

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
VEGETAL, ENVIRONNEMENT, NUTRITION, AGROALIMENTAIRE, MER

Année 2012

Mécanismes d'alvéolation de pâtes à pain en cours de fermentation

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Biotechnologies agroalimentaires
Spécialité : Sciences des Aliments

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Arnaud TURBIN-ORGER

Le 23 octobre 2012, devant le jury ci-dessous

Président	M. Jeremy PRUVOST, Professeur, GEPEA Saint-Nazaire
Rapporteurs	Mme Camille MICHON, Professeur, AgroParisTech Massy M. Arnaud SAINT-JALMES, Professeur, Institut de la Physique de Rennes
Examineurs	M. Jeremy PRUVOST, Professeur, GEPEA Saint-Nazaire M. Alain LE BAIL, Professeur GEPEA Nantes M. Luc SALVO, Professeur SIMAP Grenoble M. Martin WHITWORTH, Docteur Principal Scientist Campden BRI Gloucestershire M. Guy DELLA VALLE, Ingénieur de recherche, INRA Nantes
Membres invités	Mme Madeleine NLANDU MPUTU, Chef de Projet Catalip, Groupe Soufflet

Directeur de thèse : Guy Della Valle

À Carole et Louis...

Remerciements

Voici donc la séquence émotion, un moment émouvant pour le jeune docteur que je suis d'entreprendre l'écriture de mes remerciements. Cela signifie que c'est fini, ce qui en soi peut être une bonne nouvelle, d'autant que la suite va être pas mal non plus. Par ailleurs, cela permet de remercier toutes les personnes qui m'ont supporté, dans tous les sens du terme, au cours des années de thèse. Tout d'abord, je voudrais remercier les membres de mon jury. Merci à Camille Michon et Arnaud Saint-Jalmes de m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail, à Jérémie Pruvost d'avoir accepté de présider ce jury, ainsi qu'aux autres membres Luc Salvo, Alain LeBail et Martin Whitworth. Je remercie également Madeleine Nlandu Mputu comme membre invité.

Je remercie Monique Axelos et toute l'équipe de coordination du projet Dream pour avoir financé et donné un cadre à ce travail au sein du projet. Merci aussi aux partenaires du WP5, des produits céréaliers, pour leur collaboration.

Mes remerciements vont à Jacques Guéguen, directeur du laboratoire Biopolymères Interactions et Assemblages, de l'Inra de Nantes, pour m'avoir accueilli.

Je tiens à remercier Guy Della Valle qui a dirigé cette thèse. Tout au long de ces trois années, il a su orienter mes recherches aux bons moments en me laissant une autonomie appréciable et en me faisant découvrir la panification au travers de son regard de rhéologue. Il a toujours été disponible pour d'intenses discussions ponctuées de jeux de mots et calembours. Pour tout cela, sa confiance et son soutien, je le remercie vivement.

Je voudrais remercier aussi les membres de mes comités de thèse pour leurs points de vue et les discussions passionnantes que cela a pu engendrer lors des réunions de suivi. Merci donc à Amadou Ndiaye et Christophe Fernandez, de l'Inra de Bordeaux, pour leur agréable collaboration et leur présence au niveau du livre de connaissances, avec Guy ils m'ont fait découvrir un aspect de la recherche que je ne soupçonnais même pas : l'assemblage des connaissances. Luc Salvo, du laboratoire SIMAP de Grenoble pour ses remarques intelligentes et sa gentillesse, Gilles Trystram et Cédric Baudrit de l'AgroParisTech pour leur sympathie et leur participation à mes comités. Merci aussi à Sébastien Marze de l'unité BIA de l'Inra de Nantes pour ses remarques toujours justes et son aide, je le remercie pour m'avoir supporté et formé à la tensiométrie avec beaucoup de patience et de pédagogie. Enfin, merci à Stéphane Néron du CNAM de Paris, pour sa contribution, et l'intérêt porté à mes recherches. C'est avec plaisir que j'ai travaillé avec eux.

Mes remerciements vont également aux personnes qui ont participé à l'obtention des résultats de ce travail, notamment les membres de la ligne ID19 de l'ESRF (Grenoble), Elodie Boller pour sa disponibilité même lorsqu'il s'agit d'être réveillée en pleine nuit pour les problèmes techniques que nous avons rencontré au cours de l'expérimentation et Paul Tafforeau pour son expertise en reconstruction d'image. Merci aux personnes de l'unité BIA m'ayant accompagné dans mes manipulations, je remercie particulièrement André pour son aide pré-

cieuse sur la partie ultracentrifugation, qui ne fût pas si simple à mener compte tenu des pannes récurrentes de la machine, et surtout pour sa bonne humeur et son amitié. Merci à Marie-Jeanne Crépeau et Luc Saulnier pour leur appui sur la partie polysaccharides, Jean-Louis Doublier pour son aimable transmission de savoir et formation sur la partie rhéologie. Et enfin, merci à Anne-Laure Fameau pour sa connaissance des mousses (et pas que celles issues de la malterie) et sa jovialité. Je n'oublie pas de remercier Alain Sire pour sa participation. Ce fût aussi un plaisir de travailler avec l'ensemble des ces personnes.

Je souhaite remercier les Nano girls (and boys évidemment) pour l'agréable colloc' du deuxième étage, Claire et Bérénice de l'équipe ISD pour leur bonne humeur et leur sympathie.

Je finirais ces remerciements en pensant à tous les membres de l'équipe MC2 qui m'ont accompagné pendant ces trois années (et ils ont pas fini de me voir!). Particulièrement Laurent, mon colloc' de bureau, vif dans l'âme, sa passion pour la Carpe n'a d'égale que son amour pour le vif-mort posé. Il est en fait un "vrai" pêcheur avec un respect hors norme de la nature et de nos amis halieutiques. Ce fût un véritable plaisir de travailler avec lui, car oui nous avons aussi et surtout travaillé ensemble. Je le remercie pour son amitié, les franches rigolades et nos flâneries rivulaires, même si nous excellons plus dans la pêche des pin's en finesse (et oui nous pouvons être fins) que dans la recherche de plus gros spécimens aux leurres.

Merci bien évidemment, au maître Hubert Chiron qui m'a beaucoup appris sur la panification et dont la gentillesse et la bonne humeur ont rendu les manipulations matinales plus faciles. Son savoir-faire, sa générosité et sa serviabilité ont permis de travailler dans une ambiance toujours agréable.

Je remercie Roselyne et Marion qui m'ont aidé pour les manipulations et pour leur soutien. Merci à Roselyne toujours de bonne humeur, pour son Kouglouff et son Baeckeoffe, et merci à Marion de m'avoir permis de connaître en détails les entrailles de l'ultra-centrifugeuse. Merci à Anne-Laure qui m'a formé et aidé avec patience sur l'analyse d'image, désolé pour Ubuntu, ça partait d'une bonne intention. Merci aux autres membres de l'équipe pour la bonne ambiance de travail : Sophie, Agnès, Chloé, Kamal, Sofiane, Denis, Alain et Bruno. Merci aux non permanents que j'ai pu côtoyer Cyril, Georges, Fabien "Bibiche", Gildas "des bois", Anne, Diego "le pur" avec qui j'ai pu passer de très bons moments qu'ils soient scientifiques ou récréatifs. Mes remerciements vont aussi à Jane et Christine pour leur patience, leur disponibilité et sans qui rien de tout cela ne serait possible.

Et enfin et surtout, merci à ma Carole d'y avoir toujours cru, de m'avoir encouragé, soutenu et permis de réaliser ce parcours. Merci à mon Louis, né pendant la deuxième année de ma thèse, il m'a apporté une force et un courage insoupçonnés. À tous les deux, merci d'être là ...

Table des matières

Nomenclature	11
1 Introduction	19
2 Travaux antérieurs	23
2.1 Panification et constituants	23
2.1.1 La farine de blé	23
2.1.2 Les constituants minoritaires	34
2.1.3 Processus de fabrication des produits de panification	35
2.2 Modélisation du procédé de panification et assemblage de connaissances	40
2.3 Évolution des pâtes en fermentation	42
2.3.1 Comportement et rhéologie des pâtes	42
2.3.2 Augmentation du volume et structure alvéolaire des pâtes	50
2.4 La phase aqueuse de la pâte à pain : la liqueur de pâte	55
2.5 Les mousses liquides	56
2.5.1 Qu'est-ce qu'une mousse ?	56
2.5.2 Mécanismes de formation d'une mousse	58
2.5.3 Mécanismes de déstabilisation d'une mousse	61
2.5.4 Augmenter la stabilité des mousses par la nature du tensioactif	64
2.6 Objectif et démarche	64
3 Matériels et méthodes	67
3.1 Matériels	68
3.1.1 Matières premières	68
3.1.2 Fabrications des échantillons	69
3.2 Caractérisations macroscopiques des pâtes	72
3.2.1 Suivi de fermentation par imagerie en étuve	72
3.2.2 Propriétés mécaniques des pâtes en compression uniaxiale lubrifiée	73
3.3 Caractérisations des pâtes à l'échelle microscopiques	76
3.3.1 Suivi de fermentation par microscopie confocale à balayage laser	76
3.3.2 Suivi de fermentation des pâtes par Holotomographie aux rayons X	76
3.4 Extraction et analyses de la phase aqueuse de la pâte à pain, la liqueur de pâte	85
3.4.1 Extraction de la liqueur de pâte (LdP)	85

3.4.2	Composition des liqueurs de pâte	86
3.4.3	Propriétés rhéologiques de volume et de surface des liqueurs de pâte	87
3.4.4	Propriétés moussantes des liqueurs de pâte	90
3.5	Assemblage de connaissances	94
3.5.1	Objectifs	94
3.5.2	Architecture d'un livre	94
3.5.3	Création du livre	94
3.5.4	Mise en ligne du livre	96
4	Résultats et Discussion	99
4.1	Propriétés macroscopiques des pâtes à pain en fermentation	100
4.1.1	Suivi de fermentation par imagerie en étuve	100
4.1.2	Comportement élongationnel des pâtes à pain	109
4.2	Caractérisations microscopiques des pâtes à pain en fermentation	116
4.2.1	Étude de la croissance des bulles et de la structure des pâtes à pain par microtomographie aux rayons X	116
4.2.2	Observation de films fins par microscopie confocale à balayage laser	133
4.2.3	Assemblage des résultats obtenus sur les caractérisations microscopiques des pâtes :	136
4.3	Propriétés de la phase aqueuse de la pâte à pain : la liqueur de pâte (LdP)	137
4.3.1	Mise au point du protocole et étude de la répétabilité	137
4.3.2	Composition de la liqueur de pâte	141
4.3.3	Propriétés rhéologiques de la liqueur de pâte	150
4.3.4	Propriétés de tension de surface de la liqueur de pâte	153
4.3.5	Propriétés moussantes de la liqueur de pâte	154
5	Discussion générale et conclusions	163
	Bibliographie	175
	Annexes	186
A	Article	189
A.1	Article sous presse dans Journal Of Cereal Sciences	189
B	Pseudo-Holotomographie aux rayons X	198
B.1	Proposal soumis et accepté à l'ESRF	198
B.2	Planning de passage des échantillons	201
C	Assemblage de connaissances	205
C.1	Captures d'écrans des pages du livre de connaissances	205
C.2	Liste des pages du livre de connaissances	208
C.3	Intégration de modèle via une application flash : code et rendu	209

D	Caractérisation de la liqueur de pâte	213
D.1	Anova	213
D.2	Matière sèche	216
D.3	Dosage des lipides	217
D.4	Caractérisation des polysaccharides	224
D.5	Propriétés rhéologiques des LdP	224
D.6	Analyse en composantes principales des composition et propriétés des LdP .	224
	Résumé	226

NOMENCLATURE :

A :

a : Accroissement relatif de la loi de Gompertz
a' : Stabilité d'un pàton à t_0
A : Aire interfaciale
ACP : Analyse en composantes principales
AGL : Acides gras libres
AGP : Complexe arabinogalactane-protéine
AGT : Acides gras totaux
AG : Arabinoxylanes
AX : Arabinoxylanes
AXi : Arabinoxylanes insolubles
AXs : Arabinoxylanes solubles

B :

b : Taux de croissance maximal de la loi de Gompertz
b' : Temps caractéristique marquant le début de la phase stationnaire de la perte de stabilité d'un pàton

C :

c : Abscisse au point d'inflexion de la loi de Gompertz
c' : Valeur de la stabilité d'un pàton lorsque t tend vers l'infini
Ca : Nombre capillaire CPG : Chromatographie en phase gazeuse

D :

d : a + d la valeur approximative de Y lorsque x tend vers l'infini avec d « a issu de la loi de Gompertz
D : indice de drainage (s)
Da kDa : Dalton et kiloDalton
 δ : Delta, décalage de phase de la fréquence, angle de perte
 d_m : Densité de la matrice
DMTA : Analyse ThermoMécanique Dynamique
DP : Pression différentielle
Dr : Densité relative

E :

E : Module de Young kN/m^2
 e_c = Épaisseur critique de paroi
 E_i : Énergie interfaciale
 e_{min} = Épaisseur minimale de paroi détectable par la technique de XRT
 ϵ : Epsilon, déformation élongationnelle
 ϵ_b : Déformation biaxiale
 $\dot{\epsilon}_b$: Vitesse de déformation biaxiale (s^{-1})

ESRF : European Synchrotron Radiation Facility

η : Eta, viscosité apparente en cisaillement (Pa.s)

η_E : viscosité élongationnelle (Pa.s)

η^* : viscosité complexe (Pa.s)

F :

f : fréquence (Hz)

F : Force mesurée en LSF (N)

FEM : Méthode par éléments finis

FOV : Field of view, région d'observation

FPM : Faible poids moléculaire

FreqVol : Fréquence volumique

FreqVol : Fréquence volumique moyenne

Fv : Fraction volumique = Porosité

FVL : Fraction volumique de liquide de la pâte à pain = ϕ_{vliq}

G :

g : Constante gravitationnelle ($9,81 \text{ m.s}^{-2}$)

G' : Module de conservation ou élastique (Pa)

G'' : Module dissipatif ou visqueux (Pa)

G* : Module complexe (Pa)

γ : Gamma, déformation

$\dot{\gamma}$: Vitesse déformation (s^{-1})

γ_0 : Amplitude d'une déformation périodique sinusoïdale

H :

H : Hauteur du pâton

H_t : Hauteur du pâton au temps t

H_0 : Hauteur initiale du pâton

HPM : Haut poids moléculaire

I :

ICo : Indice de connectivité

IR : Indice de réfractométrie

K :

K : Consistance de la LdP

L :

LdC : Livre de connaissances

LdP : Liqueur de pâte

L_{max} : Largeur maximale du pâton (cm)

LPT : Lipides polaires totaux

LSF : Lubricated Squeezing flow, compression uniaxiale en conditions lubrifiées

M :

M : Indice de consistance ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)
MCBL : Microscopie confocale à balayage laser
MG : Matière grasse
 m_i : fraction massique des ingrédients
 m_p : masse de la pâte
MS : Matière sèche
MSLdP : Matière sèche de la LdP
 m_t : Fraction massique totale de la pâte
 μ : Moyenne de la distribution en épaisseur de paroi ajustée par la loi normale
MW : Masse moléculaire

N :

n : Indice d'écoulement
NG : Niveau de gris

O :

OG : Oregon Green
 ω : Oméga, pulsation

P :

P ou P(t) : Porosité
 P_c : Pression capillaire
 P_i : Pression interne
 P_l : Pression du liquide
 P_g : Pression du gaz
 Π_d : Pression de disjonction
PCF : Pain courant français
 ϕ : Fraction de liquide n°1 du foamsan
 ϕ_0 : Fraction de liquide n°1 initiale du foamsan
 ϕ_{vliq} : Fraction volumique de liquide de la pâte à pain = FVL
PHPM : Protéine de haut poids moléculaire
PM : Poids moléculaire kDa

prot

: Teneur en protéines mg/g de MS
ProtBH : Teneur en protéines en base humide mg/mL
ProtBS : Teneur en protéines en base sèche mg/g de MS
PTF : Pain de tradition française
Px : pixel

R :

R : Rayon d'une bulle
RDT X° : Rendement d'extraction

ρ : Rhô, masse volumique
ROI : Region d'intérêt
 R_{opt} : Résolution fixée par le dispositif optique de la XRT

S :

S : Surface (m^2)
S(t) : Stabilité
SEM : Scanning Electronic Microscopy, Microscopie électronique à balayage
SG : sous-unité gluténine
SHI : Strain hardening index, indice de rhéodurcissement
 σ : Sigma, contrainte (Pa) ou écart type de la distribution en épaisseur de paroi ajustée par la loi normale
 σ_0 : Sigma zéro, amplitude de la contrainte résultant de γ_0 (Pa)

T :

t : temps
 t^* : Temps caractéristique de la tension de surface (s)
 t_0 : Temps de stabilité des mousses de LdP (s)
T : Température °C
TAG : Triglycérides
 τ : Contrainte de la LdP (Pa)
 τ_0 : Contrainte seuil de la LdP (Pa)
Tg : Température de fusion °C
TGA : Analyse thermogravimétrique
 T_{pixel} : Taille d'un pixel
TS : Tension de surface (mN/m)

V :

v : Vitesse ou volume selon l'équation
 v_0 : Volume de mousse à t_0
V : Vitesse de déformation
VER : Volume élémentaire représentatif
 V_p : Volume du pàton
Vx : Voxel

X : x_i : fraction massique des ingrédients = m_i

XRT : X Ray Tomography, tomographie aux rayons X.

Introduction

Les procédés agro-alimentaires désignent les moyens utilisés par l'industrie agro-alimentaire pour transformer la matière première issue d'animaux ou végétale (céréales, fruits et légumes ...) en aliment pour le consommateur. L'ensemble des étapes de transformations nécessaires à la fabrication d'un produit peut être manuel, mécanisé voire complètement automatisé. Généralement spécifique à chaque entreprise et couvert par le secret de fabrication, le procédé fait intervenir des mécanismes qui provoquent des changements d'état de la matière. Dans le cadre du projet européen DREAM, démarré en Mai 2009, pour 4 ans, regroupant 18 partenaires publics et privés (figure 1.1 a), une tâche particulière est consacrée à l'assemblage de ces mécanismes dans le but de proposer des modèles mathématiques utilisables pour concevoir des aliments modèles aux structures et propriétés bien identifiées (WP1 figure 1.1 b). Ces aliments modèles doivent ensuite pouvoir être utilisés comme support d'études nutritionnelles, toxicologiques ou sensorielles par les partenaires (industriels, centres techniques, autres laboratoires publics). Pour répondre à un éventail aussi large de produits alimentaires que possible, quatre classes d'aliments modèles ont été définis : solides cellulaires remplis, réseau tissulaire protéique, systèmes gélifiés et dispersés, solides alvéolaires (figure 1.1 b) représentant, respectivement, les aliments d'origine végétale (fruits et légumes), les viandes, les produits laitiers et les produits céréaliers. Pour chacun, les types les plus pertinents de produits sont sélectionnés en fonction de critères incluant les caractéristiques structurales, les besoins industriels et sociétaux, en s'assurant que les avantages et les risques, l'importance économique et la durabilité, seront prises en considération. C'est à l'issue de cette étape que les partenaires du WP5 ont décidé de focaliser sur les produits de boulangerie.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans le cadre de ce projet, et plus particulièrement du lot intitulé "solides alvéolaires", en charge des produits céréaliers (WP5). Le type de produits est sélectionné par les partenaires du projet, en première approche, selon des critères (densité, teneur en eau) ; ce choix conditionne le domaine de compositions et de procédés étudiés par la suite. L'intérêt des participants s'est porté sur le pain (faible densité, teneur en eau élevée, de comportement plutôt ductile) et les biscuits, produits de densité plus élevée, plus secs et fragiles. Une fois le domaine de travail (procédé + composition) ainsi délimité, les savoir-faire professionnels et connaissances scientifiques disponibles sont collectés afin de faire le point sur les savoirs existants, de déterminer précisément les lacunes de connaissances et d'enrichir les modèles existants.

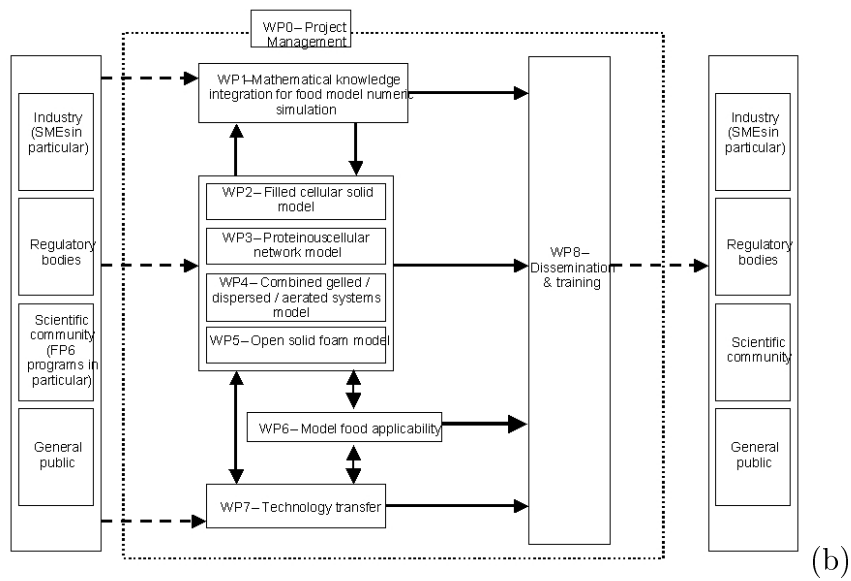


FIGURE 1.1 – Représentation des différents partenaires impliqués (a) et de l’organisation du projet Dream (b).

De nombreux aliments céréaliers (pain, biscuits, snacks), peuvent être considérés comme des solides alvéolaires et leur comportement (texture) convenablement décrits par des modèles mécaniques issus du modèle des solides cellulaires [1]. En revanche, l'élaboration d'une structure ciblée à partir de conditions opératoires données ne repose pas sur un modèle générique car les mécanismes de transformation dépendent du procédé (mélange, formage, cuisson, extrusion) et de la composition (% et type de matières grasses, sucres, fibres). A titre d'exemple, le modèle SAFES (Segui *et al.*, 2007) [2], basé sur la thermodynamique des processus irréversibles est inadapté dans le cas des grandes déformations et ne permet pas d'intégrer l'expertise des opérateurs, souvent déterminante dans les procédés d'industries agro-alimentaires.

Parmi les verrous scientifiques, une attention particulière est consacrée aux mécanismes d'alvéolation à l'échelle microscopique, qui sont encore méconnus, bien qu'incontournables, quels que soient les procédés et produits envisagés. Il s'agit donc d'étudier les phénomènes de croissance et de coalescence de bulles dans des pâtes modèles pendant les phases de fermentation. Pour le laboratoire d'accueil, l'unité "Biopolymères, Interactions et Assemblages" de l'INRA (BIA), ce travail est donc l'occasion de poursuivre les recherches sur la conception de solides céréaliers alvéolaires, entrepris dans le cadre de projets nationaux, notamment Canal-Slave (2002-2006), et ayant conduit à plusieurs thèses, comme celle de P. Babin (2005) qui constituera une référence pour ce travail.

A cet effet, différentes formulations sont élaborées dont certaines, appelées "Dream" sont l'objet d'addition de fibres, pour répondre à des enjeux nutritionnels ; une expérimentation de suivi par microtomographie-RX (ESRF-Grenoble) a été mise en place dans le but spécifique de visualiser ces phénomènes en 3D et d'apporter des informations quantitatives sur leur structure alvéolaire.

Parallèlement à l'étude des mécanismes d'alvéolation, l'assemblage des connaissances sur la panification est entrepris. Le but est de faire l'état des connaissances disponibles et de proposer aux scientifiques et industriels du domaine des connaissances nouvelles concernant la fabrication des produits alimentaires céréaliers alvéolaires. Les points d'intérêt portent sur les paramètres des procédés de fabrication (formulation, fermentation) et sur les propriétés structurales, mécaniques, et sensorielles des produits. A terme, l'objectif est de proposer un outil prédictif de la structure alvéolaire des produits, intégrant des dispositifs de simulation basés sur des modèles développés lors de l'étude des mécanismes d'alvéolation des pâtes.

Travaux antérieurs

2.1 Panification et constituants

Au cours du processus de fabrication des produits de panification, les différents constituants interagissent pour former une matrice continue, la pâte, contenant une dispersion de *nucléi* d'air. L'eau est un ingrédient essentiel à l'hydratation des différents constituants, notamment la farine et fibres associées, et à la formation de la structure de la pâte, même si l'ensemble des ingrédients utilisés participe à cette organisation.

2.1.1 La farine de blé

Le blé, dont est issu la farine, est une céréale, monocotylédone, appartenant au genre *Triticum* de la famille des *Gramineae*. Le grain est un fruit sec, appelé caryopse, constitué d'une graine et d'un tégument dont les enveloppes sont intimement soudées. Les deux espèces les plus cultivées sont le blé tendre (*Triticum aestivum*), principalement utilisé pour la fabrication des pains et biscuits, et le blé dur (*Triticum durum*) utilisé pour la fabrication des pâtes alimentaires et du couscous. La production mondiale de tous les types de blé est de 653 millions de tonnes lors de la campagne 2010-2011, c'est-à-dire près de 100 kg par habitant, pour l'ensemble de la population mondiale. En volume de production, c'est la quatrième culture mondiale derrière la canne à sucre, le maïs et le riz. La France vient au cinquième rang avec 5,6 % de la production mondiale mais l'ensemble de l'Union Européenne à 27 est le premier producteur mondial avec 143 millions de tonnes en 2010.

Le grain de blé est de forme ovoïde avec une longueur de 5 à 8 mm et un diamètre de 2 à 4 mm pour un poids de 20 à 50 mg. De l'extérieur vers l'intérieur du grain, on retrouve (figure 2.1) :

- le manteau du fruit (péricarpe) ;
- le manteau de la graine (testa) ;
- l'épiderme du nucelle (ou bande hyaline) ;
- l'albumen, constitué d'une couche de cellules dites à "aleurone", aussi nommée "l'aleurone", puis de cellules de réserve qui forment l'albumen amylicé contenant l'amidon et les protéines de réserve ;

- le germe.

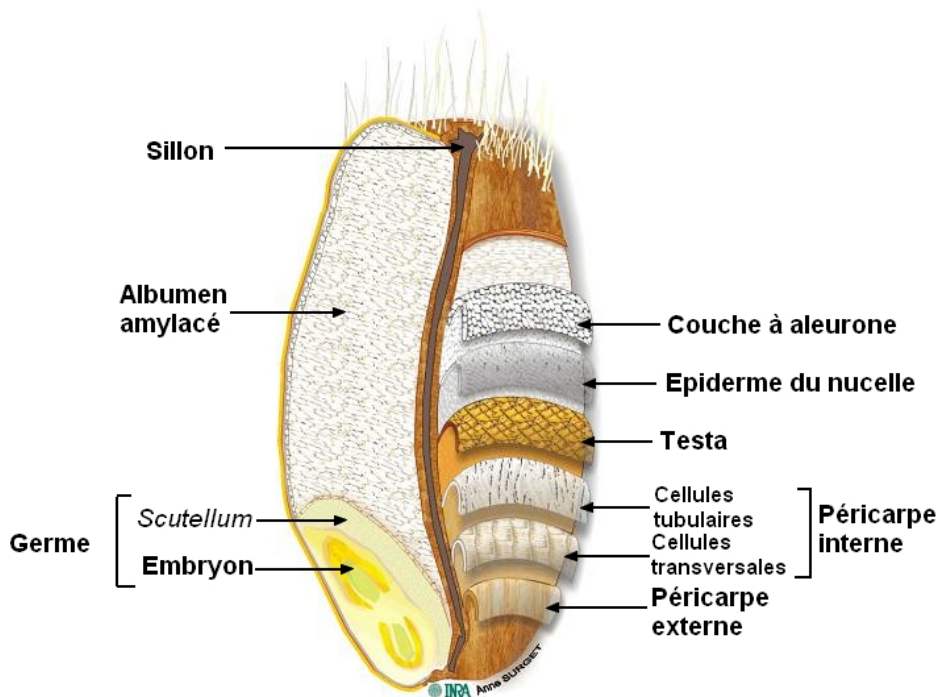


FIGURE 2.1 – Coupe longitudinale d'un grain de blé (d'après Surget et Barron, 2005)[3].

La farine de blé tendre est l'ingrédient de base des produits de panification. Son utilisation très répandue est liée à l'abondance de cette ressource et à la capacité de la pâte de farine à retenir le gaz permettant, ainsi, son expansion lors de la cuisson [4].

La farine est un composé complexe (tableau 2.1) comportant différents constituants (protéines, lipides, sucres ...) qui jouent un rôle direct ou indirect dans la structuration et l'aération de la pâte.

Constituants	% matière sèche dans le grain	% matière sèche dans la farine
Eau	14,5 - 15	14
Protéines	10 - 15	7 - 15
Amidon	67 - 71	63 - 72
Polysaccharides non amylicés	10 - 14	4,5 - 5
Lipides	2 - 3	1 - 2
Minéraux	1,5 - 2,5	-

TABLE 2.1 – Composition du grain et de la farine de blé [5, 6].

2.1.1.1 L'amidon

L'organisation structurale de l'amidon :

L'amidon est le principal polysaccharide de réserve des végétaux supérieurs, et c'est un des biopolymères fonctionnels les plus importants des aliments : c'est un agent de contrôle de la texture pour de nombreux produits céréaliers. Il est également ajouté en tant qu'ingrédient

fonctionnel dans des produits liquides (agent stabilisant, épaississant ou gélifiant), carnés (pouvoir liant) ou allégés (agent de texture). Ses propriétés fonctionnelles sont principalement contrôlées par les relations entre l'eau et l'amidon. L'amidon est un homopolymère de α -D-glucopyranose, et se présente comme un mélange de deux polymères aux structures primaires très différentes :

- L'amylose, 25-30 % dans l'amidon de blé [7], est une molécule linéaire constituée d'unités de α -D-glucopyranose liées par des liaisons de type α -(1,4) (figure 2.2(a)). L'amylose native du blé contient en moyenne 2000 à 3000 unités de glucose [8] réparties en 1 à 20 chaînes avec un degré de polymérisation moyen de 500. Sa masse moléculaire est de l'ordre de 10^6 Da ;
- L'amylopectine , 70-75 % dans l'amidon, est une molécule ramifiée. Les unités α -D-glucopyranose sont reliées par des liaisons de type α -(1,4) et α -(1,6) (figure 2.2(b)). Ces dernières représentent 5 à 6 % du nombre total de liaisons et sont à l'origine de la ramification, conduisant à des masses moléculaires (10^8 Da) beaucoup plus élevées que l'amylose [9].

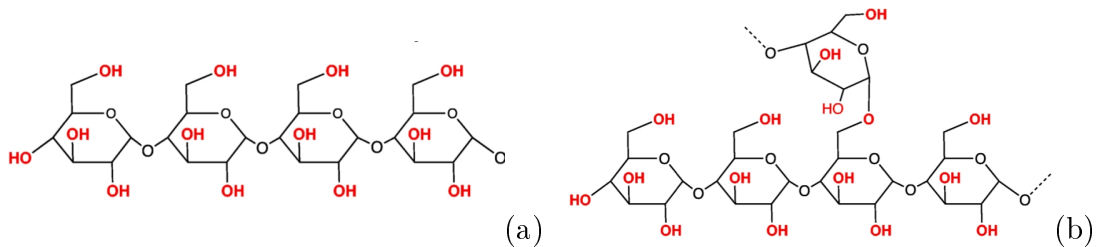


FIGURE 2.2 – Structures chimiques de l'amylose (a) et de l'amylopectine (b).

A l'échelle supramoléculaire, l'amidon s'organise en grains semi-cristallins. L'amidon de blé présente deux populations de grains : des gros grains lenticulaires appelés grains A (15 à 35 μm de diamètre) et des grains polyédriques plus petits appelés grains B (environ 10 μm de diamètre) [10]. En lumière polarisée, les grains d'amidon présentent une biréfringence positive, sous la forme d'une croix noire appelée croix de Malte. Cette croix indique une orientation radiale des chaînes de polymères à l'intérieur des grains, appelées cristallites [11, 12].

Au niveau macromoléculaire, l'ultrastructure du grain est formée de couches concentriques alternant zones amorphes et zones semi-cristallines [13, 14] (figure 2.3 (a)). Ces couches correspondraient aux anneaux de croissance du grain. Le degré de cristallinité des grains dépend de leur hydratation ; il est de l'ordre de 30%. Il a été montré que les anneaux semi-cristallins ont eux-mêmes une organisation lamellaire interne. Il s'agit d'une superposition de couches cristallines, doubles hélices de l'amylopectine arrangées parallèlement, et de couches amorphes, points de branchement de l'amylopectine [11] (figure 2.3 (b)).

Le rôle de l'amidon dans le procédé de panification est lié à ses interactions préférentielles avec l'eau lorsqu'il est soumis à un traitement thermique. Les phénomènes de gélatinisation, en excès d'eau et à température fixe, de fusion, et dépendante de la teneur en eau, analogue à celle d'un polymère semi-cristallin, peuvent conduire à la disparition de la cristallinité, l'amidon est alors dit amorphe. Selon sa teneur en eau et sa température T , il sera alors à l'état caoutchoutique ($T > T_g$) ou vitreux ($T < T_g$), T_g étant la température de transition

vitreuse qui dépend aussi de la teneur en eau. Des réorganisations structurales peuvent intervenir, telles que la rétrogradation qui conduit à la recristallisation.

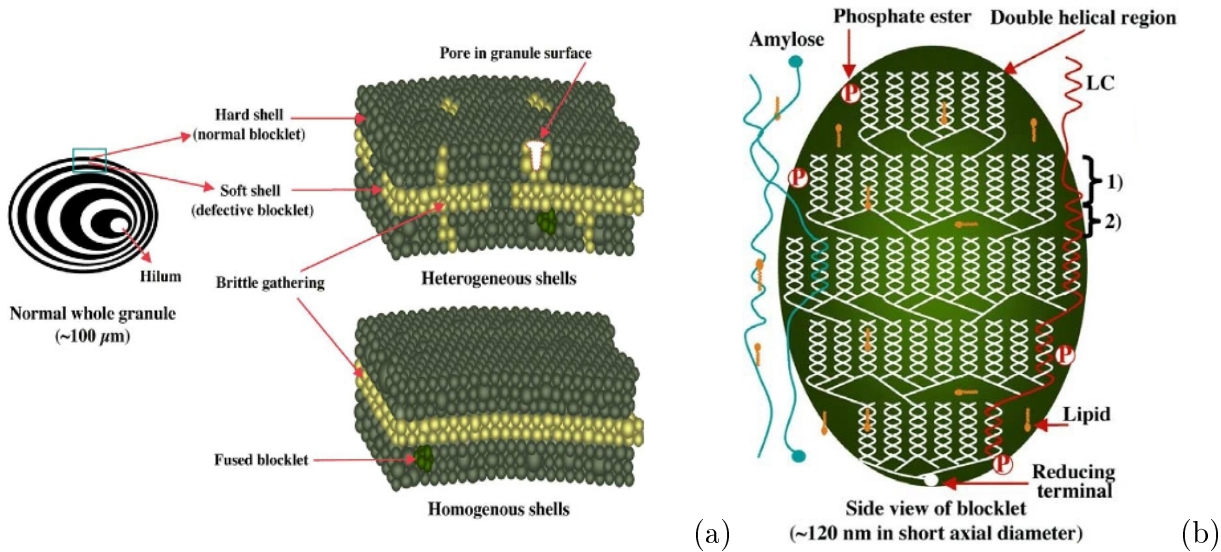


FIGURE 2.3 – Schéma d'organisation générale d'un grain d'amidon proposé par Tang *et al.* 2006 [15], avec l'alternance de couches amorphes et semi-cristallines représentant les anneaux de croissance avec leurs structures lamellaires internes (a) et la structure des couches semi-cristallines avec la structure en grappe de l'amylopectine (b).

Les transformations hydrothermiques de l'amidon :

La vaporisation de l'eau à l'intérieur de la pâte en cours de cuisson conduit à une stabilisation de sa température aux environs de 100 °C. Les évolutions de la teneur en eau et de la température conduisent à des valeurs qui permettent la gélatinisation et la fusion de l'amidon. En outre, les protéines du réseau de gluten subissent une thermoréticulation. Ces changements conduisent à la formation de la mie [16]. L'amylolyse par les α et β -amylases augmente avec la température, jusqu'à la dénaturation de ces enzymes vers 50 °C et 75 °C respectivement ; l'amylolyse est également favorisée par l'endommagement de l'amidon à la mouture et le début de la gélatinisation de l'amidon vers 55 °C [17]. Les changements subis par l'amidon au cours de la cuisson sont essentiels pour la formation de la mie [18]. En présence d'un excès d'eau (plus de 60 % base humide) et à une température supérieure à 60 °C, le grain d'amidon gonfle par sorption d'eau puis subit un changement d'état : c'est la gélatinisation (figure 2.4). Ce phénomène correspond à la perte de cristallinité, au gonflement irréversible des grains, et à la solubilisation des molécules d'amidon. La gélatinisation en excès d'eau intervient dans le domaine de température de 52 à 62 °C pour l'amidon de blé.

Rôle en panification :

L'amidon intervient de différentes manières au cours de la panification. C'est d'abord une source de sucres fermentescibles pour les levures. Pour certains auteurs, l'amidon n'aurait qu'un rôle de remplissage de la matrice protéique ; pourtant, il joue également un rôle essentiel dans l'absorption de l'eau [19] avec 45 % d'absorption de l'eau ajoutée à la farine (base

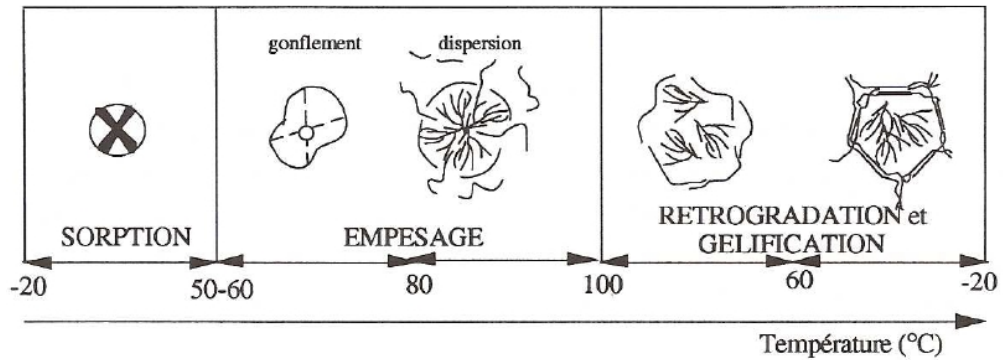


FIGURE 2.4 – Influence d'un traitement hydrothermique sur l'amidon.

farine). Ce rôle est d'autant plus important que la quantité de grains d'amidon endommagés mécaniquement au cours de la mouture est élevée (absorption : 0,5 à 3 g H₂O/g amidon endommagé [20]).

De plus, l'amidon contribue à la formation de la pâte par les interactions avec les protéines. Certains travaux [21] montrent également que l'aptitude à la panification des amidons de blé serait d'autant meilleure que leur température de gélatinisation est élevée. Ce phénomène est expliqué en supposant que la prise de volume du pain au four s'arrête au moment où l'amidon est gélatinisé et que le pain se développe d'autant plus que la gélatinisation est tardive. À la fin de la cuisson, l'état de gélatinisation de l'amidon a une influence importante sur la texture des produits céréaliers. Au cours du refroidissement, la réorganisation des macromolécules d'amylose et d'amylopectine (rétrogradation) a lieu en deux étapes : la nucléation puis la propagation. La propagation est la croissance des cristaux néoformés à partir des *nuclei*.

Ce phénomène de cristallisation est limité par la disponibilité de l'eau, et est affecté par

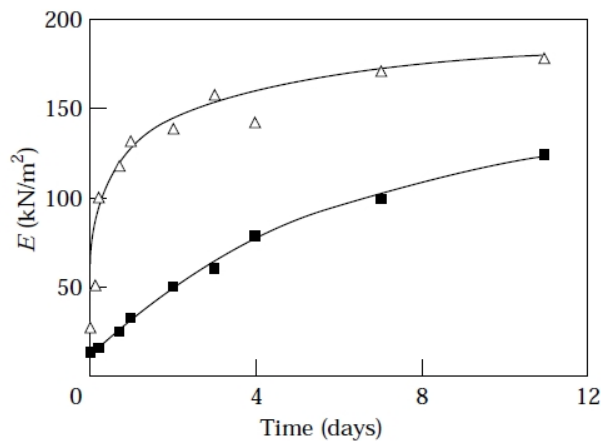


FIGURE 2.5 – Module de Young en fonction du temps de conservation de pains d'amidon de pommes de terre \triangle et de blé \blacksquare . T° de stockage = 20 °C [22].

la température : la nucléation est favorisée à basse température (c'est-à-dire vers la température de transition vitreuse T_g ≈ 5°C), tandis que la propagation l'est à des températures

supérieures. En fonction des conditions de stockage des produits, la gélification va rendre la texture plus ferme. Des travaux de compression sur la mie du pain de mie [22] montrent que la contrainte maximale s'accroît au cours du vieillissement (figure 2.5).

2.1.1.2 Les protéines

Les protéines sont le second constituant des farines en fraction massique en base sèche. Leur répartition est inégale dans le grain. La teneur en protéines dépend des conditions de développement de la plante, notamment en eau et engrais azotés, mais également des origines variétales. On distingue deux grandes classes de protéines du blé : les protéines de structure et les protéines de réserve. La principale difficulté pour la caractérisation des protéines a été le manque de méthode permettant leur solubilisation totale [23]. Depuis 1986, une nouvelle nomenclature basée sur leur état d'agrégation et leur teneur en soufre [24, 25] (tableau 2.2).

Protéines de structure et fonctionnelles 15-20%	Protéines de réserve - <i>Prolamines</i> 80-85%			
Protéines cytoplasmiques	Protéines monomériques - gliadines 30-40% PM = 25 à 75 kDa		Protéines polymériques - gluténines 40-50% PM > 100 kDa	
Albumines, Globulines 15-20%	Pauvres en soufre	Riches en soufre		Hauts poids moléculaires
	ω -gliadines (60 à 80 kDa) 4 à 8 %	α, β, γ -gliadines (30 à 40 kDa) 45 %	Gluténines-FPM (100 à 500 kDa) 32 à 40 %	Gluténines-HPM (> 500 kDa) 8 à 10 %

TABLE 2.2 – Caractéristiques des principales protéines de blé, % des protéines totales [5].

