain.

Ce chapitre vise à discuter les principales avancées acquises au cours de mes travaux de thèse et à présenter quelques éléments et résultats supplémentaires. Cette discussion s'appuiera, dans un premier temps, sur la construction d'une base de données originale. Son exploitation sous la forme de modèles sera ensuite abordée en présentant leurs avantages et limites. Enfin, une dernière partie exposera la potentialité des modèles dans le cadre d'une optimisation du procédé de cuisson du riz.

4.1. Construction d'une base de données expérimentales pour prédire des états d'équilibre

Une quantité importante de données expérimentales a été collectée permettant d'identifier les mécanismes de transports et de réactions se déroulant au cours de la cuisson du riz.

4.1.1. Transitions thermiques de l'amidon

La mesure des transitions thermiques de l'amidon a été l'étape clef de la construction de la base de données expérimentale.

4.1.1.1. Une description complète

Par le biais de mesures enthalpiques réalisées par DSC sur mélanges farine-eau, il a été possible de quantifier, en fonction de la teneur en eau et de la température, l'ensemble des transitions thermiques (« conversion α » de l'amidon) se déroulant au sein de l'amidon de deux variétés de riz coréennes (*Chil-bo* et *Chu-cheong*) au comportement similaire (figure 25).

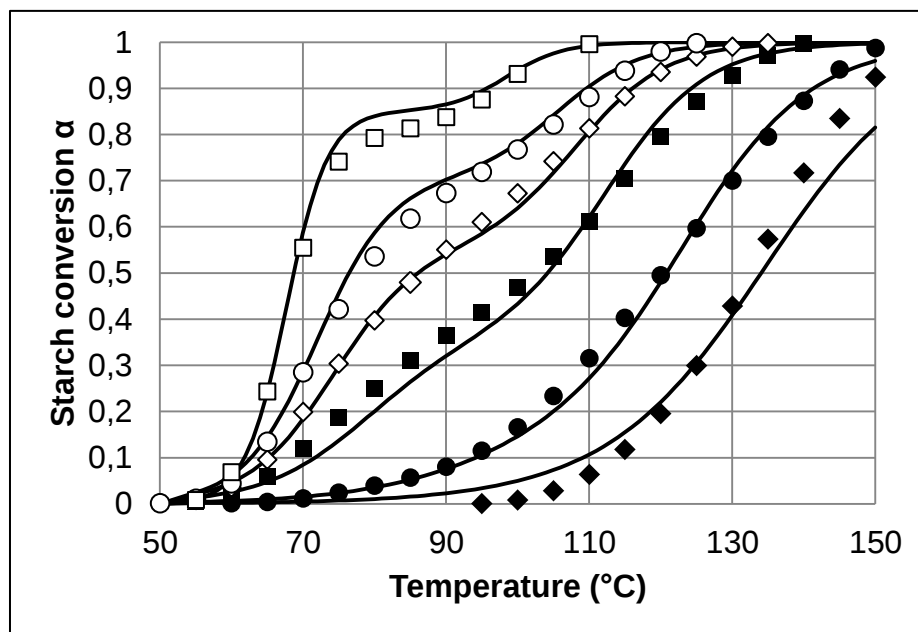


Figure 25. Degré de conversion “ α ” de l’amidon en fonction de la température (°C) et de la teneur en eau : 0.24 (♦), 0.35 (•), 0.6 (■), 0.8 (◇), 1 (○) et 3 (□) $\text{kg.kg}^{-1}(\text{bs})$ (moyenne entre les deux variétés de riz coréennes étudiées ; modèle sigmoïde: lignes continues).

La « conversion α » a été mesurée sur une large gamme de teneurs en eau ($0.18 \leq X_1 \leq 4.7 \text{ kg.kg}^{-1}$ (bs)) et de températures ($50 \leq T \leq 120^\circ\text{C}$). Sa prédiction s'est opérée par l'utilisation d'une loi sigmoïde double pour faire apparaître les deux transitions thermiques successives de gélatinisation (fonction « τ ») et de fusion des complexes amylose-lipides (fonction « φ »). En théorie, il existe plutôt 3 transitions thermiques qui sont successivement G, M1 et M2. Cependant, le processus de gélatinisation a été considéré ici comme un processus global (G et M1), conformément à la théorie proposée par Donovan (1979). De plus, l'identification des contributions G et M1 à la gélatinisation sont difficiles à évaluer à faible teneur en eau et leur signification physique prête encore à polémique. La justesse de ce choix est confirmée par un bon ajustement du modèle aux données enthalpiques expérimentales. Le choix d'une fonction sigmoïde s'explique également par le fait que :

- il existe non pas une distribution homogène mais Gaussienne en taille des granules qui ne gélatinisent donc pas à la même température,
- le processus de gélatinisation est semi-coopératif par nature, avec une fusion « de proche en proche » des cristallites d'amidon (Marchant et Blanshard, 1978).

L'ajustement de la loi de conversion de l'amidon « α » aux données expérimentales s'est effectuée en deux étapes :

- une première, consistant en l'ajustement des paramètres θ_1 , θ_2 , λ_1 et λ_2 du modèle à teneur en eau X_1 constante,
- une seconde, au cours de laquelle ces quatre paramètres subissent un deuxième ajustement en faisant varier la teneur en eau X_1 .

Par ce biais, nous avons pu donc obtenir les lois d'évolution $\theta_1(X_1)$, $\theta_2(X_1)$, $\lambda_1(X_1)$ et $\lambda_2(X_1)$ en fonction de la teneur en eau X_1 . Cette démarche s'est avérée concluante car le modèle représente bien la réalité expérimentale.

L'avantage des fonctions de transitions thermiques « α », « τ » et « φ » est qu'elles sont adaptables à n'importe quelle variété de riz, sous réserve de connaître la température de gélatinisation θ_1 et de fusion des complexes amylose-lipides θ_2 de leur amidon constitutif.

Un tel niveau de description des transitions thermiques de l'amidon au sein d'une matrice amylacée est une originalité de ce travail. Dans la littérature, des approches décrivant les transitions thermiques de l'amidon ont été développées, mais sont incomplètes. Par le biais de la fonction empirique « TEG », Fukuoka *et al.* (2000) ne décrivent que partiellement la gélatinisation (fusion de l'amidon non considérée) et leur domaine de validité est restreint ($0.54\text{--}1.5 \text{ kg.kg}^{-1}$ (bs) contre $0.18\text{--}4.7 \text{ kg.kg}^{-1}$ (bs) dans notre étude). Turhan et Gunasekaran (2002) ont également proposé une expression du degré de gélatinisation de l'amidon de blé en

fonction de la température en utilisant une relation de Clausius-Clapeyron. Cependant, l'ensemble de leurs mesures DSC ayant été réalisées en excès d'eau (1g dans 30 mL), leur modèle ne permet pas de prédire le degré de gélatinisation pour des teneurs en eau faibles. À noter que les mesures DSC ont été effectuées de manière dynamique et non en isotherme. Cela peut se justifier par le fait que la gélatinisation est un processus rapide. Cette hypothèse est confirmée par Baks *et al.* (2007) qui par mesures DSC sur des mélanges amidon de blé-eau (5-60% m/m) sur un intervalle de température de 60-120°C ont constaté que le degré de gélatinisation d'équilibre était atteint en moins de 5 min. De plus, l'équilibre thermique au sein de la capsule est quasi instantané (transferts thermiques par conduction non limitants).

En termes d'intervalles de confiance expérimental à 95%, le degré de conversion de l'amidon α est évalué à $\pm 5.8\%$ à faible teneur en eau ($X_1 \leq 0.6 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ (bs)}$) et à $\pm 1.1\%$ à teneur en eau élevée ($X_1 \geq 1 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ (bs)}$). Ce résultat montre qu'il est plus difficile d'effectuer des mesures à faible teneur en eau.

Pour déterminer le degré de conversion α de l'amidon, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle la proportion d'énergie relative à la fusion des complexes amylose-lipide était d'environ 15% en excès d'eau, comme en milieu limitant en eau. Cette hypothèse est confortée par les résultats DSC obtenus par Fessas et Schiraldi (2000) sur pâte de blé dans des conditions expérimentales équivalentes. En effet ces derniers aboutissent à une part enthalpique liée à la fusion des complexes d'environ 21% de l'énergie totale, ce qui est proche de la valeur obtenue lors de mes travaux.

Sur la base du degré de gélatinisation $\tau (X_1, T)$, un diagramme d'état de l'amidon constitutif du grain de riz a été construit. Ce diagramme présente l'avantage de caractériser le comportement à l'équilibre de gélatinisation du grain suivant sa teneur en eau moyenne et sa température de cuisson seulement. Un diagramme de phase de l'amidon pur basé sur la théorie de Flory-Huggins a été proposé par van der Sman et Meinders (2011). Cependant, en vue d'une application directe pour optimiser la cuisson par exemple, il est préférable et plus réaliste de construire un tel diagramme à partir de données obtenues sur farines de grain et non sur amidon pur, car le comportement à la gélatinisation entre farine et amidon pur est différent (Turhan et Gunasekaran, 2002).

4.1.1.2. Définir une teneur en eau critique pour pouvoir gélatiniser

À température donnée, le phénomène de gélatinisation ne s'amorce qu'à partir d'une certaine teneur en eau minimale (Eliasson, 1980), appelée X_1^{cr} ($\text{kg.kg}^{-1} \text{ (bs)}$) dans notre

étude. Cette teneur en eau est très difficile à évaluer expérimentalement car elle correspond aux premiers signes de déstabilisation du réseau semi-cristallin de l'amidon dont les manifestations sont compliquées à mesurer par DSC ou diffraction aux rayons X. Afin de résoudre ce problème, la détermination de X_1^{cr} a été calculée théoriquement pour chaque température, en fixant arbitrairement une valeur critique du degré de gélatinisation proche de zéro ($\tau = \varepsilon = 0.01$), à partir de laquelle nous pouvons considérer que le processus de gélatinisation a bel et bien démarré. Le choix d'une valeur non nulle pour ε s'explique par le fait que la fonction τ est une fonction strictement positive. Ce paramètre ε n'a donc pas de signification physique. Cette stratégie de détermination de X_1^{cr} est apparue satisfaisante car elle a indirectement permis au modèle « binaire » :

- de décrire correctement les cinétiques d'hydratation du grain de riz à des températures supérieures à la température de gélatinisation,
- de retranscrire par les fronts d'hydratation simulés les fronts de gélatinisation mesurés par microscopie à 75 et 95°C.

4.1.1.3. Progression du front de gélatinisation

Le suivi expérimental de la position du front de gélatinisation au cours du temps de cuisson à 75 et 95°C a été réalisé en combinant deux méthodes d'observation (microscopie sous lumière polarisée ou loupe binoculaire) à deux modes de préparation de coupes épaisses de grain (40 μm) (coloration ou non au lugol). La technique de coloration au lugol, qui présente l'avantage d'être rapide et simple, s'est avérée aussi efficace pour révéler le front de gélatinisation sous microscope que celle par biréfringence (sous lumière polarisée). À notre connaissance, c'est la première fois qu'est mise en évidence l'équivalence des méthodes de coloration au lugol et de biréfringence pour le positionnement du front de gélatinisation.

L'acquisition de profils de teneurs en eau effectuée par IRM/RMN sur des produits amylacés au cours de leur cuisson montre l'existence d'un front d'eau net caractéristique ([Mohoric et al., 2004](#); [Stapley et al., 1998](#)). Comme mis en évidence par Sekiyama et al. ([2012](#)) par couplage IRM/microscopie sur des spaghettis cuits à 100°C, les fronts d'eau et de gélatinisation sont intimement liés. Leur superposition presque parfaite s'explique par le fait qu'un amidon gélatinisé peut absorber bien plus d'eau qu'un amidon natif. C'est ce type d'observation qui nous a orienté, tout comme Del Nobile et al. ([2003](#)), à prédire la position du front de gélatinisation par celle du front d'hydratation au cours du temps de cuisson.

4.1.2. Cinétiques d'absorption d'eau et transitions thermiques de l'amidon

Les cinétiques d'absorption d'eau des deux variétés de riz blancs *Chil-bo* et *Chu-cheong* ont été établies en excès d'eau à 50, 75 et 95°C. À noter que des températures intermédiaires ont été également étudiées pour les riz blancs et bruns : 65, 85, 90 et 100°C.

Comme observé entre 50°C et 75/95°C (publication 2), il apparaît clairement que le dépassement de la température de gélatinisation (66.8°C environ) induit une forte augmentation de la teneur en eau d'équilibre du grain (facteur supérieur à 2) et de la vitesse pour atteindre cet équilibre. Des études portant sur les capacités de gonflement de l'amidon en excès d'eau en fonction de la température ([Vandeputte et al., 2003a](#)) mettent en évidence deux « sauts » d'hydratation à l'équilibre (profil bimodal), correspondant successivement aux températures de gélatinisation puis de fusion des complexes amylose-lipide de l'amidon considéré. Partant de ces observations, nous avons développé un modèle innovant permettant la prédiction du gonflement « à l'équilibre » $X^\infty(T)$ du grain cuit en excès d'eau en fonction de ses degrés de gélatinisation τ et de fusion des complexes amylose-lipides φ dépendant eux-mêmes de la température. La forme explicite de la loi de prédiction du gonflement à l'équilibre a été faite de sorte à faire apparaître clairement les contributions respectives de chacune des transitions thermiques de l'amidon :

$$X^\infty(T) = X_n^\infty \times (1 - \tau) + X_g^\infty \times \tau + (X_f^\infty - X_g^\infty) \times \varphi \quad (9)$$

où X_n^∞ , X_g^∞ et X_f^∞ sont respectivement les teneurs en eau d'équilibre pour un amidon natif, totalement gélatinisé et dont la fusion des complexes amylose-lipides est complète (kg.kg⁻¹(bs)). La figure 26 représente la loi d'évolution de $X^\infty(T)$ (ligne continue) comparativement aux teneurs en eau d'équilibre expérimentales (■) :

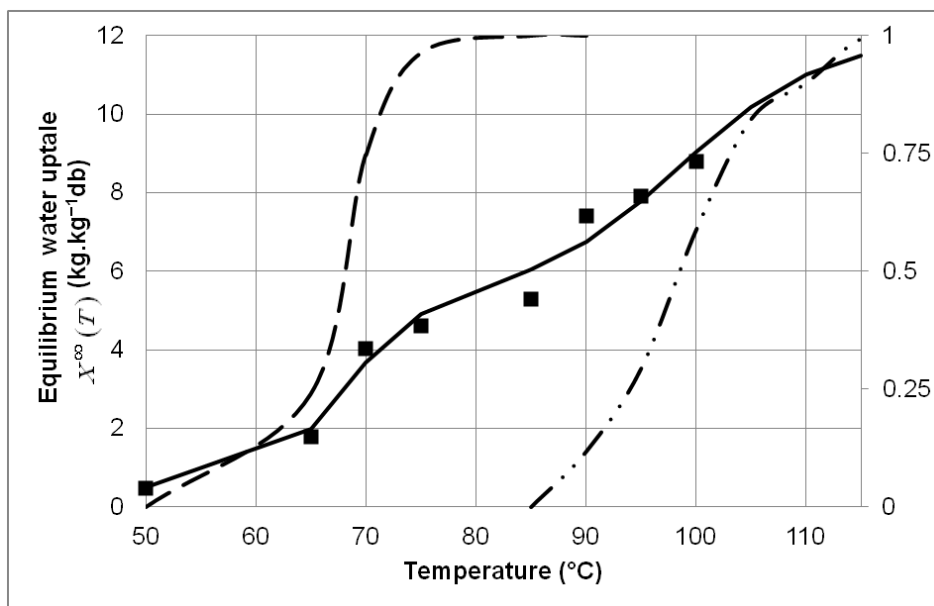


Figure 26. Teneurs en eau à l'équilibre $X^\infty(T)$ expérimentales (■) et prédites (—) en fonction de la température (°C), de τ (--) et de ϕ (-•-) du grain de riz

Grâce à un bon ajustement aux données expérimentales, ce modèle est utilisé pour la détermination des conditions aux limites pour les lois de transport de l'eau au sein du grain sur une large gamme de températures de cuisson (50-120°C). Cette approche nouvelle n'a pas d'antécédent connu dans la littérature. [Ogawa et al. \(2011\)](#) ont également développé un modèle de prédiction des teneurs en eau d'équilibre pour la cuisson des spaghettis. Cependant, ce modèle, uniquement fonction de la température, ne considère pas l'impact des transitions thermiques de l'amidon sur la capacité d'absorption d'eau, rendant sa capacité de prédiction limitée.

En positionnant la courbe de teneur en eau d'équilibre $X^\infty(T)$ sur le diagramme d'état de l'amidon (figure 27), il est possible de déterminer des conditions de cuissons isothermes permettant d'atteindre des degrés de cuisson acceptables pour le consommateur. En effet, le degré de gélatinisation τ est un bon indicateur du degré de cuisson d'un produit amylicé.

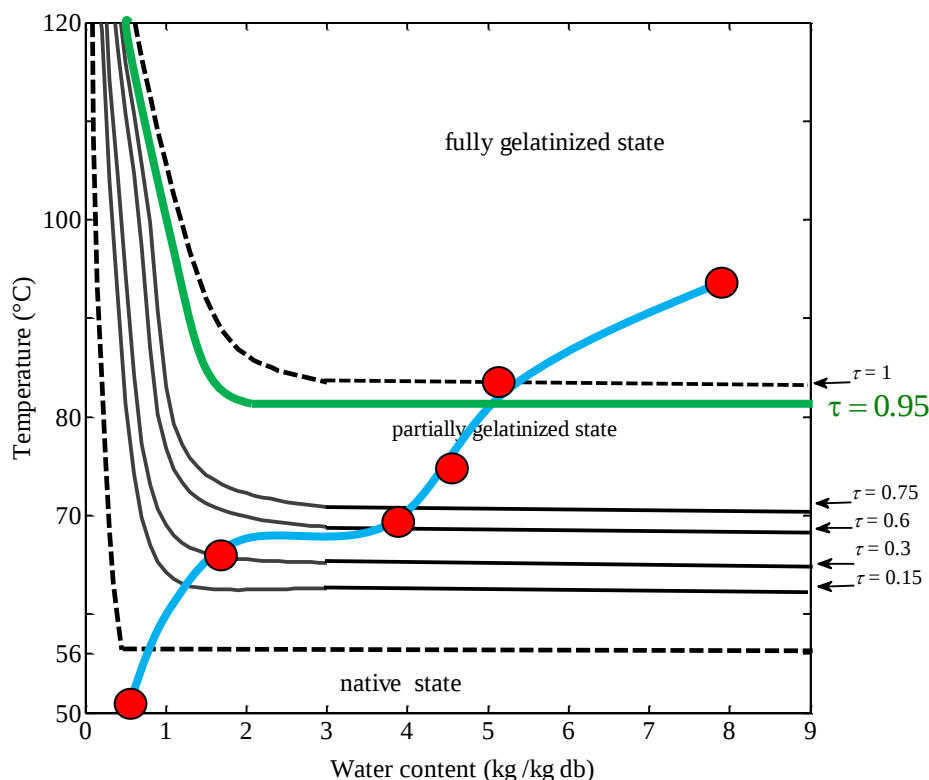


Figure 27. Diagramme d'état de l'amidon et teneurs en eau à l'équilibre (modèle : courbe bleue ; données expérimentales : points rouges) du grain de riz en fonction de la température (°C)

Précisons tout d'abord que le temps caractéristique de cuisson du riz (30 min environ) est très inférieur au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de teneur en eau du grain (de 2 à 4h suivant la température) et ce quel que soit la température de cuisson considérée. Cela signifie qu'à température de cuisson donnée, la teneur en eau de fin de cuisson est toujours inférieure à celle d'équilibre prédite par la courbe bleue à la même température. En partant de ce constat, nous pouvons avancer que toute cuisson effectuée en excès d'eau à une température inférieure à 82°C environ, et quel que soit le temps de cuisson, aboutira à un degré de gélatinisation moyen du grain inférieur à $\tau = 0.95$ (courbe verte d'iso-gélatinisation). Or, cette valeur correspond au degré de cuisson minimum du grain de riz pour qu'il soit accepté par le consommateur ([Vidal et al., 2007](#)). En général, hors phase de pré-cuisson, le riz est cuit à une température supérieure à 90°C. Cependant, des conditions de cuisson conduisant au franchissement du seuil de $\tau = 0.95$ ne sont pas forcément gage de cuisson optimale. En effet, chose qui n'est pas évaluable ici, il se peut que le grain de riz résultant soit surcuit. Pour atteindre un degré de cuisson cible τ , il existe une infinité de couples (teneur en eau, température), matérialisés par les courbes d'iso-gélatinisation. Ce diagramme peut donc être

utilisé à des fins d'optimisation de la cuisson du riz.