Les protéines de réserves : gliadines et gluténines :

Les prolamines, caractérisées par leur richesse en prolines et glutamines, constituent le gluten. Les protéines du gluten de blé hydratées ont des propriétés viscoélastiques essentielles pour la panification. Il est généralement admis que les gluténines contribuent à la ténacité et à l'élasticité du gluten alors que les gliadines facilitent son extensibilité. Les gliadines sont des protéines monomériques, associées par des liaisons hydrogènes et des interactions hydrophobes, ayant une masse moléculaire comprise entre 30 et 80 kDa. Les gluténines sont des polymères de plusieurs centaines de kDa constitués de sous-unités de faible (SG-FPM) ou haut (SG-HPM) poids moléculaire. L'aptitude des sous-unités gluténines à s'associer par des liaisons disulfures (S-S) est l'un des principaux facteurs du caractère panifiable du blé (figure 2.6).

Les structures primaires des sous-unités de gluténines sont bien caractérisées mais le schéma des interactions entre ces sous unités demeure un sujet de recherche [5]. Les complexes protéiques polydisperses de hauts poids moléculaires (SG-HPM) ont été étudiés par des méthodes biochimiques (systèmes chromatographiques et électrophorétiques). La relation struc-

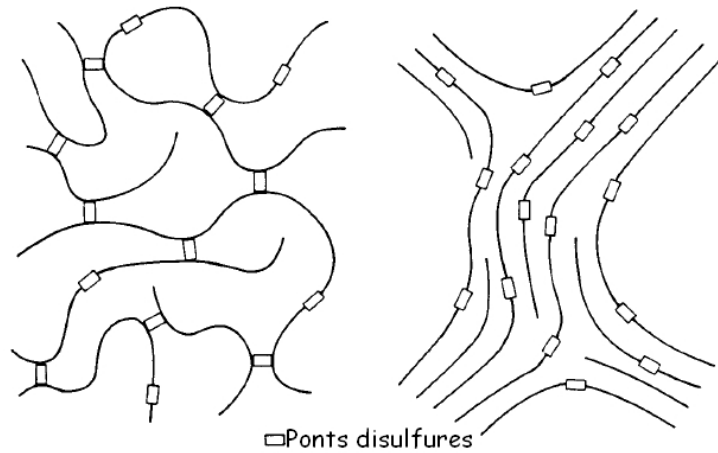


FIGURE 2.6 – Modèles d'organisation de la phase protéique dans la pâte. À gauche : protéine "géante", réseau de molécule de protéines enroulées avec des liaisons disulfure (covalentes) les associant. À droite : molécules de gluténines non branchées, avec des ponts disulfure au sein des chaînes, qui sont uniquement associées par des liaisons non covalentes et partiellement alignées. Selon Bloksma [26].

ture - fonction des composants de façon individuelle est étudiée par des tests rhéologiques associés à des techniques de microscopie (microscopie électronique à balayage ou à transmission, microscopie confocale à balayage laser). Lindsay et Skerritt, (1999) [27] ont ainsi pu montrer l'organisation des macropolymères de gluténines dans la pâte : les SG-HPM forment des chaînes linéaires regroupées en réseau (possibilité d'oligomères de SG-FPM insérés dans la chaîne), sur lesquelles se branchent sous forme de clusters et d'agrégats les SG-FPM (figure 2.7). Les liaisons impliquées dans les regroupements seraient du type liaisons S-S. Les gliadines n'auraient alors qu'un rôle de remplissage des "espaces vides".

Les protéines de structure : albumines et globulines :

Les albumines et globulines (protéines solubles) représentent 10 à 15 % des protéines de la farine. Elles sont caractérisées par leur richesse en cystéine et regroupent un ensemble de protéines aux propriétés fonctionnelles variées (enzymes : α -amylase, β -amylase, protéases, oxydoréductases, inhibiteurs d'enzymes, pouvoir émulsifiant et moussant). Parmi ces protéines de structure, on trouve une classe de protéines amphiphiles (purothionines, ligoline, friabiline, S-protéines, puroindolines), souvent accompagnées de lipides polaires [28]. Les friabilines et puroindolines (du grec puros, blé, et richesse en tryptophane (noyau indole)) se présentent à la surface des grains d'amidon et se lient aux lipides polaires du blé, au cours du pétrissage. Le dosage de ces protéines est un moyen indirect de dosage des lipides polaires localisés à la surface des grains [5]. Les puroindolines sont isolées de la farine par partition de phase en présence d'un détergent non anionique. Ce sont des protéines hydrosolubles de faibles poids moléculaires (13 kDa), localisées dans la couche à aleurone, dont une partie est mélangée à l'albumen au cours de l'extraction des farines. Si leur rôle fonctionnel n'a pas été déterminé précisément, en revanche, leur impact technologique est mieux connu : elles possèdent des propriétés moussantes [29, 30] et participeraient aux mécanismes de formation de la structure alvéolaire de la mie en stabilisant les interfaces gaz / liquide constituées de couches monomoléculaires de protéines et de lipides. Dubreil *et al.* [31] ont observé qu'une

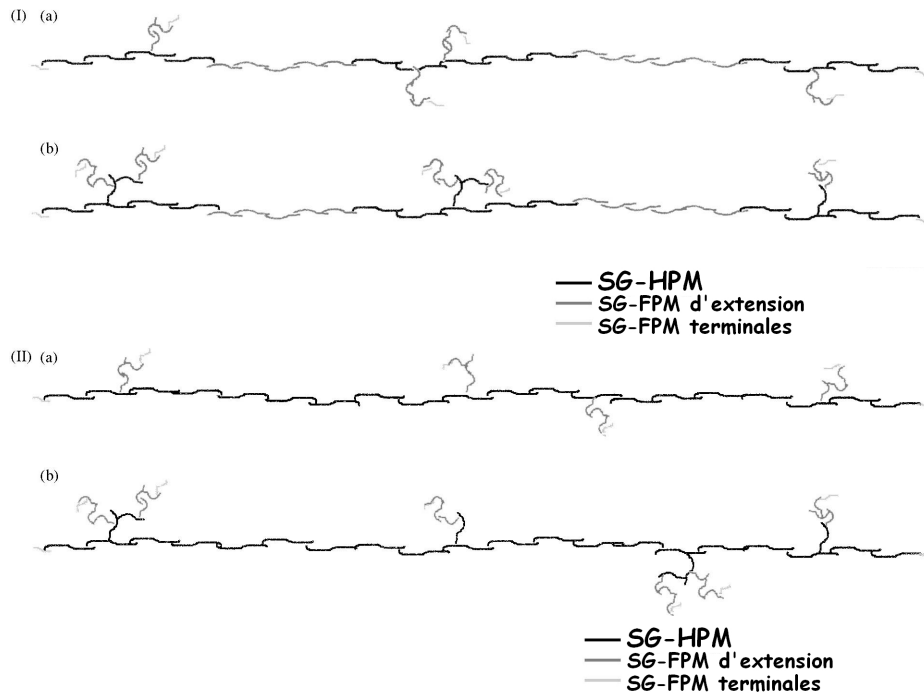


FIGURE 2.7 – Modèles d'organisation de structures pour les macropolymères de gluténines dans la pâte. I modèle "Backbone" comprenant des SG-FPM et SG-HPM au niveau de la chaîne linéaire avec des SG-FPM ramifiés (a) et des SG-FPM et SG-HPM ramifiés (b). II modèle "Branché" comprenant uniquement des SG-HPM au niveau de la chaîne linéaire avec des SG-FPM ramifiés (a) et des SG-FPM et SG-HPM ramifiés (b). Selon Lindsay et Skerritt [27].

addition de 0,1g pour 100g de farine (base sèche) de puuroindolines dans une farine modifie les propriétés rhéologiques des pâtes, le volume du pain et la structure de la mie dont l'alvéolation devient plus fine et régulière. Ce rôle a été confirmé sur la pâte en cours de fermentation, ainsi que sur ses propriétés rhéologiques [32, 33].

Transformation hydrothermiques des protéines :

Pour détailler les modifications induites par les traitements thermiques, il faut distinguer les deux familles de protéines : les protéines globulaires et les protéines du gluten. Les premières subissent deux étapes successives : une trans-conformation réversible des molécules, puis une association irréversible des molécules entre elles par interactions (hydrophobe, groupement thiol) : c'est la coagulation [34]. Les protéines de gluten ne subissent pas la première étape réversible de trans-conformation : la température induit directement la polymérisation irréversible des protéines par création de ponts disulfure (S-S).

Contrairement au rôle de la température, et en dépit de son intérêt pour le pétrissage, le rôle de l'énergie mécanique, des déformations, sur le réseau de gluten a été assez peu étudié mais son importance sur les propriétés rhéologiques [35] a été souligné. Shehzad *et al.* [36] ont suggéré que le degré de réticulation du réseau de gluten passait par un maximum en fonction de l'énergie mécanique ; au delà de ce maximum, on parle de surpétrissage.

Au cours de la cuisson de la pâte, l'accroissement de la température, jusqu'à environ 60 °C, provoque d'abord une diminution de la viscosité de la pâte [37]. Au-dessus de 60 °C, la visco-

sité augmente à cause de la gélatinisation de l'amidon, mais surtout de la thermoréticulation des gluténines. La transformation de la pâte en mie est alors avérée par un accroissement du module élastique, mesuré en analyse thermomécanique dynamique (DMTA) entre 55 et 70 °C et associée au gonflement des grains d'amidon [38], à l'ouverture des alvéoles [39], ainsi qu'à la réticulation des gluténines [40, 41].

2.1.1.3 Les lipides

Très longtemps négligés à cause de leur faible teneur (1 à 2 % en masse sèche dans la farine) les lipides endogènes jouent pourtant un rôle important sur les propriétés de la pâte, le comportement en cours de cuisson ainsi que sur le rassissement du pain. Les propriétés fonctionnelles des lipides dépendent de leur liaisons ou interactions avec les autres constituants de la farine, tels que l'amidon ou les protéines.

Organisation structurale :

Les lipides sont inégalement répartis dans le grain de blé : le germe et la couche aleurone sont particulièrement riches. L'albumen amyloacé (les farines) contient la plus grande part des lipides polaires. Les lipides sont classés suivant leur différence d'extractibilité aux solvants. On distingue les lipides libres ($\approx 50\%$ des lipides), extractibles avec des solvants hydrophobes (hexane, éther de pétrole, benzène, ...) et les lipides liés ($\approx 50\%$ des lipides) nécessitant des solvants plus polaires (alcool, ...) [42]. Les lipides libres interagissent avec les autres constituants de la farine par liaisons hydrophobes, tandis que les lipides liés établissent des liaisons hydrogènes et ioniques.

Les lipides libres sont constitués majoritairement de lipides neutres, ou apolaires (lipides de réserve du grain : mono, di et triglycérides, acides gras libres) tandis que les lipides liés sont plutôt constitués de lipides polaires (lipides de structure du grain : phospholipides et glycolipides) (figure 2.8). Certains lipides liés sont associés à l'amidon sous forme de complexe

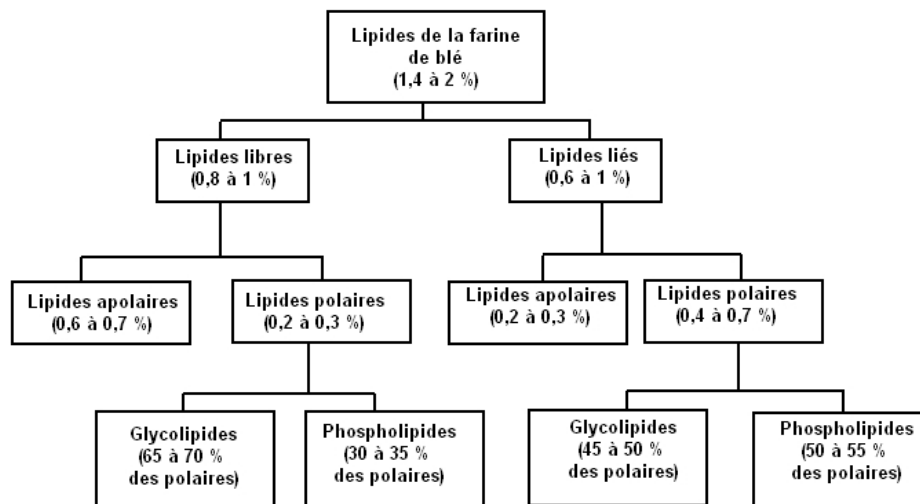


FIGURE 2.8 – Répartition des lipides libres et liés dans la farine de blé.

de cristallisation avec des molécules d'amylose : les lipides sont donc souvent classés en

lipides "amidon" ($\approx 25\%$ des lipides totaux) et "non amidon". Il a été montré que ces lipides "amidon" ne jouaient pas de rôle en panification, mais plutôt dans le rassissement de la mie. Les triglycérides (lipides apolaires) constituent la part majeure des lipides "amidon". Les lipides "non amidon" sont extractibles grâce à des solvants spécifiques et jouent un rôle en panification [17].

Propriétés fonctionnelles en panification :

Au cours du pétrissage, on observe une modification de la composition lipidique : les lipides libres forment des complexes avec les protéines (liaisons hydrogènes et interactions hydrophobes). A l'optimum de développement de la pâte, des gouttelettes lipidiques sont réparties dans la matrice protéique préférentiellement en périphérie des alvéoles [43]. Deux

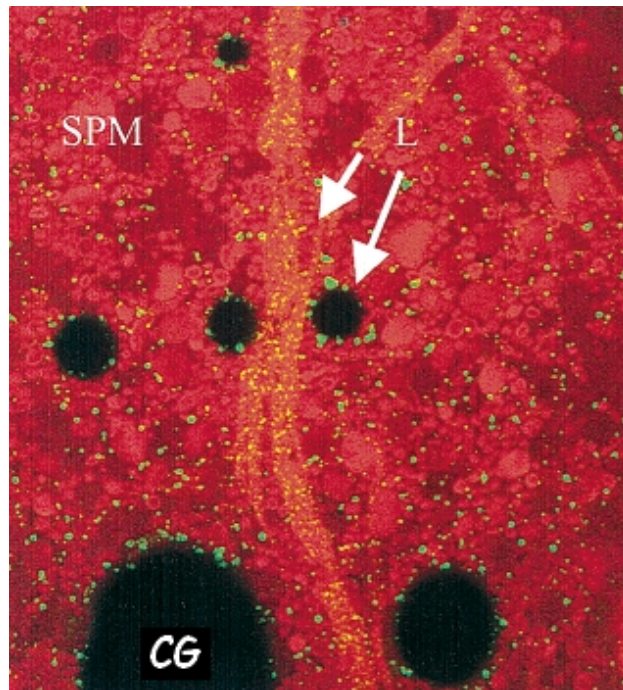


FIGURE 2.9 – Observation de pâte à pain en microscopie confocale à balayage laser. Lipides 'L' en vert et jaune marqués au Rhodol green (lipophile), matrice protéique 'SPM' en rouge marquée au Bodipy (hydrophile) et alvéoles 'CG' en noir [43].

phénomènes physico-chimiques font intervenir les lipides au cours de la panification :

- L'oxydation des acides gras poly-insaturés, catalysée par la lipoxygénase, qui provoque un réarrangement des liaisons S-S au sein du réseau protéique ;
- Des interactions lipides / protéines aux interfaces eau / air, qui interviennent sur la formation et la stabilité des alvéoles de gaz dans la pâte.

Les lipides polaires (phospholipides et glycolipides) jouent un rôle positif sur le volume du pain de part leur capacité à stabiliser les alvéoles gazeuses en participant au foisonnement de la pâte. Toutefois, ils ne sont pas essentiels à la rétention gazeuse (les protéines et les pentosanes les remplacent dans les farines délipidées) mais ils contribuent à son amélioration [4]. Au contraire, les lipides apolaires (triglycérides et les acides gras libres) exercent un effet

négatif sur le volume des pains [44] et possèdent également des propriétés antimoussantes [45].

2.1.1.4 Les fibres et les polysaccharides non amylacés

Les fibres représentent 10 à 14 % du grain de blé (base sèche) et proviennent principalement du péricarpe. Les fibres sont majoritairement constituées de polysaccharides, d'arabinoxylanes (AX), cellulose, β -glucanes, ainsi que de lignines, et, dans une moindre quantité, les arabinogalactanes-peptides, glucomannanes et protéines pariétales [46].

La cellulose est formée d'un enchaînement de glucose (β -D-Glucose) associé par des liaisons $\beta(1,4)$, dont le nombre peut atteindre 10000. Les fibres de cellulose forment entre elles des structures cristallines non solubles, résistantes aux attaques enzymatiques, acides et aux déformations physiques.

Les β -glucanes sont constitués de chaînes linéaires de glucose (β -D-glucopyranose) reliées par des liaisons $\beta(1,3)$ ou $\beta(1,4)$. Les β -glucanes représentent 10 à 15 % des polysaccharides non amylacés et sont insolubles dans l'eau.

Les pentosanes, présents à 70-80 % dans les cellules de l'albumen du grain de blé, sont constitués de polysaccharides non amylacés, formés d'unités d'anhydropentoses [19] :

- Les arabinoxylanes, majoritaires, sont constitués d'une chaîne de xyloses (β -D-xylopyranose) associée par liaisons $\beta(1-4)$, ramifiée (carbones 2 et 3 des xyloses) par des arabinoses (α -L-arabinofuranose). Certains arabinoxylanes (25 à 50 %) présentant une masse moléculaire et un taux de branchement faibles, sont hydrosolubles. L'insolubilité d'une fraction des arabinoxylanes proviendrait de la dimérisation de l'acide férulique, qui constitue un pont entre les molécules [47].
- Les arabinogalactanes sont constitués d'un squelette ramifié de D-galactoses (β -D-galactopyranose) liés en $\beta(1-3)$ et $\beta(1-6)$ et sur lesquels sont branchées des unités d' α -L-arabinofuranose. Ils sont très hydrosolubles et forment des complexes avec les protéines de la farine. Ces complexes (0,1 à 0,2 % de la farine) sont riches en acides féruliques et ont une forte aptitude à gélifier.

Une attention considérable a été portée aux pentosanes en raison de leur influence sur la qualité technologique des farines : en effet les arabinoxylanes sont caractérisés par une forte capacité d'absorption en eau : 10 à 11 fois leur masse pour des arabinoxylanes isolés, moins dans la pâte en raison de la compétition pour l'eau par les autres constituants hydratés de la farine [48]. Cette capacité d'absorption en eau influence fortement les caractéristiques rhéologiques des pâtes [49]. Le caractère bénéfique des pentosanes solubles a conduit à l'emploi d'enzymes pour solubiliser les pentosanes insolubles ou à leur incorporation pour améliorer les caractéristiques de la pâte [48]. Les pentosanes insolubles favorisent une prise d'eau hétérogène et trop importante au détriment de la formation du réseau de gluten ; tandis que les pentosanes solubles rendent cette prise d'eau homogène et régulée, tout au long de la formation du gluten. Les pentosanes ont également un effet sur la conservation des pains en ralentissant le dessèchement et le rassissement (rétrogradation de l'amidon) [50].

2.1.2 Les constituants minoritaires

- **La levure de boulangerie** (*Saccharomyces cerevisiae*) est un ingrédient naturel qui ne doit pas être confondu avec la poudre levante improprement appelée « levure chimique ». Elle est essentiellement utilisée en panification à une quantité de 1 à 2,5% du poids de la farine. Toutefois, cette dose peut croître jusqu'à 5% (biscottes,...) et 10% (brioches,...) [51]. L'action de la levure sur l'augmentation de volume des pâtons est détaillée en 2.3.2.
- **Les matières sucrantes** sont peu, ou pas, utilisées en panification, contrairement à la pâtisserie où elles atteignent jusqu'à 20% du poids total. En panification, leur utilisation est limitée aux produits de viennoiserie et aux pains de mie. La plupart des matières sucrantes sont des substances hydrocarbonées à faible poids moléculaire, appartenant à la grande famille des sucres. Mais, c'est le saccharose qui est la matière première sucrante la plus utilisée, en raison de sa pureté et de son faible coût [51, 52]. Il est recommandé d'utiliser des produits de fine granulation (diamètre de cristaux de l'ordre de $165 \mu\text{m}$), voire du sucre glace, notamment pour des processus de pétrissage courts [53]. Les sucres participent à la saveur des produits finis et assurent en grande partie la coloration de la croûte lors de la cuisson grâce aux réactions de Maillard [52]. Ils participent par ailleurs à la production de gaz lors de leur fermentation par les levures. Par ailleurs le sucre étant soluble aura tendance à capter l'eau d'autant plus qu'il sera en quantité élevée dans la pâte, diluant ainsi la teneur des autres composés solubles dans la phase aqueuse de la pâte et contribuant à l'augmentation de sa consistance. Les fortes concentrations en glucose conduiront à une pression osmotique élevée dans la phase aqueuse [54], où se trouvent les levures qui verront leur activité fermentaire diminuer [55].
- **Les matières grasses** sont utilisées en faible quantité en panification (moins de 5% du poids de la farine pour les biscottes). Sur le plan organoleptique, les corps gras confèrent au produit une saveur et un arôme particuliers. On distingue, dans les produits utilisés, les huiles, liquides à la température ambiante (huile de colza, tournesol,...), et les graisses dont les points de fusion sont supérieurs à la température ordinaire (margarine, beurre, huile de palme,...) [51]. Les matières grasses qui migrent en périphérie des bulles notamment dans la pâte biscuitière [19].
- **Le sel alimentaire** (NaCl) est présent dans la plupart des produits de panification à raison de 2% du poids de la farine en moyenne. Il est commercialisé sous forme de petits cristaux (dimension moyenne . $800 \mu\text{m}$) d'un blanc pur, obtenus par recristallisation après évaporation sous vide à haute température. Cet ingrédient est un exhausteur de goût et, parallèlement, on considère qu'il diminue les arrière goûts [56]. La diminution de sa dose dans le pain représente un enjeu nutritionnel important.
- **Les produits d'addition** : il est possible d'utiliser, dans la fabrication des produits de panification, certains composés dits "d'addition". Toutefois, leur utilisation est réglementée en terme de dose et d'étiquetage. Ils sont classés par rôle technologique organoleptique ou conservateur. Les produits d'addition les plus utilisés sont regroupés dans le tableau 2.3. Les produits de panification comportant de tels composés sont dits produits non traditionnels par opposition aux produits de panification de tradition (sans additifs) [56]. Leur emploi est basé sur l'action constatée après leur addition, sans

que le mécanisme en soit établi scientifiquement, tout au plus leur attribue-t-on un rôle potentiel.

Catégorie	Exemples	Exemples d'action
Produits d'oxydation et de réduction	Acide ascorbique Glucose oxydase Levure désactivée (glutathion) Farines de fèves et de soja	↗ de l'élasticité et ↘ de l'extensibilité de la pâte ↗ de la consistance de la pâte et ↘ du collant ↗ du développement et de l'extensibilité de la pâte Action sur les réactions de coloration croûte et mie
Émulsifiants	Lécithines E322 Monoglycérade saturé E471 Esters diacétyl-tartrique de monoglycérides E472	↘ de la porosité des pâtes ↗ de la régularité alvéolaire ↗ du volume des pains
Produits enzymatiques d'hydrolyse	Farine de malt Hémicellulases Lipases	↗ de l'activité fermentaire et des réactions de coloration ↗ du volume des pains et de la coloration de la croûte ↗ du volume des pains et de la régularité alvéolaire
Conservateurs	Acide sorbique et sorbates Acide acétique et acétates	↗ de la durée de conservation Effet antimicrobien et propriétés organoleptiques
Gluten vital de blé	↗ de la rétention gazeuse et de la fixation d'eau, ↘ du rassissement du pain	

TABLE 2.3 – Exemples de produits d'addition utilisés dans la fabrication des produits de panification [56].

2.1.3 Processus de fabrication des produits de panification

Du point de vue scientifique la panification est un processus en 4 étapes [37] :

- **Le pétrissage** consiste à transformer un milieu divisé et hydraté (les ingrédients) en un milieu macroscopiquement homogène viscoélastique (la pâte pétrie). La pâte est structurée par un réseau de gluten contenant des grains d'amidon en suspension.
- **La fermentation**, au cours de laquelle des bulles de gaz (CO_2) vont croître sous l'action fermentaire des levures et conférer à la pâte sa structure alvéolaire.
- **Le façonnage**; pour la panification française, une étape de façonnage est ajoutée en cours de fermentation, ce qui constitue une part essentielle du savoir-faire boulanger.
- **La cuisson**, qui va ensuite figer cette structure, fixant définitivement la texture de la mie, et former la croûte.

L'état de la matière et les propriétés qui gouvernent son comportement sont évalués à différentes échelles par des analyses thermiques et rhéologiques. Les transformations de pétrissage et de cuisson, ont fait l'objet d'études visant à établir des modèles de mélange des ingrédients

et de texturation, et de transferts thermiques. En raison du rôle essentiel de la structure alvéolaire, c'est l'étape de fermentation qui fait l'objet de cette étude.

2.1.3.1 Le pétrissage

Par l'action mécanique, le pétrissage a 3 fonctions [37] :

- l'homogénéisation de la pâte, par mélange avec de l'eau qui conduit un milieu divisé (la farine) à un milieu macroscopiquement homogène (la pâte) ;
- le développement de la pâte : les protéines s'associent et forment le réseau de gluten, ce qui conduit à des propriétés rhéologiques permettant une bonne rétention gazeuse ;
- l'incorporation d'air qui forme les noyaux des cellules gazeuses par brassage de la pâte.

Le frasage :

L'eau hydrate la farine, donne la cohésion à la pâte et fournit la mobilité nécessaire aux constituants de la farine pour effectuer des réactions chimiques. Au cours du pétrissage, par la multiplication des contacts, les molécules d'eau diffusent dans les particules de farine, se lient aux divers constituants, et favorisent leurs interactions. Selon les méthodes utilisées, on aboutit à des valeurs très variables de la répartition de l'eau : ainsi Roman-Gutierrez *et al.*, (2002) [57] estiment la répartition de l'eau à 88 % pour l'amidon, 10 % pour le gluten, et 2 % pour les pentosanes sans pétrissage. La quantité d'amidon endommagé à la mouture influe sur la quantité d'eau captée par l'amidon en sorption statique.

L'hydratation de la farine entraîne une transition vitreuse des protéines de gluten de blé et des zones amorphes de l'amidon [16]. A l'échelle moléculaire, la transition vitreuse correspond à une absorption d'énergie qui est liée, pour les composants, au passage de mobilités moléculaires locales de faible amplitude (état vitreux) à des mobilités de grande amplitude impliquant les chaînes macromoléculaires principales (état caoutchoutique). Les valeurs de température de transition vitreuse sont principalement influencées par les teneurs en plastifiants, en particulier la teneur en eau (figure 2.10). La transition vitreuse des zones amorphes de l'amidon favorise la pénétration d'eau dans les zones cristallines [58]. La transition vitreuse des protéines et l'apport d'énergie mécanique pendant le pétrissage permettent le développement d'un réseau viscoélastique continu.

Développement du réseau de gluten :

Les gliadines et les gluténines, les deux fractions protéiques du gluten, possèdent des caractéristiques différentes : les gliadines contiennent des ponts disulfure intramoléculaires, dont la rupture entraîne le dépliement de la molécule. Les sous-unités constitutives des gluténines sont reliées entre elles par des ponts disulfure en longues chaînes moléculaires linéaires. Contrairement aux gliadines, les ponts disulfure entre les sous-unités de gluténines sont intermoléculaires [26]. Les propriétés élastiques de la pâte seraient attribuées aux gluténines tandis que les gliadines seraient responsables de ses propriétés visqueuses avec la teneur en eau [59, 26]. Pendant le pétrissage, les molécules protéiques sont étirées en un réseau continu de feuillets, qui enchâssent les grains d'amidon. Les feuillets de protéines peuvent être considérés comme les initiateurs du réseau de gluten, et donc de la matrice de la pâte [35, 26] (figure 2.11). La formation optimale du réseau de gluten au pétrissage est essentielle pour la formation de la structure de la mie [60]. L'énergie spécifique développée par le pétrin doit

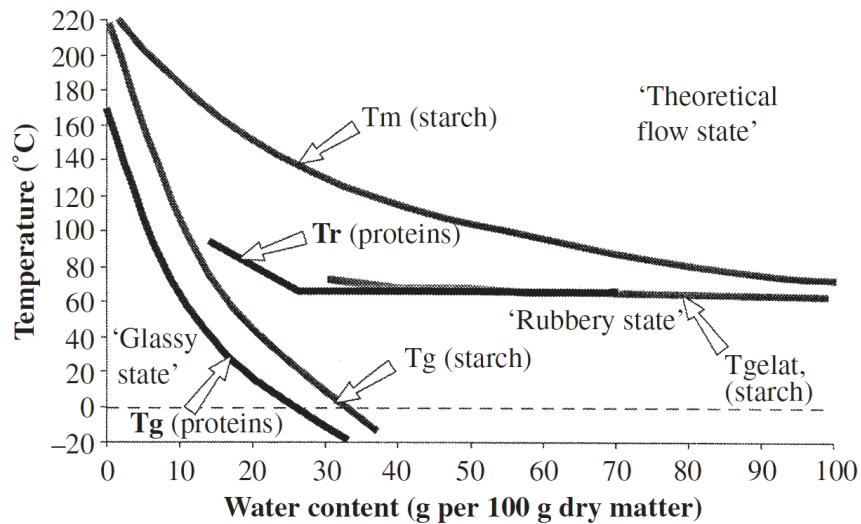


FIGURE 2.10 – Représentation schématique du diagramme d'état "température-teneur en eau" pour les principaux composants de la farine de blé (amidon et protéines du gluten) [16]. Tg est la température de transition vitreuse, Tm est la température de fusion, Tgelat. est la température de gélatinisation de l'amidon, et Tr est la température minimale de thermoréticulation des protéines.

être suffisante pour la formation du réseau sans provoquer une hausse de température de la pâte trop importante et un déchirement du réseau de gluten. En effet, Shehzad *et al.* ont montré un surpétrissage pour une énergie spécifique au-delà de 60 kJ/kg [36]. Les grains d'amidon remplissent environ 60% de la matrice viscoélastique de la pâte, c'est-à-dire sa phase non gazeuse, ou non aérée [26]. Au cours du pétrissage, les protéines, qui se sont liées entre elles, ainsi qu'avec les lipides de la farine et quelques composés glucidiques, forment un réseau viscoélastique encapsulant l'air, les grains d'amidon et d'autres éléments comme des fragments de son. Cette phase protéique continue, viscoélastique et imperméable pourra ainsi se distendre au cours de la fermentation et retenir le CO₂ produit.

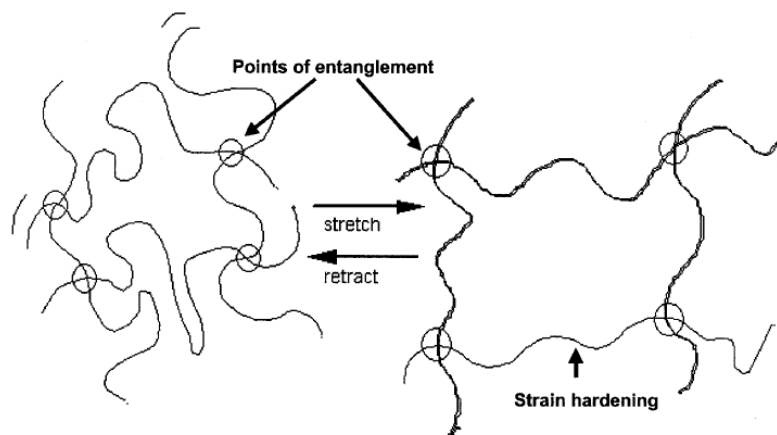


FIGURE 2.11 – Représentation schématique du réseau d'enchevêtrement du gluten avant et après étirement proposé par Dobraszcyk et Morgenstern [35].

L'encapsulation de *nuclei* d'air :

Lors du pétrissage, l'air, présent à l'origine dans la farine ou provenant de l'atmosphère au-dessus du pétrin, est incorporé à la pâte. Une partie se dissout dans la phase liquide de la pâte, l'autre forme des micro-bulles d'air. Ces bulles constituent le noyau des futures alvéoles du pain, où une partie du gaz carbonique produit par les levures va s'accumuler [4]. En effet, la densité de la matrice viscoélastique, calculée à partir de ses constituants est de l'ordre de 1,2 et sa valeur mesurée après pétrissage plutôt de 1,05 [61]. A l'issue du pétrissage, la pâte contient des micro-alvéoles gazeuses dispersées dans une phase viscoélastique apparemment homogène [26]. À l'échelle microscopique ($< 0,1$ mm), celle-ci est en fait constituée d'une phase protéique continue dans laquelle les grains d'amidon, les cellules de levures et d'autres constituants insolubles comme les fibres sont dispersés ; l'ensemble est appelé **matrice**. À l'échelle moléculaire ($< 0,1$ nm), la phase protéique apparaît également hétérogène : elle est composée d'une grande quantité d'eau avec des composés dissous et en particulier de fibres solubles, d'une variété de protéines dont une partie seulement est soluble, et de lipides adsorbés principalement sur les protéines insolubles [59, 26].

2.1.3.2 La fermentation

La fermentation comporte communément deux étapes :

- Le pointage, qui est une première fermentation, a lieu juste après le pétrissage ;
- L'apprêt suit l'étape de façonnage, qui consiste en une division de la pâte et une mise en forme des pâtons ; c'est une deuxième fermentation avant l'étape de cuisson.

L'ensemble de ces étapes dure entre une et plusieurs heures et constitue la fermentation, dont les mécanismes d'alvéolation (augmentation de la porosité, croissance de bulles et leurs interactions) et les propriétés rhéologiques y intervenant sont détaillés en 2.3.

Du point de vue technologique, le façonnage est une succession de laminage, enroulement et allongement de la pâte sans déchirement du réseau de gluten [62], ceci afin d'expulser le gaz et diviser les bulles. Du point de vue rhéologique, il s'agit de contraintes et déformations essentiellement en extension issues de sollicitations par compression de la pâte [63, 35]. Ces déformations conduisent à un alignement et à une orientation du réseau de gluten.

2.1.3.3 La cuisson

Les changements macroscopiques intervenant au cours de la cuisson sont la transformation de la pâte en une mie élastique et en croûte et, dans une moindre mesure, l'augmentation du volume de la pâte [37]. La cuisson fixe la structure alvéolaire acquise au cours de la fermentation, en fixant la structure de mousse devenue ouverte. Ces modifications sont concomitantes à une diminution de la teneur en eau, non uniforme.

L'augmentation du volume de la pâte :

Le volume du pain s'accroît, dès son introduction dans le four, par l'action combinée de plusieurs phénomènes :

- la quantité de CO_2 produite par les levures augmente jusqu'à leur destruction vers 50°C ;
- le CO_2 , l'éthanol et l'eau de la phase liquide s'évaporent vers les cellules gazeuses ;

- tous les gaz présents dans les alvéoles se dilatent sous l'effet de la température.

La rigidification de la matrice gluten-amidon :

Pendant la cuisson, la surface de la pâte, exposée à des températures élevées (au-dessus de 200 °C), subit une forte déshydratation de 40-50 % (base humide) à une teneur en eau d'environ 10 % [64]. L'amidon et les protéines participent aux réactions de dextrinisation, caramélisation et brunissement non enzymatique (réaction de Maillard).

La matrice solide de la mie consiste en une phase continue d'amidon gélatinisé et du réseau de gluten ; les grains d'amidon gélatinisés apparaissent gonflés et allongés [65, 66]. La gélatinisation de l'amidon dans la mie, évaluée par calorimétrie, est complète [67, 68]. Le changement d'état de l'amidon, notamment le gonflement des grains, ainsi que la thermoréticulation des protéines sont responsables de l'accroissement de module élastique observé en DMTA, entre 50 et 75 °C, qui traduit une rigidification de la matrice qui peut être associée à la transition pâte/mie [41].

La passage à une structure cellulaire ouverte :

Le phénomène de coalescence, qui a débuté à la fermentation, est accéléré à la cuisson. De 25 à 50°C, les alvéoles croissent ; entre 50 et 75 °C, les alvéoles subissent encore quelques modifications mais c'est surtout l'épaisseur des parois qui augmente [69, 70]. Cet intervalle de température (environ 50-75 °C) correspond à celui des modifications structurales de l'amidon et du gluten [37]. L'augmentation de viscosité de la pâte au-dessus de 60 °C, liée à ces modifications, entraîne une élévation de la tension dans les parois de la pâte. Ceci peut entraîner la rupture de ces parois [39]. Les gaz s'échappent alors, et l'excès de pression disparaît. Un manque d'extensibilité peut également causer une rupture prématurée des parois entre les cellules gazeuses et donc une perte de gaz [37].

2.1.3.4 Le vieillissement du pain

La rétrogradation de l'amidon, commencée dès le refroidissement du pain, se poursuit pendant son vieillissement. L'amylose et l'amylopectine se réorganisent séparément. L'eau augmente la mobilité des chaînes dans les régions amorphes, et favorise donc la cristallisation. Il y a une accélération de la vitesse de rétrogradation avec l'augmentation de l'hydratation, particulièrement dans les teneurs en eau entre 20 et 45% [58]. Cette nouvelle organisation rigidifie la mie et libère de l'eau, qui migre alors vers la croûte, tout en restant dans le pain. Gomez *et al.*, (2003) [71] observent que l'ajout de fibres de blé insolubles à la pâte augmente la fermeté de la mie du pain lorsqu'il est frais, et l'attribuent à l'épaississement des parois entourant les alvéoles gazeuses. Selon ces mêmes auteurs, l'ajout de fibres insolubles retarde le raffermissement de la mie au cours du stockage, par la capacité de rétention d'eau de ces fibres, qui empêche la perte d'eau de la mie, et par une possible interaction entre les fibres et l'amidon qui ralentirait la rétrogradation de l'amidon.

2.2 Modélisation du procédé de panification et assemblage de connaissances

La pâte subit une succession de modifications biochimiques et physiques tout au long du procédé de panification, depuis le mélange des ingrédients jusqu'au refroidissement après cuisson. Les modifications de structure de la pâte, reflétées par la modification des propriétés rhéologiques, conduisent à la texture finale de la mie et de la croûte du pain. L'incorporation de nouveaux ingrédients effectuée lors du pétrissage, à l'instar des fibres, va se répercuter tout au long de la chaîne de fabrication. Il est donc important de mettre en place une démarche globale qui, en mettant à profit les nombreux travaux scientifiques, propose des méthodes permettant d'appréhender ces modifications et de suggérer les adaptations nécessaires du procédé pour atteindre une qualité optimale. Ceci requiert une analyse systémique de la chaîne de fabrication (figure 2.12), afin de fixer un standard à partir duquel pourront être confectionnés différents produits "modèle".

D'un point de vue technologique, le processus de panification est linéaire et multiétapes [72], il dure entre 4 et 48 heures. Il est composé d'une succession d'opérations unitaires, chacune mettant en oeuvre différents phénomènes physico-chimiques et microbiologiques (figure 2.12).

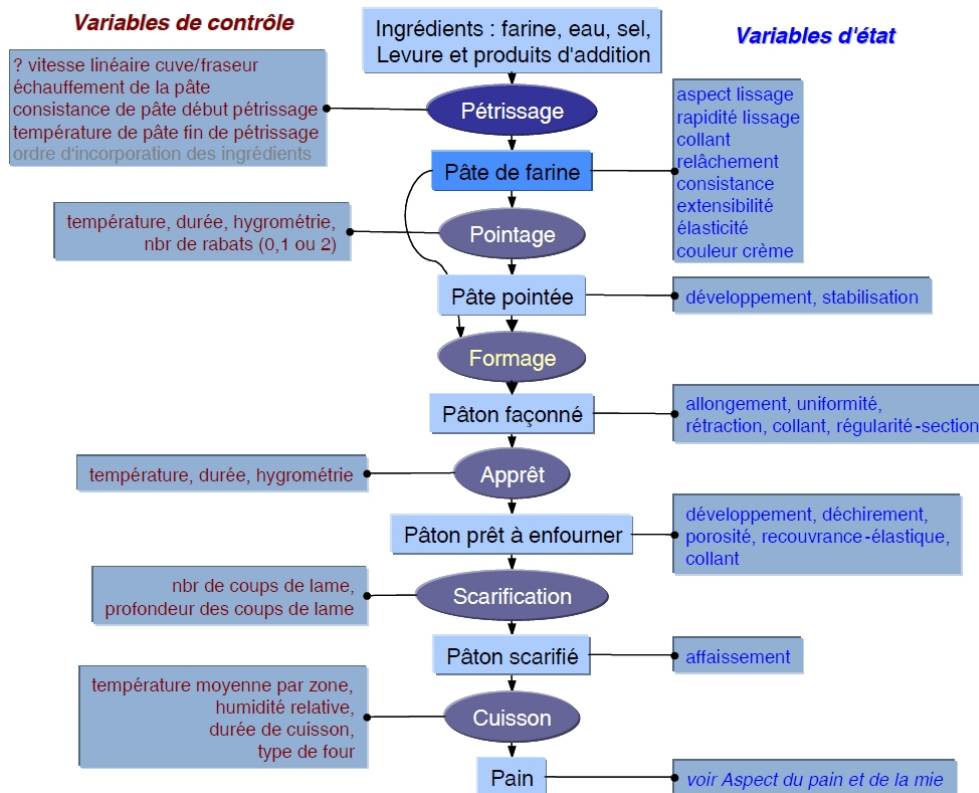


FIGURE 2.12 – Représentation systémique du processus de panification française et de ses variables d'après Roussel et Chiron [56] et Ndiaye *et al.* [72]

Le déroulement d'une opération unitaire est déterminé, avant tout, par les caractéristiques

et proportions des ingrédients ou par l'état de la pâte avant l'opération, et ensuite, par la conduite de l'opération, en intégrant l'atmosphère du fournil. Le procédé de transformation pour une opération unitaire traduit une intervention du boulanger sur les ingrédients ou la pâte. Il s'agit de sollicitations physiques (le bras du pétrin, la mise en forme de la pâte) ou de conditions environnementales (la température et l'humidité de la chambre de fermentation ou du four de cuisson).

L'état de la pâte est décrit par ses propriétés rhéologiques ou organoleptiques, qui sont des variables d'état ; le pilotage d'une opération unitaire est effectué par des variables de contrôle. Les caractéristiques et proportions des ingrédients sont décrites par des variables ingrédient. Une opération unitaire fait intervenir au moins une dizaine de variables en interaction.