Les cinétiques d'absorption d'eau du riz brun *Chu-cheong* ont également été établies par gravimétrie et pour les mêmes températures de trempage que le riz blanc, à savoir 50, 75 et 95°C. Tout comme les riz blancs, un trempage à une température supérieure à la température de gélatinisation (75 et 95°C), provoque une forte augmentation de la capacité d'absorption d'eau à l'équilibre du riz brun. Cependant, à ces températures, la présence du péricarpe pour le riz brun provoque une diminution de la teneur en eau moyenne d'équilibre comparativement au riz blanc. Cette différence de comportement à l'hydratation proviendrait de la présence du péricarpe dans le cas du riz brun. Afin de suivre l'évolution structurale du péricarpe au cours de la cuisson, une nouvelle méthode expérimentale simple a été développée. Cette dernière consiste en la coloration au lugol de grains prélevés au cours de la cuisson puis au comptage du nombre de grains colorés, attestant d'une rupture effective du péricarpe. Cette méthode simple a permis de révéler la rupture progressive du péricarpe du riz brun durant sa cuisson en excès d'eau à 75°C. Malgré sa rupture, le péricarpe reste globalement jointif à l'endosperme sous-jacent. Cette couche périphérique fibreuse a un impact déterminant sur les transferts d'eau en cuisson. En comparant les cinétiques d'hydratation des riz blancs *Chil-bo* et *Chu-cheong* (riz coréens de compositions physicochimiques très proches) à 50°C, nous avons constaté que ces deux riz avaient un comportement similaire, suggérant que les propriétés de transports d'eau au sein de leur endosperme sont identiques. Observant par contre de grandes différences entre le riz blanc *Chil-bo* et le riz brun *Chu-cheong* à plus haute température de cuisson (75 et 95°C), nous avons conclu que c'était bien le péricarpe qui était à l'origine des différences en termes de comportement à l'hydratation entre les riz blancs et bruns. C'est à la lumière de ces résultats expérimentaux qu'a pu se faire la modélisation de la cuisson du riz brun.

4.1.3. Solubilisation de l'amidon du grain dans l'eau de cuisson

Les cinétiques d'amylose solubilisée du grain dans l'eau de cuisson ont été déterminées pour le riz blanc *Chil-bo* cuit à 75 et 95°C en excès d'eau. Afin de vérifier que la force motrice au transport d'amylose était bien un gradient de concentration, nous avons mesuré par colorimétrie après une cuisson de 30 min à 95°C en excès d'eau les quantités d'amylose (mg) libérées par les grains de riz cuits (3 g dans 150 mL) dans de l'eau (« riz ») ou dans une solution d'amylose (90 mg d'amylose pur mis dans 150 mL ; « riz + AMY »).

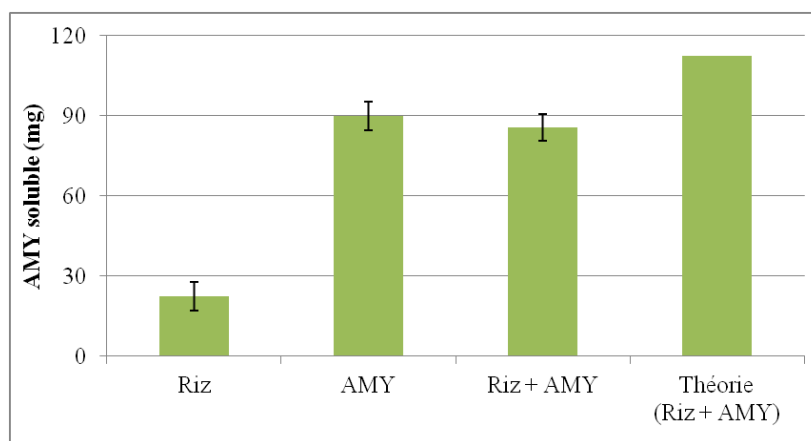


Figure 28. Transfert d’amylose du grain de riz après une cuisson de 30 min à 95°C en excès d’eau (« Riz »), ou dans une solution d’amylose pur « AMY » (« Riz + AMY »)

Les résultats (figure 28) montrent que mis au contact d’une solution concentrée en amylose (« AMY » ; contrôle), la diffusion de l’amylose hors du grain de riz est significativement bloquée. La quantité dosée d’amylose après cuisson est équivalente à celle du « sirop » d’amylose et très inférieure à celle obtenue en calculant la somme des contributions individuelles de la solution d’amylose pure et la quantité d’amylose solubilisée lors de la cuisson des grains dans l’eau. Cette observation confirme le fait que l’amylose diffuse bien hors du grain selon un gradient de concentration. Du fait de sa structure linéaire, la diffusion de l’amylose est favorisée par le phénomène de reptation ([Ring et al., 1987](#)).

Notons que de la même manière, les cinétiques de solubilisation de l’amylopectine hors du grain ont été établies mais ne sont pas présentées. De nombreuses études réalisées sur des amidons en suspension chauffés montrent en effet que l’amylopectine solubilisée représente une part négligeable de l’amidon soluble retrouvé dans l’eau de cuisson. Par exemple, [Doublier \(1981\)](#) et [Orford et al. \(1987\)](#) ont abouti par mesures colorimétriques effectuées sur des suspensions de 0.5-40% (m/m) d’amidon de blé, de maïs et de pomme de terre à une non détection d’amylopectine solubilisée dans l’eau de cuisson après un chauffage de 90 ou 96°C durant 30 min. La faible solubilisation de l’amylopectine s’explique par le fait que c’est une macromolécule ramifiée d’un poids moléculaire très largement supérieur à celui de l’amylose. La solubilisation de l’amylopectine ne devient significative que par l’action mécanique d’un cisaillement ([Ring et al., 1987](#)).

Afin de lever nos incertitudes concernant les modalités de transport de l’amylopectine hors du grain, nous avons effectué, de manière analogue à l’amylose, un test, afin de déterminer si un gradient de concentration est la force motrice de la libération de l’amylopectine hors du grain. Les résultats sont présentés par la figure 29 ci-dessous.

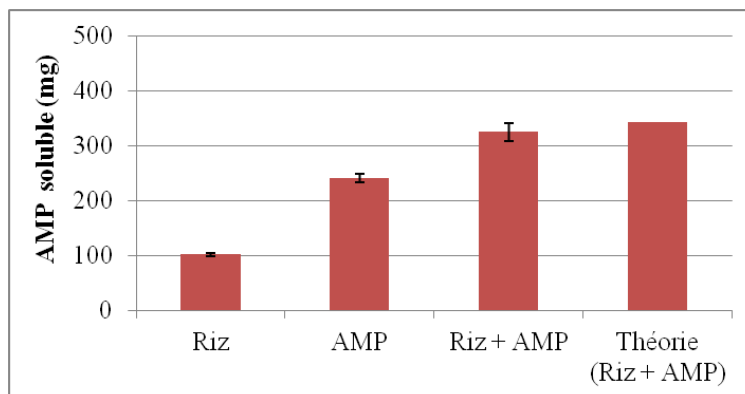


Figure 29. Transfert d’amylopectine du grain de riz après une cuisson de 30 min à 95°C en excès d’eau (« Riz »), ou dans une solution d’amylopectine pure « AMP » (« Riz + AMP »).

Contrairement à l’amylose, la cuisson de 3 g de grains de riz dans 150 mL de solution contenant 240 mg d’amylopectine (« AMP ») présolubilisée aboutit sensiblement à la même quantité d’amylopectine soluble libérée par les grains de riz que quand ils sont cuits dans de l’eau pure (« Riz » ; 100 mg environ relargué dans les deux cas). Ce résultat montre que, contrairement à l’amylose, la force motrice au transport de l’amylopectine ne peut pas être un gradient de concentration.

4.1.4. Érosion périphérique du grain

Une étude structurale microscopique détaillée du riz *Chil-bo* au cours de sa cuisson à 75 et 95°C en excès d’eau a été réalisée et a permis d’observer la déstructuration des couches cellulaires périphériques du grain au cours de la cuisson, en lien avec le phénomène de gélatinisation. Nous avons montré que le « front de déstructuration » progressait à la même vitesse que le front de gélatinisation. Cette étude microscopique a permis de mettre en évidence le phénomène d’explosion des cellules périphériques du grain, avec un relargage du contenu intracellulaire. C’est ainsi qu’a été mis en lumière pour la première fois le processus d’érosion périphérique du grain. Ce relargage de matériel dans l’eau de cuisson est à l’origine des propriétés de collant du grain ([Tamura et Ogawa, 2012](#)), d’où l’intérêt à le modéliser pour mieux le contrôler. C’est sur la base de ces observations expérimentales combinées à l’établissement des cinétiques de pertes matières insolubles qu’a pu être formulée mathématiquement une loi d’érosion.

En traçant l’évolution du logarithme de la vitesse d’érosion (v_{eros} , $m.s^{-1}$) en fonction de l’inverse de la température (K^{-1}) (figure 30), nous constatons un changement de

comportement au voisinage de la température de gélatinisation (68°C environ, intersection des deux droites en pointillés). Ce résultat montre que l'érosion ne suit pas une loi d'Arrhenius et que la gélatinisation a un effet sur le phénomène d'érosion périphérique du grain en cuisson.

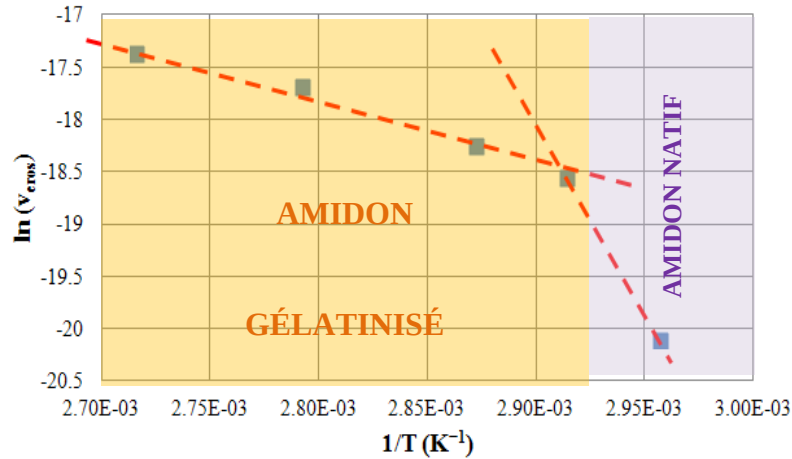


Figure 30. Évolution du logarithme de la vitesse d'érosion en fonction de l'inverse de la température (K) de cuisson.

Afin d'avoir directement l'amplitude du phénomène, nous avons tracé cette fois-ci directement la vitesse d'érosion en fonction de la température (°C) (figure 31). Un saut (flèche rouge) de la vitesse d'érosion au moment de la gélatinisation se produit. À 65°C, la vitesse d'érosion n'est que de $1.2 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$, alors qu'elle est d'environ $9 \times 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ à 70°C soit un facteur d'accroissement de près de 8, pour un différentiel de température de seulement 5°C. La gélatinisation a donc un effet considérable sur la vitesse à laquelle le grain va perdre une partie de sa matière sèche insoluble au cours du temps de cuisson.

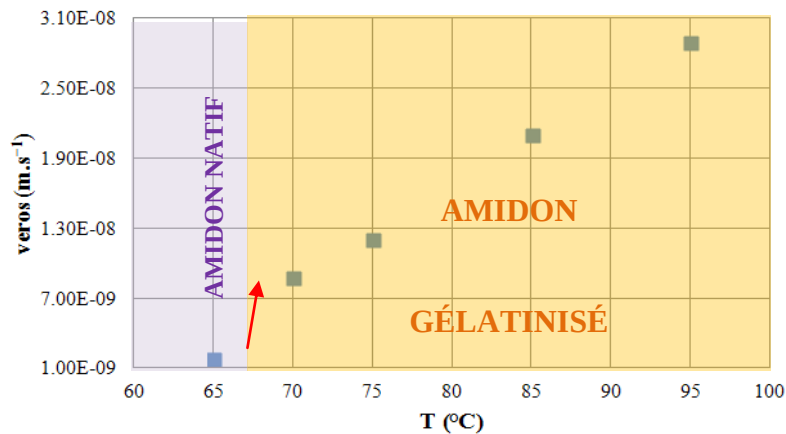


Figure 31. Évolution de la vitesse d'érosion en fonction de la température (°C).

4.1.5. Le grain de riz en cuisson : un système « hors équilibre »

Même si le temps caractéristique de cuisson du riz n'est que d'environ 30 min, les valeurs asymptotiques d'équilibre ont été recherchées afin de décrire d'une manière satisfaisante le système. Cette tâche a été rendue difficile par le fait qu'à température de cuisson supérieure à la température de gélatinisation, le grain de riz n'atteint pas un véritable état d'équilibre. En effet, la désolidarisation progressive hétérogène du grain favorisée par sa fissuration et qui s'accompagne de la formation d'un empois visqueux ne possède pas de limite et aboutit ultimement à la disparition du grain en tant que tel. Cela aboutit à une sorte de continuum entre les états solide, liquide et soluble. L'amidon granulaire n'est que partiellement solubilisé, avec la subsistance de « fantômes » de granules en solution, visibles en microscopie ([Debet et Gidley, 2007](#)) sur des suspensions de blé et de maïs (0.5% m/m) chauffées à 95°C. Ces phénomènes parasites posent des difficultés de séparation entre le grain résiduel solide et les parties solubilisées dans l'eau de cuisson. De plus, l'amidon solubilisé est dans un état instable et il précipite rapidement ([Miles et al., 1985](#)), en particulier l'amylose.

4.1.6. Conclusion

L'ensemble des observations expérimentales collectées a permis de mettre en évidence l'interdépendance des phénomènes observés durant la cuisson du riz, et la nécessité de considérer pour chacun d'entre eux le statut des transitions thermiques de l'amidon. Le schéma bilan ci-dessous (figure 32) illustre cette interconnexion entre les phénomènes de transports et de réactions se déroulant au sein du grain durant la cuisson à l'eau.

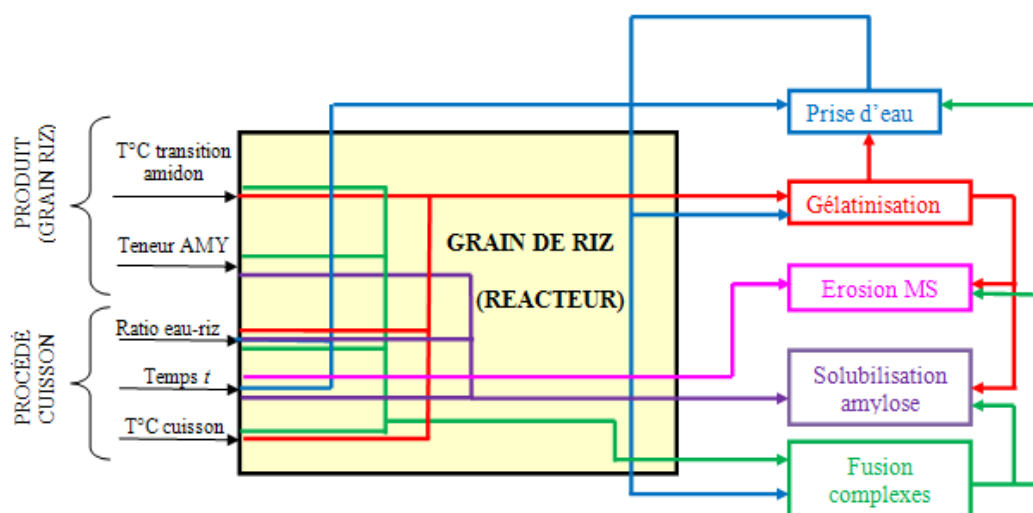


Figure 32. Facteurs influençant les phénomènes se déroulant durant la cuisson du riz et leurs interactions.

Les phénomènes observés et quantifiés expérimentalement – qui sont les déterminants des propriétés fonctionnelles du riz cuit (texture principalement) – constituent des « briques » dont l'agrégation a permis de bâtir des modèles simplifiés de cuisson.

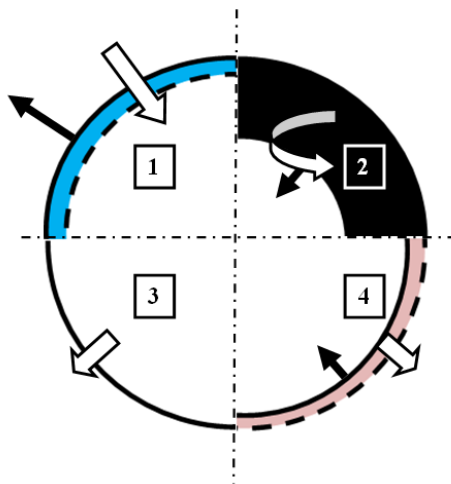


Figure 33. Phénomènes modélisés ayant lieu durant la cuisson du riz : (1) gonflement par absorption d'eau, (2) gélatinisation, (3) diffusion d'amylose hors du grain et (4) érosion périphérique (flèches noires et blanches : vitesses et flux de matière respectivement).

La figure 33 ci-dessus synthétise (les flèches noires représentent les vitesses et les flèches blanches les flux de matière entrants ou sortants du grain) les 4 grands phénomènes mis en évidence expérimentalement et modélisés durant la cuisson du riz, à savoir :

- 1 : Le gonflement par absorption d'eau avec une résistance ou non liée à la présence du péricarpe (cas du riz brun) mesuré par gravimétrie.
- 2 : La gélatinisation de l'amidon du grain mesurée par DSC, avec la description de la progression du front de gélatinisation évaluée par microscopie.
- 3 : La diffusion d'amylose mobile (non complexée et soluble) hors du grain mesurée par colorimétrie.
- 4 : L'érosion périphérique de la matière sèche du grain constituée principalement d'amylopectine, mise en évidence par microscopie et mesurée par gravimétrie.

À noter que le devenir des protéines du riz en cuisson n'a pas été étudié au cours de mes travaux de thèse. Nous justifions ce choix par le fait que les protéines du riz, comparées aux autres composés étudiés, ont un impact moindre sur les propriétés de texture du riz cuit.

4.2. Développement de simulateurs de cuisson du riz

4.2.1. Stratégie de construction des modèles

Les modèles ont été développés par niveaux croissants de complexité selon l'ordre suivant :

- un modèle « binaire » (eau, amidon squelettique) couplant transports d'eau et gélatinisation en distinguant deux populations d'eau en fonction de l'état de l'amidon (natif ou gélatinisé) et en décrivant une déformation locale relative à un flux local d'eau,
- un modèle « ternaire » (eau, amylose soluble, matière sèche squelettique) construit sur la base du modèle « binaire », et dans lequel est ajoutée une loi de transport pour l'amylose soluble ainsi qu'une vitesse d'érosion périphérique.

Afin de retranscrire au mieux la réalité des phénomènes, les modèles ont été éprouvés et remis en question au regard des résultats expérimentaux. Un exemple représentatif a été la modélisation des transports d'eau durant la cuisson du riz brun. En effet, la stratégie initialement tentée était de conditionner les propriétés de résistance adimensionnelles $1/\bar{k}$ du péricarpe aux transferts d'eau par l'existence d'un gain volumique critique GV^{cr} (figure 34).