Du point de vue technologique les processus de fabrication du pain courant français (PCF) et du pain de tradition française (PTF), les deux familles de pain les plus courantes en France, comportent en général neuf opérations unitaires : pétrissage, pointage, division, boulage, détente, mise en forme, apprêt, scarification, cuisson. Classiquement, on regroupe sous le terme "façonnage" les opérations de division, boulage, détente et mise en forme ; le terme "pétrissage" désigne, en réalité, les opérations de frassage (mélange initial des ingrédients en 2 ou 3 minutes) et de texturation (malaxage de la pâte durant 10 à 20 minutes), servant à constituer le réseau de gluten et à incorporer de l'air dans la pâte. Exception faite des opérations de fermentation, pointage et apprêt, qui durent de une à plusieurs heures, chacune des opérations unitaires est assez brève et dure entre 5 et 30 minutes. Les experts peuvent prédire l'état d'une pâte obtenue suite à l'exécution d'une opération unitaire, connaissant l'état de la pâte de départ et le procédé de fabrication suivi. Cela révèle une vision déterministe de l'évolution de l'état d'une pâte en panification.

Compte tenu des progrès accomplis dans la modélisation des procédés de transformation des industries agro-alimentaires [73], l'élaboration de produits de panification pourrait faire appel à des modèles numériques. Ceux-ci sont actuellement sous-employés, en raison, soit de leur caractère incomplet (ils ne prennent pas en compte toutes les opérations, tous les phénomènes), soit de leur trop grande complexité (formalisme mathématique, taille des calculs), qui les rendent inaccessibles aux utilisateurs potentiels, chercheurs, enseignants ou acteurs industriels. Ces modèles ont le plus souvent été développés pour interpréter des expériences complexes et non pour contribuer à l'aide à la décision. A titre d'exemple, même s'il présente actuellement le caractère générique le plus abouti, le modèle SAFES ("systematic approach to food engineering systems", [2]), illustre les difficultés précitées en se limitant aux opérations de fermentation et cuisson, puisqu'il ne prend pas en compte les grandes déformations, caractéristiques du pétrissage et du façonnage, et concerne des systèmes aux variables identifiées et aux propriétés connues.

Ces difficultés peuvent être contournées en définissant le domaine d'application restreint aux pains français (PCF, PTF), ce qui permet d'éviter les problèmes liés à des pratiques industrielles trop éloignées (pétrissage intense, fermentation courte et cuisson avec couvercle), typiques de celles employées dans le monde industriel anglo-saxon.

Le pétrissage, opération complexe, a été modélisé par des approches numériques par éléments finis (FEM, [74]) dans des conditions encore peu réalistes, mais a aussi fait l'objet d'une modélisation qualitative des dires d'expert [72]. De même la fermentation a également été modélisée en se basant sur des modèles numériques de croissances de bulles [75] par

éléments finis 3D (FEM-3D) [76], alors que des modèles phénoménologiques d'évolution de la porosité [77] paraissent plus aisément utilisables. Le même type de modèles rhéologiques a été proposé pour le façonnage des pâtes biscuitières [78]. Enfin, si la cuisson a également été récemment modélisée par FEM-3D [79] pour illustrer les performances de four, des modèles plus simples, notamment initiés par de Cindio et Corrêa (1995) [80], ou Zhang *et al.*, 2007 [81], peuvent conduire à la prévision de la densité et sa distribution. Si on se réfère au processus de panification (figure 2.12), il faudrait que les entrées et sorties de chacun de ces modèles soient précisément définies pour les assembler en une chaîne et pouvoir prédire densité et humidité, et, par suite, la texture des prototypes par des modèles phénoménologiques associant les structures alvéolaires [1] et les propriétés mécaniques intrinsèques, déterminées expérimentalement pour les différents matériaux biopolymères (amidon, protéines,...) [60, 82].

L'utilisation de ces différents modèles requiert un support informatique unifié. A l'issue du projet CANAL-Salve (2006), avait été élaboré un livre électronique de connaissances interrogeable via Internet (LdC-AsCoSalve), afin de rassembler les résultats du projet sous une forme interactive et fournir des éléments bibliographiques de compréhension aux partenaires [83]. Celui-ci contient actuellement des représentations graphiques, ou modèles, de chaînes d'activité, depuis le pétrissage jusqu'à la conservation, des cartes conceptuelles représentant les connaissances (concepts, méthodes) du générique au spécifique et les ontologies qui les relient et enfin des documents. Il peut être amélioré de façon à héberger des modèles numériques simples pour intégrer les connaissances scientifiques produites sur les aliments modèle et conduire au développement d'un outil d'aide à la décision. C'est sur ce modèle d'assemblage de connaissance, livre électronique spécifique du WP5 Dream, que sera basée une partie du travail de thèse.

2.3 Évolution des pâtes en fermentation

La pâte en cours de fermentation peut être conçue comme un milieu biphasique, les alvéoles gazeuses enrichies en CO₂ produit par les levures et la matrice amidon-gluten, elle-même, dont les propriétés rhéologiques vont jouer un rôle important pendant la fermentation.

2.3.1 Comportement et rhéologie des pâtes

La rhéologie décrit les relations entre les contraintes appliquées à un matériau et les déformations ou vitesses de déformation en résultant, en fonction du temps. Elle est essentielle pour définir les relations entre la structure et le comportement d'un milieu en écoulement. La structure de la pâte, c'est-à-dire l'arrangement spatial de ses composants et les forces les reliant, détermine ses propriétés rhéologiques, qui peuvent déterminer sa qualité boulangère [26] et influencer son alvéolation. La pâte est un matériau viscoélastique, c'est-à-dire possédant à la fois les propriétés d'un liquide, visqueux, et celles d'un solide, élastique.

2.3.1.1 Différents tests

Plusieurs tests meuniers, empiriques, sont utilisés pour étudier le comportement de la pâte. Parmi eux, le farinographe Brabender est un pétrin mesureur de couple, qui enregistre

la variation de la consistance, c'est-à-dire de la résistance, de la pâte au cours du pétrissage. L'essai permet de déterminer l'hydratation de la farine nécessaire pour atteindre une consistance fixée (500 unités Brabender), le temps de développement pour atteindre cette consistance, la période de stabilité de cette consistance, et l'intensité de l'affaiblissement après 12 minutes de pétrissage (figure 2.13).

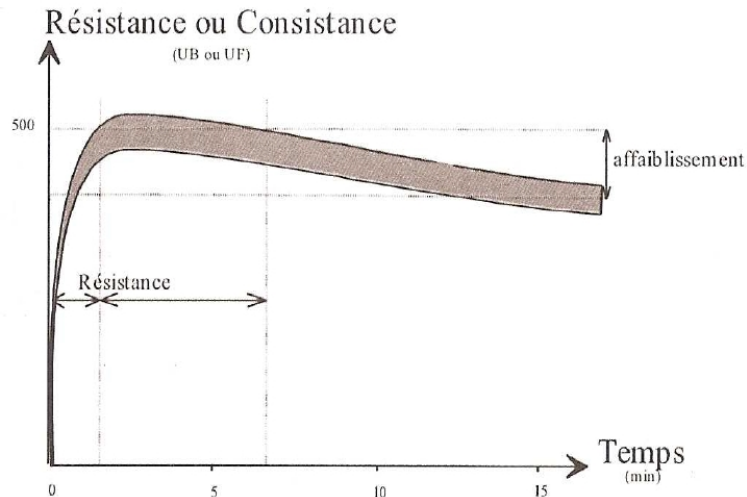


FIGURE 2.13 – Courbe de consistance obtenue au farinographe.

L'alvéographe Chopin est conçu pour mesurer la résistance d'un film de pâte à l'extension biaxiale. Après pétrissage et temps de repos de 20 minutes, une bulle de pâte est formée par gonflement, jusqu'à la rupture. L'alvéogramme fournit la pression maximale liée à la résistance à l'extension de la pâte, appelée ténacité, l'indice de gonflement lié à l'aptitude de la pâte à l'extension, et la force boulangère qui correspond au travail nécessaire à la déformation de la bulle jusqu'à la rupture (figure 2.14).

Ces différents tests sont très utilisés pour comparer les variétés de blé et déterminer leur « aptitude boulangère ». Ils ne mesurent pas les propriétés mécaniques intrinsèques des matériaux, car les modes de déformation qui leur sont associés sont complexes, d'où l'importance de recourir à des méthodes où les sollicitations sont "pures".

2.3.1.2 Rhéologie fondamentale

La connaissance de la relation contrainte-déformation (ou vitesse de déformation) permet de mieux appréhender le comportement d'un matériau au cours d'un procédé. Cette science s'est extrêmement développée pour les polymères synthétiques et beaucoup moins pour les biopolymères et les céréales pour différentes raisons : le travail s'effectue sur des matières très variables, évolutives, ayant une composition souvent complexe (amidon, protéines, eau, sucres, lipides) où de nombreuses interactions se développent.

La rhéologie a surtout été employée, en raison du lien avec l'étude sensorielle des aliments, dans le domaine alimentaire ; mais, en raison de la complexité de la matière, en particulier

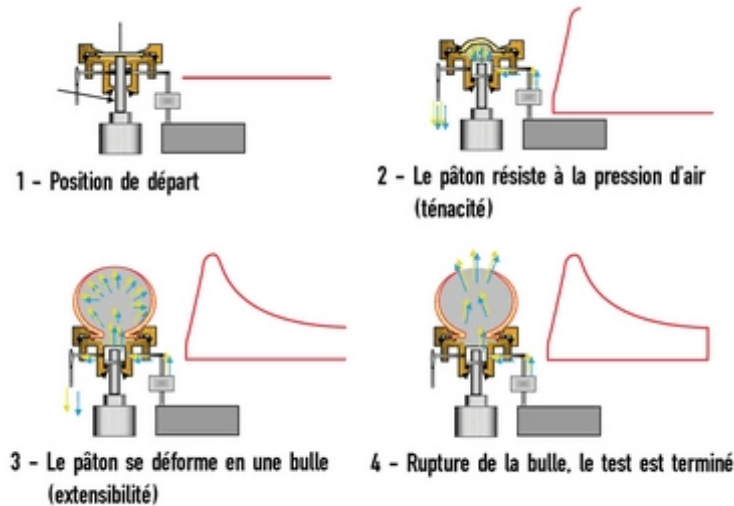


FIGURE 2.14 – Courbe d'évolution de la pression typique obtenue à l'alvéographe Chopin (<http://www.labsynergy.com>).

pour les produits céréaliers, il est difficile de relier les mesures à des éléments structuraux. De plus, les pâtes de farine sont des fluides très sensibles à la teneur en eau et plus généralement à la composition. Ces difficultés d'adaptation ont longtemps été un frein au développement de la rhéologie pour l'étude des produits à base de céréales, au profit de méthodes empiriques. Aujourd'hui pourtant une approche expérimentale plus objective se développe pour étudier les pâtes de farine : l'expression des propriétés mécaniques est indépendante de la taille et de la forme du matériau. Deux approches existent alors selon que l'on s'intéresse à la structure du matériau, ou bien à la définition de courbes d'écoulement ou de lois de comportement :

- une approche par la rhéologie aux faibles déformations : c'est-à-dire que l'on cherche à rester dans le domaine de linéarité viscoélastique du matériau (les déformations sont parfois inférieures à 0,1 %) ;
- l'obtention de courbes d'écoulement, plus proches des conditions d'utilisation du procédé, donc pour des déformations élevées, qui conduisent souvent à la déstructuration du matériau.

L'objectif des deux prochains paragraphes est de présenter les grandeurs et les outils utilisés pour l'étude rhéologique de pâtes de farine.

2.3.1.3 Rhéologie aux faibles déformations

L'étude en écoulement pour des déformations de très faibles amplitudes permet de caractériser le comportement viscoélastique des pâtes. Des essais utilisent des rhéomètres cône / plan ou bien plan / plan, pièces en rotation entre lesquelles l'échantillon de pâte est placé. Ces géométries permettent de contrôler précisément la déformation γ (ou bien la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$) ou la contrainte σ appliquée à l'échantillon. Une déformation γ périodique sinusoïdale d'amplitude γ_0 (fréquence f , pulsation $\omega = 2\pi f$) est imposée à l'échantillon, en cisaillement le plus souvent. Une contrainte d'amplitude σ_0 en résulte, proportionnelle au couple résultant de la déformation de l'échantillon. Dans le domaine de viscoplasticité

linéaire, dont la détermination est le préalable à toute caractérisation rhéologique du matériau, c'est à dire le domaine dans lequel les paramètres viscoélastiques sont indépendants de la déformation appliquée, la contrainte résultante est également sinusoïdale et de même fréquence f , mais avec un décalage de phase δ appelé angle de perte.

$$\gamma = \gamma_0 * \cos(\omega t) \quad (2.1)$$

$$\sigma = \sigma_0 * \cos(\omega t + \delta) \quad (2.2)$$

La valeur de δ caractérise le comportement du matériau étudié :

- Si $\delta = 0$, le système se comporte comme un solide élastique idéal et la contrainte est à chaque instant proportionnelle à la déformation (loi de Hooke).
- Si $\delta = \pi/2$, le système se comporte comme un liquide purement visqueux (newtonien) et la contrainte est proportionnelle à la vitesse de déformation (loi de Newton).
- Si $0 < \delta < \pi/2$, le système a un comportement viscoélastique. L'expression mathématique de γ et σ par des fonctions complexes permet de calculer plusieurs variables viscoélastiques telles que le module de conservation G' (ou élastique, "storage modulus") et le module dissipatif G'' (ou visqueux, "loss modulus") :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} * \cos\delta \quad (2.3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} * \sin\delta \quad (2.4)$$

Ces valeurs de module traduisent le fait qu'au cours d'une sollicitation harmonique, le matériau reçoit de l'énergie dont une partie est emmagasinée G' , et l'autre dissipée G'' (essentiellement sous forme de chaleur). Ces modules permettent de définir le module complexe G^* , la tangente de l'angle de déphasage $\tan \delta$ (ou angle de perte) et la viscosité complexe η^* :

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.5)$$

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.6)$$

$$\eta^* = \frac{1}{\omega} \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (2.7)$$

Généralement, un balayage en fréquence est effectué (10^{-1} à 100 rad/s), par exemple, pour caractériser le matériau dans le domaine linéaire. Pour un polymère fondu, aux basses fréquences (zone terminale), G'' est supérieur à G' et le comportement de liquide visqueux est dominant. Dans cette portion de courbe, la pente théorique est 1 pour G' et 2 pour G'' . Aux fréquences intermédiaires, on observe un croisement des modules qui montrent une évolution vers un comportement de solide élastique. Ensuite on arrive dans la région caoutchoutique ou le module de stockage est indépendant de la fréquence. Le comportement vitreux apparaît pour les plus hautes fréquences.

Quand la règle de Cox-Merz s'applique [84], la variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence ω est assimilable à la viscosité apparente η en cisaillement simple (vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$) mesurée en grandes déformations. Cette règle ne s'applique pas aux pâte de farine de blé [85], généralement parce que les grandes déformations modifient leur structure. La viscosité complexe permet de calculer les paramètres n (indice d'écoulement) et M

(indice de consistance) de la loi puissance décrivant le comportement viscoélastique :

$$\eta^* = M\omega^{n-1} \quad (2.8)$$

Pour les pâtes de farine de blé de comportement viscoélastique [86], une partie de la déformation imposée est recouvrable. Ce comportement est non linéaire [87] : le rapport entre la contrainte et la déformation n'est pas constant et la pâte apparaît plus consistante aux faibles déformations [37]. Pour obtenir des informations sur la structure de la pâte, c'est-à-dire sur l'arrangement spatial de ses constituants et les forces les reliant, des mesures rhéologiques en régime harmonique, aux faibles déformations (inférieures à 0,1 %) et donc non destructives de la structure, sont adaptées ; dans ce cas, on reste dans le domaine de linéarité viscoélastique (le rapport entre la contrainte et la déformation, ou module, demeure constant). Les mesures se pratiquent le plus souvent en cisaillement simple, mais peuvent également être développées en compression, comme c'est le cas pour les tests d'analyse thermomécanique dynamique, où la sollicitation est isochrone et la réponse enregistrée en fonction d'un balayage en température. Malgré de nombreux travaux, aucune corrélation satisfaisante n'a été obtenue entre ces propriétés et le comportement des pâtes au cours du procédé de panification, et plus particulièrement du pétrissage [35].

2.3.1.4 Rhéologie aux grandes déformations

En revanche, pour comprendre et prédire le comportement de la pâte pendant le procédé de transformation, les mesures doivent couvrir la gamme de vitesse et l'étendue de la déformation imposées par les machines [26]. Les mesures rhéologiques en grandes déformations cherchent à caractériser le matériau dans des conditions de contrainte ou de déformation les plus proches possible des sollicitations imposées au matériau dans les conditions réelles du procédé de fabrication. La pâte à pain subit un grand nombre de sollicitations depuis le pétrissage, pendant la fermentation, et jusqu'à la cuisson. Des tests prenant en compte la nature des contraintes subies par la pâte au cours de la panification ont été développés (tableau 2.4).

Étapes de panification	Ordre de grandeur de la vitesse de déformation (s ⁻¹)	Nature de la contrainte
Pétrissage	10 - 100	Cisaillement et extension
Façonnage	30	Cisaillement et extension
Laminage	10	Extension
Fermentation	10 ⁻³ à 10 ⁻⁴	Extension biaxiale
Cuisson	10 ⁻² à 10 ⁻³	Extension biaxiale

TABLE 2.4 – Contrainte subies par la pâte au cours de la panification [88].

Des tests prenant en compte la nature des contraintes subies par la pâte, en cisaillement ou par extension (élongationnel), au cours du procédé ont été développés. Ne seront explicités dans ce paragraphe que deux tests de mesure rhéologique aux grandes déformations : les essais de fluage / recouvrance (creep test) en cisaillement simple et les essais de compression uniaxiale en conditions lubrifiées ("Lubricated Squeezing Flow" ou LSF) pour le mode

bi-extensionnel. Ce sont en effet les tests les plus utilisés et la LSF sera la méthode utilisée dans cette étude pour déterminer les propriétés élongationnelles des pâtes.

Les essais de fluage-recouvrance en cisaillement, effectués à différentes valeurs de contrainte imposée, permettent de déterminer des points $(\dot{\gamma}, \eta)$ relevés une fois le régime stationnaire atteint. L'ensemble de ces points conduit à une courbe d'écoulement d'un matériau, c'est-à-dire l'expression de sa viscosité en fonction de sa vitesse de déformation. La figure 2.15 montre bien que la pâte a un comportement Newtonien à des vitesses de déformation faibles, inférieures à 10^{-5} s^{-1} (sa viscosité est indépendante de sa vitesse de déformation), on parle de plateau Newtonien ; au delà, elle a un comportement rhéofluidifiant et l'ensemble de la courbe peut être représenté par un modèle de Cross [32, 89].

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^n} \quad (2.9)$$

Les valeurs de cisaillement élevées ($> 1 \text{ s}^{-1}$) correspondent à celles mises en oeuvre lors du pétrissage, alors que les faibles valeurs ($< 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) seraient plutôt du même ordre de grandeur que celles provoquées par le mouvement ascendant des alvéoles lors de la fermentation.

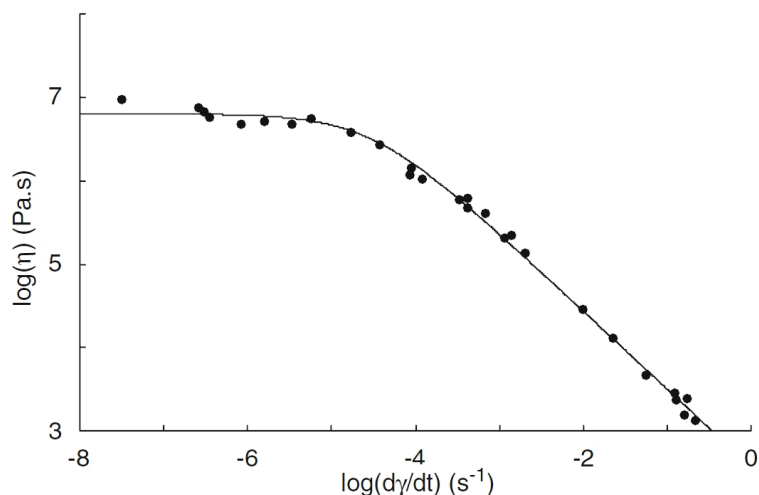


FIGURE 2.15 – Courbe d'écoulement (viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement) de pâte de farine de blé [89].

Pour les déformations élongationnelles, ou en extension, l'essai de LSF consiste en la compression uniaxiale d'un échantillon cylindrique entre deux plans parfaitement lubrifiés afin d'éviter le cisaillement aux parois. L'échantillon subit alors une déformation biaxiale. Le principe de l'essai de LSF est détaillé dans la partie 3.2.2, et les bases méthodologiques ont été bien détaillées par Launay et Michon (2008) [90]. Cet essai permet de déterminer deux grandeurs : la viscosité élongationnelle et l'indice de rhéo-durcissement. Le rhéodurcissement est la propriété selon laquelle l'accroissement de la contrainte σ proportionnellement à la déformation élongationnelle ϵ , augmente (figure 2.16) : le rhéodurcissement se traduit par une augmentation de la pente de la courbe $\sigma = f(\epsilon)$, avec l'augmentation de la déformation. C'est une caractéristique essentielle à la pâte pendant la fermentation, étape pendant laquelle la pâte est soumise à des déformations élongationnelles sous l'effet de la croissance des bulles.

Une pâte présentant de bonnes propriétés de rhéodurcissement aurait des cellules gazeuses plus stables qui atteindraient un plus grand volume [91].

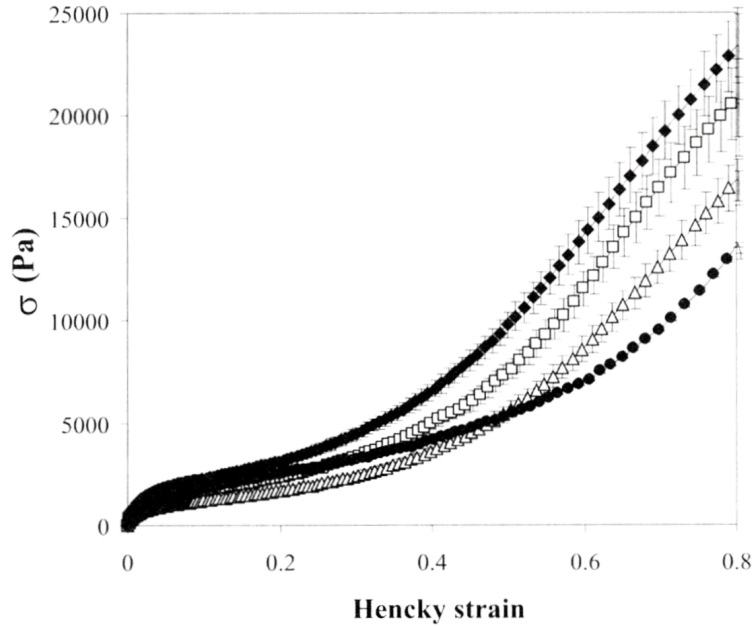


FIGURE 2.16 – Contrainte (σ) en fonction de la déformation de Hencky, pour une pâte de farine de blé enrichie en son (●0,0%; △3,3%; □6,6%; ◇9,8%) [92] menée en LSF.

2.3.1.5 Comportement rhéologique et structure de la pâte

La complexité du comportement rhéologique de la pâte est principalement due à sa composante visqueuse [89]. La viscosité de la pâte devient dépendante du temps lorsque la déformation atteint la valeur seuil de 5-10 %, ce qui correspond à un changement majeur de structure de la pâte [89]. Les mesures en cisaillement en régime harmonique ont établi le rôle des protéines de gluten de haut poids moléculaire dans la structure de la pâte. Les protéines du gluten sont connues pour être le principal facteur des propriétés viscoélastiques de la pâte [93]. L'abondance de molécules de gluténines à longues chaînes rend la phase protéique, et donc la pâte, hautement extensible [26]. L'eau joue également un rôle dominant comme charge inerte à des taux d'hydratation élevés, entraînant une diminution des propriétés rhéologiques avec l'augmentation du taux d'hydratation, et comme lubrifiant favorisant les phénomènes de relaxation [94]. La viscosité au plateau Newtonien et l'élasticité globale de la pâte augmentent avec sa matière sèche [95].

La présence des grains d'amidon dans la pâte est certainement responsable de la faible limite du domaine linéaire (0,1 %), comparée à celle du gluten (3 %), si l'on considère que les grains d'amidon jouent le rôle de charge inerte dans le réseau glutineux [96]. Cependant la viscosité Newtonienne du gluten est plus de 10 fois supérieure à celle de la pâte, ce qui laisse penser que, pour la viscosité, l'amidon jouerait un rôle de diluant plutôt que de charge [89]. Toutefois, les mélanges de gluten et d'amidon ne peuvent reproduire les propriétés rhéologiques de la pâte, [96] ce qui suggère l'importance du rôle des constituants mineurs (pentosanes, protéines solubles, lipides) dans ces propriétés. En effet, le rôle de lubrifiant

interne de la fraction soluble de la pâte a été mis en évidence : l'ajout de la fraction soluble diminue par un facteur 10 les valeurs de viscosité par rapport à une pâte d'amidon et de gluten [32].

Des essais en compression uniaxiale lubrifiée traduisent les performances en panification des farines, comme une extensibilité plus élevée, en propriétés rhéologiques, c'est-à-dire une plus grande résistance à l'extension et un plus grand rhéodurcissement [97, 62, 91]. Avec le même type de tests, Rouille *et al.*, [32] ont montré que l'indice de rhéodurcissement était relié à la finesse de la mie : le rhéodurcissement limiterait la coalescence des bulles dans la pâte, conduisant à une plus grande proportion de cellules fines. La pâte doit avoir une viscosité suffisamment élevée pour freiner l'ascension des cellules gazeuses et doit être extensible afin de prévenir une rupture prématurée des parois entre les cellules gazeuses et ce pendant une durée suffisante afin de permettre un développement au four adéquat [26].

2.3.1.6 Rôle des fibres

De nombreux résultats, souvent contradictoires, ont été obtenus sur le rôle des fibres ou des pentosanes du blé dans le procédé de panification. La diversité de ces résultats peut être attribuée aux différences de nombreux facteurs : procédés d'obtention, degré de pureté et composition des préparations de pentosanes, niveau d'addition, et procédé de panification utilisé. Toutefois, leurs propriétés de solubilité ou d'insolubilité sont déterminantes, même si elles se réfèrent *a priori*, à leur méthode d'isolement. Bien que les arabinoxylanes (AX) ne soient pas les seuls composants des fibres du blé, les termes d'AX "non extractibles à l'eau" et "extractibles à l'eau" sont souvent utilisés pour désigner des préparations de fibres diverses et les termes d'AX insolubles (= AXi ou WU-AX Water Unextractable-AX) et d'AX solubles (= AXs ou WE-AX Water Extractable-AX) sont utilisés pour les distinguer. Tout au long du procédé de transformation de la pâte, une partie des AXi devient soluble (environ 10% à la fin du pétrissage, 25 % à la fin de la fermentation) [49]. Cette solubilisation peut être augmentée par l'ajout d'enzymes. Les résultats obtenus sur ces propriétés par des tests au farinographe et à l'alvéographe montrent que l'ajout d'AXs à la pâte augmente sa consistance [98] et à consistance égale, augmente l'absorption d'eau et le temps de développement de la pâte [98, 99]. Par ailleurs cet ajout augmente la résistance de la pâte à l'extension [100, 101], et diminue son extensibilité [100, 101, 71]. Selon Courtin *et al.*, [102], la diminution du temps de pétrissage observée avec l'ajout d'AXs de blé serait due à l'augmentation de viscosité de la phase aqueuse, qui diminuerait l'effet lubrifiant de l'eau, favoriserait l'interaction entre les particules de farine et donc accélérerait la formation de la pâte. L'ajout de pentosanes solubles renforce le réseau de gluten, c'est-à-dire augmente ses propriétés élastiques mesurées par des tests en régime harmonique [103], tandis que les AXi, présents sous forme de fragments de parois, sont des barrières physiques qui introduisent des discontinuités dans le réseau de gluten pendant la formation de la pâte [101, 104, 105].

Wang *et al.* [106, 107] proposent un mode d'action à la fois "physique" et "chimique" des AX, conduisant à une agglomération partielle des gluténines, et à une taille de particules de gluténines plus grande. L'effet physique serait lié à la viscosité générée par les AXs, qui limiteraient l'agrégation des protéines du gluten. L'interaction covalente, qualifiée de "chimique", des AX avec le gluten par l'intermédiaire de l'acide férulique pourrait moduler la tendance des particules de gluten à s'agréger [108]. Réconciliant les deux mécanismes,

l'étude des propriétés de mélange de gluten avec des AX, par Labat et al. [109], révèle une réaction entre des esters solubles d'acide férulique et les protéines du gluten, mais sans création d'un complexe covalent entre les AX et les protéines. Bonnand-Ducasse *et al.* (2000) montre aussi l'augmentation de la viscosité avec les AXi, mais seulement pour les faibles vitesses de cisaillement [110].

2.3.2 Augmentation du volume et structure alvéolaire des pâtes

La pâte à pain contient environ 45% d'eau (en base total) et sa structure cellulaire est essentiellement formée durant la fermentation [35, 60, 33], phénomène qui se développe sous l'action des levures. L'importance de ce phénomène a été reconnue par le nombre croissant d'études consacrées à cette opération unitaire du processus de panification. Gandikota et MacRitchie (2005) [111] ont mesuré la hauteur de la pâte afin d'évaluer sa capacité d'expansion et de prédire son comportement à la cuisson. Les alvéoles gazeuses sont présentes dès la formation de la pâte par inclusion de nuclei d'air ($\varnothing = 10$ à $100 \mu\text{m}$,) au cours du pétrissage. Cet air est présent à l'origine dans le volume brut de la farine ou provient de l'atmosphère au dessus du pétrin. L'inclusion d'air au pétrissage est primordiale car aucun *nucleus* n'est généré par la suite [112]. La fraction volumique d'air incluse au pétrissage est variable selon le type de pétrin utilise et peut atteindre 20% selon les cas [113, 114, 61]. Un pétrissage sous vide réduit le nombre d'alvéoles mais non leur taille [115]. Pour des alvéoles de rayon R , ayant une tension superficielle TS (en début de fermentation, $TS = 40$ à $65 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ selon Kokelaar et Prins ,[116]), la pression interne P peut être évaluée suivant la loi de Laplace :

$$P = \frac{2 * TS}{R} \quad (2.10)$$

Cette relation montre qu'une alvéole ne peut être créée spontanément car pour un rayon R nul, la pression P est infinie. La présence de tensioactifs ou de protéines solubles réduit la valeur de TS , et diminue ainsi la pression nécessaire à chaque alvéole pour se former.

Le CO_2 est produit par les levures *Saccharomyces cerevisiae* selon l'équation 2.11 :



Lors de la fermentation, les amylases de la levure transforment une partie de l'amidon en sucres fermentescibles, maltose et glucose. Ceux-ci servent alors de substrat à la levure pour synthétiser l'éthanol et surtout le CO_2 , qui, emprisonnés dans le film continu et élastique de gluten, font lever la pâte. L'oxygène des cellules gazeuses de la pâte est consommé par la respiration des levures [117]. Le rendement en CO_2 , est de 0,49g produit (276 mL à 30°C et $P = 1$ bar) à partir de 1g de glucose. En l'absence de levure, le volume du pain est approximativement celui de la pâte après pétrissage. Au cours du pétrissage et de la fermentation, les gaz produits vont se dissoudre dans la phase liquide de la pâte (solubilité du CO_2 , dans H_2O à 28°C : $77,3 \text{ mL}/100 \text{ mL}$ eau pure [118]) et être collectés vers les alvéoles sous l'effet d'un gradient de concentration. Arrivé à saturation, le gaz s'évapore ensuite dans les alvéoles, et devient alors le moteur de leur expansion au cours de la fermentation. Le nombre d'alvéoles par unité de volume de pâte à pain après pétrissage est estimée à 10^2 - $10^5 /\text{mm}^3$ [26, 69]. La stabilité des alvéoles dans la pâte dépend ensuite de la cohésion de

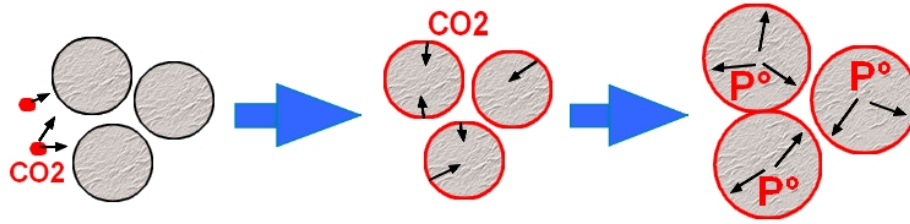


FIGURE 2.17 – Schéma de diffusion du CO₂ produit par le levure dans la pâte vers la phase liquide puis vers les alvéoles gazeuses.

la matrice. La vitesse de déplacement vertical d'une alvéole, soumise à la gravité et à la résistance de la pâte, vérifie la relation suivante :

$$v = \frac{2 * g * r^2 * (\rho_2 - \rho_1)}{9 * \eta} \quad (2.12)$$

avec : g , constante gravitationnelle ($9,81 \text{ m.s}^{-2}$), r , rayon de l'alvéole, ρ_1 et ρ_2 , masses volumiques du gaz et de la pâte non aérée, respectivement, η viscosité en cisaillement de la pâte. Donc les alvéoles ne sont stables que si leur vitesse de déplacement est limitée (faible phénomène de crémage). Un des facteurs de réduction de cette vitesse de déplacement est déductible directement de l'équation 2.12 : la viscosité de la pâte doit être suffisamment élevée pour réduire leur migration. Cependant, la viscosité doit être aussi suffisamment faible pour permettre une expansion sans rupture des parois inter-alvéolaires. Cette extensibilité des parois est évaluée par des mesures de viscosité élongationnelles η_E .

Des travaux de l'équipe de Van Vliet à l'université de Wageningen, Pays-Bas, ont montré que cette pression interne P_i était de l'ordre de 1 à 10 kPa [119] pour une hydratation ajustée par rapport au pic de consistance du farinographe Brabender (500 UB) (environ 45% base humide).

La pâte à pain peut donc être considérée comme une mousse déformable ; la stabilité des bulles de gaz dans la pâte dépend des propriétés rhéologiques de la pâte et de sa phase liquide, l'eau et les composants solubles. La stabilité des alvéoles dans la pâte dépend de la cohésion de la matrice, c'est-à-dire la pâte non aérée. La viscosité de la pâte doit être suffisamment élevée pour réduire la migration des bulles, mais la pâte doit avoir une résistance à l'extension, quantifié par le SHI, suffisamment faible pour permettre une expansion sans rupture des parois inter-alvéolaires. Sous l'effet de la pression des gaz dans les alvéoles qui diminuent la densité de la pâte jusque 0,25 environ, la fraction volumique de gaz, ou porosité, étant de l'ordre de 0,8 en fin de fermentation, la rupture des parois de la matrice entraîne le début de la coalescence des cellules gazeuses.

L'évolution de la porosité durant la fermentation a été déterminée par un suivi de la surface d'un pâton à l'échelle macroscopique et par analyse d'images. La porosité est déterminée directement à partir du suivi des volumes des pâtons [120, 121, 77, 122], méthode optimale pour le suivi [123], et son évolution au cours du temps ajustée par un modèle phénoménologique de Gompertz . C'est cette technique utilisée par Shehzad *et al.* [122] qui sera employée

dans ce travail de thèse pour suivre les cinétiques de fermentation.

L'importance de la levure sur la cinétique de la porosité en raison de son rôle dans la production de gaz a été souligné [120, 121, 77](figure 2.18).

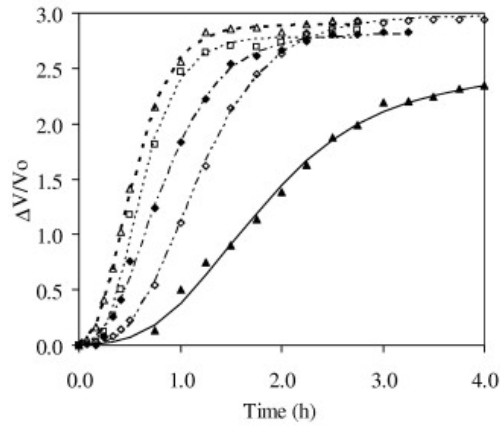


FIGURE 2.18 – Courbes de suivi de porosité de pâtons au cours de la fermentation à différentes teneurs en levures (\triangle 0,6% ; \diamond 1,1% ; \blacklozenge 1,7% ; \square 2,3% ; \triangle 3,4 %) [77].

Par ailleurs, la dernière étude [122] a également déterminé la stabilité, reflétée par l'évolution de la forme du pâton ; elle est calculée comme la hauteur du pâton sur sa largeur maximale durant la fermentation. Le rôle des propriétés rhéologiques de la matrice sur cette grandeur et dans une moindre mesure de sa température, a ainsi été souligné (figure 2.19). L'évolution

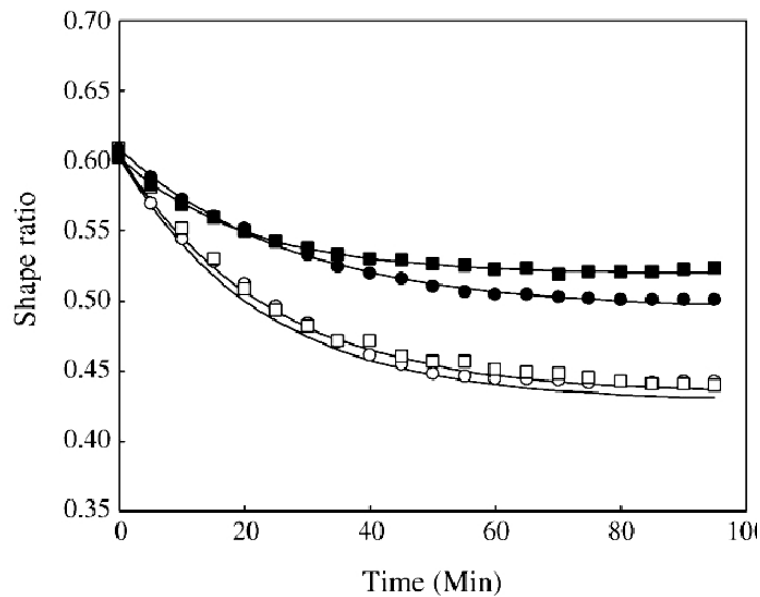


FIGURE 2.19 – Courbes de suivi de stabilité de pâtons au cours de la fermentation à différentes énergies spécifiques E_s et température de pâte T (\circ $E_s = 21,3$ kJ/kg $T = 21$ °C ; \square $E_s = 21$ kJ/kg $T = 28,3$ °C ; \blacksquare $E_s = 51,4$ kJ/kg $T = 28,2$ °C ; \bullet $E_s = 53,4$ kJ/kg $T = 21,1$ °C) [122].

de la porosité étant en accord avec celle montrée, pour de mêmes pâtes, à l'échelle microscopique [69], la perte de la stabilité a été interprétée comme l'évolution de la structure

cellulaire, probablement influencée par la coalescence des bulles.

Pour étudier l'évolution de la structure alvéolaire à l'échelle microscopique, des méthodes d'imagerie non invasives et non destructrices ont été développés parmi lesquelles une méthode utilisant la microscopie électronique à balayage (SEM) [59] permettant d'observer le réseau de gluten en 2D, avec une notion de profondeur des cavités (figure 2.20).

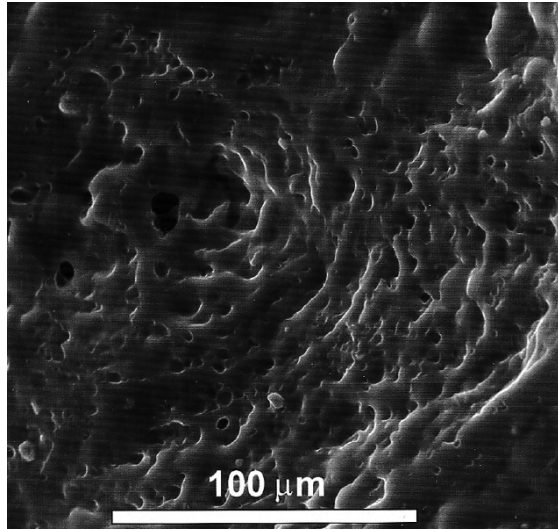


FIGURE 2.20 – Image typique de réseau de gluten hydraté obtenu en SEM [59].

D'autre part, l'imagerie par résonance magnétique [124, 125, 33] donne un aperçu des structures cellulaires en deux dimensions, à une résolution de $20 \mu\text{m}$. Puis, la microtomographie aux rayons X (XRT), généralement appliquée à l'étude des matériaux cellulaires [126], a été utilisée pour déterminer, *in situ*, la structure cellulaire dans la pâte de farine de blé. Bellido *et al.*, [61] ont d'abord mentionné l'utilisation de XRT avec un scanner médical (résolution spatiale de $10 \mu\text{m}$) afin de caractériser la structure cellulaire de la pâte après pétrissage, et déterminé la distribution de taille des bulles après la reconstruction d'images et la visualisation tridimensionnelle. Babin *et al.*, [69] ont utilisé la même technique mais avec un synchrotron de troisième génération (ESRF, F38-Grenoble; résolution de $15 \mu\text{m}$), où le flux de photons de haute énergie du rayonnement synchrotron a permis l'acquisition en dynamique de la pâte avec des images très contrastées, qui ne pourraient pas être obtenues par les instruments de laboratoire. Cette technique sera employée dans le cadre d'un "proposal" accepté à l'ESRF pour l'analyse des structures alvéolaires réalisées dans cette thèse.

Par ailleurs, cette expérimentation a permis d'obtenir une résolution temporelle bien supérieure à la précédente étude, de 30 s contre 7 mn pour Bellido *et al.* [61], et plus adaptée à la fermentation en raison de la levée du pâton. Par la suite, une analyse morphologique des images a été réalisée afin de déterminer la porosité, les distributions en taille des bulles et des parois, et un indice de connectivité ($0 < I_{co} < 1$) qui donne une indication possible sur la coalescence des cellules de gaz [69]. Leurs résultats montrent que, pendant la fermentation, la porosité P de la pâte augmente de 0,1 à 0,7 selon une courbe d'allure sigmoïdale; avant le temps au point d'inflexion, des bulles de gaz ont une forme sphérique, et leur rayon augmente continuellement avec le temps, reflétant une étape de croissance "libre" des bulles. Au-delà

de ce temps, l'indice de connectivité I_{co} est devenu supérieur à 0,8, ce qui suggère que la plupart des bulles de CO_2 sont connectées les unes aux autres (figure 2.21) ; ce résultat a également été observé récemment pour le pain, par Wang *et al.*, (2011) [127] qui ont suggéré que la phase gazeuse de la structure cellulaire du pain percolerait, à une résolution de $11,5 \mu m$.

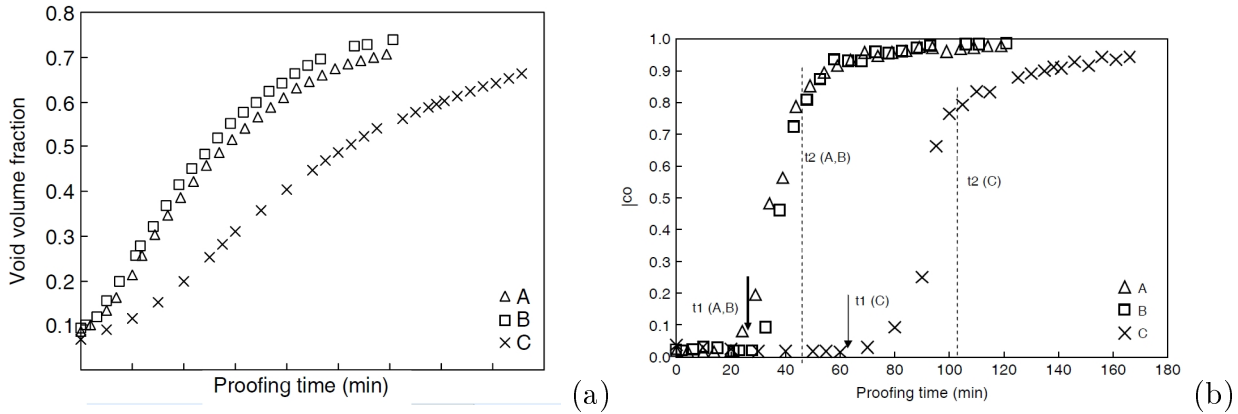


FIGURE 2.21 – Cinétique de porosité (a) et de connectivité (b) pour des pâtons à différents teneurs en levures : A et B à 3% de levure et C à 1,5%. [128].

Ces travaux montrent qu'aucun objet plus grand que $15 \mu m$ ($10 \mu m$ dans le cas d'étude Bellido, 2006 [61]), ne sépare les bulles les unes des autres au sein de la pâte et du pain. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de l'existence de films liquides qui séparent les bulles (Gan *et al.* [4]).

Cependant, la structure et la composition des films, ou des parois, séparant les bulles de gaz sont encore méconnus ; les phénomènes régissant le comportement des bulles de gaz en fin de fermentation n'ont pas été mis en évidence. En outre, il n'est pas certain qu'ils soient identiques pour différentes compositions de pâte, contenant du sucre ou de la matière grasse, par exemple. La disparition de ces films selon deux phénomènes différents, la coalescence et dans une moindre mesure la disproportionnement (intervenant plutôt juste après le pétrissage), qui serait à l'origine de la perte de stabilité des pâtes.

Le phénomène de disproportionnement, ou "mûrissement d'Ostwald", désigne la diffusion de gaz dans la phase liquide depuis les petites alvéoles vers les grosses alvéoles, et résulte en un grossissement de ces dernières et la disparition des premières. Ainsi au début de la croissance des alvéoles, tant que celles-ci sont de faible dimension ($< 1 mm$), le CO_2 sous forte pression se dissout dans la phase liquide de la pâte, ce qui entraîne la disparition des petites cellules gazeuses [37, 116].

Pour une mousse liquide, la coalescence de deux alvéoles de gaz est déterminée par les propriétés de la couche adsorbée à l'interface air / liquide ainsi que par les propriétés de la matrice environnante. Les forces répulsives (stériques et électrostatiques) entre les deux interfaces sont équilibrées par les forces d'attraction à faibles distances entre les deux alvéoles d'air. Lorsque, par drainage du liquide interfacial, les interfaces s'amincissent, les forces d'attraction deviennent dominantes et les alvéoles fusionnent.

Durant la fermentation, un amincissement de ces interfaces entre les alvéoles s'opèrent : au delà d'une fraction volumique d'environ 0,7 [69], les alvéoles passent d'une structure sphé-

rique à un assemblage polyédrique plus complexe. Les conditions de stabilité du film en terme de force de surface ont été étudiées par vanVliet *et al.* [91]. L'auteur conclut que la stabilité des films interfaciaux n'est possible que pour des épaisseurs de film de gluten de moins de $8 \mu\text{m}$. Ceci est à comparer avec le diamètre moyen d'un grain d'amidon ($20 \mu\text{m}$). La stabilité des films interfaciaux ne serait donc pas atteinte dans la pâte et les phénomènes de coalescence semblent importants au cours du procédé.

Babin [129], a donc montré qu'en fin de fermentation les bulles de CO_2 sont connectées entre elles sans aucun effondrement, ce phénomène serait dû à la formation d'une mousse liquide, dont l'origine serait la phase aqueuse de la pâte à pain [130, 4], co-continue à la matrice viscoélastique amidon/gluten (figure 2.22).

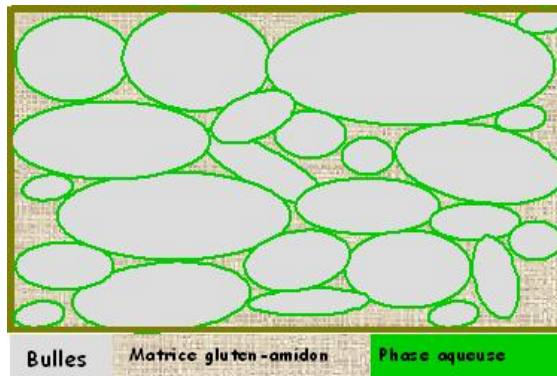


FIGURE 2.22 – Représentation schématique de la structure d'une pâte à pain en fin de fermentation. d'après Babin *et al.* et Gan *et al.*

2.4 La phase aqueuse de la pâte à pain : la liqueur de pâte

De l'extraction aux propriétés de la liqueur de pâte :

Pour déterminer le rôle de la phase liquide de la pâte dans la création de la structure alvéolaire, la phase soluble de la pâte doit être étudiée plus précisément, à cet effet, la liqueur de pâte (LdP) qui est extraite par ultracentrifugation selon la démarche utilisée par Salt *et al.* [131] peut constituer un bon modèle [132].

Composée de lipides, de protéines solubles et de polysaccharides, elle représente $\approx 6\%$ de la matière sèche de la pâte. Les propriétés de surface de la LdP varient beaucoup en fonction de sa composition et jouent sans doute un rôle important sur les propriétés du produit fini [133, 131, 134]. La tension de surface a une importance sur la stabilité de la mousse liquide mais n'est pas la seule à intervenir dans ces mécanismes ; en effet, les propriétés rhéologiques en volume des solutions macromoléculaires influencent le drainage de la mousse liquide élaborée à partir de celles-ci [135]. En outre, les complexes polysaccharides-protéines et les polysaccharides sont connus pour leurs actions de stabilisation à long terme des aliments, d'une part, par l'effet des protéines sur la tension de surface et d'autre part, par l'effet des

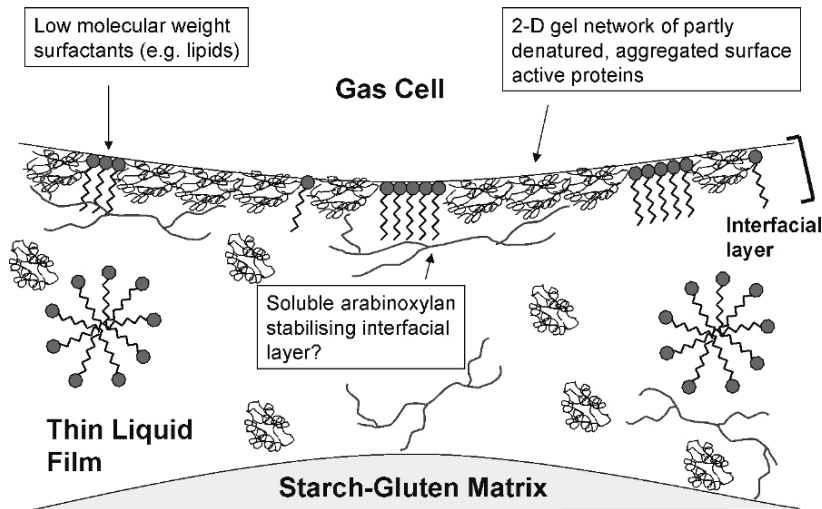


FIGURE 2.23 – Composition et représentation schématique de la phase liquide à l’interface (modèle de LdP) selon Mills *et al.* [132]

polysaccharides sur la viscosité de produits dispersés de ces mêmes produits [88]. Une étude sur un système pectine - farine de soja, proche de la LdP, montre un comportement avec un seuil d’écoulement de la solution où les polysaccharides sont responsables du comportement d’écoulement global tandis que les protéines en quantités variables influencent le seuil par leurs interactions avec les pectines [136]. Enfin, de Cindio *et al.* (1987) [137] montrent que la balance protéines / polysaccharides influence la viscosité et la tension de surface d’une suspension modèle qui pourrait être semblable à la LdP. Au delà des propriétés rhéologiques de la LdP, il serait donc intéressant d’analyser les propriétés moussantes de la liqueur de pâte car elles peuvent jouer un rôle significatif sur sa structure alvéolaire de la pâte, et par la même, sur sa stabilité pendant la fermentation.

2.5 Les mousses liquides

2.5.1 Qu’est-ce qu’une mousse ?

2.5.1.1 Définition d’une mousse

Une mousse est une dispersion instable de bulles de gaz dans un volume très faible de liquide. Les bulles sont séparées par des films liquides stabilisés par des tensioactifs. Dans une mousse, il y a donc deux phases : la phase dispersée constituée des bulles de gaz et la phase continue, liquide. La principale caractéristique d’une mousse est sa stabilité. Les mousses sont, d’un point de vue thermodynamique, des systèmes instables parce que l’énergie libre associée à la mousse est supérieure à celle du système liquide-gaz séparés. Les mousses évoluent immédiatement après être formées afin de minimiser l’énergie libre interfaciale, très importante à l’issue de leur formation, ce qui finalement conduira à leur disparition [138]. Il existe des mousses instables ou éphémères ayant une durée de vie de l’ordre de quelques secondes (exemple du champagne), des mousses métastables ou permanentes ayant une durée de vie de l’ordre de quelques heures (exemple de la bière), ou de quelques jours (exemple de

la mousse au chocolat). La mousse est un système multi-échelle, c'est-à-dire qu'il présente différents niveaux d'organisation comme l'illustre la figure 2.24. Elle peut-être considérée comme un ensemble de bulles. Les bulles sont séparées par des films qui se rejoignent pour former les bords de Plateau et les nœuds qui construisent le squelette de la mousse selon des règles de géométrie locale. A l'échelle du nanomètre apparaît la structure moléculaire de l'interface. Pour caractériser les mousses, leurs mécanismes d'élaboration et de comportement, il faut prendre en compte ces différents niveaux d'organisation.

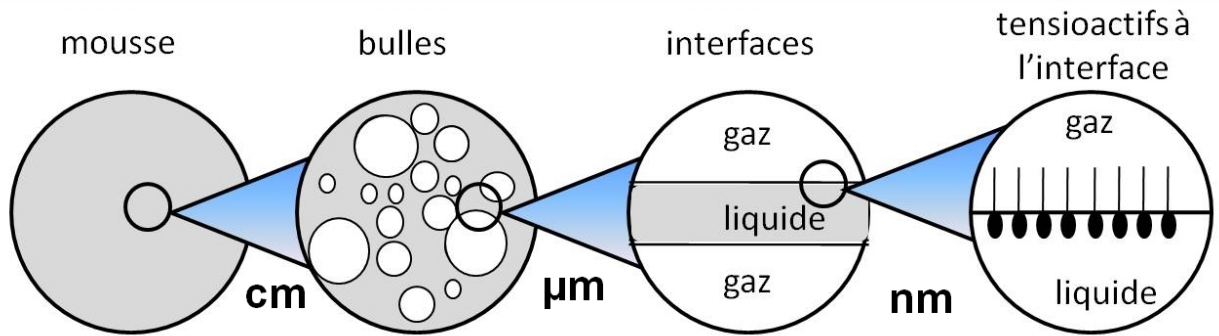


FIGURE 2.24 – Représentation d'une mousse de tensioactifs à différentes échelles [139].

2.5.1.2 Structure d'une mousse

Deux types de mousses sont distingués : les mousses à bulles sphériques et les mousses à bulles polyédriques [140]. Les mousses fraîchement préparées sont constituées de bulles sphériques. La quantité de gaz incorporé y est suffisamment faible pour que les bulles soient séparées par des films épais constitués de liquide de la phase continue qui maintiennent la taille et la forme des bulles. Lorsque la mousse vieillit, le liquide présent entre les bulles s'écoule par gravité ce qui forme des mousses de plus en plus sèches. Ainsi, la concentration des bulles dans la partie supérieure de la mousse augmente tandis que le liquide drainé s'accumule dans la partie inférieure. Lorsque la mousse est sèche, les bulles sont comprimées les unes contre les autres. La mousse est alors constituée de cellules polyédriques remplies de gaz et séparées par des films plats et minces. L'équilibre mécanique de la structure est maintenu lorsque ces films drainent jusqu'à se rejoindre en formant un angle de 120° , les jonctions entre trois films ainsi créées constituant les bords de Plateau (figure 2.25) [138].

2.5.1.3 Comment produire une mousse ?

La mousse provient de la présence d'un gaz dans un liquide. Par exemple, un gaz préalablement dissous dans un liquide est libéré par un changement physique, en général une baisse de pression ou une augmentation de température. Une autre façon simple de produire des mousses est d'agiter manuellement la solution ce qui permet d'introduire des bulles de gaz au sein du liquide [141]. Dans ce cas, au début de l'agitation, de grosses bulles sont formées, puis elles sont fragmentées en bulles plus petites sous l'action prolongée de l'agitation. La méthode par bullage consiste à former la mousse par injection de gaz dans une solution d'agents tensioactifs à travers des orifices (tube capillaire, disque poreux, etc.). Ces différents

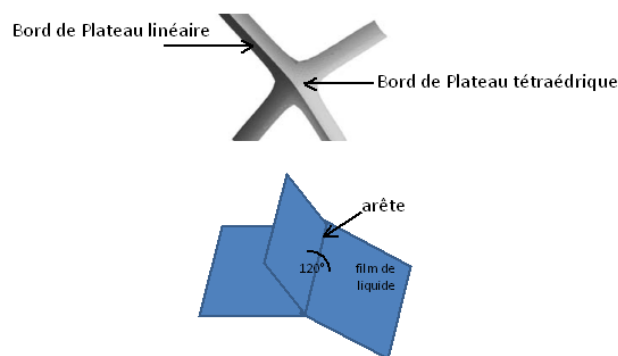


FIGURE 2.25 – Représentation d'un bord de Plateau et des angles des lois de Plateau [138] pour trois films liquide.

modes de production aboutissent à des mousses aux caractéristiques différentes. La taille des bulles, leur distribution ainsi que la quantité de gaz incorporée varient selon la technique utilisée. L'agitation manuelle conduit généralement à des mousses avec une petite taille de bulles et une quantité de gaz non maîtrisée. Le bullage conduit à la formation de mousses avec une taille de bulle homogène et une quantité de gaz maîtrisée par le débit de gaz imposé.

Pour qu'un liquide mousse, il faut aussi qu'il contienne une quantité suffisante de tensioactifs, qui stabilisent les interfaces liquide-gaz créées par bullage ou agitation. En effet, la formation des bulles nécessite de l'énergie et engendre l'apparition d'une aire interfaciale importante (jusqu'à $1 \text{ m}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$) à l'interface gaz/liquide. La tension superficielle élevée qui s'exerce, tend naturellement à minimiser cette aire et ainsi à réduire l'énergie libre du système afin de stabiliser l'interface.

Le maintien des bulles et, par conséquent, l'existence de la mousse ne sont possibles que si des molécules tensioactives s'adsorbent à l'interface. Le rôle des molécules tensioactives consiste d'une part à abaisser la tension de surface, diminuant ainsi l'énergie nécessaire à la création d'interfaces liquide/gaz, et, d'autre part, à former un film interfacial organisé permettant d'augmenter la stabilité des bulles. Plus la tension est basse, plus il est facile de créer de l'aire superficielle ou interfaciale, et c'est pour cela qu'il est indispensable d'utiliser des tensioactifs pour fabriquer des mousses et des émulsions [141]. Du fait des nombreux paramètres influant sur la formation de la mousse, nous avons décidé dans ce travail de thèse de produire les mousses par bullage.

2.5.2 Mécanismes de formation d'une mousse

Ce paragraphe décrit de façon qualitative les différents mécanismes à l'origine de la formation d'une mousse. Pour former une mousse, il faut (1) la présence de tensioactifs en solution et (2) fournir de l'énergie afin de disperser le gaz dans la phase liquide. Ainsi, tous les liquides ne moussent pas de la même façon, chacun possédant une capacité moussante différente aussi appelée "moussabilité". La moussabilité d'une solution est une mesure qualitative de sa capacité à produire une mousse lorsque du gaz est incorporé à la solution par bullage.

2.5.2.1 Adsorption de tensioactifs à l'interface gaz/liquide

Les tensioactifs ont une influence déterminante sur la moussabilité d'une solution en s'adsorbant aux interfaces gaz/liquide, entraînant une diminution de la tension de surface. En effet, lors de la formation de la mousse, l'aire interfaciale (A) augmente drastiquement. Une faible tension de surface (TS) est donc favorable à la moussabilité, puisque l'énergie interfaciale est proportionnelle à : $E_i = TS * A$.

Néanmoins, une faible tension de surface n'est pas suffisante pour avoir une bonne moussabilité. C'est la dynamique d'adsorption des tensioactifs aux interfaces qui prime sur la valeur de la tension de surface à l'équilibre. Pour une bonne moussabilité, il faut dès le début de la formation des bulles que les tensioactifs migrent le plus rapidement possible à l'interface pour les recouvrir en formant une couche dense [138, 142].

La présence d'une couche de tensioactifs adsorbée en surface, en contact direct avec le réservoir de tensioactifs dans la solution, confère des propriétés viscoélastiques à l'interface, à la fois en dilatation et en cisaillement. Ces propriétés dépendent de la solubilité et de la concentration du tensioactif dans le liquide. Actuellement, il n'existe pas de critère précis pour relier directement la moussabilité avec la viscoélasticité interfaciale.

Néanmoins, de nombreuses études ont montré que la viscoélasticité de l'interface en compression/dilatation jouait un rôle important dans la formation de la mousse. Par exemple, lorsqu'un film est étiré, il s'amincit et tend à se rompre spontanément, entraînant les molécules de tensioactifs, concentrées entre les deux parois. Ce phénomène crée des variations locales de la tension de surface. Le gradient de tension de surface ainsi formé provoque la migration des molécules de tensioactifs adsorbées aux interfaces le long du film vers les zones où elles sont en défaut, ceci empêchant l'augmentation de l'aire du film. Lors de l'étirement du film, l'augmentation locale de la tension de surface provoquée par la diminution de la concentration en tensioactifs à l'interface porte le nom d'effet Gibbs. Un autre effet, appelé effet Marangoni, représente les forces nécessaires au tensioactif pour migrer le long de la surface du film et rétablir la tension de surface originale du film dans un temps donné. Les deux effets sont complémentaires et sont donc résumés sous le terme d'effet Gibbs-Marangoni (figure 2.26). En l'absence de ce phénomène, le film continue à s'amincir jusqu'à sa rupture et les bulles coalescent. Ainsi, si les interfaces du film sont élastiques, les mécanismes liés à l'effet Gibbs-Marangoni vont se mettre en place en cas de fluctuations d'épaisseur du film interfacial réduisant ainsi le risque de rupture du film [143].

2.5.2.2 Lien entre films liquides et moussabilité

Lorsque la mousse est en train de se former, les tensioactifs migrent aux interfaces et s'adsorbent à la surface des bulles. Ensuite, les bulles s'approchent les unes des autres et de nombreuses forces rentrent en jeu entre les deux interfaces.

Tout d'abord, deux surfaces couvertes de tensioactifs s'attirent *via* des forces dipolaires induites, dites de London-van der Waals. Par ailleurs, il faut prendre en compte la contribution de l'interaction électrostatique. En effet, les interfaces sont, la plupart du temps, chargées électriquement du fait du caractère ionique de la plupart des tensioactifs. Normalement, de telles surfaces se repoussent. Mais dans le cas des mousses, il faut prendre en considération la présence d'une solution ionique entre ces surfaces chargées. La présence de ces ions dans la

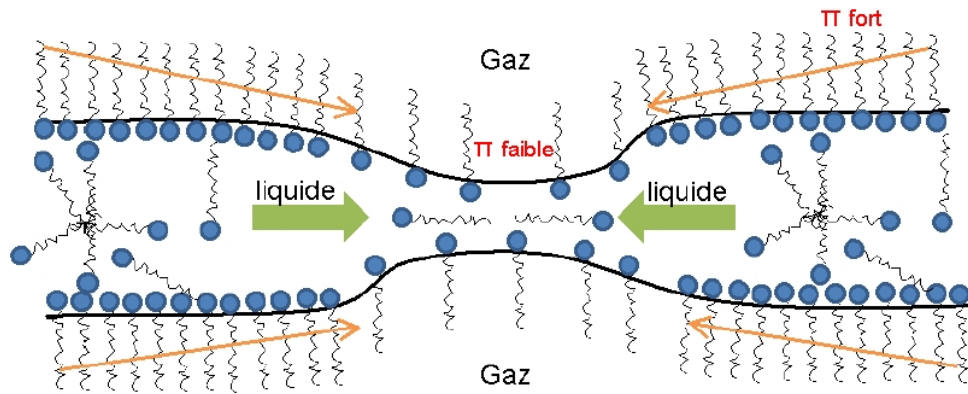


FIGURE 2.26 – Représentation de l'effet Gibbs-Marangoni dans le cas d'un étirement local avec une différence de pression (Π) au niveau du film les flèche représentent la migration des tensioactifs et du liquide opposé au sens d'étirement du film.

solution produit un phénomène couramment appelé "écranage" du potentiel électrostatique. Le modèle communément appelé modèle DLVO (Derjaguin, Landau, Vervey et Overbeck) regroupe la somme de ces interactions attractives et répulsives ayant comme portée caractéristique la longueur de Debye [144] (figure 2.27).

Cependant, dans le cas des mousses, ce modèle n'est pas suffisant car il ne tient pas compte

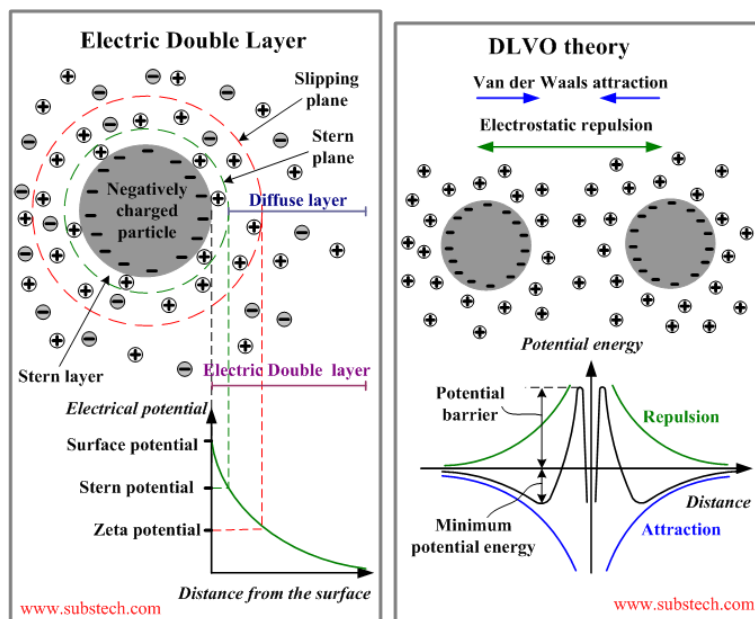


FIGURE 2.27 – Représentation de la double couche électrique et de la théorie de DLVO.

des interactions à très courtes distances *via* les répulsions stériques entre les couches de tensioactifs [145]. Les tensioactifs sont souvent présents en solution sous la forme d'assemblages supramoléculaires [139]. Le confinement de ces structures dans les films induit une interaction supplémentaire à longue portée.

Un film qui vient juste d'être créé, a généralement une épaisseur de quelques micromètres et s'amincit du fait de la gravité ou de la succion capillaire (du fait de la courbure des bords de

Plateau) jusqu'à une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. A ce moment là, la pression de disjonction (pression positive dans le film) empêche le film de s'amincir davantage, ce qui assure son équilibre mécanique en plus de la pression du liquide P_l et la pression du gaz P_g . A l'équilibre, la pression de disjonction (Π_d) est égale à la pression capillaire P_c , $\Pi_d = P_g - P_l = P_c$. C'est grâce à cet équilibre que le film peut avoir une épaisseur finie. Par exemple, pour des pressions capillaires faibles (ce qui est généralement le cas pour des tensioactifs de faibles masses moléculaires), un film stable de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur peut être obtenu. Il est généralement appelé "film noir commun" et il est stabilisé par l'équilibre entre les forces électrostatique et dipolaire. On qualifie ce film de noir, parce que, pour ces valeurs d'épaisseur, il ne réfléchit presque plus la lumière [143].

Ainsi, pour que la solution que l'on souhaite étudier, ici la LdP, forme une mousse, il faut tout d'abord qu'elle contienne des tensioactifs, par exemple des protéines. Ensuite, il faut introduire du gaz dans cette solution et il faut que les tensioactifs s'adsorbent rapidement à l'interface air/liquide et en quantité suffisante. Ils doivent aussi diminuer fortement la tension interfaciale. De plus, il est nécessaire que ces tensioactifs forment une couche interfaciale avec une pression de disjonction positive pour stabiliser les films. Par ailleurs, il faut que la couche formée par les tensioactifs possède une élasticité dilatationnelle suffisante pour limiter les fluctuations d'épaisseur du film interfacial grâce à l'effet Gibbs-Marangoni.

2.5.3 Mécanismes de déstabilisation d'une mousse

Les mousses sont des systèmes instables à plus ou moins long terme. Les mousses tendent donc à retourner sous leur état d'équilibre biphasique gaz-liquide. Une mousse "vieillit" et se transforme sous l'effet de différents processus irréversibles. Trois mécanismes principaux conduisent à sa disparition :

- Drainage gravitationnel et succion capillaire
- Mûrissement d'Ostwald
- Coalescence des bulles

2.5.3.1 Drainage gravitationnel et pression capillaire

Durant les premiers instants, c'est-à-dire quand la mousse contient une proportion volumique importante de liquide (20 % environ), il se produit une ségrégation gravitationnelle des bulles du fait que la poussée d'Archimède est plus forte sur les grosses bulles que sur les petites. Sous l'action de la gravité, le liquide s'écoule dans la mousse et la fraction liquide diminue. Ce phénomène correspond au drainage. Ainsi au cours du temps, l'écoulement irréversible du liquide vers le bas assèche la mousse. Le liquide contenu dans la mousse s'écoule principalement dans les bords de Plateau et les nœuds. Le drainage gravitationnel du liquide vers le bas se produit tout au long de la vie d'une mousse (figure 2.28). Néanmoins, la gravité n'est pas le seul moteur du drainage dans une mousse. En effet, le réseau, formé par les bords de Plateau, les nœuds et les films, est déformable. Cela signifie que plus la mousse devient sèche, plus les bulles sont compactées, ce qui entraîne une réduction du chemin accessible

au liquide dans les bords de Plateau. Par ailleurs, les rayons de courbure des interfaces qui définissent ces bords de Plateau deviennent de plus en plus petits. Ainsi, la loi de Laplace (équation 2.13) indique que la pression capillaire augmente. Ceci signifie que les zones sèchent aspirent le liquide. Ce gradient de pression capillaire est dirigé du haut vers le bas [138].

$$P_c = \frac{2TS}{R} \quad \text{où } TS \text{ est la tension superficielle et } R \text{ le rayon de la bulle} \quad (2.13)$$

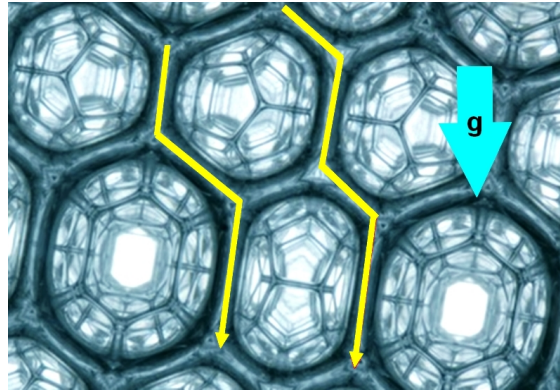


FIGURE 2.28 – Écoulement du liquide à travers la mousse sous l’effet de la gravité.

La vitesse de drainage des mousses peut être diminuée en augmentant la viscosité de la phase continue de liquide en ajoutant des solutés tels que du glycérol ou du polyoxyéthylène pour des mousses modèles, du sucre ou autres composants solubles dans le cas de la LdP, et/ou en augmentant aussi la viscosité de l’interface qui se manifeste près des parois du réseau [146].

2.5.3.2 Mûrissement de la mousse

La structure d’une mousse est modifiée progressivement par la diffusion gazeuse inter-bulle. Quand les bulles sont polyédriques, les films se comportent comme des films plans de faible épaisseur, mais, selon la loi de Laplace, la pression est plus forte dans les petites bulles que dans les grandes. En conséquence, entre deux bulles de taille très différente, il existe en général un gradient de pression de part et d’autre d’un film, qui induit une diffusion gazeuse à travers ce film. Ce phénomène, appelé mûrissement d’Ostwald ou disproportionnement, fait que les petites bulles se vident dans les grandes jusqu’à leur disparition (figure 2.29). La force responsable de ce mécanisme est la différence de pression de Laplace de part et d’autre de la surface convexe d’une bulle. D’après la loi de Henry, la solubilité d’un gaz augmente avec la pression. Davantage de gaz se dissout alors à la proximité des petites bulles, si bien que les grandes bulles grossissent au détriment des petites. Autrement dit, les bulles de taille plus faible disparaissent ainsi les unes après les autres, donc la taille moyenne des bulles restantes augmente avec conservation de la quantité de gaz. La vitesse de ce processus dépend des caractéristiques de la mousse : la fraction de liquide, la taille des bulles ainsi que la nature du liquide et du gaz [147, 148].

Les deux phénomènes de déstabilisation des mousses que sont le drainage et le mûrissement peuvent être fortement couplés.

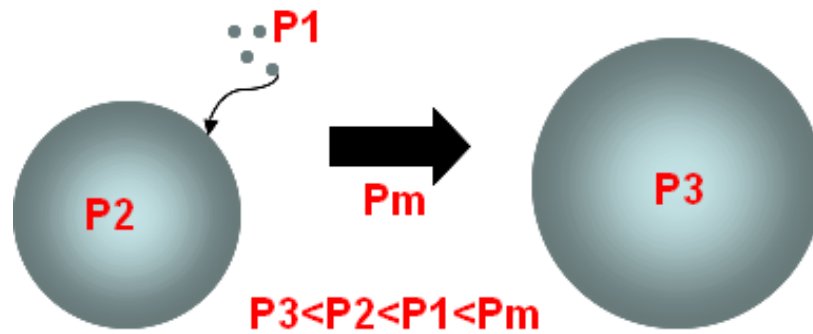


FIGURE 2.29 – Représentation schématique du mûrissement d’Ostwald : le gaz contenu dans la petite bulle diffuse vers la plus grosse, où la pression est moins élevée. P1, la pression dans la petite bulle, P2, la pression dans la bulle moyenne, P3, la pression dans la grosse bulle et Pm, la pression du milieu

2.5.3.3 Coalescence des films dans la mousse

Dans certains cas, les films séparant deux bulles se rompent. Ces deux bulles fusionnent alors pour n’en former plus qu’une (Figure 2.30). Ce phénomène est appelé coalescence. En effet, avec le drainage, les films séparant les bulles deviennent plus minces et peuvent se rapprocher, jusqu’à une épaisseur critique où les films ne sont pas assez résistants et peuvent se rompre. L’épaisseur critique du film avant rupture dépend fortement de la nature de l’agent tensioactif et de la viscoélasticité de l’interface [149, 150]. La conséquence de ce phénomène est l’accroissement de la taille des bulles et la diminution de leur nombre. Lorsqu’il se produit au niveau de la surface libre de la mousse, à l’interface mousse/air, il se traduit également par une diminution de la hauteur de la mousse. Pour des mousses peu stables, un phénomène de rupture en avalanche peut également survenir [151]. Le processus de rupture se déclenche lorsque la fraction volumique de gaz devient supérieure à une valeur seuil qui dépend du tensioactif et de sa concentration [152]. Il semblerait que le seuil corresponde à la dilatation maximale que les films peuvent supporter lors des réarrangements induits par le drainage. Il ne dépend pas de la taille des bulles, mais cependant la durée de vie des mousses est d’autant plus grande que les bulles sont petites car le drainage y est d’autant plus lent, ce qui retarde l’instant où le seuil est atteint. Les films de la partie supérieure se rompent en premier du fait de leur faible épaisseur, puis la mousse s’effondre de haut en bas, de proche en proche. Malgré de nombreuses études, la coalescence reste encore mal comprise car il semble qu’un ensemble de causes diverses en soit l’origine. On peut citer par exemple, l’instabilité de l’épaisseur du film due au drainage, l’amplification des gradients de concentration, les fluctuations thermiques d’épaisseur du film ou encore la présence d’impuretés de nature hydrophobe dans la solution [147, 148].

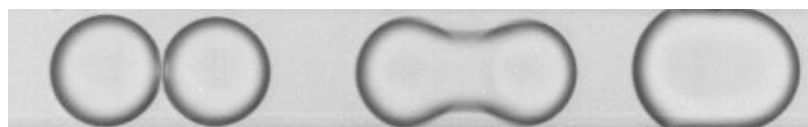


FIGURE 2.30 – Observation expérimentale de coalescence [153].

2.5.4 Augmenter la stabilité des mousses par la nature du tensioactif

Différents tensioactifs existent pour stabiliser les mousses, le point commun de ces molécules est leur caractère amphiphile. Les molécules tensioactives de faible masse moléculaire ($<1000\text{g/mol}$) permettent d'abaisser rapidement la tension de surface. Cependant, les couches qu'ils forment à l'interface ne présentent généralement pas de comportement viscoélastique, contrairement à celles formées par les tensioactifs de fortes masses moléculaires (les polymères et les protéines). Saint-Jalmes *et al.* [154] ont montré que le taux de coalescence est environ 5 fois plus élevé dans le cas d'une mousse de tensioactifs (SDS) de faible masse moléculaire comparée à celui d'une mousse de protéines à fraction de liquide donnée et taille de bulles équivalentes. De plus, les tensioactifs de faible masse moléculaire sont plus prompts à s'adsorber mais aussi à se désorber sur une interface que des tensioactifs de fortes masses moléculaires. L'adsorption des tensioactifs de faible masse moléculaire est réversible, ce qui n'est, par exemple, pas le cas des protéines. De plus, la viscosité surfacique accroît la durée de vie des mousses en limitant la vitesse d'écoulement dans les films liquides. Elle reflète la stabilité dynamique du système, c'est-à-dire la capacité des processus de relaxation à restaurer l'équilibre après une perturbation. L'augmentation de la viscosité surfacique, ou volumique, renforce la résistance à l'amincissement de films. Par ailleurs, comme nous venons de le voir dans la partie précédente, la nature du tensioactif en solution joue un rôle sur le mûrissement. Il est très rare que les molécules tensioactives remplissent toutes ces conditions simultanément.

Par conséquent, il existe souvent dans l'industrie, des mélanges entre tensioactifs pour optimiser les propriétés émulsifiantes comme, par exemple, dans le cas d'une pâte à pain, via sa phase aqueuse (tableau 2.3 en paragraphe 2.1.2).

2.6 Objectif et démarche

De ce contexte scientifique, il est possible de dégager les principaux objectifs de ce travail, qui, compte-tenu de l'importance de la structure alvéolaire de la pâte à pain et du produit fini, sera focalisé sur l'étape de fermentation, essentielle pour la mise place de la structure. Il consistera à déterminer notamment les causes de la stabilité d'un pâton en cours de fermentation. Dans ce but, les propriétés rhéologiques (élongationnelles) de la pâte seront déterminées et leurs relations avec la structure alvéolaire établies. La structure alvéolaire sera déterminée en termes de distributions de largeur d'alvéoles et d'épaisseurs de parois qui les séparent. De plus, l'hypothèse de l'existence d'un mousse liquide dans la pâte en fin de fermentation sera vérifiée et son rôle sur la structure alvéolaire sera précisé. Ses propriétés et sa composition seront étudiées, notamment sa "moussabilité", en admettant l'hypothèse que la liqueur de pâte (LdP) en constitue un modèle valide.

Pour que ces relations puissent être génériques, l'étude portera sur différentes compositions qui conduisent à des structures alvéolaires différentes, comme cela avait été étudié et démontré dans le cadre du programme Canal-Salve. Pour atteindre ces objectifs, la démarche se décline suivant une logique mufti-échelles, en fonction des phénomènes étudiés :

- **A l'échelle macroscopique**, nous tenterons d'établir les relations entre la stabilité

des pâtes et leurs propriétés élongationnelles, en réalisant un suivi de fermentation en étuve par caméra et analyse d'image, parallèlement à une caractérisation des propriétés rhéologiques en élongation des pâtes par compression uniaxiale en conditions lubrifiées (LSF).

- **A l'échelle microscopique**, nous déterminerons les structures alvéolaires de ces pâtes et leur évolution par une observation *in situ* de pâtons en fermentation, par tomographie aux rayons X, haute résolution (ESRF).

Il s'agira en outre de vérifier l'hypothèse de l'existence d'une mousse liquide co-continue à la matrice amidon/gluten en complétant l'observation *in situ* des pâtons en fermentations par pseudo-holotomographie aux rayons X et microscopie confocale à balayage laser.

- **A l'échelle "supramoléculaire"**, nous nous efforcerons de comprendre par quels mécanismes la phase liquide intervient sur l'alvéolation et la stabilité de la pâte, en extrayant et en caractérisant de façon complète la LdP à partir des formulations choisies.

Les chapitres "Matériels et Méthodes" et "Résultats" seront présentés suivant cette approche multi-échelle (figure 2.31).

Afin d'établir les liens causaux entre les différents niveaux d'organisation, les connaissances établies seront assemblées grâce à l'élaboration de cartes conceptuelles qui conduisent à un livre électronique. Celles-ci donneront un aperçu récapitulatif des techniques employées, dans le chapitre "Matériels et Méthodes" et permettront une représentation synthétique des résultats, afin de fournir une base de prédiction de la structure alvéolaire, à partir de la formulation et des caractéristiques des pâtes à pain.

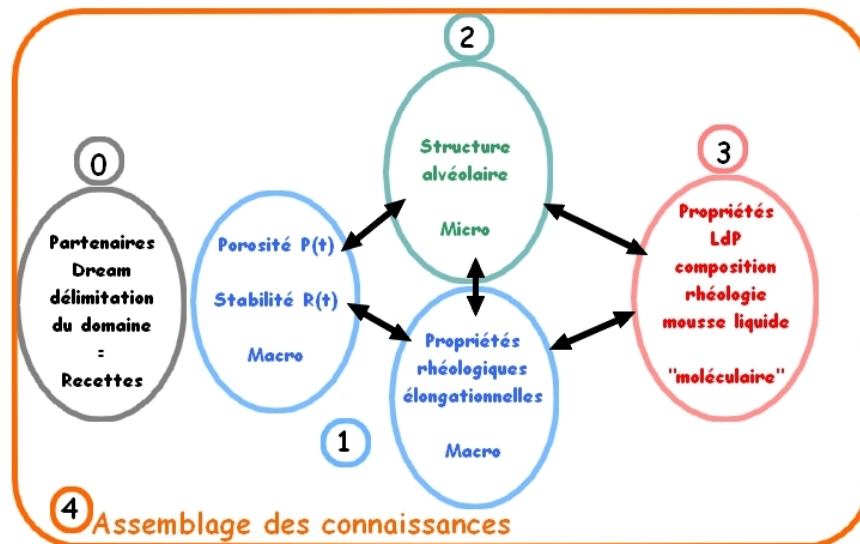


FIGURE 2.31 – Représentation schématique de la démarche établie pour ce travail de thèse.

Matériels et méthodes

Le troisième chapitre de ce mémoire "Matériels et Méthodes" s'articule autour de cinq parties.

- La première partie décrit les matières premières utilisées pour réaliser ce travail ainsi que les protocoles de fabrication des pâtes à pain.
- La deuxième fait état des caractérisations macroscopiques des pâtes. La fermentation des pâtes en étuve a été suivie par imagerie et les propriétés rhéologiques ont été mesurées par compression en conditions lubrifiées.
- La troisième partie concerne la caractérisation de la micro structure des pâtes en fermentation par différentes techniques d'investigation *in situ* : la microscopie confocale à balayage laser et la pseudo-holotomographie aux rayons X.
- La quatrième partie porte sur les méthodes de caractérisation de la liqueur de pâte (modèle de la phase aqueuse de la pâte à pain), son extraction, sa composition, ainsi que la détermination de ses propriétés rhéologiques et moussantes.
- Enfin, la cinquième et dernière partie décrit la méthodologie d'assemblage de connaissances utilisée sur la base d'un livre électronique.

3.1 Matériels

3.1.1 Matières premières

3.1.1.1 Farines de blé

Deux types de farine ont été utilisées. Pour la formulation "Dream", la farine de blé est de type 65, additionnée de poudre de gluten de blé pour obtenir une teneur en protéines de 13%. Elle provient de la Minoterie Girardeau à Boussay (F-44) tableau 3.1. Pour les autres formulations, la farine de blé est de type 55, sans additif, conditionnée en sacs de 25 kg provenant de la Minoterie Giraudineau "Moulin de Pont James" à Saint-Colomban (F-44). Les farines sont stockées en chambre froide à -20°C pour assurer leur stabilité, puis en chambre froide à +4°C pour la décongélation et entre les expérimentations.

	Farine T55	Farine Dream T65
Taux de cendres	< 59 %	62 % < tx < 75 %
Protéines	10,5 % < < 10,9 %	13 %
Type	T55	T65
Hagberg	320 s	220 s. < H < 500 s

TABLE 3.1 – Caractéristiques des farines utilisées dans l'étude.

Les fibres "Dream" sont appelées "peeled bran". Elles sont composées de son de blé micronisé à une granulométrie de 0.5 mm. Les fibres sont stockées en chambre froide à +4°C.

3.1.1.2 La levure

La levure fraîche est de la marque Springer (TransGourmet Nantes F-44) et conditionnée en pain de 1kg. Elle est conservée en chambre froide à +4°C et renouvelée 7 jours après son ouverture pour éviter toute dégradation due au vieillissement qui influencerait l'efficacité de la fermentation. Pour les formulations Dream, de la levure sèche est utilisée, c'est de la levure instantanée Saf-Instant de chez S.I.Lesaffre à Marcq (F-59), en conditionnement de 500 g.