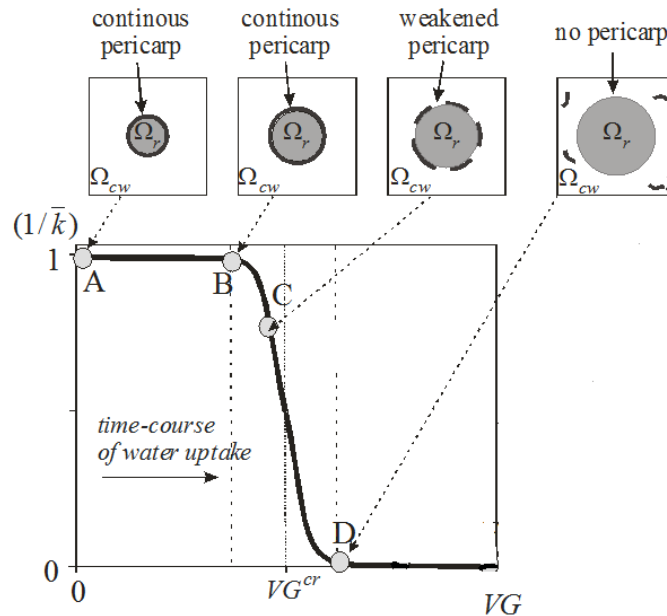


Figure 34. Évolution des propriétés de résistance $1/\bar{k}$ aux transferts d'eau du péricarpe du riz brun (Ω_r) cuit en excès d'eau (Ω_{cw}) en fonction de son gain volumique VG et d'un gain volumique critique $VG^{cr}(m^3.m^{-3})$.

En dessous de VG^{cr} , le péricarpe était considéré intègre et une résistance constante aux transferts d'eau était appliquée à l'interface. Au voisinage de VG^{cr} , nous supposons la disparition progressive et totale du péricarpe par explosion avec une chute de sa résistance adimensionnelle $1/\bar{k}$. Cependant, cette stratégie ne nous permettait pas de bien ajuster les données expérimentales de cinétiques d'hydratation du riz brun. L'étude de l'évolution structurale du péricarpe (coloration à l'iode) nous a montré que l'éclatement du péricarpe n'était en fait pas un phénomène discontinu et malgré le déchirement régional de ce dernier, le péricarpe restait en fait solidaire de l'endosperme sous-jacent. Cette caractéristique a une incidence forte sur les propriétés de transferts d'eau en cuisson et sera bien intégré dans la démarche de modélisation.

Afin de représenter correctement la déformation locale, l'ensemble des modèles a été formulé en écriture Lagrangienne, avec la prise en considération d'un squelette solide de matière sèche. Le choix de la matière solide squelettique a été conditionné par les contraintes suivantes :

- Il fallait choisir une matière sèche qui joue effectivement un rôle structurant du grain. Nous avons donc pensé aux composés cellulosiques des parois des cellules du grain. Cependant, ces derniers représentant une fraction volumique minoritaire du grain ($8.7 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ environ), cela a engendré des problèmes numériques lors de l'implémentation des modèles.
- L'érosion périphérique étant modélisée via l'application d'une vitesse constante à la périphérie Lagrangienne du segment 1D, il était nécessaire de choisir une matière sèche majoritairement présente dans le grain. Notre choix s'est donc tourné vers la sélection de la matière sèche totale hors amylose mobile (qui elle a sa propre loi de transport) et dont l'espèce majoritaire est l'amylopectine qui ne diffuse pas.

4.2.2. Capacités de description et de prédiction des modèles

Par le biais de la formulation d'hypothèses, les modèles développés au cours de mes travaux présentent l'avantage de décrire physiquement et prédire avec une bonne précision les phénomènes observés au cours de la cuisson. Revenons sur les forces et la robustesse de ces modèles, et comparons ces derniers à ceux disponibles dans la littérature.

D'un point de vue géométrique, nous avons supposé les grains de riz rond Coréens *Chil-bo* et *Chu-cheong* sphériques, avec un rayon moyen de sphère équivalente égal à $1.61 \times 10^{-3} \text{ m}$. Cette valeur est proche de celles utilisées par [Dutta et al. \(2008\)](#) et

[Bello et al. \(2010\)](#) pour modéliser l'absorption d'eau d'un riz blanc-long-et d'un riz brun (1.41×10^{-3} et 1.48×10^{-3} m respectivement). Cette hypothèse simplificatrice est toutefois valide dans le sens où les rayons moyens de sphère équivalente calculés à partir des données biométriques de [Vidal et al. \(2007\)](#) obtenues sur 6 variétés de riz longs sont dans la gamme de 1.6 à 1.9×10^{-3} m, ce qui est proche de nos valeurs.

4.2.2.1. Couplage des transports d'eau à la gélatinisation

Le choix novateur de l'existence de deux populations d'eau dans l'amidon natif et en cours de gélatinisation permet de décrire deux zones aux propriétés d'hydratation bien distinctes : une zone native au pouvoir d'hydratation limité ($< 0.5 \text{ kg.kg}^{-1}$ (bs)), et une zone périphérique gélatinisée à fort pouvoir d'hydratation ($> 4 \text{ kg.kg}^{-1}$ (bs)). Cette propriété est confirmée en observant des profils de teneur en eau par IRM/RMN de grains de riz en cuisson ([Mohoric et al., 2004](#); [Stapley et al., 1998](#)). Cependant, comme cela a été fait par [Watanabe et al. \(2007\)](#) sur leur modèle couplant transport d'eau et gélatinisation (concept de Relative Water Demand), les profils de teneur en eau simulés devraient faire l'objet d'une validation expérimentale par IRM.

Les lois de transport de l'eau développées sont doublement couplées au phénomène de gélatinisation :

- de par l'apparition de la population d'eau lorsque l'amidon amorce sa gélatinisation, avec l'existence d'une teneur en eau locale seuil $X1^{cr}$,
- de par la dépendance du coefficient de diffusion apparent de l'eau dans l'amidon gélatinisé D_{1g} au degré de gélatinisation τ . Cette dépendance permet de traduire l'effet de la gélatinisation sur la mobilité des molécules d'eau. Cet effet a été démontré expérimentalement par [Gomi et al. \(1996\)](#) sur des mélanges d'amidons de riz natifs ou prégélatinisés (90°C/60min) et d'eau par la technique de RMN à gradients pulsés (PFG-NMR). Sur une gamme de températures de 16-78°C et de teneurs en eau de 0.9-1.2 kg.kg^{-1} (bs), ces auteurs ont abouti, dans tous les cas, à des coefficients apparents de diffusion de l'eau mesurés en moyenne deux fois plus faibles au sein d'un amidon prégélatinisé qu'au sein d'un amidon natif. Par exemple, à 50°C et pour une teneur en eau de 0.9 kg.kg^{-1} (bs), ils ont obtenu des valeurs respectives de D_{1n} et D_{1g*} de 8×10^{-10} et $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ environ. Cela s'explique par l'effet viscosité induit par la gélatinisation, qui réduit la diffusivité des molécules d'eau en solution. Ces résultats sont en accord avec les ajustements effectués dans le modèle « binaire » à 75 et 95°C, avec des coefficients apparents de diffusion de l'eau D_{1g*} toujours

inférieurs au D_{1n} . Cela montre que notre choix de proportionnalité entre D_{1g} et τ est licite. Ce choix arbitraire et simple, a été fait de sorte à respecter le fait qu'à gélatinisation nulle ($\tau = 0$), le transport d'eau au sein d'un amidon gélatinisé ne puisse pas se réaliser ($D_{1g} = 0$). La valeur de D_{1n} déterminée par [Gomi et al. \(1996\)](#) est plus de deux fois supérieure à celle ajustée dans notre modèle ($3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Au-delà de l'incertitude autour de l'ajustement des coefficients de diffusion, cela traduit l'impact de la structure sur la diffusion de l'eau. En effet, l'eau a plus de facilité à migrer dans une farine déstructurée que dans un grain de riz compact.

Dans notre modèle, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle la teneur en eau d'équilibre de l'amidon natif $X_{1n,\infty}$ mesurée expérimentalement à 50°C ($0.46 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (bs)) était indépendante de la température. Cette hypothèse est concordante avec la littérature dans le sens où de nombreuses études d'hydratation du grain de riz à température inférieure à la température de gélatinisation (20-50°C) aboutissent toutes à des valeurs de teneurs en eau d'équilibres proches de 0-40-0.45 $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (bs) ([Dutta et al., 2008](#); [Perez et al., 2012](#); [Yadav et Jindal, 2007b](#)).

La plupart des modèles de cuisson existants ne parviennent pas à représenter cette caractéristique d'hydratation spécifiquement liée à la gélatinisation. La figure 35 ci-dessous présente la comparaison des profils 1D de teneurs en eau au sein du grain obtenus selon quatre grands types de stratégies de modélisation des transports d'eau disponibles dans la bibliographie :

- Stratégie A : Considération d'une loi de transport de l'eau unique, avec un coefficient apparent de diffusion de l'eau global D_{global} ([Bakalis et al., 2009](#); [Bello et al., 2010](#)).
- Stratégie B : Similaire à la stratégie A, excepté que la gélatinisation induit un saut du coefficient apparent de diffusion de l'eau de D_1 à $\gamma \times D_1$ ([Cafieri et al., 2008](#); [Del Nobile et al., 2003](#); [Fasano et al., 2011](#); [Stapley et al., 1998](#)).
- Stratégie C : Considération d'autant de potentiels d'hydratations $X_{1clg,i}$ locaux que de niveaux locaux N de gélatinisation (degré local de gélatinisation TEG), avec un coefficient apparent de diffusion de l'eau propre $D_{clg,i}$ pour chacun des compartiments i ([Fukuoka et al., 2000](#); [Watanabe et al., 2007](#)).
- Stratégie D : C'est la stratégie employée au cours de mes travaux de thèse. Elle distingue deux grands potentiels d'hydratation dans les amidons natif ($X_{1n,\infty}$) et en cours de gélatinisation ($X_{1g,\infty}$), avec deux coefficients de diffusion apparents de l'eau propres D_{1n} et D_{1g} respectivement.

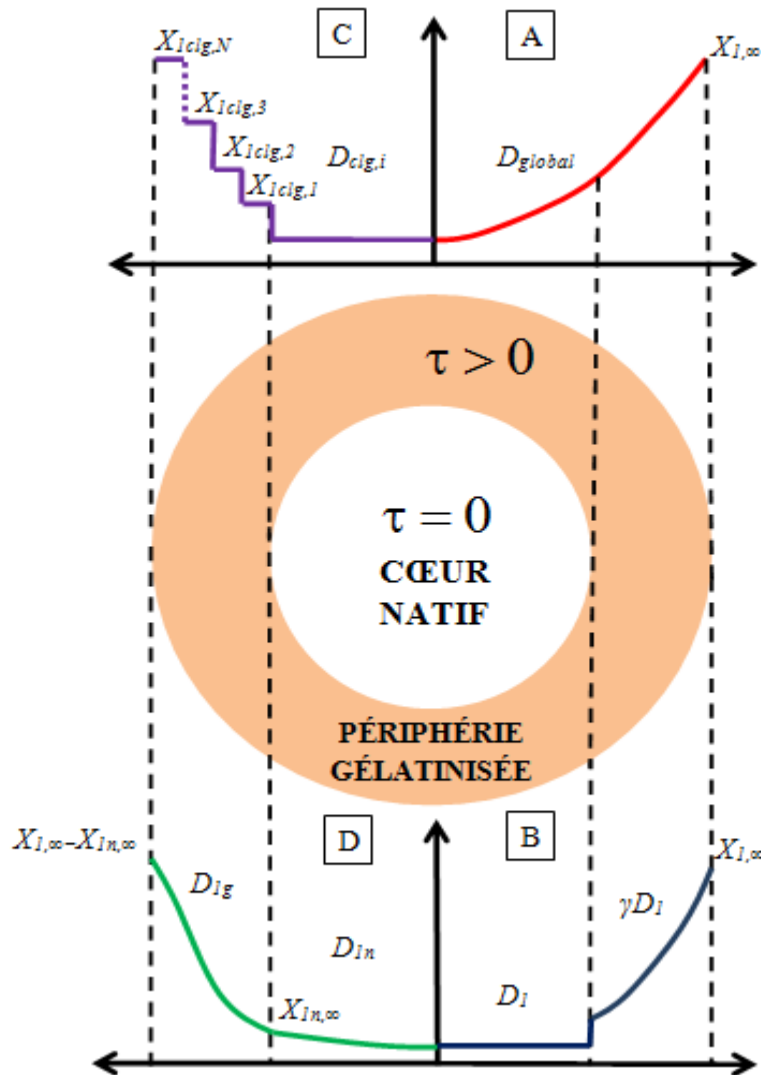


Figure 35. Profils 1D de teneurs en eau au sein du grain simulés à partir des stratégies de modélisation A, B, C et D.

La stratégie A (loi de Fick simple) aboutit à la simulation d'un profil global de teneur en eau, ce qui ne permet pas de décrire le comportement à l'hydratation distinct entre amidons natifs et gélatinisés et les profils de teneur en eau observés par IRM. Visuellement, la stratégie B produit un profil de teneur en eau à front, ce qui est observé par IRM ([Mohoric et al., 2004](#); [Stapley et al., 1998](#)). Cependant, jouer artificiellement sur la valeur du coefficient apparent de diffusion n'impacte seulement que l'aspect cinétique des transports d'eau. Or, la gélatinisation, en plus de modifier la mobilité de l'eau, induit une augmentation du potentiel d'absorption d'eau de l'amidon, ce qui n'est pas retranscrit par cette stratégie B. Cette notion de potentiel local d'absorption a été formulée par [Fukuoka et al. \(2000\)](#) et [Watanabe et al. \(2007\)](#), par le biais du concept « Water Demand ». Ces auteurs considèrent la

matrice comme étant constituée de N compartiments, chacun ayant leur propre potentiel d'absorption d'eau $X_{1clg,i}$ relativement à leur degré local de gélatinisation propre (fonction « *TEG* »). Cependant, du fait que le degré de gélatinisation évolue et que le grain de riz se déforme au cours de la cuisson, l'implémentation de ce genre de stratégie est rendue très difficile. Contrairement aux trois premières stratégies présentées (A, B et C), notre stratégie (D), du fait de la complexité manifeste de considérer un potentiel local d'absorption (stratégie C), se focalise sur la représentation des deux grands comportements à l'hydratation de l'amidon, suivant qu'il soit à l'état natif ou gélatinisé. Pour ce faire, deux populations d'eau sont considérées et rattachées à ces deux états. Comme vu précédemment, la gélatinisation (matérialisée par la fonction τ dans notre cas) est prise en compte dans nos modèles à la fois dans l'expression de la diffusivité apparente de l'eau dans le grain et dans l'existence d'une teneur en eau seuil X_I^{cr} pour amorcer la gélatinisation. Ce couplage fort entre transports d'eau et transitions thermiques de l'amidon permet de bien retranscrire la réalité observée.

Cette description originale des transports d'eau dans le grain, basée sur les transitions thermiques vraies de l'amidon (loi de « conversion α » de l'amidon) a fait l'objet d'une validation expérimentale multiple. En effet, le modèle a su prédire les cinétiques d'hydratation des riz blancs *Chil-bo* et *Chu-cheong* à trois températures de cuisson en excès d'eau : 50, 75 et 95°C. De plus, sans le moindre ajustement supplémentaire, le front de gélatinisation simulé (qui est équivalent dans notre cas au front d'hydratation) s'est avéré être confondu avec le front de gélatinisation observé par microscopie sur des coupes épaisses (40 μm) de grains de riz cuits en excès d'eau à 75 et 95°C. Cette validation indirecte du modèle est un fait rassurant.

4.2.2.2. Une déformation locale

Par l'utilisation de la méthode d'Euler-Lagrange, et sous l'hypothèse d'une porosité nulle du grain de riz, il a été possible de générer une déformation du grain locale et relative à un flux d'eau au cours du temps de cuisson. Cette déformation locale a été obtenue par intégration géométrique locale de la loi de conservation du squelette de matière sèche entre les repères Lagrangien (lié au squelette solide) et Eulérien. Cette approche a également été appliquée par [Bohuon \(1995\)](#) et [Broyart et al. \(2008\)](#) pour décrire la déformation de matrices alimentaires durant le procédé de déshydratation-imprégnation. Représenter la déformation par l'intermédiaire de la méthode d'Euler-Lagrange présente le grand avantage d'être conservatif d'un point de vue matière. Nous l'avons vérifié pour chaque temps de simulation en comparant la prise volumique géométrique du grain au volume d'eau absorbé par ce

dernier (intégration du flux d'eau rentrant à l'interface). Les résultats montrent une parfaite adéquation entre gain volumique géométrique et volume d'eau absorbé par le grain de riz.

Les gains volumiques géométriques obtenus par le modèle sont équivalents à ceux trouvés dans la bibliographie. Par exemple, [Perez et al. \(2012\)](#) ont mesuré sur un riz blanc *Japonica* un gain volumique à l'équilibre de $0.37\text{m}^3.\text{m}^{-3}$ à 55°C , ce qui est proche de notre valeur d'équilibre simulée à 50°C : $0.3\text{ m}^3.\text{m}^{-3}$. La plupart des modèles existants de déformation de grains par absorption d'eau en cuisson sont malheureusement basés sur des approches empiriques non conservatives d'un point de vue matière, ou décrivent la déformation par le biais d'une vitesse de déplacement de l'interface non locale fonction du flux d'eau à cette interface ([Bakalis et al., 2009](#); [Bello et al., 2010](#)). Dans les lois de conservation des deux populations d'eau, le coefficient apparent de diffusion de l'eau est précédé du facteur $\left(r^2\rho_2/\xi^2\rho_2^0\right)^2$. Ce terme permet d'intégrer les modifications des propriétés de transport local de l'eau en fonction de la déformation locale. [Broyart et al. \(2008\)](#) ont également employé la même démarche pour modéliser la déshydratation-imprégnation de gels de gélatine. Cette stratégie ALE employée ici peut être facilement transposable à d'autres types de matrices alimentaires subissant au cours d'un procédé donné une déformation (gonflement ou rétrécissement).

4.2.2.3. Péricarpe et transferts d'eau (riz brun)

Le riz brun, de par son péricarpe, possède des propriétés d'hydratation bien différentes de celles du riz blanc. Afin de modéliser le comportement à la cuisson du riz brun, le modèle « binaire » a été modifié. Les mécanismes d'hydratation du riz brun ont pu être identifiés grâce à l'utilisation de ce modèle, et en comparant les ajustements effectués entre riz blancs et bruns (sans et avec péricarpe respectivement). Deux modalités d'action du péricarpe vis-à-vis des transferts d'eau et en fonction de la température ont pu être ainsi mis en évidence :

- À basse température (50°C), le péricarpe intègre exerce une résistance de surface aux transferts d'eau ajustée par le modèle, comme observé par IRM en trempage à $21\text{-}23^\circ\text{C}$, avec un ralentissement de la vitesse d'hydratation (décalage de plusieurs minutes) par rapport au riz blanc ([Horigane et al., 2006](#); [Muramatsu et al., 2006](#)).
- À température plus élevée (75 et 95°C), les coefficients apparents de diffusion de l'eau ajustés D_{1n} et D_{1g}^* étaient, à température donnée, inférieurs à ceux du riz blanc. Ceci a été interprété comme étant le résultat de possibles contraintes mécaniques exercées par le péricarpe sur tout le volume du grain, et ce malgré sa rupture partielle observée

expérimentalement à 75°C. Ces contraintes mécaniques auraient pour effet une limitation des transports d'eau au sein de la matrice ([Benet, 2004](#)).

Ces stratégies développées, qui ont permis la bonne prédiction des cinétiques d'hydratation en excès d'eau du riz brun *Chu-cheong* à 50, 75 et 95°C, soulignent la contribution forte des modèles à l'identification des forces motrices et facteurs à l'origine des transports au sein du grain. La plupart des modèles de riz brun existants dans la littérature sont soit empirique ([Cheevitsopon et Noomhorm, 2011](#); [Shittu et al., 2012](#)), négligent la déformation ([Engels et al., 1986](#)), et/ou appliquent des conditions aux limites sans s'assurer que ces dernières aient une signification physique prouvée expérimentalement ([Bello et al., 2010](#); [Thakur et Gupta, 2006](#)).

4.2.2.4. Absorption d'un volume fini d'eau

La formulation de conditions aux limites dépendantes du volume disponible d'eau de cuisson au cours du temps permet au modèle « binaire » de décrire les transports d'eau au sein du grain pour deux modes de cuisson souvent utilisés dans les pays asiatiques:

- Cuisson en quantité d'eau ajustée, avec comme paramètre d'entrée le ratio eau-riz massique. Le modèle est conservatif d'un point de vue matière. En effet, nous avons vérifié que le gain volumique final du grain de riz correspondait exactement au volume initial d'eau de cuisson totalement absorbé par le grain.

- Mode « maintien au chaud » (60-100°C, absence d'eau liquide libre) avec la redistribution de l'eau au sein du grain et la progression du front de gélatinisation après cuisson. Les profils de teneurs en eau prédits par le modèle retranscrivent fidèlement ce phénomène que l'on peut suivre expérimentalement par IRM. De cette manière, [Sekiyama et al. \(2012\)](#) ont observé la redistribution de l'eau dans des spaghettis cuits à 100°C puis soumis à une phase de maintien au chaud (Figure 8, introduction générale). Les molécules d'eau se redistribuent de la périphérie vers l'intérieur, ce qui engendre un abaissement à la périphérie et un rehaussement au cœur du profil de teneur en eau du produit. Le contrôle de ce phénomène est primordial afin de limiter la perte des propriétés de texture du produit (fermeté principalement) ([Kojima et al., 2001](#)). Seuls quelques modèles de redistribution de l'eau en configuration post-cuisson existent dans la littérature mais ces derniers n'intègrent pas le processus de gélatinisation ([Maeda et al., 2009](#); [McCarthy et al., 2002](#)). De plus, du fait qu'il soit possible d'appliquer au modèle « binaire » une trajectoire thermique $T(t)$, la simulation d'une gamme variée de cuissons est permise, d'autant plus que le rayon et la température de gélatinisation de la variété de riz considérée sont aussi adaptables.

4.2.2.5. Transports de matières solubles et insolubles hors du grain

Afin de décrire les transports de matières solubles et insolubles du grain de riz blanc vers l'eau de cuisson, le modèle « binaire » a été amélioré en modèle « ternaire » en rajoutant deux lois de transport :

- une loi de transport par diffusion de l'amylose soluble mobile hors du grain. La force motrice aux transferts de l'amylose soluble, un gradient de concentration, a été identifiée expérimentalement (cf. partie 4.1.3). Le modèle intègre le fait que la fraction initiale d'amylose mobilisable est fonction de la température. Cette propriété provient du fait qu'une partie de l'amylose est engagée dans des complexes avec des lipides. La température étant un élément favorisant de la fusion de ces complexes, une augmentation de température augmente la quantité d'amylose disponible pour migrer hors du grain de riz en cuisson ([Vandeputte et al., 2003a](#)). Une des valeurs ajoutées du modèle est qu'il considère les aspects d'entraînements convectifs inter espèces, comme le flux entrant d'eau qui retarde la sortie du grain de l'amylose soluble. Cette approche a été également utilisée par [Broyart et al. \(2008\)](#), dans le cas de la déshydratation-imprégnation de gels de gélatine dans lesquels migrent plusieurs solutés. Cet aspect n'avait jusqu'à présent jamais été pris en compte dans un modèle de cuisson d'une matrice amylacée. Pour donner un ordre de grandeur, les densités de flux de l'eau et de l'amylose simulées sont de l'ordre de 10^{-4} et 10^{-6} $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ respectivement, ce qui montre la prépondérance des transports d'eau vis-à-vis de la matière soluble du grain. Les fuites d'amylose solubles mesurées au cours de la cuisson du riz blanc *Chil-bo* en excès d'eau sont bien prédites par le modèle à la fois à 75 et 95°C. En termes de diffusivités, les coefficients de diffusion apparents de l'amylose soluble ajustés à 75 et 95°C sont respectivement de 4.5×10^{-11} et 6×10^{-11} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement par [Perry et al. \(2006\)](#) sur des solutions de dextrans en solution 10% (m/m) et en utilisant la technique FRAP (4×10^{-11} $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

- une loi d'érosion périphérique du grain en imposant à son interface une vitesse d'érosion v_{eros} constante (m.s^{-1}) à température donnée et déterminée expérimentalement. Comme il a été montré dans la partie 4.1.3, et du fait de sa structure et son poids moléculaire élevé, l'amylopectine, composant majoritaire de la matière sèche squelettique du grain, ne peut diffuser selon son propre gradient de concentration. Les observations structurales sur coupes fines de grains cuits (3 μm) nous ont permis d'identifier le phénomène d'érosion périphérique, à l'origine du transport de la matière sèche squelettique dont l'amylopectine du grain par relargage (explosion) dans l'eau de cuisson. Les vitesses d'érosion obtenues à 75 et 95°C sont de 1.2×10^{-8} et 2.9×10^{-8} m.s^{-1} respectivement. Ces dernières sont du même ordre de

grandeur que celles déterminées par [Helbling et al. \(2010\)](#) pour décrire la dégradation de surface d'un polymère ($1.97 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$). Cette approche s'est avérée satisfaisante, avec un bon ajustement du modèle aux cinétiques de pertes insolubles du grain mesurées par gravimétrie à la fois à 75 et 95°C. Ce genre d'approche est relativement fréquent en galénique ([Helbling et al., 2010](#); [Katzhendler et al., 1997](#); [Lamberti et al., 2011](#)) mais n'avait jamais été utilisé pour représenter les pertes solides s'effectuant durant la cuisson d'un grain de céréale. À noter que les vitesses d'érosion établies expérimentalement sont Eulériennes alors que celles implémentées dans le modèle sont Lagrangiennes. Du fait de la prépondérance du gonflement par rapport à l'érosion, nous avons démontré une équivalence des vitesses d'érosion entre les deux repères (appendix 2, publication 5).

En décrivant simultanément les flux entrants d'eau et sortants d'amylose soluble et de matière sèche squelettique, le modèle « ternaire » permet de représenter correctement l'évolution du rayon externe du grain de riz résultant de ces transferts au cours de la cuisson. La figure 36 ci-dessous décrit cette évolution simulée à 95°C en excès d'eau.

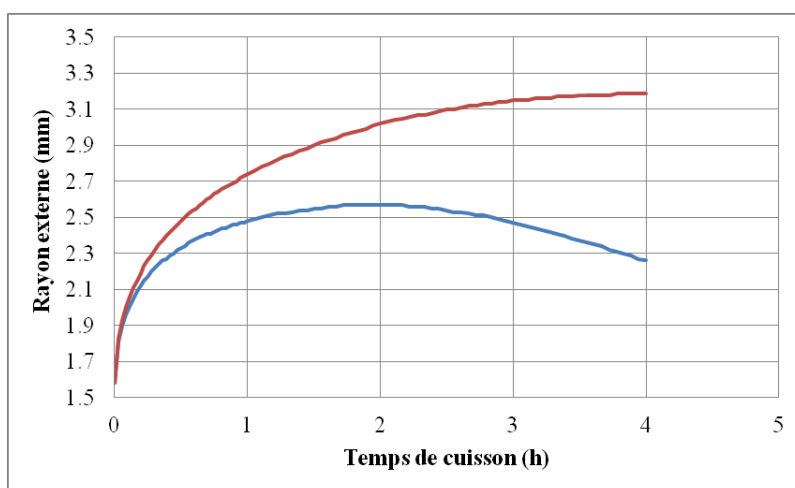


Figure 36. Évolution simulée du rayon externe du grain de riz au cours du temps cuisson en excès d'eau à 95°C, avec (courbe bleue) ou sans (courbe rouge) érosion.

Lorsque l'érosion est prise en compte (courbe bleue), le rayon externe du grain croît durant les 2 premières heures de cuisson, du fait d'une absorption conséquente d'eau. Au-delà, ce dernier diminue à cause du phénomène d'érosion de surface qui l'emporte devant celui du gonflement par absorption d'eau (le flux entrant d'eau diminue au cours du temps). Lorsque le phénomène d'érosion est négligé (vitesse nulle d'érosion imposée à l'interface), le rayon externe du grain croît jusqu'à atteindre un équilibre au bout de 4 h de cuisson environ. Ainsi, les phénomènes de déformations du grain en cuisson sont bien représentés. Un des

grands avantages du modèle « ternaire » qui couple l'ensemble des phénomènes modélisés au cours de ces travaux de thèse est qu'il est conservatif. En effet, une bonne correspondance entre le flux total de matière (eau, espèces solubles et insolubles) et la variation de volume a été constatée. Cette vérification est rarement réalisée dans les modèles disponibles dans la littérature. Une autre caractéristique remarquable est que, dans le cas du riz blanc, et malgré la complexité du modèle « ternaire », les propriétés de transport de l'eau identifiées sur le modèle « binaire » ont pu être conservées, prouvant la robustesse du modèle.

De par leur caractère générique, les modèles développés peuvent être utilisés afin de représenter la diffusion simultanée de plusieurs espèces (jusqu'à trois) migrant au sein d'une matrice qui se déforme (gonflement ou rétrécissement). À ce titre, cette approche a aussi été appliquée pour décrire le séchage de la prune.

4.2.3. Limite des modèles

La formulation mathématique des modèles a été rendue possible par l'utilisation d'hypothèses simplificatrices. Certaines d'entre elles induisent des limites dans la capacité de représentation des modèles.

4.2.3.1. Méthodes d'ajustement

Une limite commune à l'ensemble des modèles développés est que les ajustements des constantes de transferts ont été effectués en minimisant manuellement par dichotomie et par la méthode des moindres carrés l'écart entre valeurs expérimentales et prédites. Ce type de méthode présente l'inconvénient de ne pas être robuste lorsqu'un nombre trop important de paramètres est à ajuster. Un algorithme d'optimisation (simplex) associé à une méthode de type Monte-Carlo aurait été préférable, car il permet d'identifier des constantes d'ajustement en testant aléatoirement un grand nombre de jeu de données et d'évaluer l'incertitude autour de chacun des paramètres ajustés. Cependant, dans notre cas, au vu des temps de simulations longs (jusqu'à 3h), ce genre d'optimisation aurait été prohibitif en terme de temps de calcul.

4.2.3.2. Géométrie des grains

L'ensemble des modèles a été développé en 1D en assimilant le grain de riz à une sphère. Ce choix réside dans le fait que l'approximation sphérique d'un grain de riz rond (c'est le cas pour nos deux variétés de riz coréennes étudiées) est raisonnable et que l'intégration géométrique de l'équation de la matière sèche squelettique entre les repères Eulérien et Lagrangien s'effectue plus facilement en 1D. Cependant, même si elle facilite la

résolution numérique des modèles, l'approche 1D ne permet pas de prendre en considération les effets de formes liés aux aspérités du grain qui ont pourtant un fort impact sur les modalités de transport de matière en cuisson (effets de surface) et les amplitudes de déformation. Cet aspect a été abordé dans la publication 3, par une analyse de sensibilité du modèle « binaire » vis-à-vis de la valeur initiale du rayon de la sphère équivalente. La figure 37 ci-dessous présente un grain de riz blanc modélisé en 3D obtenu par reconstruction d'image.

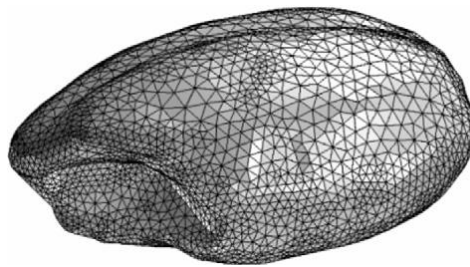


Figure 37. Représentation 3D d'un grain de riz ([Perez et al., 2012](#))

La géométrie du grain de riz blanc est loin d'être simple, avec un sillon ventral ainsi qu'un creux représentant l'embryon ôté. Appliquer un modèle sphérique pour un riz rond paraît raisonnable. Dans le cas d'un riz long, cela paraît moins pertinent. La modélisation 1D ne permet pas également d'intégrer les spécificités régionales du système. Dans le cas du riz brun, le déchirement du péricarpe lors de la cuisson n'est pas uniforme, avec l'existence de zones ouvertes au travers desquelles les transferts d'eau seraient facilités contrairement à d'autres zones pour lesquelles le péricarpe reste jointif à l'endosperme sous-jacent.

4.2.3.3. Isotropie du milieu

De par sa structure et sa composition, le grain de riz est par définition un milieu hétérogène. Cette hétérogénéité est parfois difficile à intégrer dans un modèle et peut donc engendrer une erreur de prédiction.

Au cours de son hydratation, le grain de riz subit une série de contraintes mécaniques à l'origine de sa fissuration. La figure 38 ci-dessous est une photographie prise à partir d'une observation en microscopie lumière visible d'une coupe de grain de riz ayant subi un trempage à température ambiante durant 20 min puis cuit à 100°C.

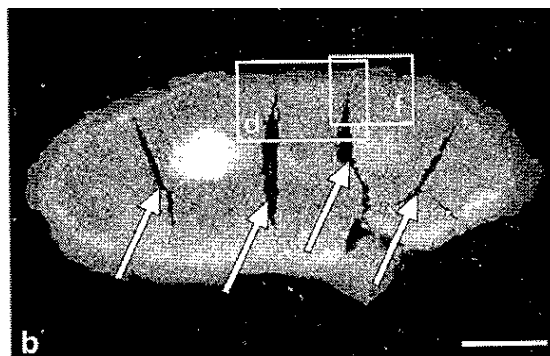


Figure 38. Observation microscopique (lumière visible) d'une coupe de grain de riz prétrempé à 20°C puis cuit à 100°C (échelle=1mm) (flèches : fissures)([Ogawa et al., 2003](#))

La figure 38 montre l'apparition de lacérations et fissures transversalement au plan équatorial du grain. Ces fractures représentent des voies préférentielles d'infiltration de l'eau dans le grain, observables par RMN ou IRM ([Horigane et al., 2006](#)). Cet aspect de l'hydratation est difficilement intégrable dans un modèle de transport d'eau. De plus, cette fragmentation du grain n'est pas reproductible et augmente considérablement les surfaces d'échanges avec le milieu de cuisson. Ce phénomène engendre donc un biais entre valeurs moyennes de teneurs en eau prédites et mesurées du grain.

Dans nos modèles, nous avons considéré le grain de riz comme étant un mélange homogène d'espèces en solution diluée idéale. En réalité, le grain possède une organisation structurale pluricellulaire dont chaque cellule représente un compartiment renfermant des fractions solides et liquides soumises à deux types de transport : apoplastique (à travers les parois cellulaires) et symplastique (à travers le cytosol des cellules). Les processus de transport au sein d'une telle organisation diffèrent largement de celles rencontrées dans un milieu homogène idéal. Il serait donc approprié de développer un modèle compartimental considérant le grain de riz comme un tissu fait de cellules jointives. Des approches de ce type ont été développées dans le cadre de l'optimisation de procédés de déshydratation-imprégnation. Ainsi, [Huang et al. \(2012\)](#) ont assimilé l'oignon (séchage au four à 40°C) à un milieu pluricellulaire poreux dans lequel deux types de transports d'eau se réalisent : transport transmembranaire et transport paracellulaire. Dans leur modèle, la force motrice au transport d'eau est un potentiel hydrique dérivant du potentiel chimique. [Shi et Le Maguer \(2002\)](#) exposent également une approche intéressante décrivant les transports de matière au sein d'un tissu cellulaire végétal (Théorie de Phillip's) et basée sur un bilan entropique du système. Nous pourrions éventuellement nous inspirer de ces approches pour l'adapter à la

modélisation de la cuisson du riz.

Dans l'ensemble des modèles développés, nous avons émis l'hypothèse que le grain de riz était à chaque instant en équilibre thermique avec la température de l'eau de cuisson. Cette hypothèse à l'échelle d'un seul grain peut être vérifiée en calculant le nombre adimensionnel de Biot chaleur. Ce dernier se calcule à partir de la relation suivante : $Bi = (hR_{car}) / \lambda$. Les grains de riz supposés sphériques ayant une longueur caractéristique R_{car} de 5.3×10^{-4} m, une conductivité thermique moyenne λ de $0.124 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ([Mahapatra et al., 2011](#)) et étant immergés dans un milieu établissant à son interface un coefficient de transfert de chaleur convectif h d'environ $100 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, nous obtenons un nombre de Biot chaleur Bi d'environ 0.85. Ce nombre ainsi déterminé est inférieur mais proche de 1. Par conséquent, le grain de riz pris seul n'est en fait pas véritablement un solide thermiquement mince. Pour améliorer la précision des modèles, nous devrions rajouter une loi de transfert thermique de type Fourier associée à du transport convectif d'eau chaude.

Les pertes solubles du grain de riz en cuisson se retrouvent en périphérie de celui-ci et cette adsorption de surface génère une couche visqueuse d'épaisseur 1–7 μm observable par microscopie ([Tamura et Ogawa, 2012](#)). La figure 39 ci-dessous est une image prise par microscopie sous fluorescence d'une coupe de grain de riz cuit à 100°C . La flèche indique la présence de cette couche de surface.

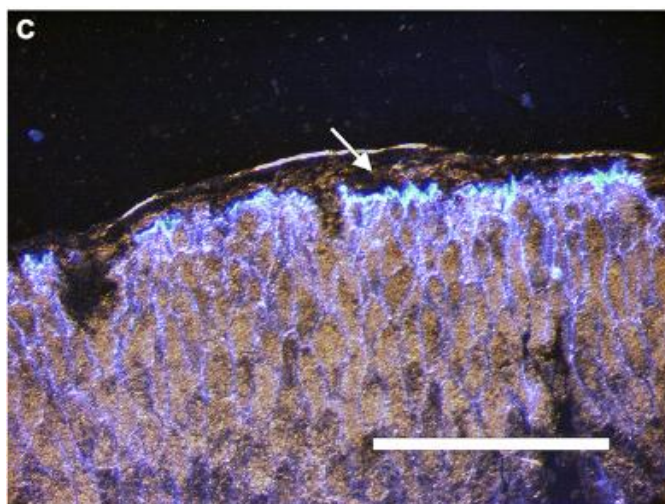


Figure 39. Coupe de grain de riz cuit à 100°C observé en microscopie sous fluorescence.
(flèche : couche visqueuse) (barre d'échelle=0.5 mm) ([Tamura et Ogawa, 2012](#))

Cette dernière, négligée dans le modèle, constitue une résistance aux transferts matière probablement loin d'être négligeable.

4.2.3.4. Intégration de la physique des phénomènes

Afin de simplifier la formulation mathématique des modèles, certains facteurs influençant les propriétés de transports ou de déformation du grain de riz au cours de sa cuisson n'ont été que partiellement ou pas été intégrés.

- Facteurs influençant les diffusivités de matières :

En ce qui concerne l'eau, le tableau 3 montre que les ajustements des coefficients de diffusion apparents de l'eau dans l'amidon natif (D_{1n}) et gélatinisé (D_{1g}^*) effectués à 65°C aboutissent à des valeurs bien différentes de celles trouvées à 50, 75 et 95°C.

Tableau 3. Coefficients de diffusion apparents de l'eau (D_{1n} et D_{1g}^*) ajustés en fonction de la température de cuisson du riz

T (°C)	D_{1n} ($m^2.s^{-1}$)	D_{1g}^* ($m^2.s^{-1}$)
50	3×10^{-10}	X
65	0.8×10^{-10}	5×10^{-10}
75	3.6×10^{-10}	3.2×10^{-10}
95	4.1×10^{-10}	2.4×10^{-10}

Certes, l'incertitude autour de ces coefficients de diffusion n'est pas connue, mais à 65°C, D_{1n} est environ quatre fois plus faible qu'à 50 et 75°C, alors qu'initialement (hors point à 65°C) une loi d'Arrhenius avait été établie pour D_{1n} . La raison probable est que la température de 65°C est très proche de la température de gélatinisation du grain étudié (67°C environ), et une erreur, même faible, sur la détermination de la température de gélatinisation et de la teneur en eau seuil pour amorcer la gélatinisation (X_1^{cr}) va impacter fortement le résultat d'ajustement. Une amélioration possible serait d'ajuster les coefficients de diffusion apparents de l'eau selon la méthode plus robuste de Monte-Carlo.