3.1.1.3 L'huile de colza

L'huile de colza est la matière grasse principalement utilisée dans les formulations (toutes sauf Dream). Elle est achetée en grande surface en bouteille de 1 L de la marque Rustica (Leclerc F-94) et est conservée au réfrigérateur à +4°C pour éviter le rancissement. 10 mL d'huile contiennent 9.2 g de lipides dont 0.7 g d'acides gras saturés, 5.8 g d'acides gras mono-insaturés et 2.7 g d'acides gras poly-insaturés dont 0.8 g d' ω -3 (acide α -linoléique).

3.1.1.4 La margarine

Pour les formulations Dream, la matière grasse utilisée est la margarine, achetée en grande surface, de la marque Astra (Unilever UK-Londres), conditionnée en plaquette de

500 g et conservée au réfrigérateur à +4°C. Composée à 80 % de matières grasses dont 3 % maximum d'origine laitière, 16 % d'eau ou lait et 4% d'additifs. La phase grasse contient de l'huile végétale contenant 98 % de triglycérides.

3.1.1.5 Les ingrédients solubles

Le sucre est acheté en grande surface, conditionné en paquet de 1kg de la marque Beghin Say (Lille F-59), et conservé à température ambiante au fournil. Le sel est acheté en gros, il s'agit de sel marin conservé à température ambiante du fournil. L'acide ascorbique provient de Sigma-Aldrich, L-Ascorbic Acid à 99%.

3.1.2 Fabrications des échantillons

3.1.2.1 Formulations

Trois types de pâtes ont été réalisés à partir des compositions du tableau 3.2. Un premier type A sans levures pour la rhéologie et l'extraction de la liqueur de pâte, un deuxième type B avec levure pour l'étude de la pâte fermentée et un troisième, type C, avec levure et fluorochromes, pour la pâte fermentée en microscopie confocale. Ces compositions ont

Formulations	Eau	Sucre	Matière grasse	Sel	Levure	Φ_{vliq}
0*	66	0	0	2.2	2	0,59
1*	66	5	0	2.2	2	0,60
2*	66	0	5	2.2	2	0,60
3*	66	5	5	2.2	2	0,61
4**	60	2	2	2	2	0,58
5**	55	2	10	2	2	0,59
6**	55	15	2	2	2	0,59
7**	65	10	10	2	2	0,63
8**	65	2	2	2	2	0,60
9**	62	0	0	2.2	2	0,58
10***	64	0	3	1.8	3.75	0,59
11***	67	0	3	1.8	3.75	0,60
12***	70	0	3	1.8	3.75	0,61
13***	72	0	3	1.8	3.75	0,61

TABLE 3.2 – Tableau des formulations étudiées (en g pour 100 g de farine).

* Formulations tests du premier plan d'expérience.

** Formulations issues du projet Salve caractérisées en tomo-RX (résolution 15 μm) par Babin et al. (2006) [129].

*** Formulations Dream : 0;10;15;20 g de fibres pour 100 g de farine Dream. Contiennent aussi 200 mg d'acide ascorbique.

été choisies parce qu'elles conduisent à différentes structures de la mie des pains cuits [155]. Ces formules contiennent différentes fractions volumiques de liquides, telles que définies par

l'équation (3.1), en supposant que le sucre soit solubilisé dans l'eau :

$$\Phi_{vliq} = \Sigma\left(\frac{m_i}{\rho_i} / \frac{m_t}{\rho_t}\right) \quad (3.1)$$

Où m_i est la fraction massique de chacun des ingrédients i (sans la farine), ρ_i est leur densité, m_t est la fraction de masse de pâte, ρ_t est sa densité, en prenant les mêmes valeurs numériques de densités que Shehzad et al. (2010) [122]. L'ensemble des valeurs de Φ_{vliq} figurent dans le tableau 3.2 ainsi que les densités de chaque constituant.

3.1.2.2 Préparation des échantillons pour la caractérisation des propriétés rhéologiques des pâtes et l'analyse de la liqueur de pâte

Pour la mesure des propriétés rhéologiques des pâtes et l'extraction de la liqueur de pâte, le premier type de pâte, A, nécessite une préparation non levurée. La farine, le sucre, la matière grasse, le sel et l'eau sont incorporés, dans cet ordre, dans la cuve d'un pétrin Diosna à spirale, piloté par ordinateur.

Deux phases composent le pétrissage des pâtes, la première, le frasage, se déroule pendant 4 min à 100 rpm, et permet un mélange macroscopiquement homogène des différents ingrédients, la deuxième, la texturation, se déroule pendant 16 min à 200 rpm, et permet la formation du réseau de gluten, le gonflement des grains d'amidon et l'inclusion de *nucléi* d'air.

Dans ces conditions, pour obtenir une température de pâte en fin de pétrissage de 24 °C \pm 1°C, une règle empirique est respectée pour la pesée et l'incorporation de la farine et de l'eau : la somme des températures de l'eau, de la farine et du fournil doit être égale à 50°C lors de la mise dans le pétrin [56].

3.1.2.3 Fabrications des échantillons pour le suivi de fermentation par imagerie en étuve et en tomographie aux rayons X

Pour le deuxième type de pâte, B, la procédure de préparation est la même, mais avec un ajout de levure au départ. L'ajout de sel est retardé en cours du frasage, pour éviter son contact direct avec la levure, ce qui altérerait son activité.

3.1.2.4 Fabrications des échantillons pour le suivi de fermentation des pâtes par microscopie confocale à balayage laser

L'observation en microscopie confocale à balayage laser (MCBL) de la pâte à pain nécessite l'emploi des trois marqueurs spécifiques des différents composants à mettre en évidence (eau, protéines, lipides). Ces marqueurs ont été sélectionnés afin d'éviter tout chevauchement entre les longueurs d'ondes d'émission et d'excitation de chacun (figure 3.1).

La phase aqueuse est marquée par l'Oregon Green 488 (Invitrogen EU-Carlsbad). L'OG488 est un indicateur de pH dérivé de la fluorescéine qui permet d'observer la phase aqueuse à pH proche de 7. Il est excité par le laser à une longueur d'onde de 498 nm et son émission est à 526 nm. Une solution mère d'Oregon Green 488 à 1 mM est préparée dans de l'eau distillée.

Les lipides, endogènes ou non, sont marqués par du Bodipy 665/676, dont l'excitation a lieu

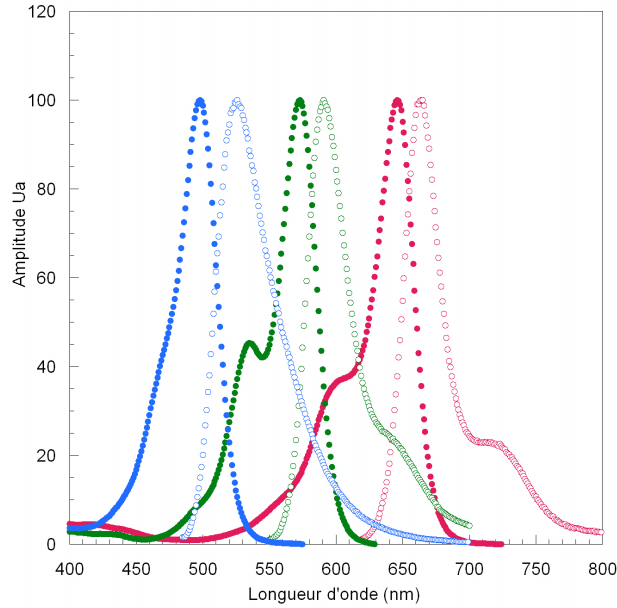


FIGURE 3.1 – Spectres d’excitation et d’émission des marqueurs sélectionnés ● excitation Oregon green, ○ émission Oregon green, ● excitation Rhodamine B, ○ émission Rhodamine B, ● excitation Bodipy, ○ émission Bodipy.

à 665 nm et l’émission à 676 nm. Une solution mère de Bodipy 665/676 à 5,058 mM est réalisée dans du DMSO.

Les protéines du gluten sont marquées par la rhodamine B (Merck D-Darmstadt), dont l’excitation a lieu à 573 nm et l’émission à 591 nm, selon le protocole suivant. Une première pâte contenant uniquement de la farine et de l’eau est réalisée avec un pétrissage identique aux pâtes précédentes. Un échantillon est prélevé et lixivié. Cette opération a pour but d’éliminer tout l’amidon de la pâte, on obtient alors une boule de réseau de gluten. Ce gluten "pur" est lyophilisé puis réduit en poudre. 100 mg de cette poudre de gluten sont ensuite incorporée dans 50 mL d’une solution de rhodamine à 0,01 %. Cette solution est agitée faiblement pendant 6 heures, puis dialysée à 4°C dans de l’eau distillée en changeant régulièrement les bains. Après 48 heures de dialyse, le dialysat est à nouveau lyophilisé et broyé.

Trois formulations de la pâte C ont été observées : 0, 2, 9 (tableau 3.2). La base de farine est de 5 g dans laquelle sont incorporés 12,5 mg de gluten marqué et 31 μ L de solution mère de Bodipy. Le reste des ingrédients est ajouté en fonction des compositions indiquées au tableau 3.2. L’eau marquée a une concentration finale de 10 μ M, soit pour la formulation 9, 31 μ L de solution mère avec 3,047 ml d’eau (3,1 mL au total soit 62 %). Cette pâte est pétrie manuellement pendant 10 min, à l’aide d’un mortier, d’un pilon et d’une raclette. Cette mise en oeuvre permet de développer des forces élongationnelles et de cisaillement dans la pâte pour former un réseau de gluten et des *nucléi* d’air nécessaires à la fermentation.

3.2 Caractérisations macroscopiques des pâtes

3.2.1 Suivi de fermentation par imagerie en étuve

A partir d'une fabrication d'une pâte, décrite en 3.1.2.3, il s'agit de façonner un pâton de 25 g sous forme de boule et de le déposer dans l'enceinte d'une étuve pourvue d'une porte vitrée permettant l'acquisition d'une série d'images avec une caméra tri-CCD via l'application VisionStage[®]. L'étuve est réglée en température à 27°C et en humidité relative d'environ 75 %, grâce à un cristallisateur rempli d'une solution de sel saturée en KCl. Les images acquises subissent ensuite plusieurs traitements programmés sous Matlab[®] [156].

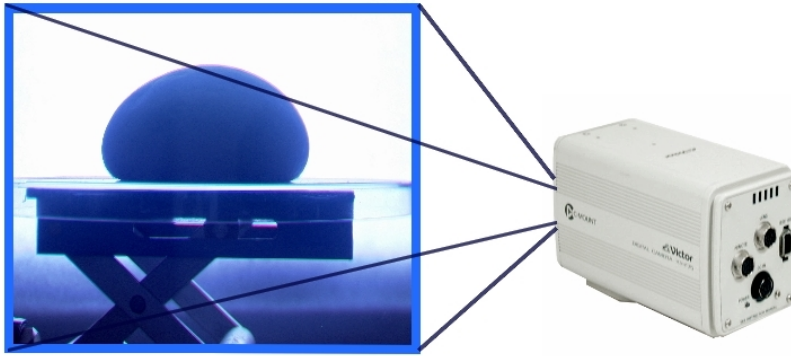


FIGURE 3.2 – Suivi de pâton en étuve pendant la fermentation.

En premier lieu, les images sont recadrées en sélectionnant la zone d'intérêt qui contient uniquement le pâton. Ensuite, en rentrant le niveau de seuil de niveau de gris et l'échelle de l'image, déterminés manuellement sous ImageJ[®] [157], le programme génère plusieurs fichiers texte contenant les cinétiques de différentes variables.

L'hypothèse que le pâton est une pile de disques c'est-à-dire de symétrie de révolution est faite ; ceci permet de déduire le volume 3D à partir des images 2D. Les cinétiques du volume et des dimensions du pâton permettent de déterminer la porosité $P(t)$ et la stabilité $S(t)$. Si d_m est la densité de la matrice :

$$d_m = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{\rho_i}} \quad (3.2)$$

avec x_i la fraction massique des ingrédients où $\sum x_i = 1$ et ρ_i la densité des ingrédients, par définition, la porosité est :

$$P(t) = 1 - \frac{\left(\frac{m_p}{V_p}\right)}{d_m} \quad (3.3)$$

avec m_p la masse du pâton, V_p son volume au temps t , en négligeant la perte de masse du pâton au cours du temps, et la stabilité est défini par :

$$S(t) = \frac{H}{L_{max}} \quad (3.4)$$

avec H la hauteur du p \hat{a} ton et L_{max} sa largeur maximal au temps t . En pratique le comportement du p \hat{a} ton est suivi pendant 3 \grave{a} 4 heures, dur \acute{e} e r \acute{e} aliste pour le processus de panification. La cin \acute{e} tique de porosit \acute{e} peut \hat{e} tre ajust \acute{e} e par un mod \grave{e} le de Gompertz (3.5), les param \acute{e} tres

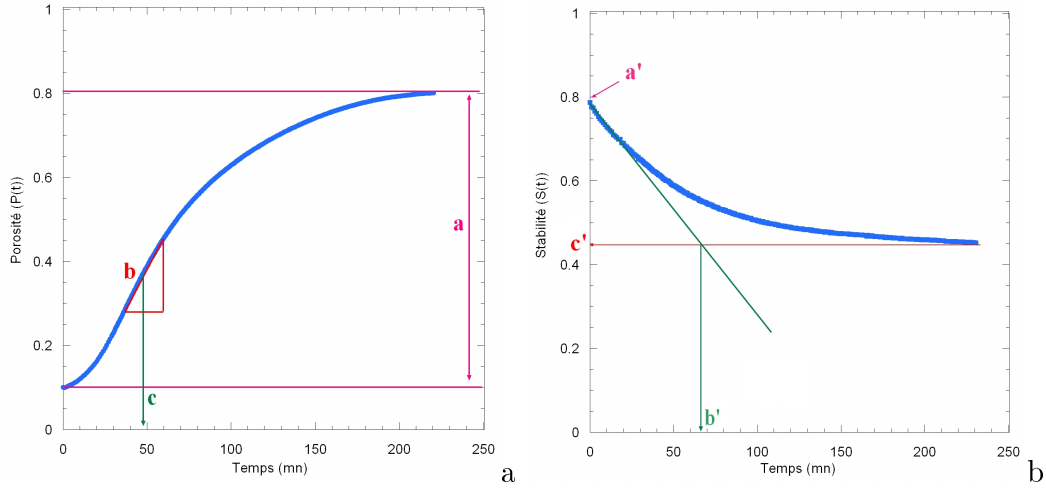


FIGURE 3.3 – Courbes types obtenues pour l’ \acute{e} volution de la porosit \acute{e} (a), de la stabilit \acute{e} (b) et leurs ajustements

du mod \grave{e} le pourront ensuite permettre de comparer les p \hat{a} tes :

$$P(t) = a * \exp^{-\exp^{-\frac{b * e^1}{a} * (t-c)}} + d \quad (3.5)$$

avec t le temps, a , b , c et d les param \acute{e} tres du mod \grave{e} le de Gompertz. a est l’accroissement relatif, b le taux de croissance maximal, c le temps au point d’inflexion et $a + d$ la valeur approximative de P \grave{a} $t = \infty$ avec $d \ll a$.

La cin \acute{e} tique de stabilit \acute{e} peut \hat{e} tre ajust \acute{e} e par une exponentielle d \acute{e} croissante (3.6), les param \acute{e} tres du mod \grave{e} le pourront ensuite permettre de comparer les p \hat{a} tes :

$$S(t) = (a' - c') * \exp^{-\frac{t}{b'}} + c' \quad (3.6)$$

avec t le temps, a' , b' et c' les param \acute{e} tres du mod \grave{e} le. a' est la stabilit \acute{e} \grave{a} $t = 0$, b' le temps marquant le d \acute{e} but de la phase stationnaire c' est le temps au point d’intersection entre l’asymptote \grave{a} c' et la tangente \grave{a} a' , c' la valeur de la stabilit \acute{e} $t = \infty$.

3.2.2 Propri \acute{e} t \acute{e} s m \acute{e} caniques des p \hat{a} tes en compression uniaxiale lubrifi \acute{e} e

Les p \hat{a} tons, pr \acute{e} par \acute{e} s comme indiqu \acute{e} au 3.1.2.2, sont divis \acute{e} s en \acute{e} chantillons de 5 g, puis plac \acute{e} s dans des cylindres en T \acute{e} flon de diam \acute{e} tre 2 cm lubrifi \acute{e} s, avec de l’huile de paraffine tr \acute{e} s hydrophobe et de faible viscosit \acute{e} (110 \grave{a} 230 mPa.s \grave{a} 20 $^{\circ}$ C), et laiss \acute{e} s au repos pendant 30 min \grave{a} 20 $^{\circ}$ C. Les \acute{e} chantillons sont ensuite d \acute{e} moul \acute{e} s en cylindres et plac \acute{e} s entre deux plateaux parall \acute{e} les en T \acute{e} flon, lubrifi \acute{e} s avec de l’huile de paraffine (figure 3.4). Le plateau sup \acute{e} rieur est connect \acute{e} \grave{a} la traverse mobile d’une machine de traction/compression (INSTRON 1122) et

équipé d'un capteur de force de 50 N (Instron Corp., Canton, MA, USA). L'échantillon est compressé d'une hauteur initiale H_0 (définie par la hauteur de contact entre l'échantillon et le plateau supérieur sans compression) jusqu'à une hauteur finale de 0,2 mm, à des vitesses constantes ($V = 5, 10$ et 100 mm/s) et à une température de 20°C ; 4 mesures sont réalisées pour chaque vitesse permettant de vérifier la répétabilité. La lubrification inhibe les cisail-

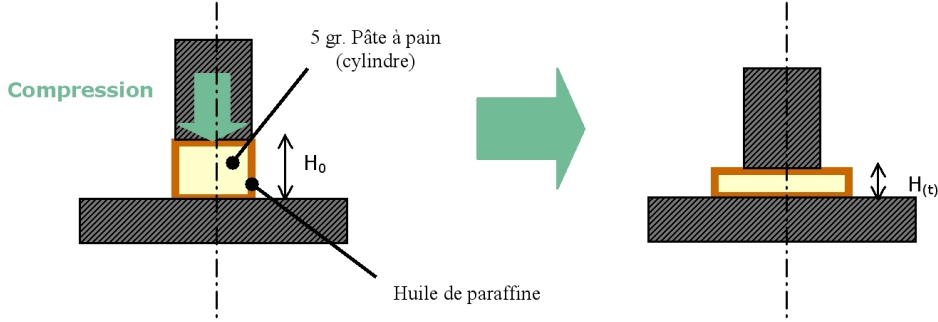


FIGURE 3.4 – Schéma de principe de compression uniaxiale lubrifiée.

ments entre les plateaux et le cylindre de pâte et assure que la déformation résultante est une extension biaxiale sur une surface constante (diamètre du plateau supérieur de 2 cm). La force $F(\text{N})$ mesurée est directement convertie en contrainte σ (Pa) (figure 3.5 a) :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (3.7)$$

S étant l'aire du plateau supérieur. La déformation biaxiale ϵ_b est calculée au sens de Hencky selon la méthode utilisée par van Vliet et al. (1992) [91] :

$$\epsilon_b = \frac{1}{2} * \ln \frac{H(t)}{H_0} \quad (3.8)$$

Avec H_0 la hauteur initiale de l'échantillon et $H(t)$ la hauteur de l'échantillon au temps t . Pour une déformation donnée (0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,0 et 1,25), la contrainte est calculée, puis représentée en fonction de la vitesse de déformation biaxiale, $\dot{\epsilon}_b$, définie par l'équation (3.9) :

$$\dot{\epsilon}_b = \frac{V}{2 * H(t)} \quad (3.9)$$

Pour chaque déformation, la contrainte augmente avec la vitesse de déformation biaxiale et on calcule la pente des courbes qui représente l'indice d'écoulement n . Une viscosité élongationnelle équibiaxiale apparente η_E peut être calculée à partir des valeurs de contrainte et de vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_b$, pour chaque déformation ϵ_b :

$$\eta_E(\epsilon_b) = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}_b} |_{\epsilon_b} = cste \quad (3.10)$$

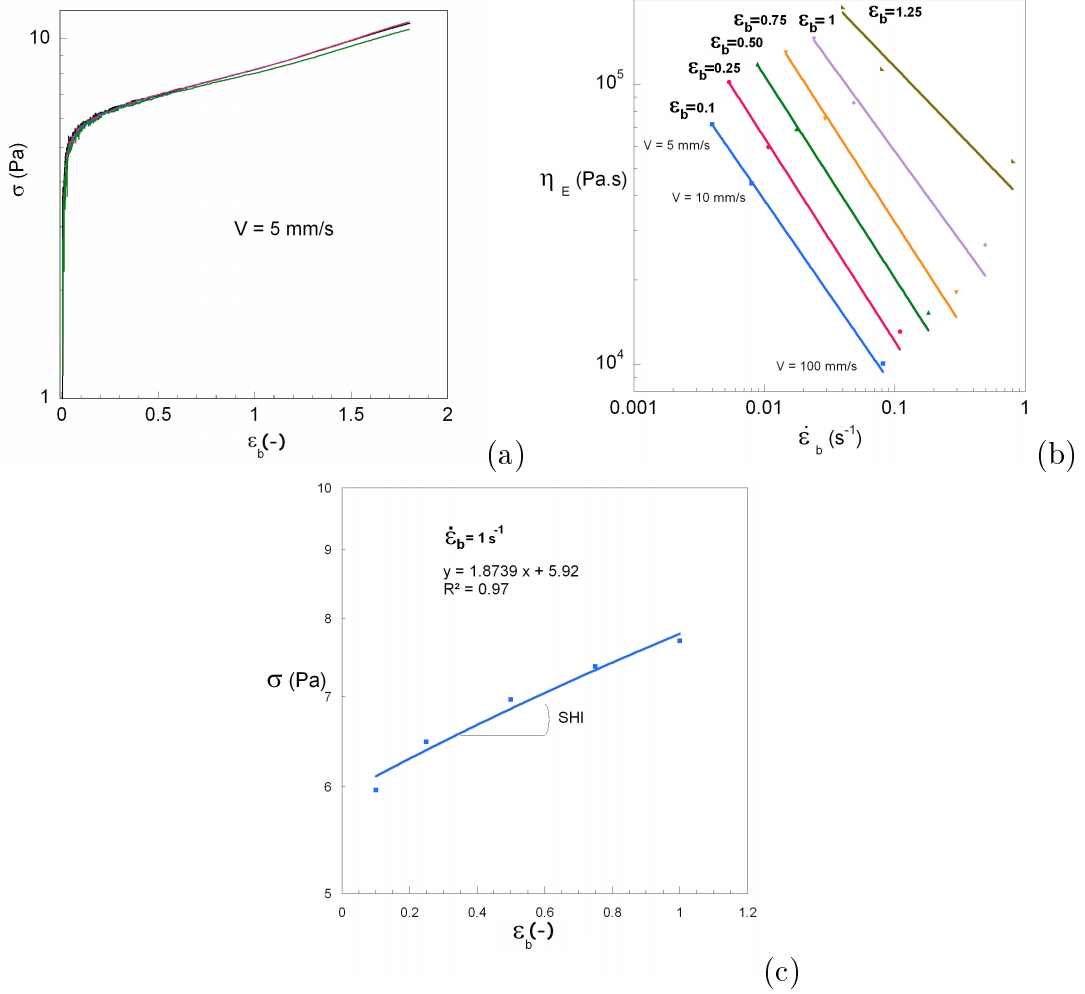


FIGURE 3.5 – Courbes types utilisées pour l’exploitation des mesures en LSF. Variation de la contrainte avec la déformation (a), Variation de la viscosité élongationnelle avec la vitesse de déformation biaxiale pour différentes déformations (b) et Variation de la contrainte avec la déformation biaxiale pour une vitesse de déformation de 1(c)

Le comportement rhéofluidifiant de la pâte est caractérisé par l'indice n (avec $0 < n < 1$), dans la relation liant ces deux variables (figure 3.5 b) :

$$\eta_E = M * (\dot{\epsilon}_b)^{n-1} \quad (3.11)$$

Avec M coefficient de consistance ($Pa.s^n$) et n indice d'écoulement. A vitesse de déformation constante la courbe $\sigma = f(\epsilon_b)$ permet de calculer l'indice de rhéodurcissement, (Strain Hardening Index - SHI), défini par l'équation (3.12) :

$$SHI = \left. \frac{d \ln \sigma}{d \epsilon_b} \right|_{\dot{\epsilon}_b} = cste \quad (3.12)$$

Les grandeurs SHI (figure 3.5 c), M , n et η_E serviront à comparer le comportement élongationnel des pâtes.

3.3 Caractérisations des pâtes à l'échelle microscopiques

3.3.1 Suivi de fermentation par microscopie confocale à balayage laser

A partir d'une pâte, type C, réalisée selon le protocole du paragraphe 3.1.2.4, des morceaux de pâtons prélevés à la pince sont étalés délicatement sur une lame juste après le pétrissage manuel. Une lamelle est ensuite posée sur le pâton et légèrement pressée pour aplatir la préparation de façon homogène, sans trop perturber la structure de la pâte. Ensuite, la lamelle est luttée au vernis pour limiter l'évaporation de l'eau et le dessèchement de la pâte au cours des acquisitions d'images et de la fermentation. Le microscope confocal utilisé fait partie de l'équipement de la plate-forme BIBS de l'unité BIA. L'excitation des lames se fera sur un microscope inversé motorisé Ti-E modèle A1 de chez Nikon en fonction des longueurs d'onde disponibles sur le laser multi-raies Argon soit 488 nm pour l'Oregon green, 561 nm pour la Rhodamine B et 636 nm pour le bodipy (figure 3.6). Les émissions seront réceptionnées entre 500 et 530 nm pour l'Oregon, entre 570 et 620 nm pour la Rhodamine B et entre 662 et 737 nm pour le bodipy. Les lames seront observées tout au long de la fermentation, de $t = 0$ min à $t = 180$ min, avec des objectifs x4, x10 et x20.

3.3.2 Suivi de fermentation des pâtes par Holotomographie aux rayons X

Cette expérimentation a été réalisée à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) (F38-Grenoble) suite à l'acceptation du "proposal" fourni en annexe B.1

3.3.2.1 Dispositif de la technique

La tomographie aux rayons X est une technique d'acquisition d'images non destructive permettant de visualiser la structure interne d'un matériau hétérogène en trois dimensions. Basée sur le principe de la radiographie et donc sur la différence d'absorption des phases

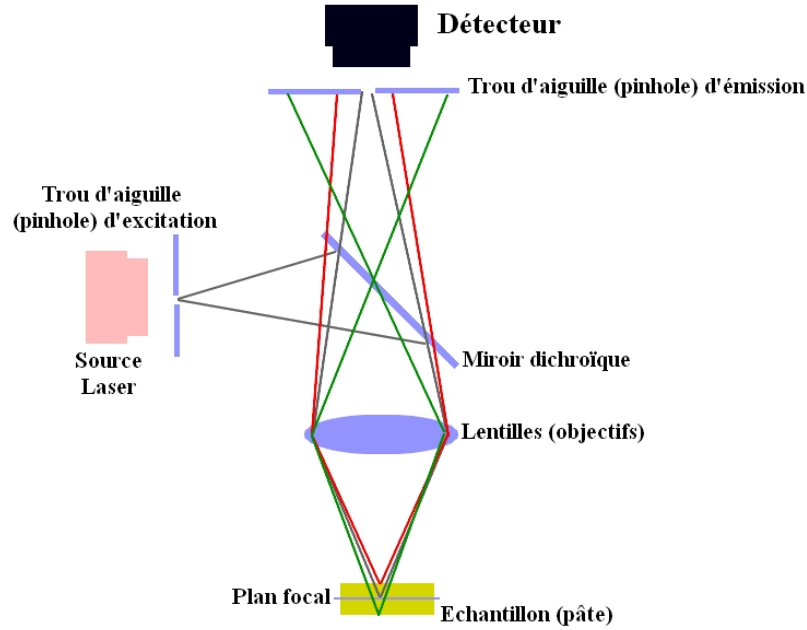


FIGURE 3.6 – Schéma de principe d'un microscope confocal à balayage laser.

constitutives, elle est particulièrement adaptée aux matériaux alvéolaires puisque dans leur cas, il existe un très fort contraste d'absorption entre les phases parois (ou matrice) et vide (ou gaz) [158].

La tomographie est mise en oeuvre grâce à un dispositif comprenant une source de rayons X, un goniomètre et un détecteur de rayons X (Figure 3.7). Le goniomètre est le support permettant de fixer l'échantillon et de le faire tourner sur 360° en maîtrisant très précisément l'angle de rotation. Le dispositif de détection permet de convertir les rayons X transmis en lumière visible avant qu'ils ne soient enregistrés par une caméra CCD Frelon (1024 x 1024). L'ensemble détecteur-caméra a un rôle très important puisqu'il participe à la détermination de la résolution selon la relation 3.13 :

$$Resolution = \sqrt{(R_{opt}^2 + T_{pixel}^2)} \quad (3.13)$$

Avec R_{opt} : résolution fixée par le dispositif optique utilisé (wiggler, onduleur,...), l'épaisseur du scintillateur et les caractéristiques du faisceau ; T_{pixel} : taille de pixel donnée par la caméra. Dans la plupart des cas, T_{pixel} est le facteur limitant de la résolution. Et donc, par abus de langage, on assimile souvent la taille de pixel à la résolution. Par la suite, le terme "voxel" sera employé (équivalent du pixel utilisé en 2D) ; il désigne la taille du plus petit objet détectable sur l'image 3D.

Concernant la source de rayons X, la tomographie haute résolution, utilisée dans nos expériences, nécessite un rayonnement synchrotron, tel que celui de l'ESRF. Le faisceau émis par ce rayonnement permet d'obtenir des conditions inégalées par les dispositifs de laboratoire. Le faisceau est très brillant (flux de photons très intense), homogène, parallèle, cohérent et monochromatique. Ces conditions permettent de générer plusieurs contrastes au sein des matériaux étudiés.

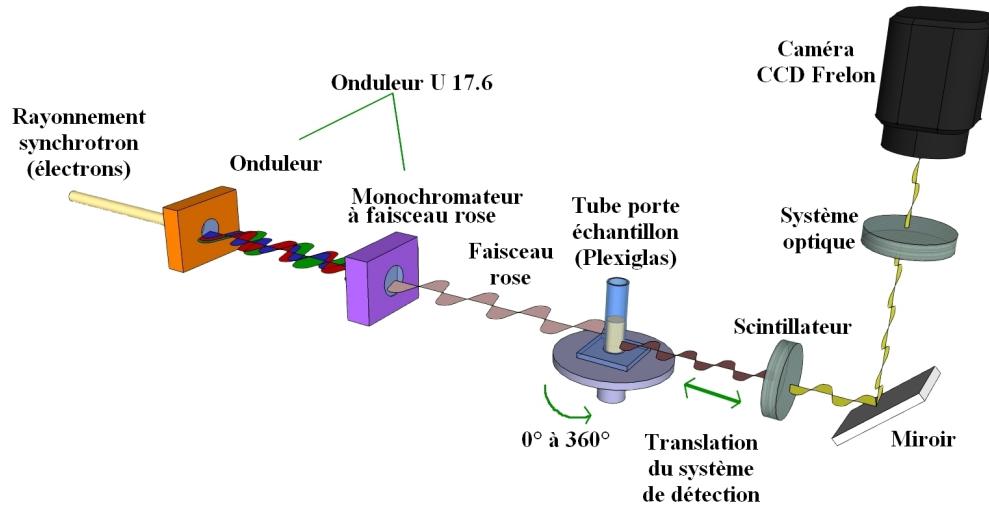


FIGURE 3.7 – Dispositif expérimental utilisé sur la ligne ID19 de l'ESRF.

En plus de cette technique de microtomographie, la ligne ID19 de l'ESRF, permet d'avoir un contraste de phase en faisant varier la distance entre l'échantillon et le détecteur. Cette technique de propagation est plus sensible que la technique d'absorption seule et permet de différencier des matériaux composites dont les différents constituants ont des coefficients d'atténuation très proches. Un algorithme de reconstruction d'image permet de combiner les deux types de contraste : le contraste de phase au niveau des interfaces et le contraste d'absorption, dans notre cas, pour les pâtes en fermentation, entre les bulles et la matrice gluten-amidon. On parle alors d'holotomographie [159, 160, 161]. Par ailleurs, les derniers développements menés sur ID19 ont permis d'utiliser la technique dite en faisceau rose. Cette technique adaptable à l'holotomographie consiste à retirer le monochromateur classique et à passer en faisceau polychromatique produit par un onduleur U17.6, le faisceau rose possédant néanmoins une faible bande passante. Du fait de la haute qualité de ce faisceau, on peut obtenir des acquisitions de meilleur contraste et surtout plus rapidement qu'avec un faisceau équivalent en monochromatique, éliminant ainsi au maximum les perturbations du matériau par l'énergie du faisceau [162].

L'holotomographie pourrait permettre, par ailleurs, de pouvoir discerner la phase liquide de la pâte, de la matrice, comme décrit dans le proposal en annexe B.1

3.3.2.2 Conditions de l'expérience

L'expérience a été réalisée grâce à un dispositif de tomographie rapide récemment développé sur la ligne ID19. 3 objectifs et 4 oculaires différents sont disponibles, et leurs différentes associations au cours de l'expérimentation ont permis d'avoir des résolutions de 1,75, 3,5 et 5 μm (taille du voxel). Seules les acquisitions à 5 μm ont été réalisées avec le faisceau rose. Les temps d'acquisition doivent être relativement courts, pour éviter les artefacts dus à la levée du pâton ; ils ont été fixés à 9 sec (300 vues avec 0,03 sec/vue) pour les acquisitions à 1,75 μm et 3,5 μm , et de 9 à 30 secondes pour les acquisitions à 5 μm . Deux séries d'observations sont réalisées :

- La première série, étude statique, exploite au maximum les propriétés de contraste de phase et avec une forte résolution, de $1,75 \mu\text{m}$, dans le but d’observer les différentes phases de la pâte à pain (bulles/matrice/films liquides). Les images sont reconstruites en niveaux de gris. On se place alors à un temps de fermentation $t_i + 1\text{h}$ proche du temps au point d’inflexion t_i de la courbe d’évolution de porosité, plus une heure (Figure 3.8). Ce choix doit permettre de favoriser l’observation de films liquides, en raison de la porosité élevée ($\geq 0,6$).
- La seconde série d’observations, étude dynamique, consiste en un suivi de fermentation à une résolution plus faible, $5 \mu\text{m}$, tout au long de la fermentation permettant alors d’obtenir par le traitement des images des distributions de tailles de bulles et de parois. Les images seront reconstruites selon la méthode "Paganin" [161, 163, 164] permettant d’exploiter au maximum le contraste d’absorption. Pour des raisons de disponibilité, la première série a été effectuée avec de la farine T55 et la seconde avec de la farine Dream.

Compte tenu de la résolution et de la taille du faisceau, la technique ne peut pas prendre en compte la globalité de l’échantillon mais seulement une région d’observation cylindrique FOV (Field Of View) de $1,5 \text{ mm}$ de hauteur et de $1,8 \text{ mm}$ de diamètre soit environ 4 mm^3 pour la résolution à $1,75 \mu\text{m}$ et de $4,5 \text{ mm}$ de hauteur et de $5,1 \text{ mm}$ de diamètre soit environ 90 mm^3 pour la résolution à $5 \mu\text{m}$; on parle alors de tomographie locale.

Chaque échantillon de pâte, placé à l’intérieur du tube de plexiglas, a été observé durant 2 à 3 heures à une température de 21°C , température de la salle d’observation suivant le planning fourni en annexe B.2.

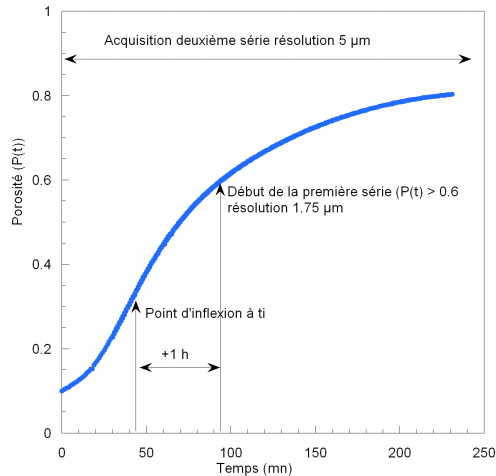


FIGURE 3.8 – Exemple d’une courbe d’évolution de la porosité d’une pâte à pain en fermentation (issue des expérimentations 3D en tomographie).

3.3.2.3 Traitement des images (figure 3.9)

Caractéristiques : Les images 3D obtenues (32-bit), appelées aussi volume, subissent un prétraitement, le recadrage, pour les convertir en images 8-bit en optimisant la répartition des niveaux de gris (NG) sur le serveur de l’ESRF. Les volumes récupérés sont en 8-bit :

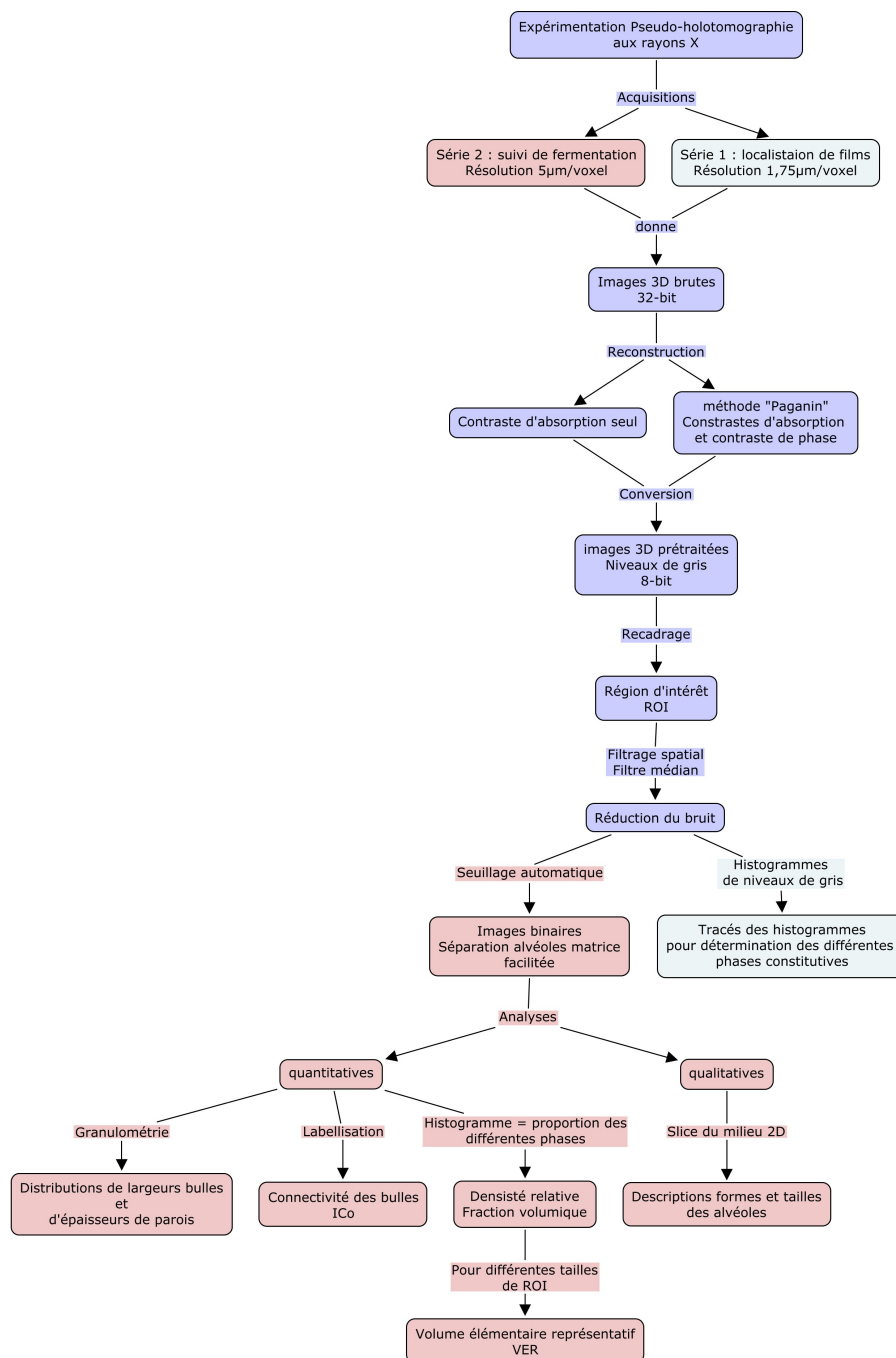


FIGURE 3.9 – Démarche mise en place pour le traitement des images 3D issues de l'expérimentation en tomographie aux rayons X.

chaque voxel a une teinte exprimée en valeur de niveaux de gris comprise entre 0 et 255, liée au coefficient d'atténuation des rayons X dans les phases. Les parois, qui absorbent plus, sont de couleur gris clair ($NG \approx 150$) alors que les alvéoles de gaz apparaissent en gris foncé ($NG \approx 50$). Les interfaces, susceptibles de composer une troisième phase, apparaissent comme deux franges grises : une très claire et une très foncée.

Les volumes issus de l'étude dynamique ont une taille de $1024 \times 1024 \times 900$ voxels, tandis que

ceux issus de l'étude statique mesurent $1024*1024*800$, voxels soit des tailles de fichiers de plus d'un Go, par volume.

Les logiciels imageJ[®] et 3DSlicer[®] [165] ont été utilisés pour le traitement, l'analyse quantitative et la visualisation 3D des images.

Avant tout traitement il convient de définir une zone de travail appelée ROI (Region Of Interest).

Région d'intérêt : Une région d'intérêt (ROI) est sélectionnée à l'intérieur du volume de départ afin de s'affranchir des effets de bord (figure 3.10). La ROI est sélectionnée de telle sorte que les bulles situées près du tube et dont l'évolution risque d'être fortement affectée par les parois du tube, ne soient pas prises en compte. Par ailleurs, le traitement d'images est beaucoup plus long et compliqué dans le cas de volumes cylindriques puisqu'il nécessite la détection préalable des contours. Ainsi, toutes les ROI sont des parallélépipèdes, y compris celles obtenues à partir des échantillons cylindriques de pâtes à pain et correspondant donc au parallélépipède inscrit dans le cylindre ($700*700*900$ pour l'étude en dynamique et $700*700*700$ pour l'étude en statique).

Après avoir défini une ROI, la première étape a pour but de diminuer le bruit de fond des

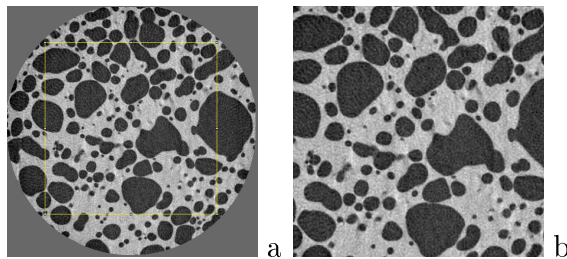


FIGURE 3.10 – a - Sélection de la ROI dans l'image image brute. b - Image recadrée

images par un filtre spatial.

Filtre spatial (médian) : Un filtrage spatial consiste à modifier la valeur de NG d'un voxel en fonction de celles de ses voisins par déplacement d'un masque à l'intérieur de l'image. La taille du masque, ou le nombre de voisins considérés, donne l'ordre du filtre. Dans notre cas, un filtre médian d'ordre 1 (on considère les huit voisins du voxel) a été appliqué. Appartenant à la famille des filtres de rang, le filtre médian consiste à classer les valeurs de NG du voisinage d'un voxel et de remplacer la valeur du voxel considéré par la valeur médiane (figure 3.11). Dans notre cas, le filtre a été appliqué en 2D c'est-à-dire coupe par coupe, la notion de 3D ici n'étant pas essentielle. Cette opération, en lissant l'image, a pour effet notamment d'éliminer les points isolés ou aberrants et de faciliter la séparation entre les voxels parois et les voxels bulles par seuillage sur leur niveau de gris. L'image en NG, après application du filtre médian, est transformée par seuillage en une image binaire où les deux phases distinctes issues de l'opération de seuillage prennent pour valeurs 0 ou 1 (noir ou blanc).

Seuillage : Cette étape consiste à séparer les bulles et les parois. A partir de l'histogramme de répartition des NG il s'agit de trouver un seuil, c'est-à-dire une valeur de NG pour

46	49	51	48
45	51	52	55
47	54	48	47
50	52	60	50

↔

	49	51	
	51	52	

FIGURE 3.11 – Effet du filtre médian sur les valeurs de NG des voxels.

séparer parois et alvéoles. Comme illustré sur la figure 3.12, les images issues du synchrotron possèdent un très bon contraste. Le seuil peut donc être aisément déterminé, entre les deux pics bien distincts correspondant aux parois et aux bulles. Cette étape est déterminante

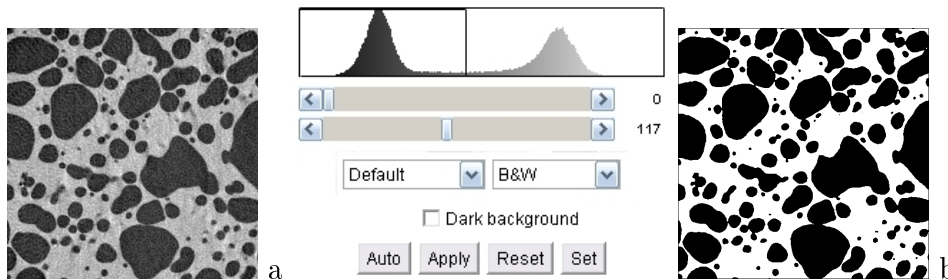


FIGURE 3.12 – Application du seuillage automatique du logiciel ImageJ permettant de transformer l'image en niveaux de gris en une image binaire

pour la suite du traitement, puisqu'elle agit sur la taille des objets et par conséquent sur les caractéristiques structurales mesurées. L'étude de l'influence du seuil a été réalisée en mesurant les caractéristiques microstructurales pour différentes valeurs. Pour l'étude des pâtes en cours de fermentation, une valeur de seuil de ± 10 autour du seuil automatique proposé par le logiciel ImageJ[®] engendre un écart sur la densité relative de 1% sauf pour les premiers scans où il peut atteindre 5% , ce qui est logique puisqu'il existe des bulles très petites, d'autant plus affectées par le choix du seuil. Les parois sont un peu plus affectées par cet effet de seuillage tout au long de la fermentation, mais avec un écart qui ne dépasse pas 8% [129]. Ces résultats montrent, qu'en raison de la bonne qualité des images, le seuillage automatique d'ImageJ[®] est approprié et que l'incertitude de mesure due au seuil peut être négligée. Le seuillage automatique sera donc utilisé dans toute la suite de l'étude.

3.3.2.4 Analyse quantitative

L'analyse des images comporte quatre étapes principales :

- En premier lieu la détermination de la densité relative, par déduction de la porosité, par un traitement simple, issu d'un histogramme sur le volume binaire.
- Ensuite, la vérification que le volume est représentatif (VER), traitement important pour déterminer si la ROI n'est pas une région trop petite par rapport au produit et que les résultats sont bien représentatifs de l'ensemble des pâtons.
- Puis la granulométrie permettant de calculer des distributions de tailles de bulles et de parois (largeur et épaisseur respectivement).
- Enfin, la labellisation qui permet de rendre compte de la connectivité des alvéoles au sein du volume étudié.

Mesure de la densité relative : La densité relative est le paramètre structural le plus global. Il correspond à la proportion de la phase "parois". A partir de l'image binaire, la densité relative est donnée par la relation suivante 3.14 :

$$Dr(t) = \frac{\text{nombre de voxels constituant les parois}}{\text{nombre total de voxels}} \quad (3.14)$$

La fraction volumique de vide, ou porosité est alors donnée par la relation suivante 3.15 :

$$Fv(t) = P(t) = 1 - Dr(t) = \frac{\text{Volume total des bulles}}{\text{Volume de la pâte}} \quad (3.15)$$

Volume élémentaire représentatif (VER) : La densité relative Dr et la fraction volumique de vide Fv , sont mesurées à l'intérieur d'un volume croissant, allant du simple voxel central, jusqu'au volume final de la ROI. L'image de départ est un volume cubique binaire. La vérification du VER est cruciale pour les volumes de faible densité donc notamment pour les derniers volumes de l'étude in situ. Un Volume Élémentaire Représentatif, au sens de la densité, est atteint dès que la valeur de densité relative ou de fraction de vide devient constante. Dans le cas présenté (Figure 3.13 a), la valeur de la fraction volumique de vide

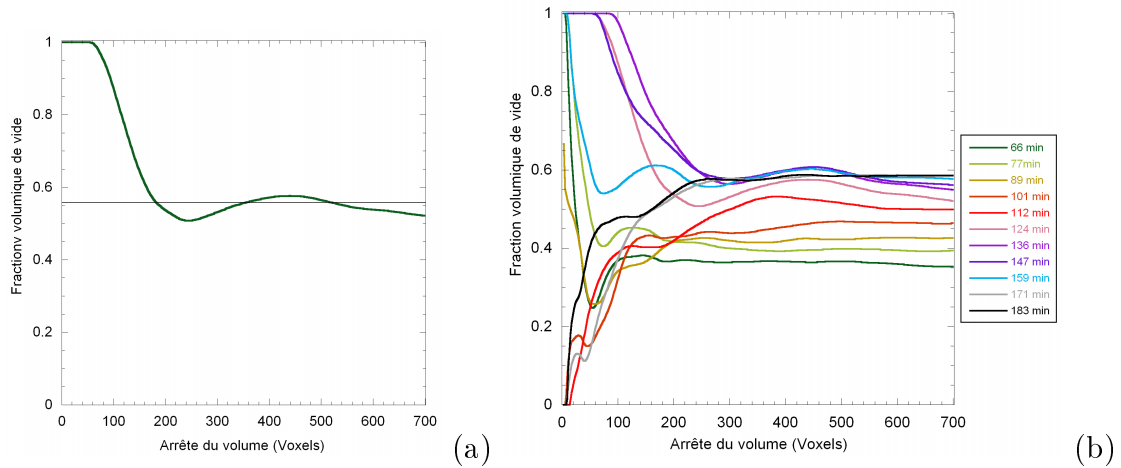


FIGURE 3.13 – Mesure de la fraction volumique de vide à l'intérieur d'un volume d'échantillon croissant confirmant l'obtention d'un VER, ici sur la formulation 6 à un temps de fermentation de 124 min (a) et tout au long de la fermentation (b).

semble être stabilisée à partir d'un volume de 400x400x400 voxels et tend vers 0,57. La mesure de Fv à l'intérieur des volumes issus de l'étude in situ de la fermentation a été réalisée systématiquement pour toute la durée de la fermentation (Figure 3.13 b). L'exemple montre que, quel que soit le temps de fermentation, la valeur de la fraction de vide se stabilise.

Ce type d'étude permet donc de vérifier, avant toute analyse quantitative supplémentaire, que la ROI sélectionnée est bien un volume élémentaire représentatif (VER), tout du moins au sens de la densité (ou de la fraction volumique de vide).

Granulométrie par ouverture : Classiquement utilisée en 2D pour la caractérisation des poudres, cette méthode, en « tamisant » les objets d'une image donne accès à la distribution

en largeur des éléments étudiés. Son principe est le suivant : à partir de l'image binaire, une ouverture à l'étape n (érosion suivie d'une dilatation) par un élément structurant (ex : carré) de taille $(2n + 1)$ est effectuée sur chacun des pixels appartenant à la phase étudiée (0 ou 1) (figure 3.14). Les pixels qui ont disparu sont comptés et une autre ouverture, de taille supérieure est effectuée sur les objets restant et les pixels disparus sont de nouveau comptabilisés. Des ouvertures sont ainsi effectuées jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'objets. A chaque niveau d'ouverture, les pixels éliminés sont comptés pour représenter les résultats de l'analyse granulométrique sous la forme d'une distribution.

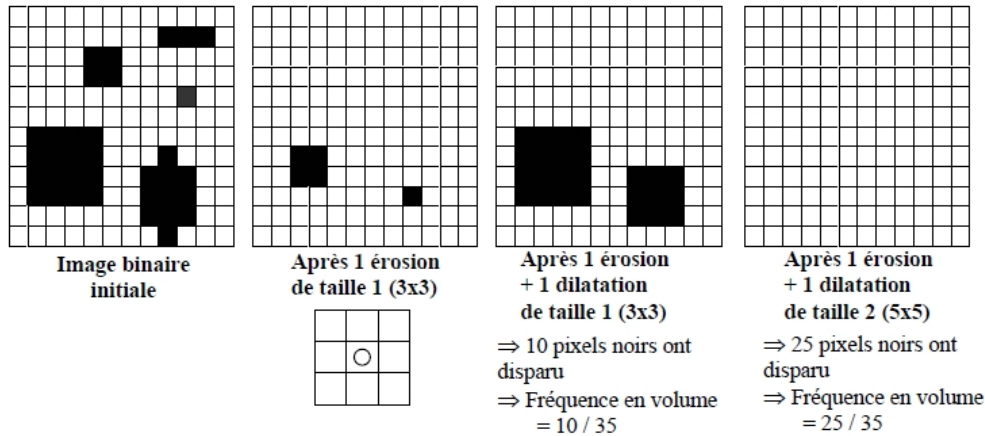


FIGURE 3.14 – Principe de la granulométrie d'image

Dans notre cas, cette méthode d'analyse a été utilisée en 3D. L'élément structurant utilisé est de type octaédrique (figure 3.15). La granulométrie est une méthode très appropriée pour obtenir la distribution en taille de la phase parois (épaisseurs) ainsi que celles des alvéoles (largeurs) d'une structure comme la pâte à pain. Pour les alvéoles, le terme de largeur est préféré à "diamètre" car leur forme n'est pas toujours sphérique.

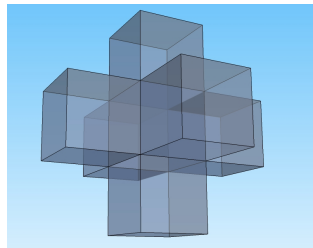


FIGURE 3.15 – Éléments structurant de type octaédrique utilisés pour la granulométrie 3D

Labellisation : La labellisation consiste à individualiser chaque ensemble de voxels blancs en tant qu'objet connexe, c'est-à-dire chaque ensemble de voxels reliés par un chemin continu. A chaque objet connexe est attribué un label que l'on peut représenter par une couleur unique pour chaque bulle (figure 3.16).

On obtient ainsi directement le nombre d'objets labellisés. Il est alors possible, pour chaque objet labellisé, d'avoir accès à des informations précises concernant la morphologie et l'arrangement spatial. Les informations fournies par l'analyse des objets labellisés permettent

d'accéder aux coordonnées de l'objet ainsi que son volume. Le rapport du volume de la plus grosse bulle sur le volume total de vide définit l'indice de connectivité ICo (relation 3.16) [69].

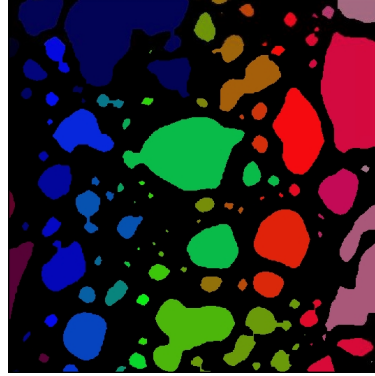


FIGURE 3.16 – Labellisation d'une image binaire permettant d'obtenir une image où chaque objet connexe est individualisé

$$ICo(t) = \frac{\text{Volume de la plus grosse bulle}}{\text{Volume total des bulles}} \quad (3.16)$$

Si ICo est proche de 0, toutes les alvéoles sont disjointes ; en revanche si ICo est proche de 1, elles sont toutes connectées.

3.4 Extraction et analyses de la phase aqueuse de la pâte à pain, la liqueur de pâte

3.4.1 Extraction de la liqueur de pâte (LdP)

L'ensemble de l'extraction et de la caractérisation de la LdP est schématisé en figure 3.26. L'extraction de la LdP comporte deux étapes : une première étape d'extraction proprement dite et une étape de purification permettant d'éliminer toute trace de contamination lors du prélèvement. Premièrement, 8 tubes de 35 mL (Polyallomer Centrifuge tubes Beckman) sont remplis à la spatule par un morceau de pâton d'environ 45 g, en prenant garde d'éviter de créer des bulles d'air qui perturberaient la centrifugation. Les tubes sont placés sur le rotor 70 Ti qui est introduit dans l'ultracentrifugeuse XL70 Beckman, les conditions d'extraction sont 35 000 rpm soit 160 000 g pendant 90 min à 30°C [77]. On obtient une séparation de phase comme représentée sur la (Figure 3.17). La phase n°2, représentant la liqueur de pâte est alors prélevée et répartie dans 6 tubes, Beckman Polyallomer de 13 mL, puis ultracentrifugée avec le rotor SW41 Ti pendant 30 min à 30°C à 35 000 rpm 200 000 g. A partir des 8 tubes remplis chacun avec environ 45 g de pâte, on obtient entre 40 et 60 mL de liqueur de pâte purifiée. Après caractérisation de la LdP, le surplus est conservé au congélateur à -20°C.

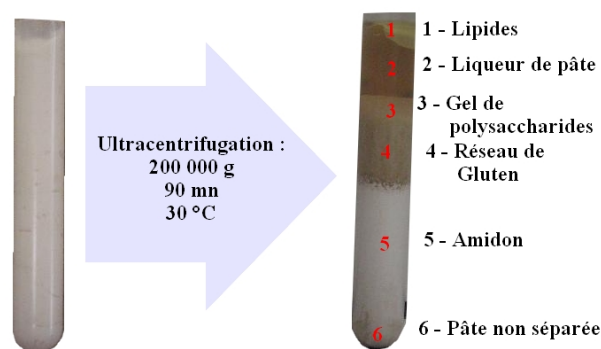


FIGURE 3.17 – Tube avant et après extraction avec la visualisation des six phases.

3.4.2 Composition des liqueurs de pâte

3.4.2.1 Mesure de la teneur en eau

La teneur en eau de la LdP est réalisée par Analyse Thermo Gravimétrique à l'aide d'un TGA 2050 (TA Instruments). Une masse connue de LdP est introduite dans un four avec une augmentation de la température de l'enceinte de 0°C à 130°C en 15 minutes puis un plateau à 130°C jusqu'à 55 minutes. Le pourcentage de perte de masse est mesuré et permet de déduire la teneur en eau de l'échantillon (figure 3.18).

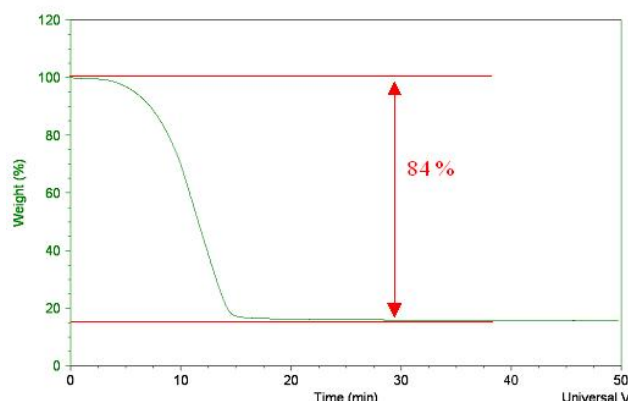


FIGURE 3.18 – Courbe type de perte de masse mesurée en ATG.

La teneur en eau est aussi mesurée sur le culot restant après l'extraction selon la norme NF V 03-701 concernant le dosage de l'eau dans les céréales et produits céréaliers en étuve Chopin. Les échantillons de masse connue sont séchés pendant 2 heures à 130°C, puis refroidis à température ambiante sous dessiccateur contenant un dessiccant (Sorbil chameleon) pendant une heure avant leurs nouvelles pesées.

3.4.2.2 Dosage des protéines

Les protéines de la LdP sont dosées par une méthode colorimétrique, la méthode de Kjeldahl. C'est une méthode de transformation et de réduction de l'azote organique de la LdP

en azote minéral par oxydation, ceci afin d'obtenir de l'ammoniaque et d'effectuer le dosage de l'azote par Technicon. L'ensemble du dosage se fait donc en 2 temps : une minéralisation de l'azote organique puis un dosage colorimétrique. L'azote organique contenu dans 1mL de LdP est transformé en azote minéral, sous forme ammoniacale par l'action oxydative de l'acide sulfurique et de l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur. La détermination de l'azote ammoniacal est basée sur la formation d'un complexe coloré bleu-vert entre l'ion ammonium, le salicylate de sodium et le chlore en milieu alcalin. L'absorbance du complexe formé est mesurée à 630 nm à l'aide d'un appareil AACEE3 (spectrophotomètre).

3.4.2.3 Dosage des oses neutres et mesure de la viscosité intrinsèque de la LdP

Pour le dosage des oses neutres par Chromatographie phase gazeuse CPG [166], une hydrolyse totale des polysaccharides en leurs constituants monomériques est nécessaire avant la formation des dérivés volatils. Cette hydrolyse se fait en milieu acide, acide sulfurique 1 M. Les oses libérés sont ensuite réduits en alditols en présence de borohydrure de sodium puis acétylés avec de l'anhydride acétique en présence de méthylimidazole comme catalyseur. Les échantillons ainsi traités sont passés en chromatographie phase gazeuse Perkin-Elmer équipé d'une colonne capillaire en silice fondue greffée chimiquement avec une phase type OV 225 (BP225 SGE, Australie), d'une longueur de 25 m, de diamètre 0,32 mm, et d'épaisseur de phase de 0,25 μ m. Les oses sont ensuite quantifiés en fonction des aires sous pics d'élution détectés en sortie de colonne. Pour la mesure de la viscosité intrinsèque, la LdP est stabilisée à pH = 2 dans du tampon glycine-acide chlorhydrique à 1 M et la mesure est effectuées après séparation chromatographique (séparation des polysaccharides en fonction de leurs poids moléculaires) en utilisant un détecteur viscosimétrique en ligne (Viscotek T50A).

3.4.2.4 Dosage des lipides

Le dosage des lipides est réalisé au Laboratoire Industries Agro-Alimentaires du CNAM (UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments). Les lipides des échantillons de liqueur de pâte ont été extraits par solubilisation fractionnée dans un mélange ternaire méthanol/chloroforme/eau saline (1/1/1) (v/v) selon la méthode de Folch [167] adaptée aux céréales par Tsen *et al* [168] puis Castello *et al* [169]. Ces extractions ont été réalisées sur des volumes de 3,5 mL de chacun des échantillons fournis, supplémentés en acide margarique (C_{17:0}) et trimargarine (TriC₁₇). Ainsi les acides gras totaux (AGT) des échantillons ont été quantifiés en référence au C_{17:0}, acide gras synthétique utilisé comme étalon interne. Leur quantification sous forme d'ester méthylique d'acide gras dans l'heptane, après transméthylation dans le méthanol/BF₃ à 65 °C, a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse (colonne DB WAX de 30 m à 195 °C, détection FID 250 °C). Le mode opératoire détaillé est disponible en annexe D.3

3.4.3 Propriétés rhéologiques de volume et de surface des liqueurs de pâte

3.4.3.1 Rhéologie de volume (régime établi et harmonique)

La caractérisation rhéologique de la LdP est effectuée sur 2 mL de LdP non diluée sur un rhéomètre à déformation imposée, RFSII (Rheometric Scientifics). La géométrie utilisée

est une géométrie cône/plan avec un angle Ψ de 0,04 rad et un entrefer de 0,05 mm pour un diamètre de 50 mm (Figure 3.19).

Trois mesures sont pratiquées : une mesure d'écoulement en "boucle de thixotropie", une

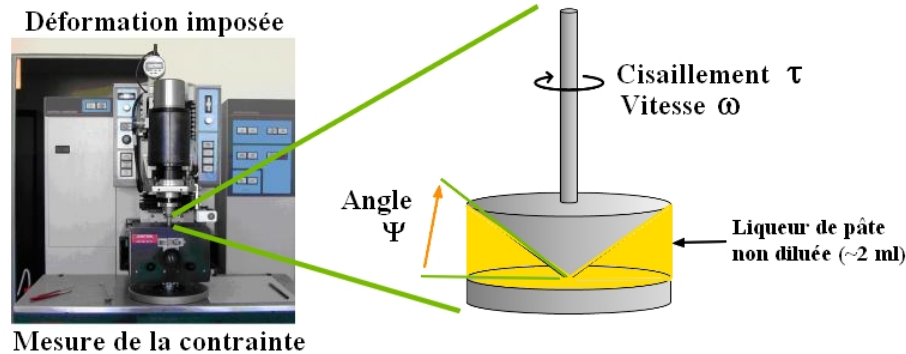


FIGURE 3.19 – Schéma du montage utilisé pour les mesures de rhéologie de volume.

mesure d'écoulement en régime établi et un spectre en dynamique (figure 3.20 (a)).

La première mesure permet de rendre compte du caractère non Newtonien et de voir si le système n'est pas perturbé irréversiblement par la contrainte imposée. Il s'agit d'une montée progressive de la vitesse de cisaillement jusqu'à 10^2 s^{-1} , en 120 s, puis d'une redescente progressive à l'immobilité en 120 s.

La deuxième mesure permet de déterminer la viscosité et confirmer le caractère non newtonien de la LdP par une courbe d'écoulement en régime établi avec un balayage de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ de 10^{-2} s^{-1} à 10^2 s^{-1} (figure 3.20 (b)). Enfin, la dernière mesure permet d'accéder aux propriétés viscoélastiques en dynamique de la liqueur de pâte, ce test permet d'obtenir un spectre en régime dynamique par un balayage en fréquence de 10^{-2} s^{-1} à 10^2 rad.s^{-1} (figure 3.20 (c)).

Les premières manipulations de mise au point ont montré une grande hétérogénéité des résultats en raison d'un manque de répétabilité ; nous avons donc entrepris une étude cinétique de ces propriétés rhéologiques (Figure 3.21). Ce suivi a montré une évolution rapide de la liqueur sur le module dissipatif G'' sans stabilisation au bout de 5 heures après la fin du pétrissage ; une des hypothèse de cette évolution est la présence d'enzymes qui dégraderaient les constituants de la LdP. Un protocole précis a donc été mis en place pour pallier à ce problème en fixant un temps après pétrissage pour réaliser les analyses, 2 heures 50, restant cohérent avec le temps moyen de fermentation (Tableau 3.3). Les résultats obtenus sur les propriétés rhéologiques sont alors beaucoup plus répétables et permettent de comparer les résultats entre eux et les formulations entre elles. Cette étape sera détaillée dans la partie résultats consacrée à l'étude de la LdP (4.3)

3.4.3.2 Tension de surface

Parmi les propriétés rhéologiques, de surface de LdP, nous avons déterminé la tension de surface. La technique de la goutte pendante sur un Tracker (IT-Concept) a été retenue : une goutte de LdP est injectée à travers un capillaire au dessus d'une cuve d'air (Figure 3.22).

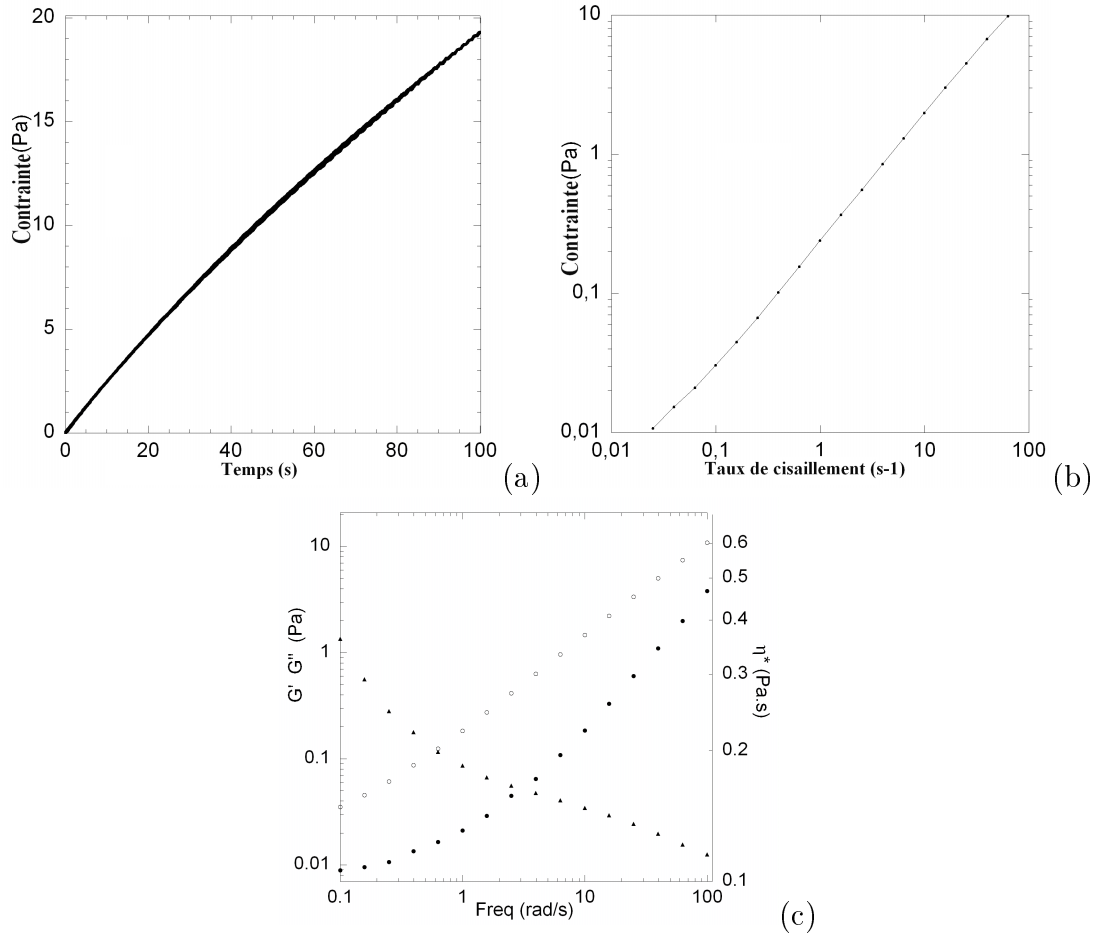


FIGURE 3.20 – Courbes types obtenues pour la variation de la contrainte avec le temps en boucle de thixotropie (a), la variation de la contrainte avec le taux de cisaillement en fluage (b) et la variation du module de stockage G' ●, du module dissipatif G'' ○ et de la viscosité complexe η_* ▲ avec la fréquence de sollicitation en harmonique (c).

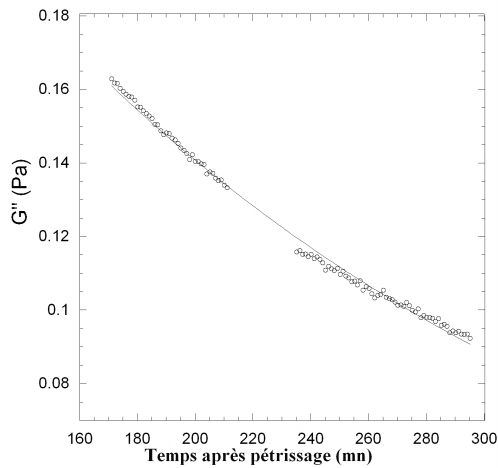


FIGURE 3.21 – Évolution du module dissipatif de la liqueur de pâte fraîche (la fin du pétrissage est donnée comme base de temps = t_0).

Étapes	Temps après pétrissage
Début de l'extraction	25 mn
Fin de l'extraction	1 h 55 mn
Début de purification	2 h 15 mn
Fin de purification	2 h 45 mn
Début des tests rhéologiques	2 h 50 mn

TABLE 3.3 – Tableau du timing respecté pour la caractérisation rhéologique de la LdP.

La goutte est suivie par une caméra CCD et l'angle entre la goutte et le sommet du capillaire

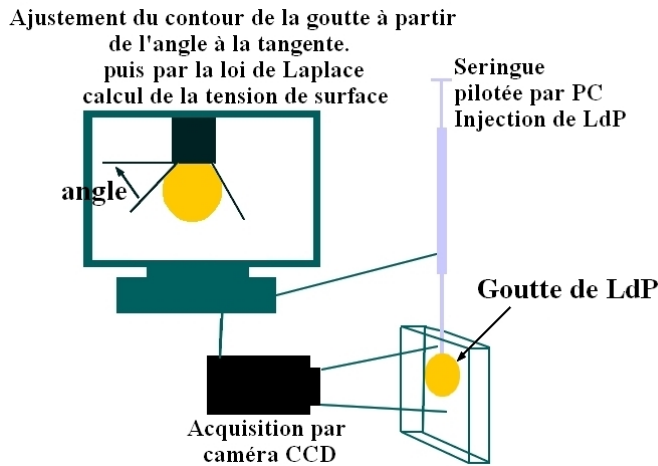


FIGURE 3.22 – Schéma du fonctionnement du Tracker.

est calculé permettant d'ajuster son contour et d'en déduire son rayon R . La loi de Laplace (3.17) permet ensuite de calculer la tension de surface TS .

$$P_2 - P_1 = \frac{2 * TS}{R} \quad (3.17)$$

Avec P_2 la pression dans la LdP, P_1 la pression de l'air, R le rayon de la goutte et TS la tension superficielle. La tension de surface se stabilise rapidement, le réarrangement à l'interface est largement intervenu après 500 s d'observation (Figure 3.23).

3.4.4 Propriétés moussantes des liqueurs de pâte

Les propriétés moussantes de la LdP diluée (1/10) ont été étudiées sur un Foamscan (IT-Concept) par bullage d'azote à travers un filtre, le volume de mousse ainsi que la déstabilisation sont suivis pendant environ 10 min (Figure 3.24). Un volume de LdP diluée de 3 x 3 mL, nécessaire à l'étalonnage du suivi, est soumis à un débit d'azote de 35 mL.min⁻¹. Une fois le volume final de mousse atteint (fixé à 40 mL), le bullage est arrêté et la déstabilisation de la mousse peut alors être suivie avec une caméra CCD. On obtient alors des courbes décroissantes au cours du temps ; plus la mousse est stable plus le volume restera constant. Sur la Figure (3.25 a), la courbe noire décrit une mousse très instable tandis que la courbe

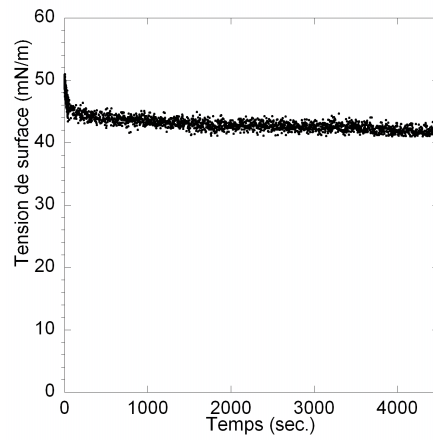


FIGURE 3.23 – Exemple d'évolution de la tension de surface de la LdP au cours du temps.

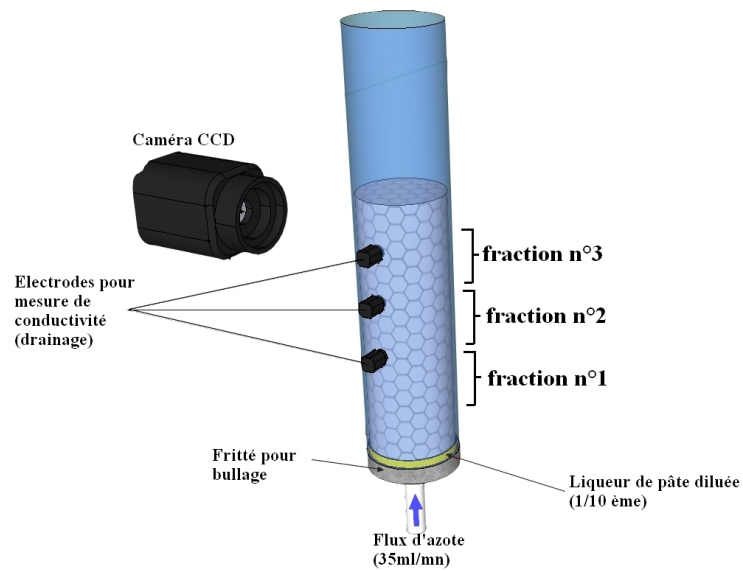


FIGURE 3.24 – Montage et fonctionnement du Foamscan.

grise décrit une mousse très stable. Ces courbes sont ajustées par l'équation (3.18) :

$$v = v_0 * e^{\frac{-t}{t_0}} \quad (3.18)$$

Avec v le volume de mousse, v_0 le volume de mousse à t_0 , $t_0 =$ temps caractéristique de stabilité de mousse. Par ailleurs, trois paires d'électrodes de part et d'autre de la colonne permettent de mesurer la conductivité et donc de déduire un volume de liquide dans les fractions de volume mousse et de suivre ainsi le drainage. On obtient alors une fraction de liquide pour chaque volume de mousse situé au niveau de chaque électrode, soit 3 fractions. Dans la plupart des études, la fraction n°1, au niveau de la première électrode, est utilisée pour l'évaluation du drainage (Figure 3.25 b). A partir d'un ajustement des courbes de drainage avec l'équation (3.19), on détermine l'indice de drainage, D , figure 3.25 b, plus cet indice est élevé, plus le drainage de la mousse est lent.

$$\Phi = \Phi_0 * e^{\frac{-t}{D}} \quad (3.19)$$

Avec Φ la fraction de liquide normalisée, Φ_0 la fraction de liquide à $t=0$ soit 1 et $D =$ l'indice de drainage. L'ensemble des mesures, ainsi que le protocole d'extraction réalisé sur la LdP

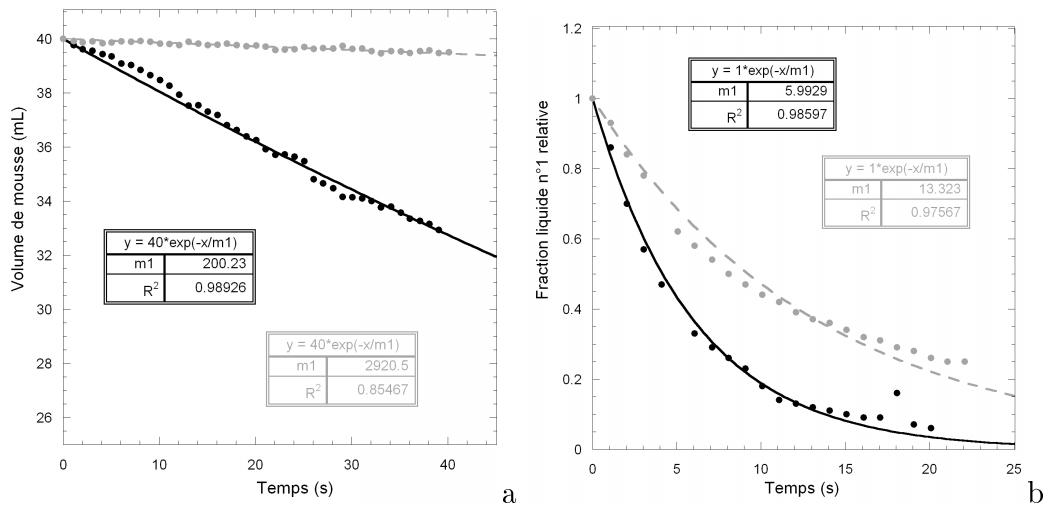


FIGURE 3.25 – Courbes types obtenues pour l'évolution du volume (a) et du drainage (b) et de leurs ajustements. ● formulation 5, ● formulation 6.

est récapitulé et schématisé dans la figure 3.26 ci-après.

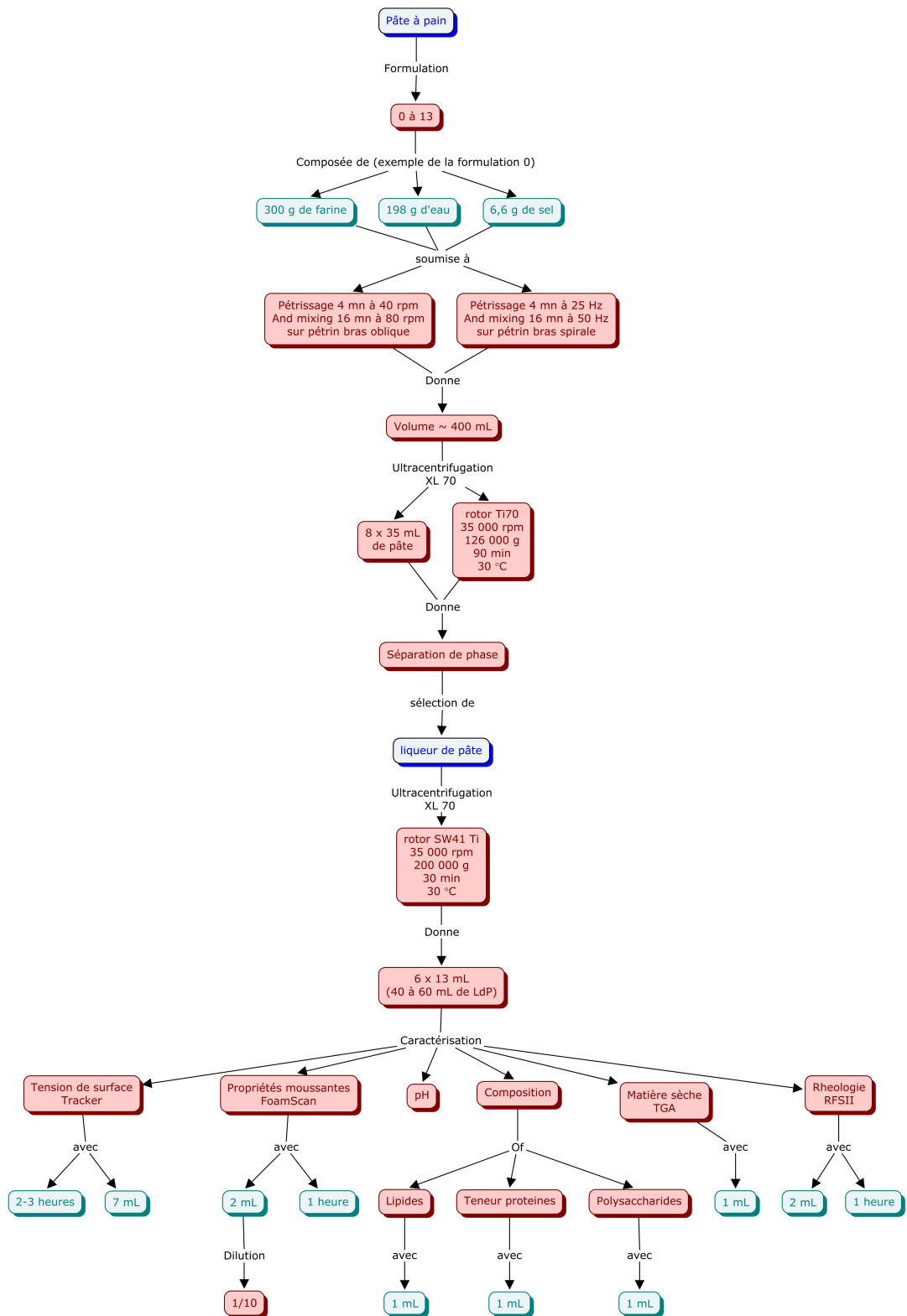


FIGURE 3.26 – Protocole de l'extraction et de la caractérisation de la LdP

3.5 Assemblage de connaissances

3.5.1 Objectifs

L'objectif de l'assemblage des connaissances sur la panification (et les biscuits) est de faire l'état des connaissances disponibles et de proposer aux scientifiques et industriels du domaine des connaissances nouvelles concernant la fabrication des produits alimentaires céréaliers alvéolaires en y intégrant les résultats de ces travaux. Les points d'intérêt portent sur les paramètres des procédés de fabrication (formulation, fermentation, cuisson) et sur les propriétés structurales, mécaniques, et sensorielles des produits. A terme, l'objectif est de proposer un outil prédictif de la structure alvéolaire des produits.

3.5.2 Architecture d'un livre

Pour entreprendre ce travail, une base existante de livre de connaissances développé lors du projet Canal-Salve sur les produits céréaliers de cuisson (pain et biscuits) a été utilisée [83]. Le livre de connaissances est une application Web orientée objet, codée en langage PHP et dialoguant avec une base de données gérée par le système MySQL. Il s'articule autour d'une fenêtre principale avec une navigation par un menu et par des liens sur les icônes des différents documents. Un moteur de recherche est intégré pour permettre un accès facilité aux documents (captures d'écran en annexe C.1). Pour permettre le fonctionnement du livre en réseau local, l'utilisation d'un logiciel spécialisé a été nécessaire pour mettre en place un serveur Apache, nous avons donc utilisé la suite WAMP® (Windows Apache MySQL PHP).

3.5.3 Création du livre

3.5.3.1 L'outil MakeBook

Afin de produire un livre de connaissance, une application d'administration, "Make-Book", a été développée lors du projet Canal-Salve par l'US2B (INRA Bordeaux). Cet administrateur a été pris en main en effectuant un travail de traduction en anglais d'une partie des fiches du livre existant sur la panification, les propriétés du pain et les méthodes d'investigation, pour le projet européen Dream. Pour pouvoir réaliser ces fiches, l'utilisation d'un logiciel spécialisé dans la création de cartes conceptuelles a été nécessaire, C-Map-Tools® a été installé.