Dans le modèle « ternaire », les coefficients de diffusion apparents de l'amylose ont été ajustés constants à température de cuisson donnée. En réalité, la mobilité d'une macromolécule telle que l'amylose dépend de plusieurs facteurs : teneur en eau (effet diluant), poids moléculaire ([Perry et al., 2006](#)), température, viscosité du milieu, etc... Une réécriture des coefficients de diffusion apparents serait nécessaire afin d'intégrer ces facteurs. Par exemple, [Lamberti et al. \(2011\)](#) ont utilisé une forme exponentielle « Fujita » pour traduire la

dépendance de la diffusivité apparente d'un principe actif à la teneur en eau au sein d'un hydrogel. Il existe aussi des techniques permettant de déterminer expérimentalement les coefficients de diffusion d'espèces au sein de matrices structurées comme la méthode FRAP (Fluorescence Recovery After Photobleaching) combinée à la microscopie confocale ([Perry et al., 2006](#)). Cette méthode utilise un traceur moléculaire de la diffusion (la fluorescéine) qui, une fois excité par un faisceau laser, produit un signal caractéristique des propriétés de diffusion de la molécule considérée. Par traitement du signal et application d'un modèle il est possible d'identifier un coefficient de diffusion. De cette manière, des coefficients de diffusion de dextrans en solution 10% (m/m) ont été obtenus à température ambiante et sont de l'ordre de $4 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ([Perry et al., 2006](#)). Une autre caractéristique propre aux macromolécules telles que l'amylose, et non prise en compte dans le modèle, est qu'elles ont la propriété de gélifier ([Ring et al., 1987](#)) puis précipiter, passée une certaine concentration critique C^* (« overlapping »), ce qui provoque une chute brutale de leur coefficient de diffusion. Cette concentration C^* dépend fortement de la masse moléculaire ainsi que de la température ([Perry et al., 2006](#)). [Ring et al. \(1987\)](#) ont déterminé C^* par viscosimétrie (augmentation brutale de la viscosité) sur des solutions d'amylose 0-25% (m/m) pures de poids moléculaire égal à 5×10^5 et chauffées à 60°C. Ils obtiennent la valeur de 1.5% (m/m) environ pour C^* . Dans notre cas, à 95°C en excès d'eau et après 30 min de cuisson, la concentration massique d'amylose solubilisée est faible 0.02% (m/m). Cependant, dans le cas de cuissons en milieu limité en eau (cas du cuiseur à riz), cette concentration deviendra supérieure à C^* . Par conséquent, il serait nécessaire d'intégrer ce phénomène dans le modèle « ternaire » lorsqu'il sera adapté au mode de cuisson « eau limitante ».

- Effet des transitions thermiques de l'amidon sur les phénomènes de transports :

La fusion des complexes amylose-lipides impacte les potentiels d'échange de l'amylose, ce qui n'est pris en compte que partiellement dans le modèle, au niveau des teneurs en amylose initiales fonctions de la température. Pour combler ce manque, nous pourrions rajouter un terme source dans la loi de conservation matière pour l'amylose afin de traduire le fait que lorsque la fusion locale des complexes se réalise, on a apparition d'une quantité d'amylose soluble devenant disponible pour le transport.

Un autre point important est le fait que la fonction donnant le degré de gélatinisation τ en fonction des conditions locales de température et de teneur en eau au sein du grain de riz n'a pas de propriété d'irréversibilité vis-à-vis de la température. En effet, si la température de cuisson est rendue variable avec une phase de refroidissement par exemple, le degré de gélatinisation local simulé diminue voire même s'annuler si la température devient trop basse

(inférieure à la température minimale de gélatinisation). Or, réellement, lorsque le grain de riz a atteint localement un certain degré de gélatinisation, cette valeur est un acquis et ne peut diminuer. Le coefficient de diffusion apparent de l'eau dans l'amidon gélatinisé D_{1g}^* étant proportionnel à τ , cela a pour effet de « figer » les profils simulés de teneur en eau. Pour remédier à ce problème, nous avons construit une fonction « mémoire » sur COMSOL Multiphysics® qui stocke localement la dernière valeur maximum prise par τ . Ainsi, les transports d'eau ne sont pas perturbés par une variation de la température de cuisson.

- Effets mécaniques et d'échelle :

Le phénomène de gonflement par absorption d'eau du grain de riz observé macroscopiquement a en fait une origine granulaire microscopique, prise en compte qu'indirectement par le modèle. En effet, la déformation globale du grain résulte principalement de la somme des gonflements de ses granules d'amidon au cours de leur hydratation. [Malumba et al. \(2013\)](#) ont mesuré le diamètre médian d'équilibre de granules d'amidon de blé en suspension en fonction de la température (50-70°C). Ils obtiennent une augmentation brutale de ce paramètre au franchissement de la température de gélatinisation (60°C environ). Comparons nos gains volumiques macroscopiques GV_{macro} obtenus par simulation (échelle d'un grain) aux leurs microscopiques GV_{micro} (échelle d'un granule d'amidon) obtenus à l'équilibre. À 70-75°C par exemple, GV_{micro} est très largement supérieur à GV_{macro} : 14.6 contre 4.8 $m^3.m^{-3}$ respectivement. Ces résultats montrent l'effet mécanique inhibiteur de confinement des parois cellulaires sur le gonflement du grain qui contraignent les granules d'amidon à gonfler à des niveaux moindres que s'ils étaient libres en solution. Afin de considérer cet effet, une approche mécanique intégrant les contraintes exercées par les parois cellulaires sur le gonflement pourrait être envisagée.

Concernant la modélisation du riz brun, nous avons pu mettre clairement en évidence l'existence d'une résistance de surface aux transferts d'eau à 50°C représentée par le péricarpe. Cependant, à température de cuisson plus élevée (75 et 95°C), l'action mécanique supposée du péricarpe n'a été exprimée que par le biais de coefficients apparents de diffusion de l'eau ajustés plus faibles que pour le riz blanc. Ce niveau de représentation reste insuffisant car il n'est pas explicatif des modalités d'actions mécaniques sous-jacentes du péricarpe. Afin d'améliorer la modélisation des transports d'eau au sein du riz brun, trois actions seraient à mener parallèlement, afin d'avoir un modèle plus mécanistique :

- Employer une approche basée sur la Thermodynamique des Processus irréversibles (TPI) couplant localement contraintes mécaniques et transports d'eau. Ce genre d'approche a été

utilisé par exemple par [Benet et al. \(2004\)](#) pour modéliser l'absorption d'eau d'un polymère.

- Mesurer expérimentalement les contraintes exercées par le péricarpe pour permettre une validation du modèle.
- Réaliser une étude structurale poussée du riz brun en cuisson, tout comme celle qui a été réalisée sur le riz blanc au cours de mes travaux de thèse (microscopie).

4.2.3.5. Le cuiseur à riz

L'ensemble des modèles développés au cours de mes travaux de thèse sont appliqués à un grain de riz pris seul. Or, le comportement à la cuisson d'un grain de riz cuit individuellement s'écarte fortement de celui d'un agrégat réel de grains de riz au sein d'un cuiseur. Cette différence est observable à plusieurs niveaux.

À l'échelle de l'agrégat de grains, du fait de sa masse et son volume, il se forme en son sein des gradients locaux de température et donc l'hypothèse isotherme n'est plus valide. En considérant l'agrégat comme un empilement de sphères (réseau cubique à faces centrées), et en appliquant une loi de transfert thermique de type Fourier, il serait possible d'obtenir les profils de température au sein de l'agrégat de riz en cuisson.

Au sein d'un cuiseur à riz, du fait de l'existence de phases de mises en pression du système, l'eau est présente sous deux états : liquide et vapeur. Le modèle ne prend pas en considération les changements de phase de l'eau (vaporisation, condensation). [Rocca-Polimeni et al. \(2011\)](#) proposent un modèle de transfert de chaleur couplé aux transferts d'eau incluant les changements de phase liquide-vapeur et condensation adapté à un cuiseur pression. Ces travaux ont été validés expérimentalement.

En raisonnant toujours à l'échelle de l'agrégat de riz, la cuisson en milieu limitant en eau provoque du fait de la gravité une hétérogénéité de condition d'immersion des grains de riz. En effet, les grains au fond de la cuve s'hydratent plus que ceux situés à la surface supérieure de l'agrégat et les grains en périphérie de cuve se dessèchent plus que ceux au centre de la cuve. [Das et al. \(2006\)](#) ont quantifié ce phénomène au cours d'une cuisson à 100°C au cuiseur de grains de riz (figure 40).

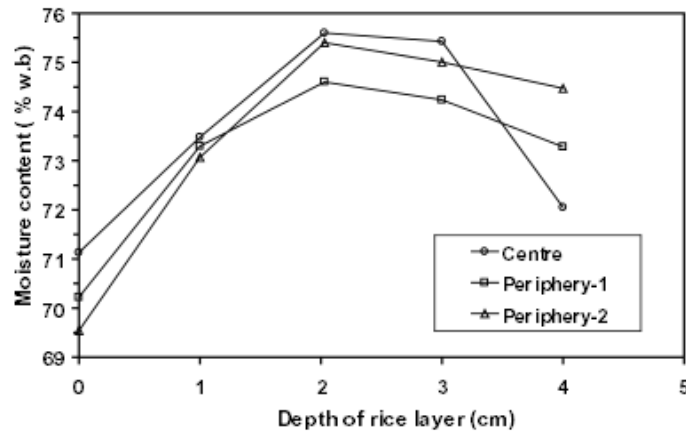


Figure 40. Hétérogénéité de distribution des teneurs en eau (exprimées en % m/m) des grains de riz après une cuisson au cuiseur à riz ([Das et al., 2006](#))

Une variation globale de teneur en eau d'environ 9% est observée suivant l'endroit de prélèvement de grains de riz dans le cuiseur. Par conséquent, du fait de cet effet de régionalisation de l'hydratation des grains en cuisson, il est difficile d'attribuer à l'identique pour chaque grain de riz un volume d'eau de cuisson initial absorbable. Ce phénomène induit un biais dans la capacité de représentation de notre modèle d'absorption d'un volume fini d'eau de cuisson.

4.2.4. Bilan des modèles

L'ensemble des modèles développés et validés expérimentalement (teneur en eau, degré et front de gélatinisation, pertes en amylose soluble, pertes de matières par érosion) permet de décrire une large gamme de scénarios de cuisson avec plusieurs paramètres d'entrée :

- la variété de riz ainsi que son degré d'usinage (blanc ou brun),
- la température de gélatinisation (θ_1) et de fusion des complexes amylose-lipides (θ_2) de la variété de riz considérée,
- les dimensions initiales du grain (plus précisément son rayon de sphère équivalent R_0)
- la trajectoire thermique de cuisson en fonction du temps : $T(t)$,
- le ratio eau-riz.

En jouant sur ces différents paramètres, ces modèles peuvent donc servir à la création de procédés de cuisson à l'eau du riz, en lien avec des propriétés fonctionnelles du produit recherchées.

4.3. Construction d'un procédé de cuisson du riz pour optimiser sa texture ?

Les conditions de cuisson ont un impact majeur sur la distribution spatiale de variables physicochimiques au sein du grain de riz en fin de cuisson. Les caractéristiques de cette distribution sont déterminantes des propriétés de texture du riz cuit, principalement la fermeté et le collant. C'est le cas en particulier des distributions de teneur en eau et de gélatinisation au sein du grain en fin de cuisson. Par exemple, [Irie et al. \(2004\)](#) ont constaté sur des spaghettis plus ou moins cuits que leur profil de teneur en eau obtenu par IRM en fin de cuisson était le reflet de leur fermeté instrumentale (test de résistance à la compression). L'objectif de cette étude est d'identifier, par l'utilisation du modèle « binaire », certains paramètres d'entrée clefs de la cuisson qui vont fortement influencer l'allure des profils simulés de teneur en eau et de gélatinisation en fin de cuisson, et donc à priori la texture du riz cuit résultant.

4.3.1. Présentation des simulations de cuisson effectuées

À titre d'exemple illustratif, nous allons réaliser une étude de l'impact de 3 paramètres d'entrée de cuisson sur l'allure des profils de teneur en eau et de gélatinisation simulés en fin de cuisson: le ratio eau-riz (m/m), la température de gélatinisation de la variété de riz considérée (θ_1) et la présence ou non d'une phase de précuisson.

Les caractéristiques physicochimiques et géométriques utilisées dans cette présente étude sont celles du riz coréen rond blanc *Chil-bo*. Les temps de montées en température ont été fixés à 0.2°C/s et la température initiale est de 20°C. Les teneurs en eau d'équilibre et seuil pour gélatiniser dépendant toutes deux de la température, elles ont été adaptées de sorte qu'elles suivent au cours du temps l'évolution de la température de cuisson $T(t)$. Les simulations de cuisson suivantes ont été effectuées :

Tableau 4. Présentation des cuissons simulées

Cuisson	Précuisson	Cuisson	Ratio eau-riz (m/m)	Température de gélatinisation θ_1 (°C)
A1	Non	100°C/15 min	2	67.9
A2	60°C/30 min			
B1	65°C/15 min	100°C/ 15 min	2	62
B2				75
C1	50°C/ 30 min	100°C/ 15 min	1	67.9
C2			3	

La figure 41 représente les trajectoires thermiques de ces 6 modes de cuissons :

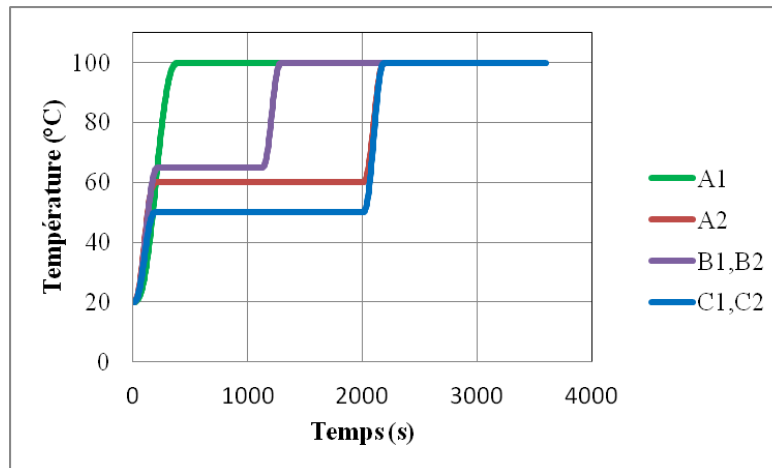


Figure 41. Trajectoires thermiques (°C) en fonction du temps (s) des cuissons simulées.

4.3.2. Impact d'une précuisson

La figure 42 présente les profils radiaux de teneur en eau **(a)** et de degré de gélatinisation **(b)** dans le grain de riz à l'issue des cuissons A1 et A2.

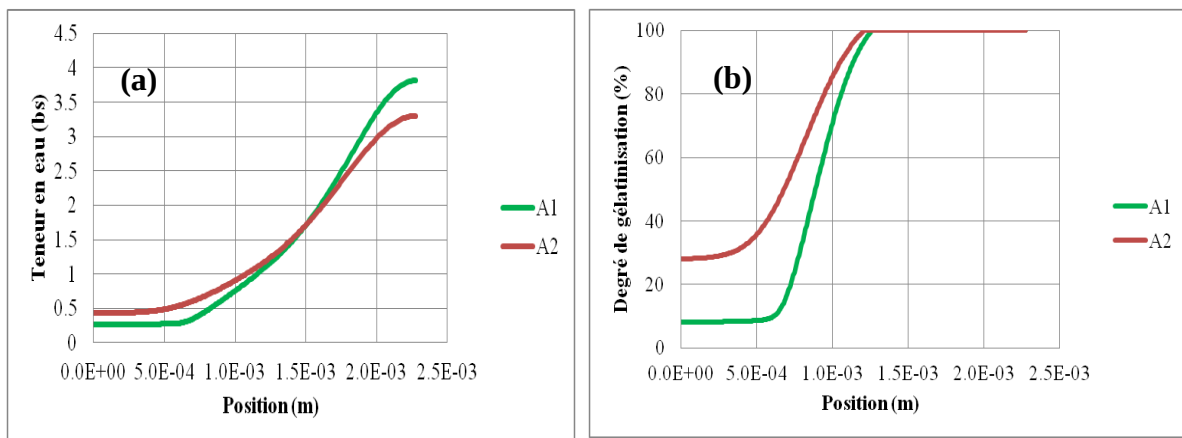


Figure 42. Profils radiaux de teneur en eau (a) et de degré de gélatinisation (b) dans le grain à l'issue des cuissons A1 et A2

L'ajout d'une phase de précuisson à 60°C/30 min a un fort impact sur les profils de teneur en eau et de gélatinisation d'un riz cuit à 100°C. En effet le cœur ($<5 \times 10^{-4}$ m) présente un degré de gélatinisation supérieur avec précuisson que sans (28% contre 8% respectivement). La même tendance s'observe sur les teneurs en eau globales, avec un niveau d'hydratation supérieur induit par la précuisson. Le rôle d'une précuisson est de préhydrater le grain afin de faciliter sa gélatinisation en cuisson. Ceci est donc bien représenté par le modèle.

4.3.3. Impact de la température de gélatinisation du grain

La figure 43 ci-dessous expose les profils de teneur en eau (a) et de gélatinisation (b) au temps final des cuissons B1 et B2.

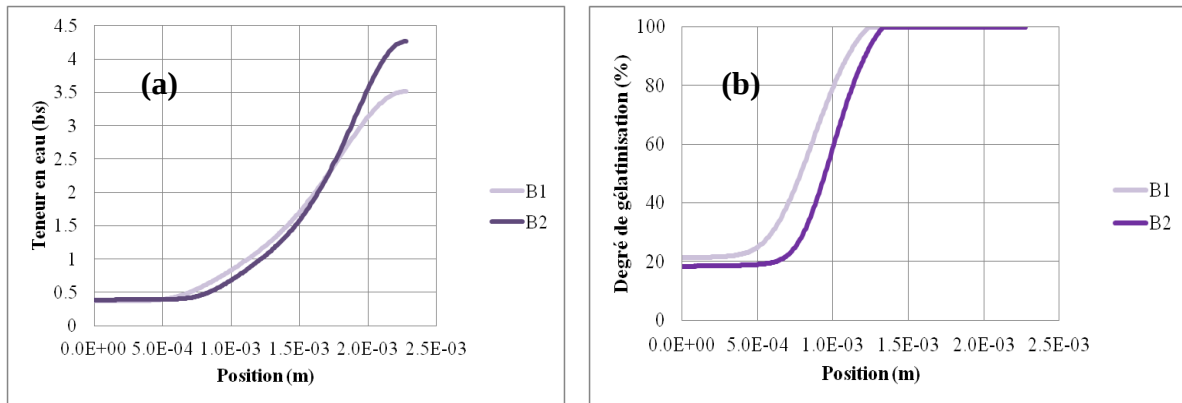


Figure 43. Profils radiaux de teneur en eau (a) et de degré de gélatinisation (b) dans le grain à l'issue des cuissons B1 et B2.

Les températures de gélatinisation θ_1 des grains de riz cuits selon les modes B1 et B2 sont respectivement de 62°C et 75°C. Comme illustré par la figure 43, un grain de riz dont la température de gélatinisation est basse ($\theta_1=62^\circ\text{C}$, cuisson B1) gélatinise plus en masse et s'hydrate légèrement plus à cœur qu'un grain de riz dont la température de gélatinisation est élevée ($\theta_1=75^\circ\text{C}$, cuisson B2). Le modèle traduit bien cet aspect.