Une carte conceptuelle représente un concept (process, étape unitaire, une propriété ...) et est définie selon deux axes, un axe le décrivant du général au spécifique et un axe l'expliquant du "c'est quoi?" au "comment?" (Figure 3.27).

Une fois le logiciel pris en main, 43 cartes conceptuelles nouvelles ou à partir de celles existantes ont été réalisées (liste en annexe C.2). Toutes ces cartes seront appelées "documents" ou "graphes sémantiques", pour les distinguer des "documents d'illustration" ou "fiches techniques". Ensuite, l'administrateur de livre de connaissance a été utilisé, en créant un nouveau projet, "DREAM", et en créant de nouveaux documents sémantiques, documents d'illustration, documents graphiques, liste de partenaires, liste d'auteurs, etc. 68 au total (liste en annexe C.2).

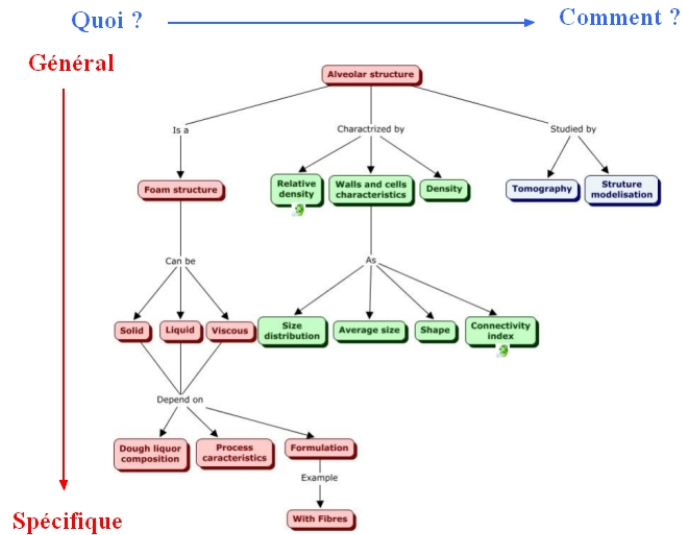


FIGURE 3.27 – Description d’une carte conceptuelle, ici pour la structure alvéolaire.

Un nouveau livre spécifique au WP5 du projet DREAM a été créé, en y intégrant des graphes sémantiques (ou cartes conceptuelles) et un menu contenant les rubriques en lien avec le projet. Le menu est composé de six rubriques principales :

- Le projet DREAM avec une vue globale du livre, la liste des partenaires, un lien vers le site Web du projet et les travaux réalisés dans le cadre de ce projet ;
- Les produits étudiés dans le WP5, à savoir le pain et les biscuits ;
- La panification avec les différentes opérations unitaires ;
- La fabrication des biscuits avec les différentes opérations unitaires ;
- Les propriétés des aliments alvéolaires céréaliers étudiés ;
- Les méthodes utilisées pour déterminer les propriétés de ces aliments céréaliers.

Les graphes sémantiques sont listés en annexe C.2 et sont composés d’une illustration de type "carte conceptuelle" avec un titre et une explication courte si nécessaire. Des liens sur les différents composants des cartes conceptuelles sont mis en place pour naviguer entre les différentes notions des produits et procédés. Ces liens peuvent être de type "sémantique", entre cartes conceptuelles, ou de type "simple", vers des documents d’illustrations avec schémas ou graphiques. Ces documents d’illustrations contiennent 8 compartiments (figure 3.28) :

- Un titre ;
- Une illustration (graphe, schéma, photo, etc.) ;
- Une observation, commentaire accompagnant l’illustration avec la date de création du document ;
- Le ou les auteur(s) ;
- Des mots clés avec leurs définitions ;
- Des liens vers d’autres documents du sujet traité ;
- Des références bibliographiques ;
- Deux zones, en haut et en bas, permettant d’imprimer les fiches ou de naviguer entre elles.

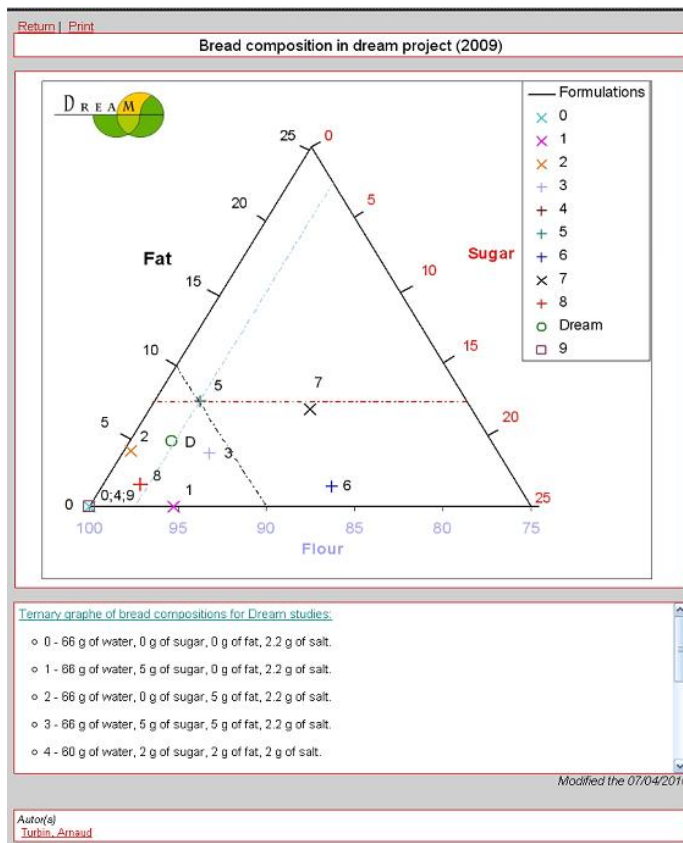


FIGURE 3.28 – Description d’une fiche technique, ici pour les formulations étudiées.

3.5.3.2 Application flash intégrée

L’intégration de fonctions mathématiques est possible, grâce à la modélisation phénoménologique, présenté en paragraphe 3.2.1, de la pâte en fermentation et d’un ajustement des paramètres des modèles par des fonctions de Gompertz et exponentielle [170, 122]. Les modèles phénoménologiques sur la fermentation (Porosité : équation 3.5 et Stabilité : équation 3.6) sont des fonctions mathématiques relativement simples. Ces modèles sont insérés dans le livre électronique via une application Flash codée en ActionScript3 dont l’exemple de code pour la porosité est en Annexe C.3. Le principe est d’utiliser en entrées les paramètres de pétrissage, qui ont fait l’objet d’une étude spécifique [36] et/ou les conditions de formulation, à partir desquels seront déduits les paramètres a , ..., d pour la porosité et a' , b' , c' pour la stabilité.

La prévision de la structure alvéolaire serait alors envisageable à partir de l’interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail.

3.5.4 Mise en ligne du livre

Une fois le livre créé, la mise en réseau local a été l’étape suivante afin de permettre une relecture des documents par des tierces personnes. Un ordinateur fixe sur le centre INRA de Nantes connecté au réseau a été utilisé pour héberger le livre électronique et mis à disposition de l’unité BIA. Suite aux visites locales du livre et en fonction des suggestions de corrections

qui sont remontées, quelques modifications de fiches ont été effectuées et sa mise en ligne, sur le serveur INRA de Jouy (Domaine de Vilvert 78352 Jouy-en-Josas) qui a pu héberger la base de données et les pages Web, a été réalisée. Le livre est donc maintenant disponible via un lien sur la plate-forme collaborative du projet pour les partenaires du WP5 du projet, cela permet aux partenaires de suivre le travail effectué et d'apporter leurs contributions en m'adressant leurs remarques et suggestions.

Résultats et Discussion

Le quatrième chapitre de ce mémoire "Résultats et Discussion" s'articule autour de trois parties.

- La première partie présente les propriétés macroscopiques des pâtes en cours de fermentation, par le suivi de leurs cinétiques de porosité et de stabilité, et la détermination des propriétés élongationnelles des matrices.
- La deuxième partie aborde la structure microscopique des pâtes tant au niveau qualitatif, avec la microscopie confocale qu'au niveau quantitatif avec l'analyse des images de tomographie aux rayons X. Ces résultats ont, en partie, fait l'objet d'un article sous presse pour publication dans *Journal of Cereal Science* (annexe B.1).
- La troisième partie présente les résultats de la caractérisation de la phase aqueuse de la pâte à pain.

Les résultats sont confrontés à ceux issus de la bibliographie et des cartes conceptuelles sont proposées afin de suggérer une première synthèse

4.1 Propriétés macroscopiques des pâtes à pain en fermentation

4.1.1 Suivi de fermentation par imagerie en étuve

Afin d'élucider les mécanismes qui gouvernent l'élaboration des propriétés des pâtes à pain en fin de fermentation, il faut en premier lieu caractériser les pâtons d'un point de vue macroscopique. A cette fin, les cinétiques de deux variables, porosité et stabilité, ont été déterminées par le suivi de fermentation en étuve puis l'analyse des images. Ces images montrent bien qu'à partir d'un pâton arrondi, le volume s'accroît nettement et que le pâton prend une forme plus ou moins étalée (figure 4.1); par exemple, le pâton 7 s'affaisse nettement plus que les autres pâtes.

Pour quantifier ces évolutions, les cinétiques de porosité sont déterminées sur plusieurs essais pour chaque formulation. Les répétitions pour la formulation 4 sont représentées en figure 4.2 ce qui permet de rendre compte de l'erreur expérimentale qui sera quantifiée au niveau des paramètres d'ajustement des cinétiques. Les courbes des cinétiques de porosité ont toutes une forme de sigmoïde avec une valeur initiale comprise entre 0 et 0,2 et une valeur finale (à $t = 240$ min) comprise entre 0,7 et 0,8 (figure 4.3). Elles ont un point d'inflexion qu'on peut situer entre 30 et 90 min, en première approche. Mise à part la pâte 7, les courbes se croisent peu, et s'ordonnent assez régulièrement.

Les cinétiques de porosité ont des profils similaires (sigmoïdaux), mais différents selon les formulations. En effet, sur la figure 4.3 (a), on remarque tout d'abord que les valeurs initiales de porosité sont très différentes. Les formulations 2 et 9 ont des valeurs initiales autour de 0,16 tandis que pour les formulations 4 à 8 la valeur initiale est plus proche de 0,04. Cette différence pourrait être attribuée à la teneur en sucre puisque les formulations 2 et 9, qui n'en contiennent pas, ont des porosités plus élevées, et que les autres courbes sont classées dans l'ordre décroissant de teneur en sucre. La présence de sucre diminuerait donc la porosité initiale de la pâte et abaisserait sa cinétique. En effet, les formulations 4, 5 et 8 ayant des teneurs en sucre plus faibles (2%), ont des porosités intermédiaires, tandis que les formulations 7 puis 6, ayant respectivement des teneurs en sucre de 10% et 15%, ont des cinétiques de porosités de plus en plus lentes.

La cinétique de porosité des pâtes Dream, qui contiennent des fibres (figure 4.3 (b)), apparaît plus importante pour la formulation 12, qui a la teneur en fibre la plus élevée; cependant, l'erreur expérimentale ne permet pas de dire s'il y a une réelle différence entre les formulation 10 et 11. De manière générale, les cinétiques de porosité ne sont pas monotones et décroissent en fin de fermentation ($t > 150$ min), lorsqu'il y a des fibres dans la formulation.

La formulation n'a donc apparemment pas un effet significatif sur la cinétique de porosité hormis l'effet du sucre qui en fait baisser la valeur initiale et ralentir la cinétique. Cette baisse pourrait être attribuée à l'augmentation de la pression osmotique exercée par la forte teneur en sucre sur les levures, ce qui diminuerait leur activité fermentaire et donc leur production de CO_2 [55].

Les cinétiques sont ajustées par le modèle de Gompertz (équation 4.1) communément utilisé dans le domaine du suivi de pâton [77, 122], leurs ajustements sont représentés pour certaines d'entre elles uniquement, par souci de clarté, sur la figure 4.4. Les coefficients des

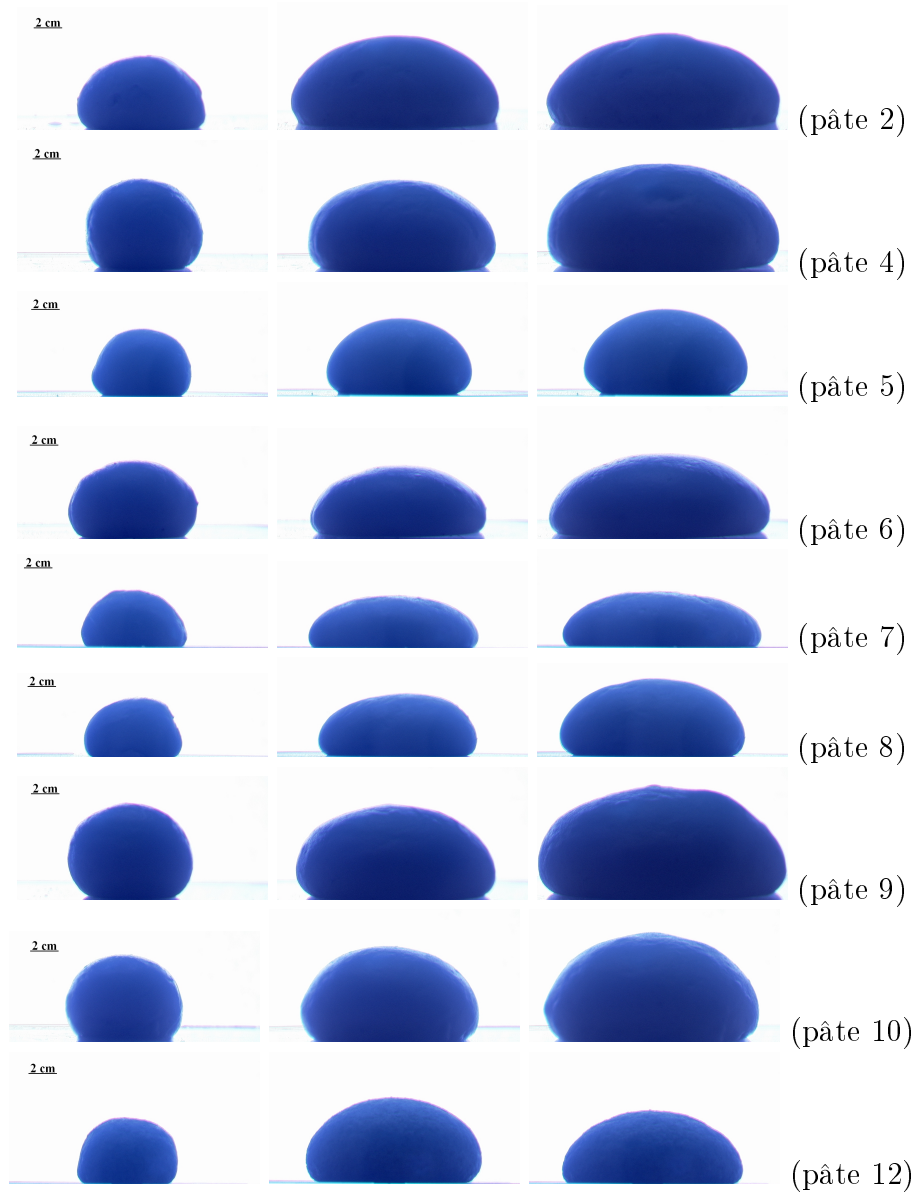


FIGURE 4.1 – Images du suivi des pâtons pour trois temps de fermentation $t = 0$ min, $t = 120$ min et $t = 240$ min, pour quelques formulations.

ajustements (r^2) étant tous supérieurs à 0,9, les paramètres du modèles seront utilisés pour l'interprétation des résultats. Ceux-ci sont présentés au tableau 4.2 avec : a l'accroissement relatif de porosité, $a+d$ la valeur de porosité à $t \rightarrow t_{\infty}$ (avec $d \ll a$), b le taux de croissance maximal et c le temps au point d'inflexion.

$$P(t) = a * \exp^{-\exp^{-\frac{b * e^1}{a} * (t-c)}} + d \quad (4.1)$$

Les variations de ces valeurs numériques montrent que la formulation a une influence

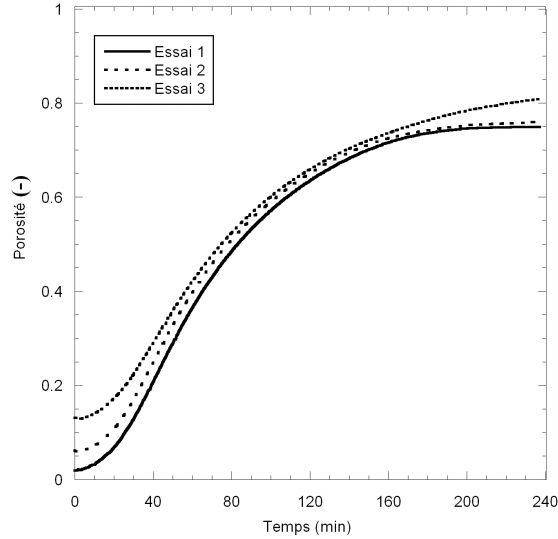


FIGURE 4.2 – Cinétiques de porosité pour la formulation 4.

Formulations	Eau	Sucre	Matière grasse	Φ_{vliq}	Fibres
0*	66	0	0	0,588	0
1*	66	5	0	0,598	0
2*	66	0	5	0,604	0
3*	66	5	5	0,613	0
4**	60	2	2	0,581	0
5**	55	2	10	0,593	0
6**	55	15	2	0,592	0
7**	65	10	10	0,633	0
8**	65	2	2	0,596	0
9**	62	0	0	0,576	0
10***	64	0	3	0,588	0
11***	67	0	3	0,597	10
12***	70	0	3	0,606	15
13***	72	0	3	0,611	20

TABLE 4.1 – Tableau des formulations étudiées (en g pour 100 g de farine).

* Formulations tests du premier plan d'expérience.

** Formulations issues du projet Salve caractérisées en tomo-RX (résolution 15 μm) par Babin et al. (2006) [129].

*** Formulations Dream : 0;10;15;20 g de fibres pour 100 g de farine Dream. Contiennent aussi 200 mg d'acide ascorbique.

significative sur c , temps au point d'inflexion. Les autres paramètres varient assez peu sauf pour la formulation 6 qui a la teneur en sucre la plus élevée. Le classement des formulations en fonction de ce paramètre c confirme les premières observations sur la figure 4.3; soit 88 min pour la n°6 ayant la croissance la plus lente et 25 à 28 min, obtenues pour les pâtes contenant des fibres (10, 11 et 12) pour les accroissements rapide de la porosité. En raison du

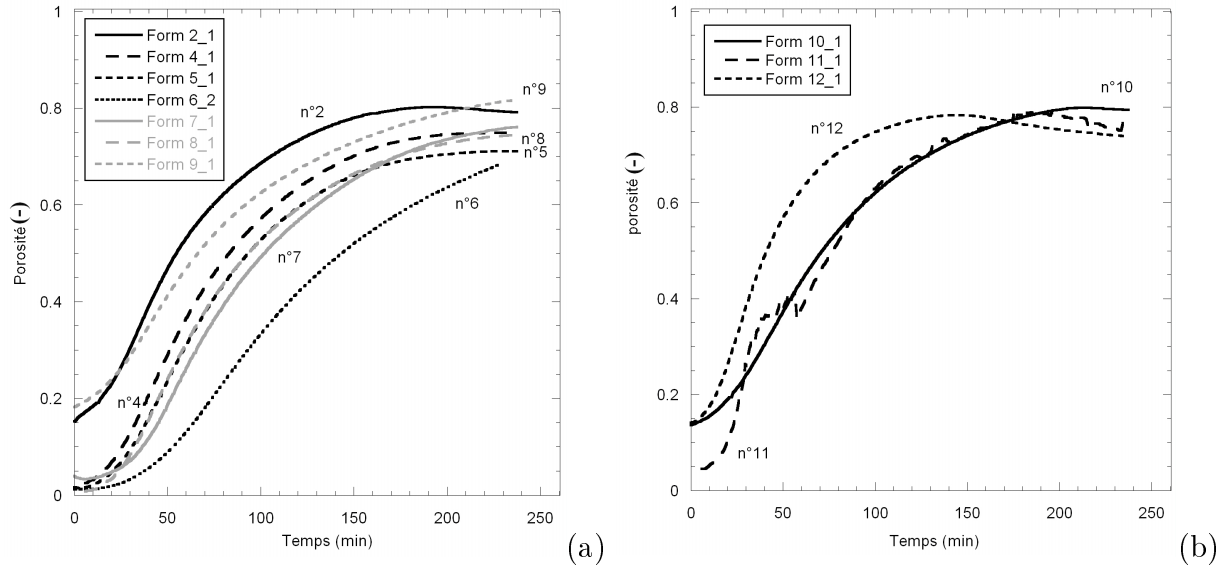


FIGURE 4.3 – Cinétiques de porosité pour les formulations 2 à 9 (a) et pour les formulations Dream (b).

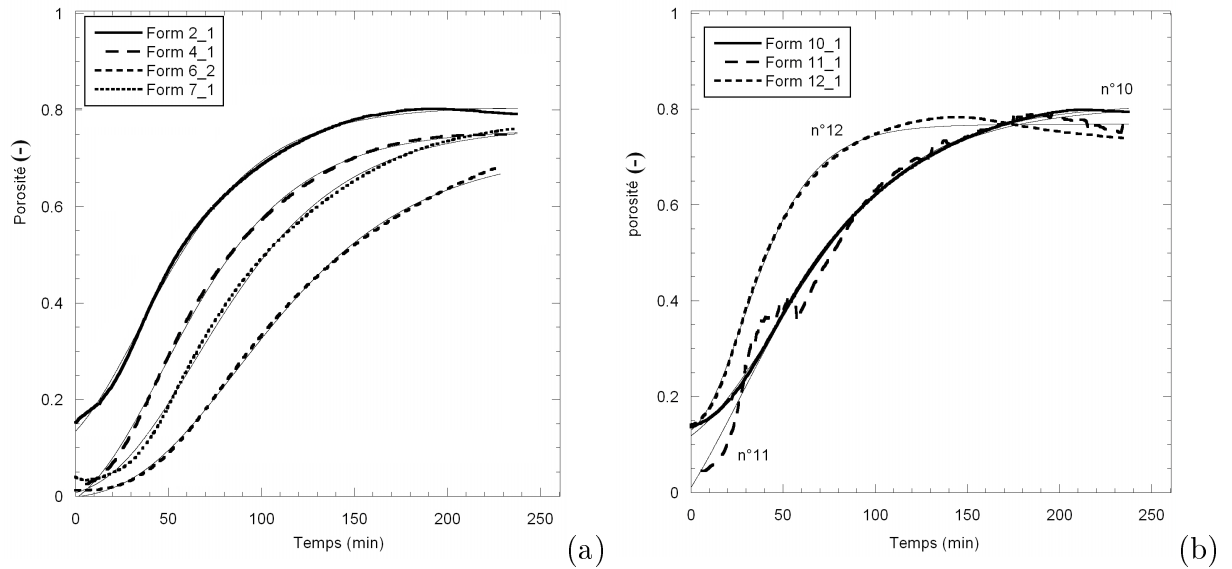


FIGURE 4.4 – Cinétiques de porosité et leurs ajustements pour les formulations 2, 4, 6 et 7 (a) et pour les formulations Dream (b).

caractère non monotone des pâtes contenant des fibres, l'ajustement est moins satisfaisant pour les pâtes au taux de fibres élevé.

Pour évaluer l'effet de la farine utilisée (T55 ou Dream) sur la cinétique de porosité, les pâtes 2 et 10 sont comparées qui sont les plus proches malgré l'utilisation de levures différentes et d'acide ascorbique pour la 10. Ainsi, la pâte 10 a une porosité finale égale ($a + d = 0,81$) à celle de la pâte 2 ($a + d = 0,80$), et sa cinétique est plus rapide, $c = 25$ min pour la n°10 et $c = 34$ min pour la n°2. La farine Dream, contenant plus de protéines, aurait donc peu d'effet sur la cinétique de porosité.

Comme les cinétique de porosité semblent peu influencées par la formulation des pâtes, il est

formulation	b (min ⁻¹)	c (min)	a + d
0	0,009	45,1	0,70
1	0,007 ±0,0001	44,9 ±3,9	0,77 ±0,01
2	0,007 ±0,0003	34,5 ±1,1	0,80 ±0,01
3	0,007 ±0,0004	62,9 ±5,2	0,74 ±0,04
4	0,007 ±0,0007	44,4 ±1,4	0,78 +/- 0,03
5	0,007 ±0,0003	48,5 ±4,2	0,74 +/- 0,03
6	0,005 ±0,0005	88,0 ±22,8	0,73 +/- 0,03
7	0,007 ±0,0006	57,4 ±9,2	0,75 +/- 0,02
8	0,007 ±0,0003	47,4 ±4,4	0,77 +/- 0,04
9	0,008 ±0,0009	40,6 ±5,4	0,77 +/- 0,03
Dream10	0,014	25,5	0,81
Dream11	0,007	26,3	0,80
Dream12	0,011	27,7	0,77

TABLE 4.2 – Récapitulatif des paramètres d’ajustements des cinétiques de porosités par le modèle de Gompertz (moyennes des paramètres avec leurs écarts types quand il a été possible de les déterminer). r^2 proche de 0,9.

judicieux de s’intéresser à leurs stabilité. Comme pour les cinétiques de porosité, les cinétiques de stabilité (définie par le rapport de forme $\frac{\text{hauteur}}{\text{largeurmaximale}}$ du pàton) sont déterminées sur plusieurs essais de suivis pour chaque formulation, les répétitions pour la formulation 4 sont représentées en figure 4.5 ce qui permet de rendre compte de l’erreur expérimentale qui sera quantifiée au niveau des paramètres d’ajustement des cinétiques. Les cinétiques de

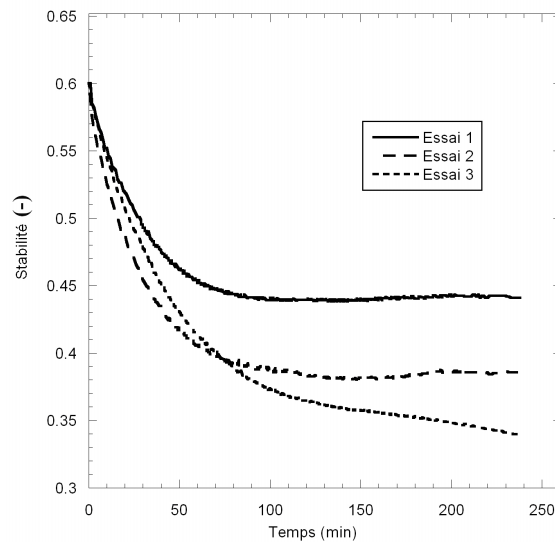


FIGURE 4.5 – Cinétiques de stabilité pour la formulation 4.

stabilité, pour un essai par formulation, sont présentées en figure 4.6. Avant représentation, elles ont subi une homothétie vers la valeur initiale de stabilité de 0,6 pour s’affranchir de tout artefact, lié notamment à la mise en forme manuelle initiale du pàton. Cette opération permet de réduire l’erreur expérimentale et de comparer les cinétiques de perte de stabilité.

Ces courbes peuvent être ajustées par le modèle 4.2 dont les paramètres sont reportés au tableau 4.3. Avec notamment b' le temps caractéristique à l'intersection entre l'asymptote horizontale et la décroissance maximale de la stabilité et c' la valeur finale de stabilité.

$$S(t) = (a' - c') * \exp^{-\frac{t}{b'}} + c' \quad (4.2)$$

Par ailleurs, les valeurs de la stabilité après un temps de fermentation de 100 à 120 min sont très fluctuantes et donc moins bien ajustées par ce modèle phénoménologique. Les ajustements sont donc réalisés sur 120 min, ce qui conduit à des valeurs de coefficient d'ajustement $r^2 > 0,9$. Tout comme pour la porosité, ces cinétiques montrent, malgré des profils tous monotones décroissants, des évolutions différentes, la stabilité à 120 min variant entre 0,35 et 0,44. Les courbes de stabilité s'entrecroisent, il est donc difficile de les classer. Cependant, il semble que la fraction volumique de liquide ait une influence non négligeable. Les pâtes

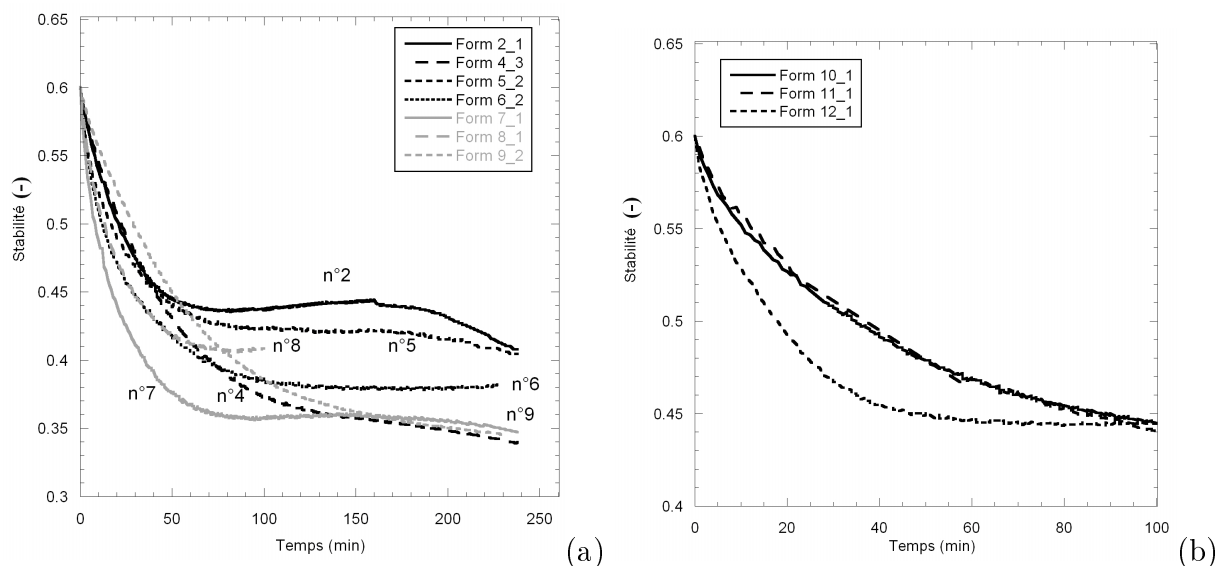


FIGURE 4.6 – Cinétiques de stabilité pour les formulations 2 à 9 (a) et pour les formulations Dream (b).

4 et 9 ayant les fractions volumiques de liquide les plus faibles, 0,58 (tableau 4.1), ont les stabilités les plus élevées. Alors que pour les pâtes 2 et 5 qui ont des Φ_{vliq} entre 0,59 à 0,60, la stabilité décroît plus rapidement. La formulation 7, qui a une Φ_{vliq} très élevée (= 0,63), a une perte de stabilité très rapide et très élevée.

Comme pour la porosité, l'addition de fibres dans la pâte conduit à une variation plus brutale de la stabilité, comme le montre la cinétique de la pâte 12 (figure 4.6 (b)). En deçà (< 10% de fibres), l'addition de fibres ne semble pas avoir d'influence sur la stabilité.

Les ajustements (figure 4.7) permettent d'avoir une estimation quantitative de l'influence de la composition sur la stabilité. Les résultats des ajustements sont rapportés dans le tableau (4.3). Les valeurs de stabilités à des temps élevés (c') qui varient de 0,35 à 0,47.

Les écarts obtenus pour les valeurs de b' , temps caractéristique, qui varient de 16 (n°7) à 27 min (n°4), sont supérieurs à ceux des valeurs de stabilité. La formulation influence donc la vitesse de perte de stabilité mais assez peu son amplitude.

Comme pour la porosité, pour évaluer l'effet de la farine utilisée sur la cinétique de stabilité,

les pâtes 2 et 10 sont comparées. La pâte 10 a une stabilité finale proche de celle de la pâte 2 ($c' = 0,42$ contre $0,44$ pour la n°2) mais sa cinétique est plus lente, $b' = 31$ min pour la n°10 et $c = 23$ min pour la n°2. La teneur en protéines plus élevée de la farine Dream aurait donc un effet positif sur la stabilité des pâte en retardant l'affaissement du pâton.

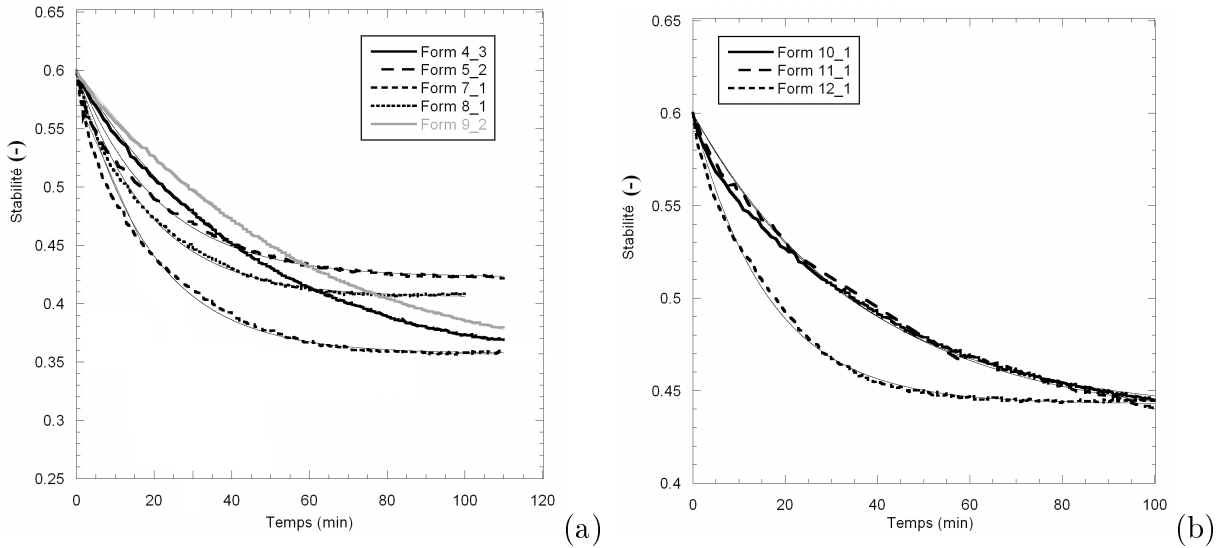


FIGURE 4.7 – Cinétiques de stabilité et leurs ajustements pour les formulations 2 à 9 et pour les formulations Dream (b).

formulation	b' (min)	c' (-)
0	$26,3 \pm 2,0$	$0,42 \pm 0,04$
1	$22,8 \pm 3,0$	$0,40 \pm 0,01$
2	$23,1 \pm 3,9$	$0,44 \pm 0,02$
3	$22,8 \pm 2,6$	$0,40 \pm 0,05$
4	$26,5 \pm 0,3$	$0,41 \pm 0,04$
5	$25,6 \pm 8,2$	$0,44 \pm 0,02$
6	$25,0 \pm 0,9$	$0,39 \pm 0,01$
7	$18,0 \pm 1,2$	$0,35 \pm 0,01$
8	$16,4 \pm 3,4$	$0,39 \pm 0,02$
9	$23,5 \pm 2,7$	$0,47 \pm 0,01$
Dream10	$31,3 \pm 5,8$	$0,42 \pm 0,02$
Dream11	37,6	0,43
Dream12	16,3	0,44

TABLE 4.3 – Récapitulatif des paramètres d'ajustement des cinétiques de stabilité par le modèle exponentiel (moyennes des paramètres avec leurs écarts types quand il a été possible de les déterminer). r^2 proche de 0,9.

Les deux paramètres les plus influencés par la composition de la pâte sont donc les temps caractéristiques de porosité et de stabilité, c et b' , respectivement ; les cinétiques seront ensuite caractérisées par les valeurs de ces deux paramètres.

Une analyse en composante principale est réalisée sur les variables de formulation et ces deux paramètres d'ajustement de porosité et stabilité, pour en repérer les principales corrélations avec la formulation (figure 4.8). L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est une méthode d'analyse des données et plus généralement de statistique multivariée, qui consiste à transformer des variables liées entre elles (dites "corrélées" en statistique) en nouvelles variables décorrélées les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées "composantes principales", ou axes. Elles permettent de réduire l'information en un nombre de composantes plus limité que le nombre initial de variables. Il s'agit d'une approche à la fois géométrique (représentation des variables dans un nouvel espace géométrique) et statistique (recherche d'axes indépendants expliquant au mieux la variabilité (la variance) des données). Plus les segments sont longs plus les variables ont une importance dans la représentation selon les composantes, et plus les segments sont parallèles plus ils sont corrélés. S'ils sont orientés dans le sens inverse ils sont anticorrélés.

Sur la carte ainsi obtenue, on retrouve bien localisées les formulations avec une forte fraction volumique de liquide (n°7) ou une faible (n°9) ou une forte teneur en sucre (n°6). Cette analyse confirme graphiquement et statistiquement les observations décrites précédemment. Les temps caractéristiques c et b' ne sont pas corrélés et 78% de leurs variations peuvent être prises en compte par les formulations. En effet, le temps caractéristique de la porosité, c , est bien corrélé à la teneur en sucre et, dans une moindre mesure, inversement corrélé à la teneur en eau. Le temps caractéristique de la stabilité, b' , est inversement corrélé à la fraction volumique de liquide. Ces tendances sont confirmées par les graphes reprenant les variations de c et b' en fonction de la teneur en sucre et la fraction volumique de liquide respectivement (figure 4.9)

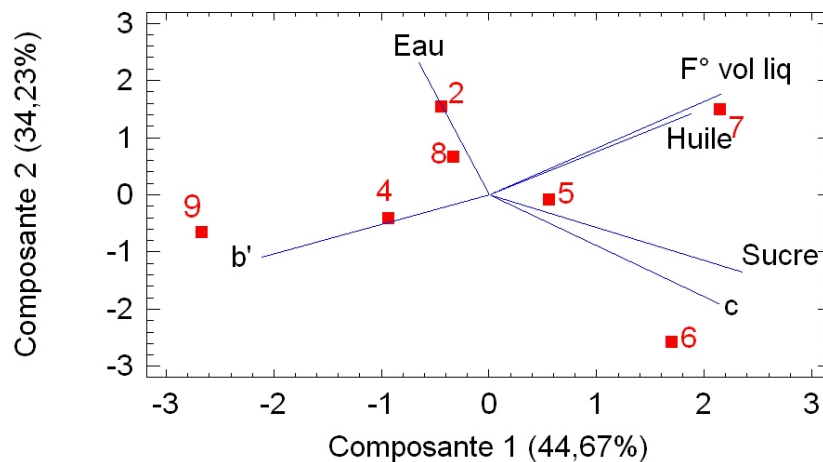


FIGURE 4.8 – Analyse en composantes principales des variables de formulations et des temps caractéristiques de porosité et de stabilité. Plus les segments sont longs plus les variables ont une importance dans la représentation selon les composantes, et plus les segments sont parallèles plus ils sont corrélés. S'ils sont orientés dans le sens inverse ils sont anticorrélés.

Pour la porosité, ces tendances peuvent être expliquées par trois effets distincts liés à l'effet de la teneur en sucre ; (1) l'effet négatif des fortes teneurs en sucre sur l'activité la levure ; en effet, Romano et al. ont montré l'influence prédominante de l'activité fermentaire de la

levure sur la cinétique de porosité [77], qu'un stress osmotique dû à la forte teneur en sucre réduirait donc [55]; (2) l'effet négatif des faibles teneurs en sucre sur la consistance de la pâte. En effet, le sucre absorberait l'eau et augmenterait la viscosité de la matrice ce qui pourrait être un frein au développement des alvéoles gazeuses produites par la fermentation des levures donc à la cinétique de porosité. (3) L'effet positif des faibles teneurs en sucre qui favoriserait l'activité fermentaire des levures [77].

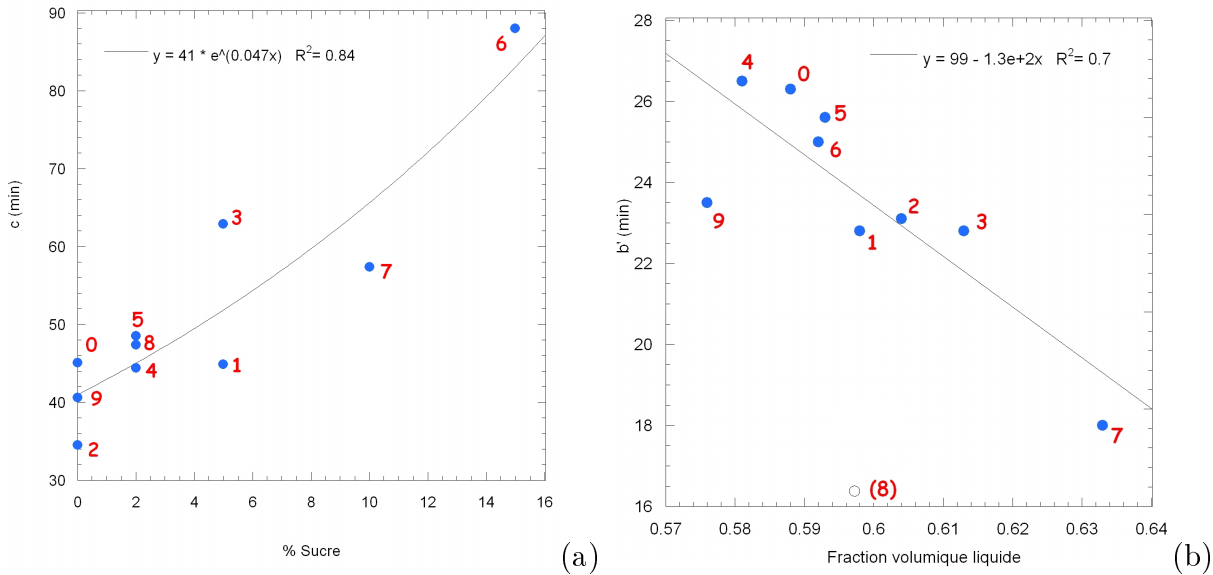


FIGURE 4.9 – Influence de la composition sur les cinétiques de porosité et de stabilité. Effet du sucre (a) sur le paramètre c et effet de la fraction volumique de liquide sur le paramètre b' (b) l'erreur expérimentale est reportée en tableau 4.3.