4.3.4. Impact du ratio eau-riz

Les proportions d'eau et de riz ajoutées en début de cuisson ont également un impact majeur sur les propriétés d'hydratation et de gélatinisation du grain de riz. La figure 44 présente les profils de teneur en eau (a) et de gélatinisation (b) dans le grain à la fin des cuissons C1 (ratio eau-riz de 1 (m/m)) et C2 (ratio eau-riz de 3 (m/m)). Rappelons qu'entre ces deux cuissons, seul le ratio eau-riz change.

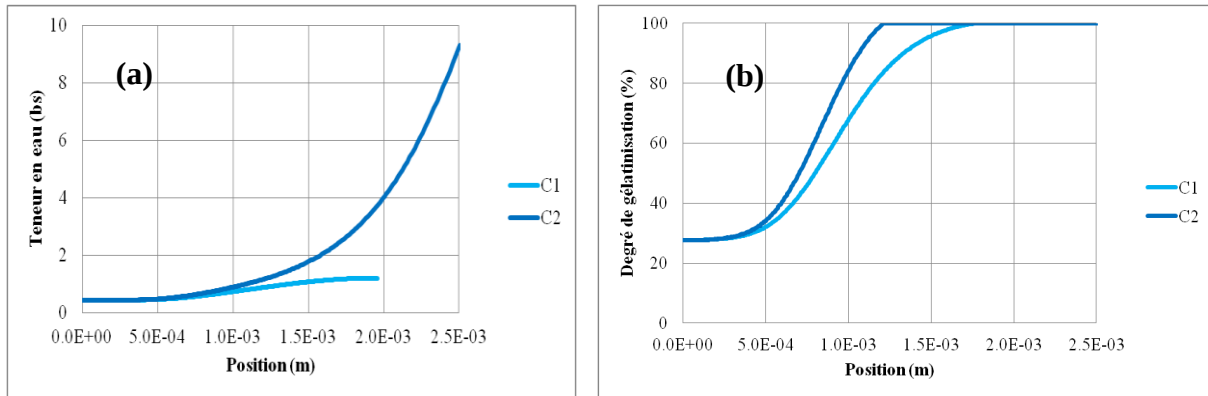


Figure 44. Profils radiaux de teneur en eau (a) et de degré de gélatinisation (b) dans le grain à l'issue des cuissons C1 et C2

Un fort ratio eau-riz favorise simultanément les niveaux d'hydratation et de gélatinisation du grain de riz cuit. La figure 45 ci-dessous montre également pour les deux cuissons C1 et C2, la rapidité à laquelle le volume d'eau libre disponible va être absorbé par le grain au cours du temps de cuisson.

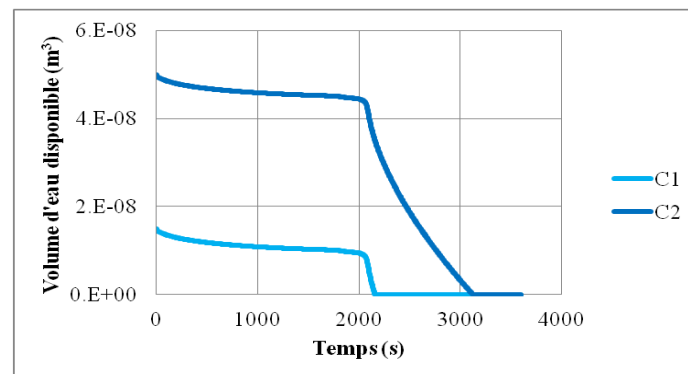


Figure 45. Évolution des volumes d'eau de cuisson disponibles absorbés par le grain de riz au cours du temps de cuisson (s) pour les cuissons C1 et C2

À variété et conditions de cuisson fixées, le temps nécessaire au grain pour absorber le volume d'eau de cuisson disponible est d'autant plus long que le ratio eau-riz est important. En effet, le grain de riz cuit selon le mode de cuisson C2 avec un ratio eau-riz égal à 3 (m/m) absorbe la totalité de l'eau de cuisson en 3100 s environ, contre 2200 s pour ce même grain de riz cuit avec un ratio eau-riz de 1 (m/m) (cuisson C1). Cet aspect est donc bien représenté par le modèle.

À l'issue de cette étude de cas, nous pouvons confirmer que le modèle « binaire » retranscrit

qualitativement bien l'impact des conditions de cuisson et des caractéristiques thermophysiques de la variété de grain de riz considérée (θ_I) sur les distributions de teneur en eau et de gélatinisation au sein du grain en fin de cuisson. Cependant, ces résultats devront être validés expérimentalement par IRM par exemple. Ce type de simulation permettrait à terme de prédire la texture du riz cuit en termes de fermeté et de collant. En effet, le riz cuit est d'autant plus ferme que son cœur est peu gélatinisé et hydraté. Un riz est d'autant plus collant que sa périphérie est fortement gélatinisée et hydratée.

4.3.5. Détermination des temps optimaux de cuisson

Connaissant le degré de gélatinisation cible τ_{opt} qu'il faut atteindre pour avoir un niveau maximum d'acceptabilité de la part d'un consommateur Européen ($\tau_{opt} \approx 0.95$, [Vidal et al. \(2007\)](#)), il est possible, par l'utilisation du modèle « binaire », de remonter aux conditions de cuissons théoriques (temps/température/ratio eau-riz) permettant d'atteindre τ_{opt} . Pour illustrer cette démarche, nous avons considéré les caractéristiques géométriques et physicochimiques du riz *Chil-bo*, et nous avons simulé les 6 modes de cuisson isothermes suivants :

Tableau 5. Caractéristiques des 6 cuissons simulées

T (°C)	Ratio eau-riz =1.5 (m/m)	Ratio eau-riz =3 (m/m)
90	Cuisson 1	Cuisson 2
100	Cuisson 3	Cuisson 4
110	Cuisson 5	Cuisson 6

La figure 46 ci-dessous présente l'évolution du degré de gélatinisation moyen du grain au cours du temps pour ces 6 simulations de cuisson :

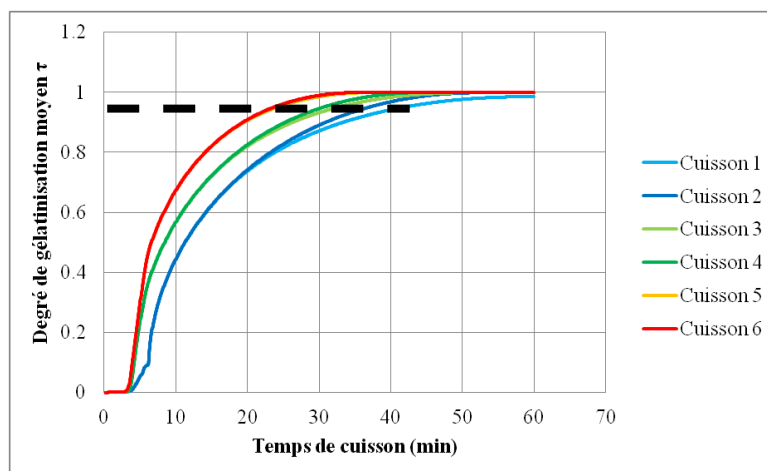


Figure 46. Évolution du degré de gélatinisation moyen du grain au cours du temps (min) pour les 6 simulations de cuisson

La ligne en pointillé indique le degré de gélatinisation cible τ_{opt} . Il est possible pour chaque mode de cuisson simulé d'obtenir le temps optimal de cuisson correspondant à τ_{opt} . Les valeurs de ces temps optimaux (min) figurent dans le tableau 6.

Tableau 6. Temps (min) de cuisson optimaux ($\tau=0.95$) pour les 6 cuissons simulées

T (°C)	Ratio eau-riz =1.5 (m/m)	Ratio eau-riz =3 (m/m)
90	42	37
100	33	31
110	24	24

Le temps optimal de cuisson est divisé par 2 lorsque la température augmente de 90 à 110°C. Ceci est normal car une température élevée favorise le processus de gélatinisation dans le grain. Étonnamment, en premier abord, le ratio eau-riz a un effet moindre voire nul sur le raccourcissement du temps optimal de cuisson. Cependant, cet effet ratio est d'autant plus marqué que la température de cuisson est basse.

En conclusion, les modèles de cuisson développés traduisent bien qualitativement le comportement du grain de riz pour une gamme variée de cuissons. Ils sont ainsi des outils potentiels prometteurs pour l'optimisation de la cuisson du riz.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au sein d'un grain de riz en cuisson, une série de phénomènes de transports et de réactions prennent place. Les phénomènes couplés de transport d'eau, de gélatinisation de l'amidon, de pertes solubles et insolubles du grain au cours de la cuisson ont un impact majeur sur les propriétés fonctionnelles résultantes du riz cuit, et en particulier sa texture. L'étendue de ces phénomènes est fortement dépendante des conditions de cuisson. Plusieurs auteurs ont étudié et modélisé ces phénomènes, mais peu d'études ont abouti à l'établissement d'un schéma mécanistique expliquant leurs modalités d'action et leurs interactions. S'appuyant sur ce constat, l'objectif de ce travail a été de contribuer à mieux comprendre les transferts de matières associés à la gélatinisation de l'amidon lors de la cuisson du grain de riz d'une part grâce à la mesure de faits expérimentaux et d'autre part de modéliser ces transferts. Pour avancer vers cet objectif, 4 démarches ont été menées à bien :

- Élaborer une base de données expérimentale quantitative riche, sur une large gamme de températures (50-100°C) et de teneurs en eau (0.15-4.7 kg.kg⁻¹ (bs)). Les informations, telles que la teneur en eau, le degré de gélatinisation, le degré de fusion des complexes amylose-lipides, les pertes en amylose soluble et les pertes solides totales, ont été collectées au cours de cuissons en excès d'eau. Ces informations expérimentales ont permis de formuler une loi de prédiction des «équilibres» de teneur en eau en fonction des transitions thermiques de l'amidon. Le diagramme d'état de l'amidon a été construit et permet de connaître l'état de gélatinisation du grain en fonction de sa trajectoire thermohydrigue de cuisson. L'ensemble de ces observations est à l'origine des hypothèses de couplages formulées pour les différents modèles développés.
- Évaluer les modifications structurales du grain au cours de la cuisson. Pour ce faire, le suivi du front de gélatinisation, de la déstructuration périphérique du grain de riz blanc, ainsi que celle du riz brun (rupture du péricarpe) au cours de cuissons à 75°C et 95°C a été effectué par le biais de techniques microscopiques et de coloration simples.
- Développer par complexité croissante, des modèles mécanistiques et génériques confrontés aux résultats expérimentaux, provoquant parfois la remise en cause des hypothèses. D'une part, un modèle « binaire » innovant permettant avec succès la prédiction des transports d'eau suivant l'état de gélatinisation local de l'amidon et la déformation locale des grains de riz à la fois blanc et brun. Ce modèle est adaptable aux dimensions et à la température de gélatinisation d'une variété de riz considérée, à

la fois pour des cuissons en excès d'eau ou en eau limitante. D'autre part, un modèle « ternaire » conservatif validé expérimentalement, construit sur la base du modèle « binaire », et dans lequel sont ajoutées les lois de transport de l'amylose mobile soluble ainsi que d'érosion périphérique du grain, en lien avec les transitions thermiques de l'amidon.

- Concevoir, à l'échelle d'un grain, à partir des modèles précédemment cités, un outil de simulation original pour l'étude des caractéristiques physicochimiques du grain de riz soumis à une trajectoire thermohydrrique donnée (température, temps de cuisson et ratio eau-riz) au sein du réacteur « cuiseur à riz ». Par cet outil, les profils de teneur en eau et de gélatinisation peuvent être prédits et rapprochés à des cibles texturales recherchées par le consommateur.

La prédiction des transitions thermiques totales de l'amidon (« conversion ») a été rendue possible par l'utilisation d'une double sigmoïde dont la structure intègre à la fois la succession des deux principaux phénomènes endothermiques subis par l'amidon en cuisson (gélatinisation et fusion des complexes amylose-lipides), et le facteur variétal avec comme paramètres d'entrée les températures de gélatinisation (θ_1) et de fusion des complexes (θ_2) de la variété de riz considérée.

Les transports internes de matière au sein du grain ont été modélisés en intégrant à la fois les effets convectifs liés à la déformation et diffusifs des espèces migrant simultanément au sein de la matrice. Une originalité majeure de la thèse a été d'introduire l'existence de deux populations d'eau au sein des amidons natifs et en cours de gélatinisation. Le transport d'eau lié à la part gélatinisée ne s'amorce qu'à partir d'une teneur en eau seuil de début de gélatinisation donnée par le diagramme d'état de l'amidon. Une deuxième innovation majeure est d'avoir pu intégrer la déformation du grain de riz dans les modèles, avec une bonne correspondance entre flux de matière et variations de volume du grain (caractère conservatif des modèles d'un point de vue matière). La loi de transport de l'amylose intègre le fait que la part d'amylose soluble libre (non complexé) initialement mobilisable dépend de l'état de l'amidon et notamment du degré de fusion de ses complexes amylose-lipides.

Sur la base d'observations expérimentales, l'érosion périphérique du grain de riz en cuisson a été modélisée selon une réaction d'ordre 0. La vitesse d'érosion est fonction de la température et ceci met encore une fois en évidence l'impact des transitions thermiques de l'amidon sur ce phénomène de transport.

Dans le cas du riz brun, la modélisation couplée aux observations expérimentales nous a permis de mettre en évidence deux modalités d'action du péricarpe vis-à-vis des transports d'eau et en fonction de la température de cuisson. À basse température (50°C), le péricarpe intègre présente une résistance aux transferts d'eau calculée grâce au modèle « binaire ». À température supérieure à la température de gélatinisation, une rupture partielle du péricarpe est observée ; il exerce toutefois encore des contraintes mécaniques et diffusionnelles qui nous a obligé à ajuster des coefficients de diffusions apparents de l'eau inférieurs à ceux du riz blanc.

Les modèles « binaire » et « ternaire » ont été validés sur des cuissons en excès d'eau à 50, 75 et 95°C et sur deux variétés coréennes de riz ronds blancs et bruns : *Chil-bo* et *Chu-cheong*. Fait remarquable, en plus d'avoir prédit correctement l'évolution des teneurs en eau, des pertes en amylose soluble et squelettiques au cours de la cuisson, une bonne superposition (sans ajustements supplémentaires) entre les fronts de gélatinisation simulés et ceux observés par microscopie a été constatée, montrant la capacité des modèles.

Par adaptation des conditions aux limites du modèle « binaire », deux modes de cuisson couramment utilisés en Asie ont pu être simulés :

- La cuisson en milieu limitant en eau, avec comme paramètre d'entrée le ratio eau-riz (de 1:1 à 50 :1 (m/m)) et l'absorption totale du volume d'eau de cuisson.
- La configuration « maintien au chaud » avec une redistribution de l'eau dans le grain après cuisson.

Ces modes de cuisson simulés permettent de retranscrire ce qui se passe dans un cuiseur à riz et de confronter les profils prédits de teneur en eau et de gélatinisation avec des données de texture instrumentale et sensorielle (fermeté et collant). Ces simulations représentent qualitativement bien les attributs texturaux du grain de riz cuit.

Sur le plan scientifique, l'originalité des résultats obtenus a permis de mettre en exergue l'importance d'améliorer la compréhension des mécanismes impliqués dans la cuisson du riz. Il en ressort que les transitions thermiques de l'amidon sont à la base de l'ensemble des processus de transports observés au cours de la cuisson.

Sur le plan technologique, l'intérêt des distributions de paramètres physicochimiques résultant d'une trajectoire hydrothermique de cuisson est mis en avant pour le meilleur contrôle de la qualité du riz cuit et en particulier sa texture. Le choix de la variété de riz (sa température de gélatinisation) ainsi que des conditions de cuisson (phase de pré-cuisson, ratio eau-riz,...) influent nettement sur les profils simulés en fin de cuisson.

Notre démarche s'est montrée efficace pour la compréhension globale de phénomènes complexes et en inter relations. La modélisation est donc un outil adéquat qui dans le cadre d'une approche multidisciplinaire des phénomènes rencontrés dans les procédés agroalimentaire représente une aide pertinente à la décision et devrait contribuer à des innovations en termes de cuiseurs à riz et d'autres céréales.

Perspectives

Perspectives

Afin d'améliorer les capacités de description des modèles, certains aspects méritent plus particulièrement des recherches complémentaires tant au niveau expérimental que dans la formulation mathématique des modèles.

Afin d'intégrer les effets de formes du grain de riz, la priorité serait de transposer l'ensemble des modèles actuellement monodimensionnels à des géométries 2D voire 3D, tout comme l'ont fait [Perez et al. \(2012\)](#). Ceci serait particulièrement important pour le riz brun qui présente une géométrie non uniforme après ouverture du péricarpe. Pour ce faire, il faudrait réécrire les lois de conservation matière en repère cylindrique, avec cette fois-ci deux composantes géométriques. L'intégration géométrique de la loi de conservation de la matière sèche squelettique entre les repères Eulérien et Lagrangien pour décrire la déformation sera donc également modifiée. Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution (forme similaire au grain de riz long) de demi-grand axe b et demi-petit axe a , son volume V est de :

$$V = \frac{4}{3} \pi a^2 b \quad (10)$$

Le volume infinitésimal dV Eulérien s'écrit donc :

$$dV = \frac{4}{3} \pi a (2b da + adb) \quad (11)$$

Cette écriture permet ainsi de réécrire la loi de conservation de la matière sèche squelettique entre les repères Eulérien et Lagrangien :

$$\rho_s^0 a (2b da + adb) = \rho_s (2\xi_b d\xi_a + \xi_a d\xi_b) \quad (12)$$

où ξ_a et ξ_b sont les coordonnées Lagrangiennes des demi-petit et demi-grand axes de l'ellipsoïde.

Cette loi de conservation n'étant pas simple à intégrer, il est nécessaire de formuler une hypothèse simplificatrice d'isotropie de déformation du type :

$$\frac{a}{a_0} = \frac{b}{b_0} = \left(\frac{V(t)}{V_0} \right)^{1/3} \quad (13)$$

Avec a_0 et b_0 les dimensions initiales de l'ellipsoïde de révolution (m) et V_0 et $V(t)$ ses volumes initial et à l'instant t (s). En allant au terme de cette démonstration (non effectué ici), il est donc mathématiquement possible de convertir l'ensemble des modèles en 2D.

Afin de réduire notre incertitude qui entache nos coefficients de transferts de matières ajustés, il serait profitable d'utiliser une méthode d'optimisation de type Monte-Carlo. Cela

nous permettrait d'obtenir pour les modèles des lois de variations plus consistantes de ces coefficients en fonction des paramètres de cuisson (température et teneur en eau principalement).

Actuellement, et contrairement au modèle « binaire », le modèle « ternaire » n'est pas configuré pour décrire des conditions de cuisson en eau limitante (cas du cuiseur à riz). Dans ces conditions, l'amylose qui diffuse hors du grain se retrouve dans un milieu de cuisson dont le volume décroît au cours du temps du fait de l'absorption de l'eau de cuisson par le grain. La description de cette modalité est nécessaire car l'amidon solubilisé dans l'eau de cuisson se retrouve adsorbé autour des grains en fin de cuisson, ce qui confère aux grains de riz cuits des propriétés de collant recherchées par les consommateurs asiatiques. Ce phénomène peut être décrit par la formulation d'une condition aux limites de flux à l'interface grain/milieu de cuisson du type :

$$\frac{V_{\text{ext}}}{K} \frac{\partial C}{\partial t} = -D \nabla C \quad (14)$$

où C et D sont respectivement la concentration et la diffusivité apparente du soluté, et K est le coefficient de partition du soluté entre la matrice et le milieu de dilution V_{ext} . [Galdi et Lamberti \(2012\)](#) ont par exemple utilisé cette approche pour simuler le relargage d'un principe actif à partir d'un hydrogel en solution.

Par le biais de la stratégie de la transformée d'Euler-Lagrange, la déformation locale du grain a été modélisée, au regard d'un flux local d'eau. Cependant, cette approche ne permet pas d'intégrer l'effet des contraintes mécaniques exercées par la structure du grain sur sa déformation. Dans le modèle actuel, les contraintes mécaniques sont « intégrées » à la fois dans le potentiel maximal d'hydratation (plus faible sur un grain de riz que pour une farine ou un amidon isolé, par exemple) et les coefficients de diffusion apparents. Pour intégrer ce phénomène, il serait utile de développer une approche mécanique. Pour ce faire, [Perez et al. \(2012\)](#) ont considéré le grain de riz comme étant un solide élastique (Loi de Hooke) soumis à des stress hygroscopiques et dont sa déformation est proportionnelle à un coefficient de stress hygroscopique local. En termes d'ordre de grandeur, le riz posséderait un module de Young de 501×10^6 Pa et un coefficient de Poisson de 0.28 ([Perez et al., 2012](#)). Le risque de l'utilisation d'un modèle mécanique est son applicabilité aux grandes déformations. Dans l'étude de [Perez et al. \(2012\)](#), le grain atteint un gain volumique maximum de

$0.37 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$ à 55°C . Dans cette gamme faible de déformation, la loi mécanique élastique reste valide. Cependant, dans le cas de déformations plus grandes, ce qui est notre cas à 75°C et 95°C (gains volumiques de 4 et $7 \text{ m}^3.\text{m}^{-3}$ environ respectivement), ces lois mécaniques ne sont plus applicables. Il faudrait donc appliquer une loi mécanique valide pour les grandes déformations.

Enfin, plusieurs composés thermolabiles à forte valeur nutritionnelle et présents initialement dans le grain de riz disparaissent progressivement au cours de la cuisson. C'est le cas par exemple des vitamines et de certains acides aminés essentiels. À ce titre, le suivi expérimental de la thermo dégradation de la vitamine B1 du riz au cours de cuissons en excès d'eau à plusieurs températures a été effectué. En faisant l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 et en couplant cette réaction à une loi de transfert de chaleur de type Fourier, il serait possible d'identifier des conditions optimales de cuisson permettant de minimiser cette thermodégradation. [Singhal et al. \(2012\)](#) référencent un ensemble de travaux portant sur la modélisation de l'évolution de composés nutritionnels au cours du temps de cuisson dans des cuiseurs et donnent des ordres de grandeurs de constantes de réaction (min^{-1}).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- AFNOR** (1996). Dosage de l'amidon - Méthode enzymatique., *Amidons et féculs natifs*, NF V03-606.
- AFNOR** (2010). NF EN ISO 712 Janvier 2010, *Céréales et produits céréaliers - Détermination de la teneur en eau - Méthode de référence*.
- Aguerre, R.J., Tolaba, M., Suarez, C.** (2008). Modeling volume changes in food drying and hydration. *Latin American Applied Research* 38(4), 345-349.
- Alsoy, S., Duda, J.L.** (2002). Influence of swelling and diffusion-induced convection on polymer sorption processes. *Aiche Journal* 48(9), 1849-1855.
- Bakalis, S., Kyritsi, A., Karathanos, V.T., Yanniotis, S.** (2009). Modeling of rice hydration using finite elements. *Journal of Food Engineering* 94(3-4), 321-325.
- Baks, T., Bruins, M.E., Janssen, A.E.M., Boom, R.M.** (2008). Effect of pressure and temperature on the gelatinization of starch at various starch concentrations. *Biomacromolecules* 9(1), 296-304.
- Baks, T., Ngene, I.S., van Soest, J.J.G., Janssen, A.E.M., Boom, R.M.** (2007). Comparison of methods to determine the degree of gelatinisation for both high and low starch concentrations. *Carbohydrate Polymers* 67(4), 481-490.
- Barba, A.A., d'Amore, M., Chirico, S., Lamberti, G., Titomanlio, G.** (2009). A general code to predict the drug release kinetics from different shaped matrices. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 36(2-3), 359-368.
- Bayram, M.** (2006). Determination of the cooking degree for bulgur production using amylose/iodine, centre cutting and light scattering methods. *Food Control* 17(5), 331-335.
- Bayram, M., Kaya, A., Oner, M.D.** (2004). Water absorption, leaching and color changes during the soaking for production of soy-bulgur. *Journal of Food Process Engineering* 27(2), 119-141.
- Bello, M., Tolaba, M.P., Aguerre, R.J., Suarez, C.** (2010). Modeling water uptake in a cereal grain during soaking. *Journal of Food Engineering* 97(1), 95-100.
- Bello, M., Tolaba, M.P., Suarez, C.** (2004). Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology* 37(8), 811-816.
- Bello, M.O., Tolaba, M.P., Suarez, C.** (2007). Water absorption and starch gelatinization in whole rice grain during soaking. *Lwt-Food Science and Technology* 40(2), 313-318.
- Benet, J.C., Mrani, I., Fras, G.** (2004). Strains and Stresses Induced by Water Transport in

Hygroscopic Elastic Media, in: Fremond, M., Maceri, F. (Ed.), *Novel Approaches in Civil Engineering*.

Bett-Garber, K.L., Champagne, E.T., Ingram, D.A., McClung, A.M. (2007). Influence of water-to-rice ratio on cooked rice flavor and texture. *Cereal Chemistry* 84(6), 614-619.

Biliaderis, C.G., Page, C.M., Maurice, T.J., Juliano, B.O. (1986). Thermal characterization of rice starches - A polymeric approach to phase-transitions of antigranulocytes starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 34(1), 6-14.

Billiris, M.A., Siebenmorgen, T.J., Meullenet, J.F., Mauromoustakos, A. (2012a). Rice degree of milling effects on hydration, texture, sensory and energy characteristics. Part 1. Cooking using excess water. *Journal of Food Engineering* 113(4), 559-568.

Billiris, M.A., Siebenmorgen, T.J., Wang, Y.J. (2012b). Rice degree of milling effects on hydration, texture, sensory and energy characteristics. Part 2. Cooking using fixed, water-to-rice ratios. *Journal of Food Engineering* 113(4), 589-597.

Blanshard, J.M.V. (1987). Starch granule structure and function: a physicochemical approach. *Critical Reports on Applied Chemistry* 13, 16-54.

Bohuon, P. (1995). Dehydration-impregnation by soaking treatment in ternary aqueous solution: experimental characterization and modelling of water and solute transport inside gel and meat product. Ph-D Thesis. Université of Montpellier II, France. 216 p.

Bona, E., da Silva, R.S.S.F., Borsato, D., Silva, L.H.M., de Souza Fidelis, D.A. (2007). Multicomponent diffusion modeling and simulation in prato cheese salting using brine at rest: The finite element method approach. *Journal of Food Engineering* 79(3), 771-778.

Bosmans, G.M., Lagrain, B., Deleu, L.J., Fierens, E., Hills, B.P., Delcour, J.A. (2012). Assignments of Proton Populations in Dough and Bread Using NMR Relaxometry of Starch, Gluten, and Flour Model Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60(21), 5461-5470.

Brazel, C.S., Peppas, N.A. (2000). Modeling of drug release from swellable polymers. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 49(1), 47-58.

Briffaz, A., Bohuon, P., Méot, J.M., Dornier, M., Mestres, C. (2013a). Modelling of water transport and swelling associated with starch gelatinization during rice cooking. *Submitted to Journal of Food Engineering*.

Briffaz, A., Mestres, C., Escoute, J., Lartaud, M., Dornier, M. (2012). Starch gelatinization distribution and peripheral cell disruption in cooking rice grains monitored by microscopy. *Journal of Cereal Science* 56(3), 699-705.

Briffaz, A., Mestres, C., Matencio, F., Pons, B., Dornier, M. (2013b). Modelling starch phase transitions and water uptake of rice kernels during cooking. *Submitted to Journal of Cereal Science*.

Broyart, B., Boudhrioua, N., Bonazzi, C., Daudin, J.-D. (2008). Modelling of moisture and

salt transport in gelatine gels during drying at constant temperature *Journal of Food Engineering* 81(4), 657-671.

Burt, D.J., Russell, P.L. (1983). Gelatinization of low water-content wheat-starch water mixtures - A combined study by differential scanning calorimetry and light-microscopy. *Starke* 35(10), 354-360.

Cafieri, S., Chillo, S., Mastromatteo, M., Suriano, N., Del Nobile, M.A. (2008). A mathematical model to predict the effect of shape on pasta hydration kinetic during cooking and overcooking. *Journal of Cereal Science* 48(3), 857-862.

Calzetta-Resio, A.N., Aguerre, R.J., Suarez, C. (2005). Analysis of simultaneous water absorption and water-starch reaction during soaking of amaranth grain. *Journal of Food Engineering* 68(2), 265-270.

Calzetta Resio, A.N., Aguerre, R.J., Suarez, C. (2003). Study of some factors affecting water absorption by amaranth grain during soaking. *Journal of Food Engineering* 60(4), 391-396.

Camera-roda, G., Sarti, G.C. (1990). Mass-transport with relaxation in polymers. *Aiche Journal* 36(6), 851-860.

Cameron, D.K., Wang, Y.J. (2005). A better understanding of factors that affect the hardness and stickiness of long-grain rice. *Cereal Chemistry* 82(2), 113-119.

Champagne, E.T., Wood, D.F., Juliano, B.O., Bechtel, D.B. (2004). Rice: chemistry and technology, third edition (Champagne, E.T. ed). AACCC.

Cheevitsopon, E., Noomhorm, A. (2011). Kinetics of hydration and dimensional changes of brown rice. *Journal of Food Processing and Preservation* 35(6), 840-849.

Colonna, P., Buleon, A. (1994). Transformations structurales de l'amidon, *La cuisson extrusion*. Technique et Documentation, Lavoisier, APRIA, Paris, pp. 17-43.

Colonna, P., Mercier, C. (1984). Macromolecular structure of wrinkled-pea and smooth-pea starch components. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 188(AUG), 59-CARB.

Colonna, P., Mercier, C. (1985). Gelatinization and melting of maize and pea starches with normal and high-amylose genotypes. *Phytochemistry* 24(8), 1667-1674.

Crowhurst, D.G., Creed, P.G. (2001). Effect of cooking method and variety on the sensory quality of rice. *Food Service Technology* 1(3/4), 133-140.

Cunningham, S.E., McMin, W.A.M., Magee, T.R.A., Richardson, P.S. (2007). Modelling water absorption of pasta during soaking. *Journal of Food Engineering* 82(4), 600-607.

Das, T., Subramanian, R., Chakkaravarthi, A., Singh, V., Ali, S.Z., Bordoloi, P.K. (2006). Energy conservation in domestic rice cooking. *Journal of Food Engineering* 75(2),

156-166.

Davey, M.J., Landman, K.A., McGuinness, M.J., Jin, H.N. (2002). Mathematical modeling of rice cooking and dissolution in beer production. *Aiche Journal* 48(8), 1811-1826.

Debet, M.R., Gidley, M.J. (2007). Why do gelatinized starch granules not dissolve completely? Roles for amylose, protein, and lipid in granule "Ghost" integrity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(12), 4752-4760.

Del Nobile, M.A., Buonocore, G.G., Panizza, A., Gambacorta, G. (2003). Modeling the spaghetti hydration kinetics during cooking and overcooking. *Journal of Food Science* 68(4), 1316-1323.

Donea, J., Huerta, A., Ponthot, J.-Ph., Rodriguez-Ferran, A. (2004). Arbitrary Lagrangian-Eulerian Methods, in: Stein, E., de Borst, R., Hugues T.J.R., (Ed.), *Encyclopedia of Computational Mechanics*. John Wiley & Sons.

Donovan, J.W. (1979). Phase-transitions of the starch-water system. *Biopolymers* 18(2), 263-275.

Donovan, J.W., Mapes, C.J. (1980). Multiple phase-transitions of starches and nageli amyloextrins. *Starke* 32(6), 190-193.

Doublier, J.L. (1981). Rheological studies on starch - flow behavior of wheat-starch pastes. *Starke* 33(12), 415-420.

Dutta, A., Chanda, A., Chakraborty, R. (2008). A Linear Driving Force (LDF) Approximation of Moisture Diffusion Kinetics in White Rice. *International Journal of Food Engineering* 4(8).

Elbert, G., Tolaba, M.P., Suarez, C. (2001). Model application: Hydration and gelatinization during rice parboiling. *Drying Technology* 19(3-4), 571-581.

Eliasson, A.C. (1980). Effect of water-content on the gelatinization of wheat-starch. *Starke* 32(8), 270-272.

Engels, C., Hendrickx, M., Samblanx, S.d., Gryze, I.d., Tobback, P. (1986). Modelling water diffusion during long-grain rice soaking. *Journal of Food Engineering* 5(1), 55-73.

Fao (2013). Suivi du marché du riz de la FAO (SMR), <http://www.fao.org/economic/est/publications/publications-sur-le-riz/suivi-du-marche-du-riz-smr/fr/>.

Fasano, A., Primicerio, M., Tesi, A. (2011). A mathematical model for spaghetti cooking with free boundaries. *Networks and Heterogeneous Media* 6(1), 37-60.

Fessas, D., Schiraldi, A. (2000). Starch gelatinization kinetics in bread dough - DSC investigations on 'simulated' baking processes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 61(2), 411-423.

- Flory, P.J.** (1953). Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca. New-York.
- Frias, J.M., Foucat, L., Bimbenet, J.J., Bonazzi, C.** (2002). Modeling of moisture profiles in paddy rice during drying mapped with magnetic resonance imaging. *Chemical Engineering Journal* 86(1-2), 173-178.
- Fukuoka, M., Mihori, T., Watanabe, H.** (2000). MRI observation and mathematical model simulation of water migration in wheat flour dough during boiling. *Journal of Food Science* 65(8), 1343-1348.
- Fukuoka, M., Ohta, K., Watanabe, H.** (2002). Determination of the terminal extent of starch gelatinization in a limited water system by DSC. *Journal of Food Engineering* 53(1), 39-42.
- Galdi, I., Lamberti, G.** (2012). Drug release from matrix systems: analysis by finite element methods. *Heat and Mass Transfer* 48(3), 519-528.
- Gallant, D.J., Guilbot, A.** (1969). Etude de l'ultrastructure du grain d'amidon à l'aide de nouvelles préparations en microscopie électronique. *Die Starke* 6, 156-163.
- Gani, A., Wani, S.M., Masoodi, F.A., Hameed, G.** (2012). Whole-grain cereal bioactive compounds and their health benefits: a review. *Journal of Food Processing and Technology* 3(3).
- Genkawa, T., Tanaka, F., Hamanaka, D., Uchino, T.** (2011). Incidence of open crack formation in short-grain polished rice during soaking in water at different temperatures. *Journal of Food Engineering* 103(4), 457-463.
- Gomi, Y., Fukuoka, M., Takeuchi, S., Mihori, T., Watanabe, H.** (1996). Effect of Temperature and Moisture Content on Water Diffusion Coefficients in Rice Starch/Water Mixtures. *Food Science and Technology International* 2(3), 171-173.
- Grassi, M., Grassi, G.** (2005). Mathematical modelling and controlled drug delivery: matrix systems. *Current drug delivery* 2(1), 97-116.
- Han, J.-A., Lim, S.-T.** (2009). Effect of Presoaking on Textural, Thermal, and Digestive Properties of Cooked Brown Rice. *Cereal Chemistry* 86(1), 100-105.
- Hanashiro, I., Ohta, K., Takeda, C., Mizukami, H., Takeda, Y.** (2004). Leaching of amylose and amylopectin during cooking of rice grains and their effect on adhesiveness of cooked rice. *Journal of Applied Glycoscience* 51(2), 349-354.
- Helbling, I.M., Ibarra, J.C.D., Luna, J.A., Cabrera, M.I., Grau, R.J.A.** (2010). Modeling of drug delivery from erodible and non-erodible laminated planar devices into a finite external medium. *Journal of Membrane Science* 350(1-2), 10-18.
- Hizukuri, S.** (1986). Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydr. Res.* 147, 342.

- Horigane, A.K., Takahashi, H., Maruyama, S., Ohtsubo, K.i., Yoshida, M.** (2006). Water penetration into rice grains during soaking observed by gradient echo magnetic resonance imaging. *Journal of Cereal Science* 44(3), 307-316.
- Huang, X., Qi, T., Wang, Z., Yang, D., Liu, X.** (2012). A Moisture Transmembrane Transfer Model for Pore Network Simulation of Plant Materials Drying. *Drying Technology* 30(15), 1742-1749.
- Igathinathane, C., Chattopadhyay, P.K.** (1999). Moisture diffusion modelling of drying in parboiled paddy components. Part II: Bran and husk. *Journal of Food Engineering* 41(2), 89-101.
- Irie, K., Horigane, A.K., Naito, S., Motoi, H., Yoshida, M.** (2004). Moisture distribution and texture of various types of cooked spaghetti. *Cereal Chemistry* 81(3), 350-355.
- Juliano, B.O.** (1971). A simplified assay for milled-rice amylose. *Cereal Sci. Today* 16, 334-336,338,360.
- Juliano, B.O.** (1972). Recent developments in rice grain research, *7th. Int. Assoc. Cereal Chem.*, Vienna, pp. 57-63.
- Juliano, B.V.O., Perez, C.M., Barber, S., Blakeney, A.B., Iwasaki, T., Shibuya, N., Keneaster, K.K., Chung, S.M., Laignelet, B., Launay, B., Delmundo, A.M., Suzuki, H., Shiki, J., Tsuji, S., Tokoyama, J., Tatsumi, K., Webb, B.D.** (1981). International cooperative comparison of instrument methods for cooked rice texture. *Journal of Texture Studies* 12(1), 17-38.
- Kar, A., Jacquier, J.C., Morgan, D.J., Lyng, J.G., McKenna, B.M.** (2005). Influence of lipid extraction process on the rheological characteristics, swelling power, and granule size of rice starches in excess water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53(21), 8259-8264.
- Kasai, M., Lewis, A.R., Ayabe, S., Hatae, K., Fyfe, C.A.** (2007). Quantitative NMR imaging study of the cooking of Japonica and Indica rice. *Food Research International* 40(8), 1020-1029.
- Kashaninejad, M., Maghsoudlou, Y., Rafiee, S., Khomeiri, M.** (2007). Study of hydration kinetics and density changes of rice (Tarom Mahali) during hydrothermal processing. *Journal of Food Engineering* 79(4), 1383-1390.
- Katzhendler, I., Hoffman, A., Goldberger, A., Friedman, M.** (1997). Modeling of drug release from erodible tablets. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 86(1), 110-115.
- Kojima, T.I., Horigane, A.K., Yoshida, M., Nagata, T., Nagasawa, A.** (2001). Change in the status of water in Japanese noodles during and after boiling observed by NMR micro imaging. *Journal of Food Science* 66(9), 1361-1365.
- Lamberti, G., Galdi, I., Barba, A.A.** (2011). Controlled release from hydrogel-based solid matrices. A model accounting for water up-take, swelling and erosion. *International Journal of Pharmaceutics* 407(1-2), 78-86.

- Leach, H.W., McCowen, L.D., Schoch, J.T.** (1959). Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chemistry* 36, 534-544.
- Maeda, I., Horigane, A.K., Yoshida, M., Aikawa, Y.** (2009). Water Diffusion in Buckwheat Noodles and Wheat Noodles during Boiling and Holding as Determined from MRI and Rectangular Cylinder Diffusion Model. *Food Science and Technology Research* 15(2), 107-116.
- Mahapatra, A.K., Lan, Y., Harris, D.L.** (2011). Influence of Moisture Content and Temperature on Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Rice Flours. *International Journal of Food Properties* 14(3), 675-683.
- Malumba, P., Jacquet, N., Delimme, G., Lefebvre, F., Bera, F.** (2013). The swelling behaviour of wheat starch granules during isothermal and non-isothermal treatments. *Journal of Food Engineering* 114(2), 199-206.
- Marchant, J.L., Blanshard, J.M.V.** (1978). Studies of dynamics of gelatinization of starch granules employing a small-angle light-scattering system. *Starke* 30(8), 257-264.
- McCarthy, K.L., Gonzalez, J.J., McCarthy, M.J.** (2002). Change in moisture distribution in lasagna pasta post cooking. *Journal of Food Science* 67(5), 1785-1789.
- McGuinness, M.J., Please, C.P., Fowkes, N., McGowan, P., Ryder, L., Forte, D.** (2000). Modelling the wetting and cooking of a single cereal grain. *IMA J Management Math* 11(1), 49-70.
- Mestres, C.** (1993). Parboiling ability of rice kernels from 7 cultivars grown in Camargue. *Sciences Des Aliments* 13(4), 645-662.
- Mestres, C., Matencio, F., Pons, B., Yajid, M., Fliedel, G.** (1996). A rapid method for the determination of amylose content by using Differential Scanning Calorimetry. *Starch-Starke* 48(1), 2-6.
- Mestres, C., Nago, M., Akissoe, N., Matencio, F.** (1997). End use quality of some African corn kernels .2. Cooking behavior of whole dry-milled maize flours; Incidence of storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45(3), 565-571.
- Mestres, C., Ribeyre, F., Pons, B., Fallet, V., Matencio, F.** (2011). Sensory texture of cooked rice is rather linked to chemical than to physical characteristics of raw grain. *Journal of Cereal Science* 53(1), 81-89.
- Meyer, C.J., Steudle, E., Peterson, C.A.** (2007). Patterns and kinetics of water uptake by soybean seeds. *Journal of Experimental Botany* 58(3), 717-732.
- Miles, M.J., Morris, V.J., Ring, S.G.** (1985). Gelation of amylose. *Carbohydrate Research* 135(2), 257-269.
- Mohoric, A., Vergeldt, F., Gerkema, E., de Jager, A., van Duynhoven, J., van Dalen, G., Van As, H.** (2004). Magnetic resonance imaging of single rice kernels during cooking. *Journal of Magnetic Resonance* 171(1), 157-162.

- Mortensen, M., Thybo, A.K., Bertram, H.C., Andersen, H.J., Engelsen, S.B.** (2005). Cooking effects on water distribution in potatoes using nuclear magnetic resonance relaxation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53(15), 5976-5981.
- Muramatsu, Y., Tagawa, A., Sakaguchi, E., Kasai, T.** (2006). Water absorption characteristics and volume changes of milled and brown rice during soaking. *Cereal Chemistry* 83(6), 624-631.
- Narasimhan, B.** (2001). Mathematical models describing polymer dissolution: consequences for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* 48(2-3), 195-210.
- Njintang, Y.N., Mbofung, C.M.F.** (2003). Kinetics of starch gelatinisation and mass transfer during cooking of taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) slices. *Starch-Starke* 55(3-4), 170-176.
- Ogawa, T., Kobayashi, T., Adachi, S.** (2011). Water sorption kinetics of spaghetti at different temperatures. *Food and Bioproducts Processing* 89(C2), 135-141.
- Ogawa, Y., Glenn, G.A., Orts, W.J., Wood, D.F.** (2003). Histological structures of cooked rice grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(24), 7019-7023.
- Okuda, R., Ishimura, T., Kanatani, A.** (2009). Study on rice cooking, part 1 : Effect of solid components in the rice cooking liquid on the rice grain surface. *Journal of Cookery Science of Japan* 42(6), 394-403.
- Ong, M.H., Blanshard, J.M.V.** (1995). Texture determinants in cooked, parboiled rice.1. Rice starch amylose and the fine-structure of amylopectin. *Journal of Cereal Science* 21(3), 251-260.
- Orford, P.D., Ring, S.G., Carroll, V., Miles, M.J., Morris, V.J.** (1987). The effect of concentration and botanical source on the gelation and retrogradation of starch. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 39(2), 169-177.
- Patindol, J., Gu, X., Wang, Y.-J.** (2010). Chemometric analysis of cooked rice texture in relation to starch fine structure and leaching characteristics. *Starch-Starke* 62(3-4), 188-197.
- Perez, J.H., Tanaka, F., Uchino, T.** (2012). Modeling of mass transfer and initiation of hygroscopically induced cracks in rice grains in a thermally controlled soaking condition: With dependency of diffusion coefficient to moisture content and temperature - A 3D finite element approach. *Journal of Food Engineering* 111(3), 519-527.
- Perez, S., Bertoft, E.** (2010). The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. *Starch-Starke* 62(8), 389-420.
- Perry, P.A., Fitzgerald, M.A., Gilbert, R.G.** (2006). Fluorescence recovery after photobleaching as a probe of diffusion in starch systems. *Biomacromolecules* 7(2), 521-530.
- Putseys, J.A., Lamberts, L., Delcour, J.A.** (2010). Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties. *Journal of Cereal Science* 51(3), 238-

247.

Ranghino, F. (1966). Valutazione delle resistenza del riso alla cottura, in base al tempo di gelatinizzazione dei granelli. *Il Riso* 15, 117-127.

Ring, S.G., Colonna, P., I'Anson, K.J., Kalichevsky, M.T., Miles, M.J., Morris, V.J., Orford, P.D. (1987). The gelation and crystallisation of amylopectin. *Carbohydrate Research* 162, 277-293.

Robin, J.P., Mercier, C., Charbonniere, R., Guilbot, A. (1974). Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry* 51(3), 389-406.

Roca, E., Guillard, V., Broyart, B., Guilbert, S., Gontard, N. (2008). Effective moisture diffusivity modelling versus food structure and hygroscopicity. *Food Chemistry* 106(4), 1428-1437.

Rocca-Polimeni, R., Flick, D., Vasseur, J. (2011). A model of heat and mass transfer inside a pressure cooker. *Journal of Food Engineering* 107(3-4), 393-404.

Sagol, S., Turhan, M., Sayar, S. (2006). A potential method for determining in situ gelatinization temperature of starch using initial water transfer rate in whole cereals. *Journal of Food Engineering* 76(3), 427-432.

Sarko, A., Wu, H.C.H. (1978). Crystal-structures of A-polymorphs, B-polymorphs and C-polymorphs of amylose and starch. *Starke* 30(3), 73-77.

Sayar, S., Turhan, M., Koksels, H. (2011). Solid loss during water absorption of chickpea (*Cicer Arietinum* L.). *Journal of Food Process Engineering* 34(4), 1172-1186.

Sayar, S., Turhan, M., Koksels, H. (2003). Application of unreacted-core model to in situ gelatinization of chickpea starch. *Journal of Food Engineering* 60(4), 349-356.

Sekiyama, Y., Horigane, A.K., Ono, H., Irie, K., Maeda, T., Yoshida, M. (2012). T-2 distribution of boiled dry spaghetti measured by MRI and its internal structure observed by fluorescence microscopy. *Food Research International* 48(2), 374-379.

Shi, J., Le Maguer, M. (2002). Osmotic dehydration of foods: Mass transfer and modeling aspects. *Food Reviews International* 18(4), 305-335.

Shittu, T.A., Olaniyi, M.B., Oyekanmi, A.A., Okeleye, K.A. (2012). Physical and Water Absorption Characteristics of Some Improved Rice Varieties. *Food and Bioprocess Technology* 5(1), 298-309.

Siepmann, J., Kranz, H., Bodmeier, R., Peppas, N.A. (1999). HPMC-matrices for controlled drug delivery: A new model combining diffusion, swelling, and dissolution mechanisms and predicting the release kinetics. *Pharmaceutical Research* 16(11), 1748-1756.

Siepmann, J., Siepmann, F. (2008). Mathematical modeling of drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics* 364(2), 328-343.

Singh, N., Kaur, L., Sodhi, N.S., Sekhon, K.S. (2005). Physicochemical, cooking and textural properties of milled rice from different Indian rice cultivars. *Food Chemistry* 89(2), 253-259.

Singh, V., Vishwanathan, K.H., Aswathanarayana, K.N., Indhudhara Swamy, Y.M. (2010). Hydration behaviour of food grains and modelling their moisture pick up as per Peleg's equation: Part I. Cereals. *Journal of Food Science and Technology* 47(1), 34-41.

Singhal, R.S., Pandit, A.B., Joshi, J.B., Patel, S.B., Danao, S.P., Shinde, Y.H., Gudekar, A.S., Bineesh, N.P., Tarade, K.M. (2012). Development of Efficient Designs of Cooking Systems. III. Kinetics of Cooking and Quality of Cooked Food, Including Nutrients, Anti-Nutrients, Taste, and Flavor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(4), 1923-1937.

Slade, L., Levine, H. (1993). Water relationships in starch transitions. *Carbohydrate Polymers* 21(2-3), 105-131.

Spigno, G., De Faveri, D.M. (2004). Gelatinization kinetics of rice starch studied by non-isothermal calorimetric technique: influence of extraction method, water concentration and heating rate. *Journal of Food Engineering* 62(4), 337-344.

Srichuwong, S., Sunarti, T.C., Mishima, T., Isono, N., Hisamatsu, M. (2005). Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydrate Polymers* 62(1), 25-34.

Srisawas, W., Jindal, V.K. (2007). Sensory evaluation of cooked rice in relation to water-to-rice ratio and physicochemical properties. *Journal of Texture Studies* 38(1), 21-41.

Stapley, A.G.F., Fryer, P.J., Gladden, L.F. (1998). Diffusion and reaction in whole wheat grains during boiling. *Aiche Journal* 44(8), 1777-1789.

Takeda, Y., Maruta, N., Hizukuri, S. (1992). Structures of amylose subfractions with different molecular sizes. *Carbohydrate Research* 226(2), 279-285.

Takeda, Y., Shirasaka, K., Hizukuri, S. (1984). Examination of the purity and structure of amylose by gel-permeation chromatography. *Carbohydrate Research* 132(1), 83-92.

Takeuchi, S., Maeda, M., Gomi, Y., Fukuoka, M., Watanabe, H. (1997). The change of moisture distribution in a rice grain during boiling as observed by NMR imaging. *Journal of Food Engineering* 33(3-4), 281-297.

Tamura, M., Ogawa, Y. (2012). Visualization of the coated layer at the surface of rice grain cooked with varying amounts of cooking water. *Journal of Cereal Science* 56(2), 404-409.

Tananuwong, K., Reid, D.S. (2004). DSC and NMR relaxation studies of starch-water interactions during gelatinization. *Carbohydrate Polymers* 58(3), 345-358.

Tester, R.F., Debon, S.J.J. (2000). Annealing of starch - a review. *International Journal of Biological Macromolecules* 27(1), 1-12.

- Tester, R.F., Morrison, W.R.** (1990). Swelling and gelatinization of cereal starches .1. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. *Cereal Chemistry* 67(6), 551-557.
- Thakur, A.K., Gupta, A.K.** (2006). Water absorption characteristics of paddy, brown rice and husk during soaking. *Journal of Food Engineering* 75(2), 252-257.
- Turhan, M., Gunasekaran, S.** (2002). Kinetics of in situ and in vitro gelatinization of hard and soft wheat starches during cooking in water. *Journal of Food Engineering* 52(1), 1-7.
- van den Doel, L.R., Mohoric, A., Vergeldt, F.J., van Duynhoven, J., Blonk, H., van Dalen, G., van As, H., van Vliet, L.J.** (2009). Mathematical Modeling of Water Uptake Through Diffusion in 3D Inhomogeneous Swelling Substrates. *Aiche Journal* 55(7), 1834-1848.
- van der Sman, R.G.M., Meinders, M.B.J.** (2011). Prediction of the state diagram of starch water mixtures using the Flory-Huggins free volume theory. *Soft Matter* 7(2), 429-442.
- Vandeputte, G.E., Derycke, V., Geeroms, J., Delcour, J.A.** (2003a). Rice starches. II. Structural aspects provide insight into swelling and pasting properties. *Journal of Cereal Science* 38(1), 53-59.
- Vandeputte, G.E., Vermeylen, R., Geeroms, J., Delcour, J.A.** (2003b). Rice starches. I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinisation behaviour of granular starch. *Journal of Cereal Science* 38(1), 43-52.
- Verlinden, B.E., Nicolai, B.M., Debaerdemaeker, J.** (1995). The starch gelatinization in potatoes during cooking in relation to the modeling of texture kinetics. *Journal of Food Engineering* 24(2), 165-179.
- Vermeylen, R., Derycke, V., Delcour, J.A., Goderis, B., Reynaers, H., Koch, M.H.J.** (2006). Structural transformations during gelatinization of starches in limited water: Combined wide- and small-angle X-ray scattering study. *Biomacromolecules* 7(4), 1231-1238.
- Vidal, V., Pons, B., Brunnschweiler, J., Handschin, S., Rouau, X., Mestres, C.** (2007). Cooking behavior of rice in relation to kernel physicochemical and structural properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(2), 336-346.
- Wani, A.A., Singh, P., Shah, M.A., Schweiggert-Weisz, U., Gul, K., Wani, I.A.** (2012). Rice Starch Diversity: Effects on Structural, Morphological, Thermal, and Physicochemical Properties-A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 11(5), 417-436.
- Watanabe, H., Fukuoka, M., Tomiya, A., Mihori, T.** (2001). A new non-Fickian diffusion model for water migration in starchy food during cooking. *Journal of Food Engineering* 49(1), 1-6.
- Watanabe, H., Yahata, Y., Fukuoka, M., Sakiyama, T., Mihori, T.** (2007). The thermodynamic basis for the Relative Water Demand Model that describes non-Fickian water diffusion in starchy foods. *Journal of Food Engineering* 83(2), 130-135.

Wu, N., Wang, L.S., Tan, D.C.W., Mochhala, S.M., Yang, Y.Y. (2005). Mathematical modeling and in vitro study of controlled drug release via a highly swellable and dissoluble polymer matrix: polyethylene oxide with high molecular weights. *Journal of Controlled Release* 102(3), 569-581.

Xiaowen, L., Lei, W., Jing, W., Junguo, L., Yuchang, Q. (2011). Characterization of water binding and dehydration in gelatinized starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(1), 256-262.

Xue, C., Fukuoka, M., Sakai, N. (2010). Prediction of the degree of starch gelatinization in wheat flour dough during microwave heating. *Journal of Food Engineering* 97(1), 40-45.

Yadav, B.K., Jindal, V.K. (2007a). Dimensional changes in milled rice (*Oryza sativa* L.) kernel during cooking in relation to its physicochemical properties by image analysis. *Journal of Food Engineering* 81(4), 710-720.

Yadav, B.K., Jindal, V.K. (2007b). Water uptake and solid loss during cooking of milled rice (*Oryza sativa* L.) in relation to its physicochemical properties. *Journal of Food Engineering* 80(1), 46-54.

Zhang, M.P., Yang, Z.C., Chow, L.L., Wang, C.H. (2003). Simulation of drug release from biodegradable polymeric microspheres with bulk and surface erosions. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 92(10), 2040-2056.

Zhu, H., Mukherjee, S., Dhall, A. (2011). A Finite Element Analysis of Coupling Between Water Absorption and Swelling of Foodstuffs During Soaking. *Transport in Porous Media* 88(3), 399-419.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION DES TRANSFERTS DE MATIÈRE COUPLÉS AUX TRANSITIONS THERMIQUES DE L'AMIDON AU COURS DE LA CUISSON DU RIZ

Résumé :

Le riz est l'aliment de base pour près de la moitié de la population mondiale. Le contrôle des propriétés texturales du grain de riz cuit (fermeté, collant) implique la maîtrise de ses propriétés physicochimiques qui varient en fonction des conditions de cuisson et qui résultent de processus de transport et de réactions. Pour cette maîtrise, la compréhension et la capacité à prédire les phénomènes mis en jeu lors de la cuisson du riz, sont des étapes essentielles. Dans ce cadre, deux démarches complémentaires ont été employées sur deux variétés de riz ronds Coréens *Chil-bo* et *Chu-cheong* blancs et bruns cuits en excès d'eau à 50, 75 et 95°C.

Une première, expérimentale, avec la description complète des transitions thermiques de l'amidon du riz incluant la construction de lois permettant d'obtenir les degrés de gélatinisation τ et de fusion ϕ des complexes amylose-lipides en fonction de la teneur en eau et de la température (DSC), la création d'un diagramme d'état de l'amidon, et enfin l'établissement des cinétiques de fronts de gélatinisation à 75 et 95°C par microscopie. L'étude cinétique de l'absorption d'eau (gravimétrie) ainsi que de la fuite d'amylose soluble du grain de riz (colorimétrie) en cuisson a permis de mettre en évidence l'effet favorisant de ces transitions sur sa vitesse d'hydratation, sur sa capacité d'absorption d'eau, et sur la disponibilité en amylose soluble. À ce titre, une loi de prédiction de la teneur en eau du grain de riz à l'équilibre a été établie. Ces transitions thermiques de l'amidon se sont avérées avoir aussi un impact majeur sur la déstructuration du grain observée par microscopie, provoquant une érosion périphérique pour la première fois mise en évidence. Concernant le riz brun, une méthode de coloration au lugol a permis de mettre en évidence la rupture progressive du péricarpe au cours de sa cuisson à 75°C.

Dans une seconde étape, une modélisation a permis de décrire et prédire le couplage de ces différents phénomènes. Deux modèles 1D couplant les transports de matière aux transitions thermiques de l'amidon et à la déformation du grain, y compris son érosion périphérique, ont été développés. Un concept original suppose l'existence de deux populations d'eau en fonction de l'état de l'amidon (natif ou qui gélatinise). Ces modèles ont été validés sur les cinétiques expérimentales d'hydratation, de fuite d'amylose, d'érosion de surface, et de front de gélatinisation pour les riz blanc et brun, prouvant leur robustesse. De plus, les profils prédits de teneur en eau et de gélatinisation ont su refléter correctement les propriétés de fermeté et de collant du riz cuit. Ce fait montre que ces modèles sont des outils potentiels pour un meilleur contrôle de la texture. Une adaptation 2D voire 3D permettrait d'améliorer la capacité de prédiction des modèles.

Mots clés : cuisson ; riz ; gélatinisation ; déformation ; transferts de matière.

EXPERIMENTAL STUDY AND MODELING OF MASS TRANSFER COUPLED WITH STARCH THERMAL TRANSITIONS DURING RICE COOKING

Abstract :

Rice is the staple of over half the world's population. Controlling cooked rice texture attributes (firmness, stickiness) implies to master its physicochemical properties which vary with cooking conditions and are the result of transfers and reactions. To achieve this goal, the understanding and modelling of the phenomena involved in rice cooking are needed. In this context, two complementary approaches have been used on two round Korean rice *Chil-bo* and *Chu-cheong* cultivars (both white and brown) cooked in excess water at 50, 75 and 95°C.

The first step aimed to fully describe rice starch thermal transitions. Laws were developed giving the level of starch gelatinization τ and of amylose-lipid complex fusion ϕ as a function of water content and temperature (DSC). A state diagram was also built, and gelatinization front kinetics was determined by microscopy for 75°C and 95°C cooking temperatures. The kinetic study of water uptake (gravimetry) as well as soluble amylose leaching (colorimetry) during rice cooking revealed the positive effect of these transitions on rice grain hydration speed, water absorption capacity, and soluble amylose availability. To integrate this property, a law was formulated to predict equilibrium water content in rice grain. These transitions had also a strong destabilizing effect on rice grain structure as observed by microscopy. This leads ultimately to rice peripheral erosion that was evidenced for the first time. In the case of brown rice, a lugol staining method allowed to observe the rice pericarp rupturing while being cooked at 75°C.

The second step consisted of the modelling of these phenomena being in interaction. Two 1D models coupling mass transport, starch thermal transitions and deformations (swelling and erosion) have been developed. An original concept considering two water populations according to starch state (native or gelatinized) was formulated. All the models were validated on experimental water uptake, soluble amylose, surface erosion and gelatinization front kinetics both for white and brown rice which shows their robustness. Moreover, predicted water content and gelatinization profiles reflected satisfactorily firmness and stickiness of cooked rice. This shows that the models can be potentially used for a better control of texture. A 2D or 3D modelling would improve model prediction capacity.

Keywords : cooking ; rice ; gelatinization ; deformation ; mass transfer.