Pour les formulations Dream, la diminution de c avec la teneur en fibres ne concorde pas avec l'explication (2) fournie précédemment, puisque l'addition de fibres accroîtrait la viscosité notamment en raison de leur capacité d'absorption d'eau [171]. Inversement, les fibres ajoutées pourraient contenir des petits sucres susceptibles de favoriser l'action des levures, ce qui conduirait à une diminution de c , en accord avec l'explication (3). Cependant, seules trois teneurs en fibres ont été expérimentées pour les formulations Dream, par manque de fibres disponibles. Les autres paramètres d'ajustement des cinétiques de porosité ne semblent pas affectés par la formulation, d'après l'ACP, que ce soit par des proportions d'ingrédients ou par la Φ_{vliq} .

Les variations de b' , temps caractéristique de la stabilité, en fonction de la fraction volumique de liquide confirme l'effet négatif de ce paramètre sur la stabilité de la pâte (figure 4.9 (b)). Cet effet peut s'interpréter logiquement par la diminution de viscosité de la pâte, qui vient favoriser son étalement. Cependant, cette relation ne permet pas d'expliquer plus de 70% de ces variations, et, en particulier la tendance asymptotique pour les valeurs de $\Phi_{vliq} < 0,57$ nécessiterait d'être confirmée. La confirmation de ces explications requiert la connaissance des propriétés rhéologiques des pâtes, notamment en écoulement élongationnel.

4.1.2 Comportement élongationnel des pâtes à pain

Les essais en compression uniaxiale en conditions lubrifiées réalisés à trois vitesses de compression différentes montrent une très bonne répétabilité. La figure 4.10 représente le log de la contrainte en fonction du temps des quatre essais réalisés sur la formulation 5 à une vitesse de 10 mm/min. Ceux-ci sont très proches et cette répétabilité est identique pour toute les formules.

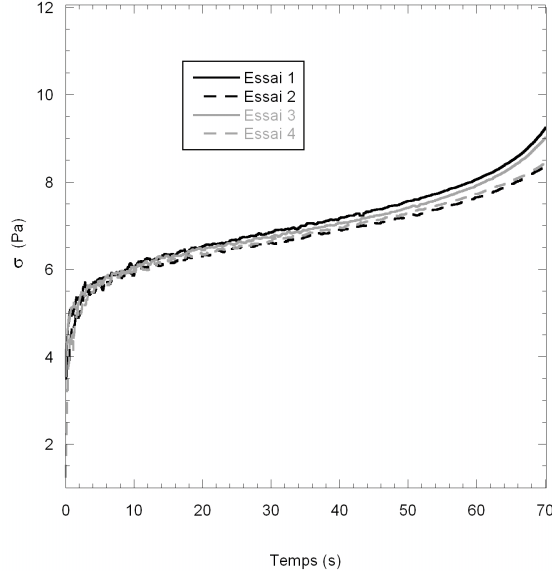


FIGURE 4.10 – Courbes d'écoulement des log(contrainte) en fonction du temps pour la formulation 5 à 10 mm/min.

Ces mesures, réalisées pour des déformations de 0,1 à 1,25, montrent que quelle que soit la formulation, les pâtes ont un comportement rhéofluidifiant similaire. La valeur de la viscosité élongationnelle η_E est influencée par la formulation, comme le montre la figure (4.11 (a)), l'ajustement de ces courbes avec l'équation 3.11 permet de déterminer deux indices : n l'indice d'écoulement et M l'indice de consistance, utilisés pour comparer le comportement élongationnel des pâtes. L'indice de rhéodurcissement SHI est calculé par ajustement des courbes par l'équation 3.12, avec les comportements les plus différents (n°5 et n°7) en figure 4.11 (b).

Il serait possible d'affiner les interprétations, notamment en distinguant le comportement aux petites déformations - c'est-à-dire mimétiques du début de la fermentation - des comportements aux grandes déformations (fin de fermentation). En effet, les courbes d'évolution en fonction de la déformation sont légèrement concaves. On constate ainsi dans la figure 4.11 qu'aux petites déformations le SHI de la pâte 7 est supérieur au SHI de la pâte 5 alors que c'est l'inverse aux grandes déformations. Ceci permettrait sans doute d'affiner les commentaires sur l'effet du sucre. Néanmoins, dans ce travail nous analyserons les SHI déterminés par ajustement des courbes en prenant les déformations de 0.1 à 1.0 comme cela est fait dans de précédentes études [91].

Les valeurs des indices caractérisant les pâtes sont reportées en tableau 4.4. L'indice de consistance M varie de 8 610 Pa.sⁿ pour la pâte 7 à 17 800 Pa.sⁿ pour la pâte 5, les dif-

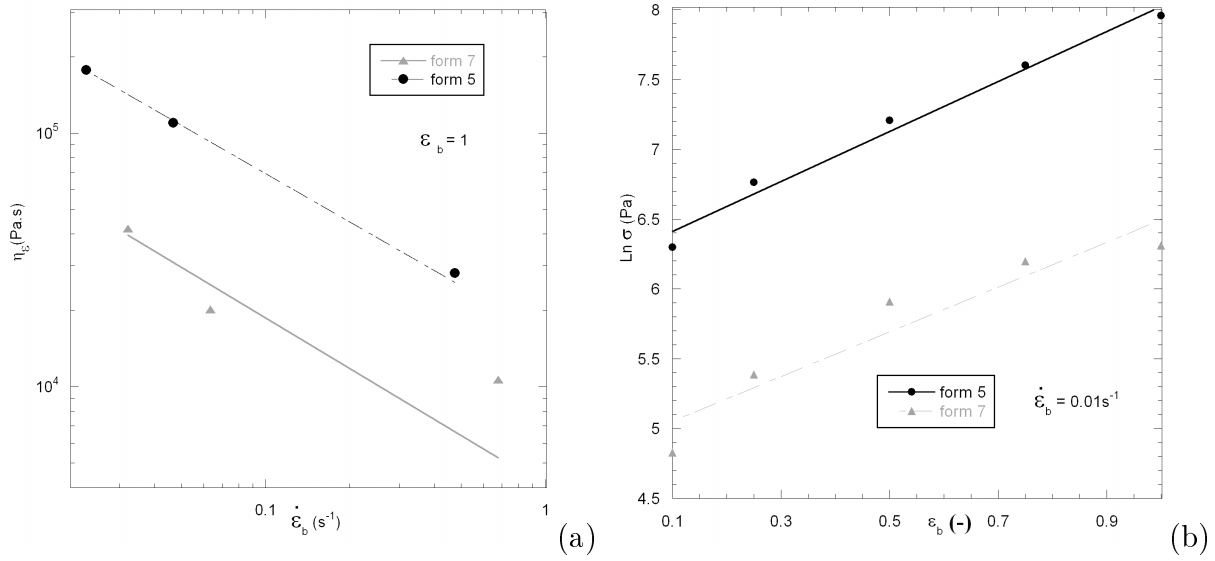


FIGURE 4.11 – Courbes d’écoulement des viscosités élongationnelles à une déformation ϵ_b de 1 et leurs ajustements pour les formulations 5 et 7 aux comportements différenciés (a) et leurs courbes de $\ln(\text{contrainte})$ en fonction de la déformation à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_b$ de $0,01 \text{ s}^{-1}$ pour déterminer les SHI des pâtes avec leurs ajustements (b).

férences obtenues sur ces valeurs sont corrélées principalement aux différentes fractions de liquide des formulations étudiées, la pâte 7 contenant le plus de liquide, tandis que les pâtes les moins riches en liquide (4/5/6/9) possèdent des indices plutôt élevés. Les indices d’écoulement n varient dans un intervalle plus réduit, de 0,38 pour la pâte 10 à 0,6 pour la pâte 7. Ces intervalles de variations des indices sont en accord avec les études précédentes où n varie de 0,2 à 0,3 [172, 90] et M de l’ordre de $4,9 \cdot 10^3 \text{ (Pa} \cdot \text{s}^n)$ à $21 \cdot 10^3 \text{ (Pa} \cdot \text{s}^n)$ pour l’étude de Rouillé et al. [32].

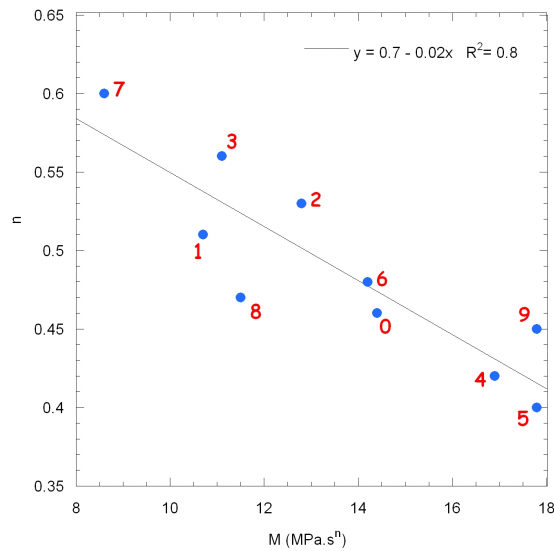


FIGURE 4.12 – Relation entre l’indice de consistance et l’indice d’écoulement des pâtes.

Ces deux indices sont inversement corrélés, figure 4.12, plus la pâte est consistante, ferme,

moins son comportement est newtonien, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'un réseau de gluten qui ne serait pas modifié par la formulation mais simplement fluidifié. En revanche, l'accroissement des valeurs des indices concomitant à l'addition des fibres suggère une modification du réseau de gluten.

Inversement, les valeurs de SHI varient assez peu, de 1,6 à 1,9, selon les formulations. Ces valeurs sont bien dans l'intervalle des valeurs fournies par les précédentes études donnant des SHI variant de 1,0 à 2,5 essentiellement en fonction des teneur en protéines des farines utilisées pour la fabrication des pâtes [173, 32, 97]. En première approche, SHI semble dépendre essentiellement de la structuration du réseau de gluten qui ne serait pas significativement modifié par la formulation mais par la composition de la farine [173, 97]. L'effet de l'addition élevée de fibres sur la valeur de SHI (1,4 pour la 12) est en accord avec cette explication.

formulation	M (kPa.s ⁿ pour $\epsilon_b = 1$)	n (pour $\epsilon_b = 1$)	SHI (pour ϵ_b de 0,1 à 1)
0	14,4	0,46	1,72
1	10,7	0,51	1,69
2	12,8	0,53	1,91
3	11,1	0,56	1,85
4	16,9	0,42	1,80
5	17,8	0,40	1,79
6	14,2	0,48	1,63
7	8,6	0,60	1,60
8	11,5	0,47	1,88
9	17,8	0,45	1,87
10	11,9	0,38	1,82
11	14,5	0,43	1,80
12	15	0,45	1,4

TABLE 4.4 – Récapitulatif des indices rhéologiques obtenus.

Une ACP est réalisée sur les variables de formulation et les indices rhéologiques pour repérer les principales corrélations (figure 4.13). 72% des variations des propriétés élongationnelles n, M et SHI et des variables de formulation peuvent être prises en compte par cette carte. Les indices de consistance et d'écoulement sont inversement corrélés ce qui confirme la perte du caractère newtonien avec la consistance qui augmente. L'indice de rhéodurcissement n'est quant à lui pas corrélé aux autres indices. La teneur en sucre semble négativement corrélée à SHI ; la même observation peut être faite sur la fraction de liquide et les indices n et M de la pâte. La teneur en huile est aussi négativement corrélée dans une moindre mesure au SHI. Ces résultats sont en accord avec de précédentes études comme l'interprètent Launay et Michon [90], où l'eau n'a pas d'effet sur les indices rhéologiques déterminés par cette technique et l'huile a un effet négatif sur SHI.

L'accroissement de la teneur en sucre a tendance à faire diminuer les propriétés élongationnelles (M, SHI), ce qui infirme l'explication (2) fournie précédemment pour expliquer ainsi le ralentissement de la cinétique de porosité.

Il est donc possible de tracer les corrélations les plus significatives entre les indices SHI et M en fonction des variables, % sucre et Φ_{liq} , respectivement, qui semblent les influencer pour

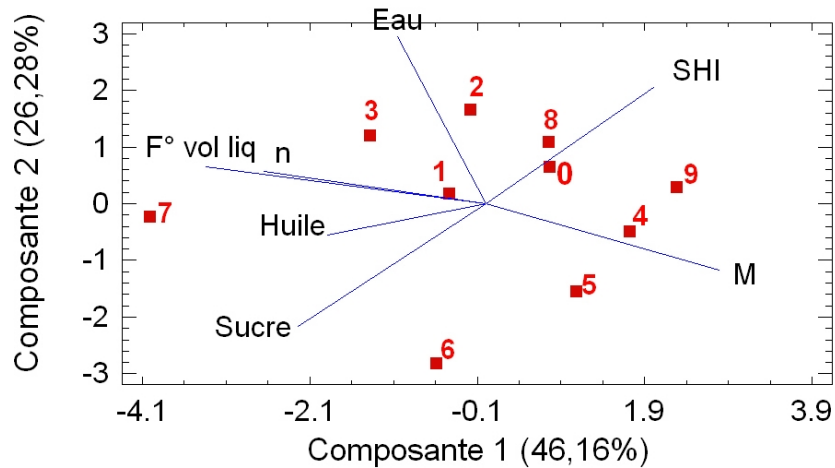


FIGURE 4.13 – Analyse en composantes principales des variables de formulations et des indices rhéologiques des pâtes.

évaluer leurs importances (figure 4.14). On peut ainsi observer que plus la fraction volumique

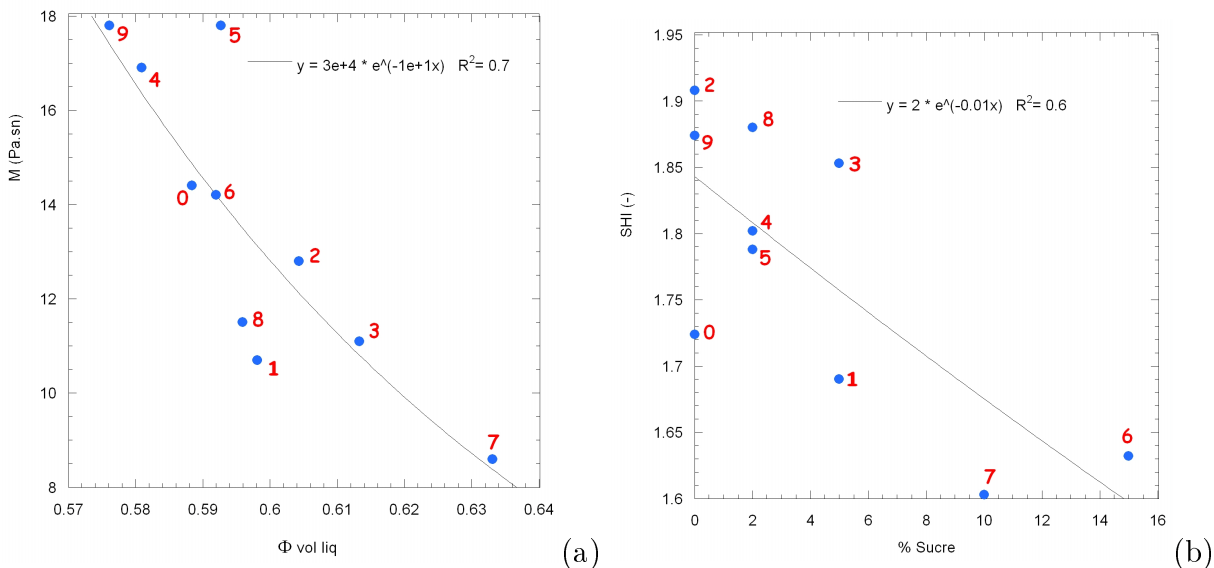


FIGURE 4.14 – Influence de la composition sur la consistance de la pâte par la fraction volumique de liquide sur la consistance et le sucre sur le SHI.

de liquide est importante moins la pâte est consistante, avec une corrélation supérieure à 0,7 ce qui est relativement significatif pour un milieu complexe comme la pâte à pain (figure 4.14 (a)). À ce stade, la pâte à pain pourrait être considérée comme une matrice amidon-gluten dont le réseau serait peu affectée par la présence des différents composants mais fluidifié par la fraction liquide de la formulation. La présence de sucre a tendance à diminuer SHI, avec une corrélation proche de 0,6 (figure 4.14 (b)).

Ces résultats peuvent à leur tour être reliés à ceux obtenus pour le comportement macroscopique des pâtes, les cinétiques de porosité et de stabilité. A cet effet, l'ACP réalisée sur l'ensemble des propriétés macroscopiques est représentée en figure (4.15).

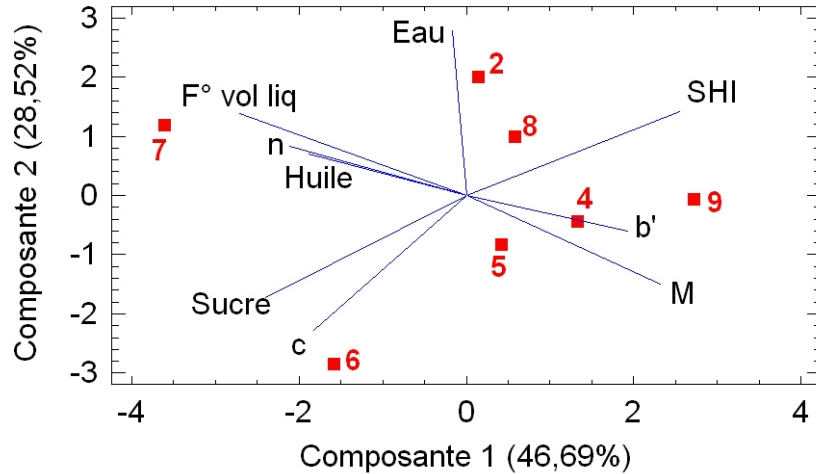


FIGURE 4.15 – Analyse en composantes principales des variables de formulations, des indices rhéologiques des pâtes et des temps caractéristiques de porosité et stabilité.

On observe bien la relation entre la fraction volumique de liquide, la consistance des pâtes et leur stabilité. En effet, les variations du temps de stabilité des pâtes, de la consistance ainsi que la fraction volumique de liquide de la pâte sont expliquées à plus de 78% par l'ACP. De même, le temps au point d'inflexion de la cinétique de porosité, le SHI qui et la quantité de sucre de la recette sont corrélés à plus de 78% par l'ACP. On peut donc tracer b' en fonction de M et c en fonction de SHI (figure 4.16).

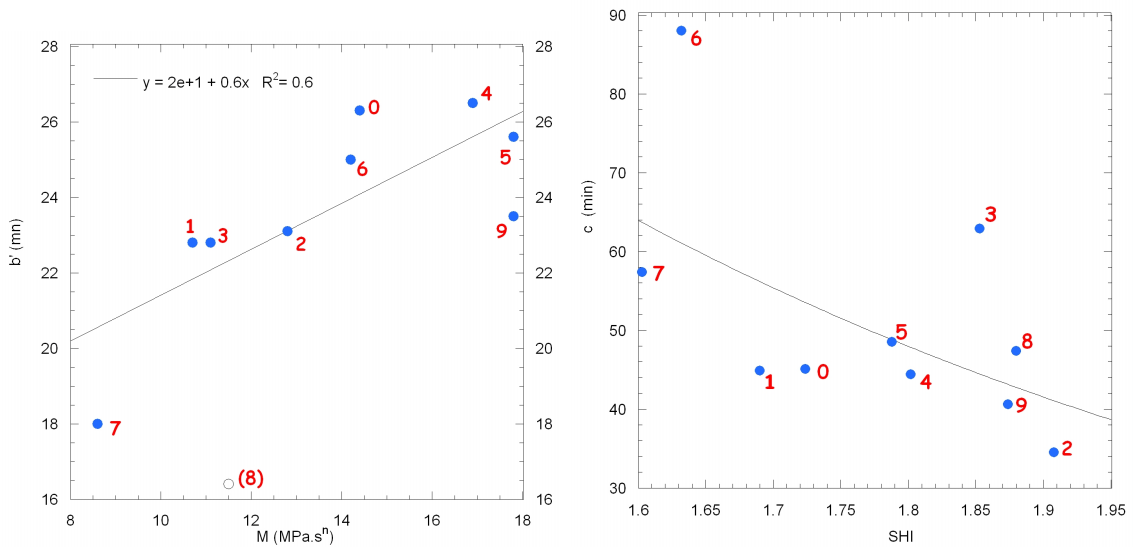


FIGURE 4.16 – Relation entre les indices rhéologiques des pâtes et les temps caractéristiques de porosité et stabilité.

Même si les corrélations ne sont pas entières, les tendances illustrées par les graphes montrent que les propriétés rhéologiques affectent significativement le comportement macroscopique de la pâte en fermentation. Une pâte plus consistante perd moins vite en stabilité, sa viscosité ralentit son étalement. La pâte 9, recette "Pain Courant Français" (à alvéolation hétérogène),

autoriserait donc les temps de fermentation les plus élevés ($b' \approx 24$ min) tout en bénéficiant d'une expansion rapide ($c \approx 40$ min), ce que l'on retrouve en pratique par rapport aux autres formulations plus proche de conditions "industrielles". D'autre part, l'indice de rhéodurcissement favoriserait une prise de volume rapide, éventuellement en s'opposant à la coalescence des bulles comme le proposait Van Vliet et al. [91].

Ces tendances sont à relativiser du fait de certains points "hors tendance", la corrélation entre c et SHI est peut être sans lien mécanistique direct mais influencé tout deux par le sucre et ces tendances ne permettent pas de prendre en compte l'influence des fibres.

Pour étayer ces hypothèses, il est nécessaire d'examiner le comportement microscopique et la structure alvéolaire des pâtes. Ceci permettrait en outre de comprendre pourquoi les formulations contenant des fibres ne respectent pas les mêmes tendances.

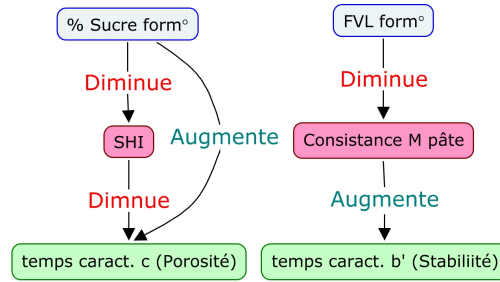


FIGURE 4.17 – Cartes conceptuelles représentant les relations déterminées entre les propriétés macroscopiques.

Assemblage des résultats obtenus sur les caractérisations macroscopiques des pâtes : L'ensemble des interprétations et corrélations peuvent être assemblées sous forme de carte conceptuelle (figure 4.17). Les cadres bleus représentent les variables de formulations, les cadres roses les propriétés des pâtes et les cadres verts les variables comportementales de la pâte en cours de fermentation.

Un accroissement de la teneur en sucre de la formulation diminue l'indice de rhéodurcissement de la pâte (SHI) qui ralentit la cinétique de porosité (le temps caractéristique c est accru). La teneur en sucre influence aussi directement la cinétique de porosité par son action sur l'activité fermentaire des levures. Par fluidification, une fraction volumique de liquide Φ_{vliq} accrue (FVL sur la carte) diminue la consistance M de la pâte ; la décroissance de M pénalise la stabilité des pâtes, (le temps caractéristique b' diminue). Ces relations étant entachées par l'accumulation des incertitudes, il est nécessaire d'étayer les mécanismes par l'étude du comportement de la pâte à l'échelle microscopique.

4.2 Caractérisations microscopiques des pâtes à pain en fermentation

4.2.1 Étude de la croissance des bulles et de la structure des pâtes à pain par microtomographie aux rayons X

Choix des formulations : Les expérimentations à l'ESRF et les suivis de fermentation ont été réalisés après les extractions et caractérisations des liqueurs de pâte (LdP) et la détermination des propriétés élongationnelles des pâtes. Une ACP sur les résultats issus de ces caractérisations a été utilisée afin de déterminer quelles étaient les formulations à choisir pour en déterminer la structure alvéolaire. En effet, 14 formulations ont été étudiées au total et seulement 8 pouvaient être étudiées en tomographie aux rayons X compte tenu du temps de faisceau qui nous était imparti à l'ESRF. Or les mécanismes potentiellement impliqués dans l'évolution de la structure sont nombreux et peuvent être régis par de nombreuses interactions. A partir de l'ACP, dont les composantes 1, 2 et 3 sont présentées en figure 4.18, nous avons donc sélectionné quelques formulations. En effet, les formulations 2, 5, 6, 7 ont des comportements opposés sur la représentation des composantes 1 et 2 (figure 4.18 (a)) tandis que la 4 a un comportement intermédiaire. Sur la représentation des composantes 2 et 3 la formulation 8 est aussi sélectionnée pour son comportement extrême, tandis que la formulation 9 est sélectionnée pour son comportement intermédiaire et parce que c'est la formulation la plus simple du pain courant français (PCF) (figure 4.18 (b)). Les formulations 2, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 sont donc les sept formulations sélectionnées pour les expérimentations en tomographie aux rayons X.

Enfin, pour évaluer l'impact de l'addition de fibres, un niveau d'addition intermédiaire (15%) a été choisi ce qui correspond à la formulation 12.

4.2.1.1 Caractérisation de la structure alvéolaire des pâtes à pain au cours de la fermentation

Porosité de la pâte et connectivité de la structure cellulaire : Les résultats qui suivent proviennent d'acquisitions (résolution de $5\mu\text{m}/\text{vx}$) lors de l'expérimentation en Tomographie aux rayons X, à l'ESRF (Grenoble). Nous nous sommes focalisés sur les durées les plus grandes de fermentation afin d'étudier les phénomènes impliqués dans la connexion des bulles. Pour caractériser l'expansion globale de la pâte et visualiser les états d'alvéolation, des séquences d'images 2D sont d'abord présentées pour les différentes formulations (figure 4.19). Ces images 2D ont été extraites de la "slice" médiane n°450 sur les 900 formant les volumes 3D obtenus lors de l'acquisition à différents temps de fermentation. La comparaison des cinq séquences de la figure (4.19) montre que la structure cellulaire de la pâte est très différente en fonction de leur composition, si on s'intéresse à la taille et au nombre de bulles ; par exemple, la formule 4 a de plus grosses bulles, après 157 min de fermentation que les autres formules et la 6 a beaucoup plus de petites bulles.

La figure 4.19 permet d'observer l'effet des fibres sur la structure alvéolaire. Les bulles sont plus grosses et irrégulières pour la pâte D que pour les autres pâtes. Cette hétérogénéité de forme et de diamètre serait une conséquence de l'ajout de fibres. La technique utilisée ne per-

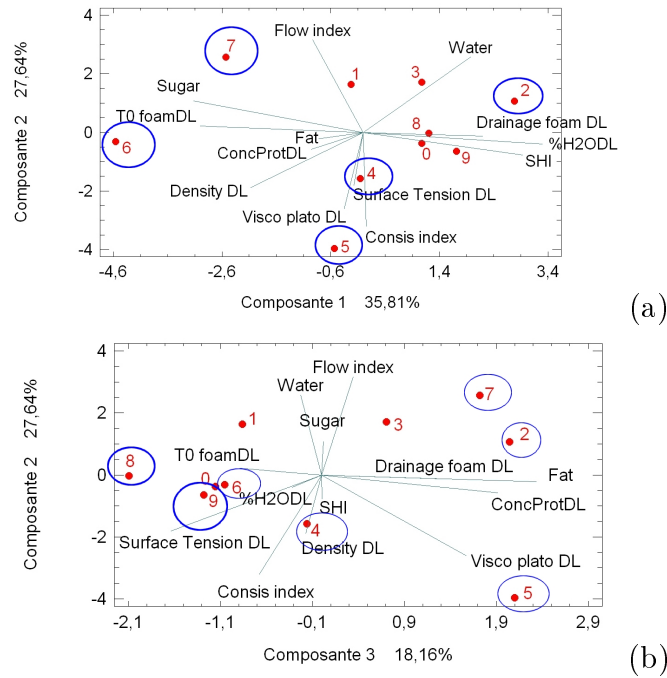


FIGURE 4.18 – Analyse en composantes principales des variables issus de la caractérisations des LdP et des pâtes.

Signification des abréviations : Water, Sugar et Fat : % base farine des ingrédients des formulations, ConcProtDL : teneurs en protéines en base humide, Visco plato DL : viscosité déterminée en régime établi au niveau du plateau à un taux de cisaillement de $1s^{-1}$, Consis index, Flow index et SHI : les indices de consistance, d'écoulement et de rhéodurcissement des pâtes issus des mesures en LSF, % H₂ODL : % de la teneur en eau des LdP, Density DL : Densités des LdP, Surface tension DL : tension de surface des LdP à $t = 500$ s., Drainage foam DL : indice de drainage des mousses de LdP, T0 foam DL : temps caractéristique de la stabilité des mousses de LdP.

met pas de localiser les fibres, une expérimentation en microscopie confocale, par exemple, permettrait de conclure sur leur présence aux interfaces bulles/matrice. Les résultats des analyses d'images de la formule Dream ne sont pas intégrés aux autres formulations du fait de la difficulté d'obtenir des ajustements fiables compte tenu de l'irrégularité des contours des alvéoles.

La première étape de fermentation, étudiée par Babin et al. [69], repose sur une "croissance libre" des bulles. Leur vitesse de croissance est constante et gouvernée par le rapport entre la pression en gaz carbonique dans la bulle, produit par les levures, et la viscosité de la matrice amidon/gluten. Les images 2D (figure 4.19) confirment que pour les étapes ultérieures, les bulles sont moins sphériques puisque leur croissance est limitée par l'encombrement stérique au sein de la pâte. Dans la séquence de la formulation 6, la distribution en largeur des bulles semble plus homogène, avec de plus petites bulles que pour les autres formules, qui ont une distribution de largeur de bulles plus hétérogène. La figure (4.20 a) représente l'évolution de la porosité des pâtes pour les différentes formules. Comme nous nous sommes intéressés aux durées les plus longues de fermentation (> 40 min), les premières valeurs mesurées de porosité sont dans l'intervalle $[0,3 : 0,4]$, alors que leurs valeurs finales ($160 < t < 180$ min) varient entre 0,6 (pâte 6) et 0,74 (pâte 2) (figure 4.20 a).

Les évolutions des deux variables d'expansion de la pâte, porosité et indice de connecti-

t_f (min)	87	98	122	145	157
Pâte 2					-
Pâte 4					
Pâte 6					
Pâte 7					
Pâte 9					
Pâte D				-	-

FIGURE 4.19 – Images de pâte en fermentation à différents temps pour les formulations étudiées en Tomographie aux rayons X (Résolution $5 \mu\text{m}$ taille d'image $\varnothing = 5 \text{ mm}$). Pâte D = pâte 12.

tivité, peuvent être ajustés par un modèle de Gompertz (équation 4.3), comme utilisé pour la cinétique de porosité, par Shehzad et al. (2010) [122] :

$$Y(x) = a * \exp^{-\exp^{-\frac{b * e^1}{a} * (x-c)}} + d \quad (4.3)$$

Avec x le temps, Y la porosité ou l'indice de connectivité, a , b , c et d les paramètres du modèle de Gompertz. a étant l'accroissement relatif, b le taux de croissance maximal, c le temps au point d'inflexion et $a + d = Y$ à $t \rightarrow \infty$, donc d la valeur approximative de Y à t_0 .

Cet ajustement sera aussi appliqué plus loin à la représentation en fréquence cumulée de la distribution des tailles de bulles, avec x la taille de bulle. Cet ajustement permet d'extraire le paramètre ' c ' correspondant au temps caractéristiques au point d'inflexion de la propriété considérée.

Bien que les courbes soient tronquées en début de fermentation, elles ont une forme de sigmoïde plus ou moins marquée qui est bien ajustée par le modèle de Gompertz ($r^2 > 0,9$), ce qui confirme qualitativement, à l'échelle microscopique, les résultats obtenus [122] à l'échelle macroscopique (4.1.1).

La pâte 6, qui contient une grande quantité de sucre, présente des valeurs de porosité inférieures aux autres pâtes, pour les mêmes temps de fermentation. Ce résultat est confirmé par les valeurs inférieures de $(a + d)$ (tableau 4.5), qui représente la valeur asymptotique

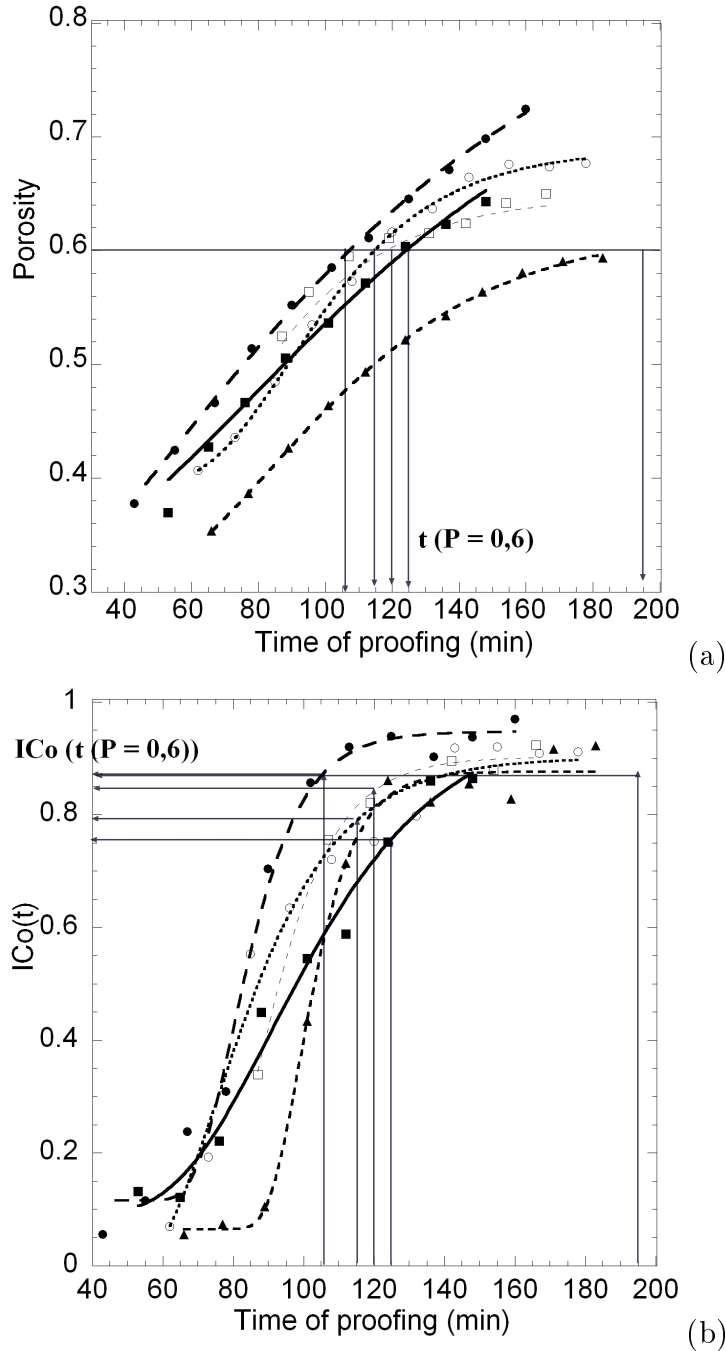


FIGURE 4.20 – Cinétiques de porosité (a) et de connectivité (b) en cours de fermentation. ■ : pâte 2, ● : pâte 4, ▲ : pâte 6, ○ : pâte 7, □ : pâte 9.

de la porosité. Celles-ci varient de 0,87 (pâte 4) à 0,62 (pâte 6). Cette faible valeur est sans doute due à la forte teneur en sucre de la pâte 6, en raison du stress osmotique exercée par le sucre sur les levures, qui limite leur activité fermentaire [55]. Cette explication semble plus pertinente que celle invoquant l'effet de l'absorption d'eau qui affecterait les propriétés rhéologiques dans la mesure où nous avons vu que les propriétés élongationnelles diminueraient lorsque la teneur en sucre est accrue.

Formulations		2	4	6	7	9
Symboles dans les figures		■	●	▲	○	□
Eau (gr.)	densité $\rho = 1$	66	60	55	65	62
Sucre (gr.)	densité $\rho = 1,5$	0	2	15	10	0
Huile de colza (gr.)	densité $\rho = 0,9$	5	2	2	10	0
Φ_{vliq}		0,60	0,58	0,59	0,63	0,58
Paramètres d'ajustement de Gompertz pour la porosité (figure 4.20 a)	a	0,518	0,769	0,336	0,297	0,475
	b (min^{-1})	0,003	0,004	0,003	0,004	0,006
	c (min)	79	44	84	89	54
	d	0,284	0,104	0,285	0,392	0,174
	r^2	0,99	1,00	1,00	1,00	0,96
Paramètres d'ajustement de Gompertz pour la connectivité (figure 4.20 b)	a	0,883	0,832	0,812	0,952	0,927
	b (min^{-1})	0,012	0,028	0,034	0,019	0,027
	c (min)	91	80	99	76	86
	d	0,091	0,116	0,065	-0,050	-0,024
	r^2	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00
Paramètres d'ajustement de Gompertz pour la CSD (figure 4.25 a) à $P = 0,6$	a	1,097	0,979	1,037	1,059	1,497
	b (mm^{-1})	1,033	1,376	1,694	0,817	1,154
	c (mm)	0,458	0,360	0,325	0,472	0,371
	d	-0,066	-0,034	-0,025	-0,067	-0,213
	r^2	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00
Paramètres d'ajustement de loi Normale pour la CWSD (figure 4.25 b) à $P = 0,6$	σ (mm)	0,102	0,079	0,085	0,095	0,088
	μ (mm)	0,252	0,202	0,188	0,255	0,217
	r^2	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99
t ($P = 0,6$ (min))		125	106	195	115	120
ICo [t ($P = 0,6$ (min))]		0,75	0,87	0,87	0,79	0,85

TABLE 4.5 – Tableau des résultats des ajustements par les lois de Gompertz et Normale sur les cinétiques de porosité d'indice de connectivité, les distributions de taille de bulles(CSD) et taille de parois (CWSD) à l'ESRF en tomographie aux rayons X. Ingrédients pour 100 gr. de farine T55 de densité $\rho = 1,5$.

Les valeurs de c, temps au point d'inflexion, déterminé par l'équation (4.3), varient entre 44 (pâte 4) et 89 min (pâte 7). La pâte 7, dont la porosité croît le moins vite (c élevé) n'a cependant pas la porosité finale la plus faible (pâte 6). Ceci montre qu'il existe sans doute plusieurs mécanismes gouvernant la cinétique de porosité.

La pâte 9, qui a la formulation la plus simple, sans sucre ni graisse, a un comportement intermédiaire, avec un temps au point d'inflexion à 54 min ; cette valeur est plus élevée que celle déterminée par Romano et al. (2007) [77], 16 min, à une échelle macroscopique pour une recette similaire, mais avec 2,3% de levure et une température de fermentation de 25 ° C, alors que nos résultats ont été obtenus avec 2% de levure et à 21 ° C. Notre résultat est néanmoins en accord avec ceux de Babin et al. (2006) [69] et Shehzad et al. (2010) [122] obtenus respectivement aux échelles microscopique et macroscopique, avec des valeurs de temps au point d'inflexion de 55 et 57 min pour les mêmes recettes, mais avec 1,5% de levure et une température de fermentation à 25 ° C. Cette comparaison souligne l'importance de la

température pour contrôler l'activité des levures et donc la cinétique de l'expansion de pâte. La valeur de c a été interprétée par Babin et al. (2006) comme le temps au delà duquel la croissance des bulles n'est plus libre et régie par le rapport $\frac{P_{internebulle}}{\eta_{matrice}}$, mais elle dépend aussi de leurs interactions voire de la coalescence. L'accroissement des valeurs de c avec la fraction volumique de liquide suggère que cette phase joue un rôle dans la modification des mécanismes de croissance des bulles.

Les évolutions de la connectivité (figure 4.20 b) ont des formes similaires, dont l'ajustement par une équation de Gompertz montre que la connectivité finale tend vers $(a + d) \approx 0,9$; ce résultat suggère que, à la fin de fermentation, environ 90% du volume de gaz dans la pâte est contenu dans des bulles connectées entre elles : soit parce qu'elles sont séparées par des parois plus fines que $5 \mu\text{m}$ soit parce qu'elles ont coalescé, comme suggéré par les images 3D de la figure 4.22.

Bien que la cinétique de connectivité soit beaucoup plus marquée que celle de la porosité, elle peut également être ajustée, de manière satisfaisante ($r^2 > 0,9$), par le modèle de Gompertz. Les valeurs de temps au point d'inflexion, peuvent donc être déduites de la valeur du coefficient c , déterminé par l'équation (4.3); elles varient entre 76 (pâte 7) et 99 min (pâte 6) (tableau 4.5). Comme pour la porosité, la pâte 9 a un comportement intermédiaire avec une valeur de $c = 86$ min, en accord avec les résultats antérieurs, d'environ 90 min pour une recette similaire [69]. La plus haute valeur de c pour la pâte 6 suggère que les bulles deviennent connectées plus tard en raison de la production limitée de gaz par la levure, entravée par la pression osmotique en présence de sucre.

Les valeurs de temps caractéristique c pour la porosité et la connectivité sont corrélées, sauf pour la pâte 7, dont la fraction volumique de liquide est la plus élevée. Ce résultat suggère, que généralement, les bulles cessent de croître librement avant d'être connectées, voire de coalescer. Inversement, pour une fraction volumique liquide plus élevée (pâte 7), les bulles peuvent continuer de croître librement, entre 76 et 89 min, même lorsqu'elles sont proches de leurs voisines à l'échelle de la résolution spatiale. En effet, à $t = c$ (P) ICo est compris entre 0,2 et 0,3 donc les bulles ne sont pas connectées, sauf pour la pâte 7 où $ICo \approx 0,6$ et les bulles commencent donc à être connectées.

Lorsque l'on compare les valeurs des temps caractéristiques pour $P(t)$ et $ICo(t)$ dans le tableau 4.5, on constate que $c(P) < c(ICo)$ pour toutes les préparations et que ces valeurs sont corrélées (figure 4.21), sauf pour la pâte 7. L'interprétation de la majorité des cas peut-être que les bulles ont cessé de croître au temps $c(P)$, en raison de l'encombrement stérique, puis qu'elles se connectent à $c(ICo)$, avec des parois minces (épaisseur $< 5 \mu\text{m}$) qui les séparent, voire avec de la coalescence. L'inversion des temps caractéristiques ($c(P) > c(ICo)$) dans le cas de la pâte 7, suggère que les bulles continuent à croître "librement" alors qu'elles sont connectées, ce qui peut être expliqué par la présence d'une fraction volumique de liquide élevée $\Phi_{vliq} = 0,63$.

Distribution granulométrique des bulles et des parois : Afin de caractériser plus précisément l'évolution de la structure cellulaire durant la fermentation, les distributions de largeur de bulles et d'épaisseur de parois, obtenues par l'analyse granulométrique, sont présentées pour quatre durées de fermentation pour la pâte 9 (figure 4.23), représentative de l'évolution des autres pâtes, en raison de ses variations de porosité et de connectivité intermédiaires. La représentation cumulée de la distribution de taille de bulles a été choisie

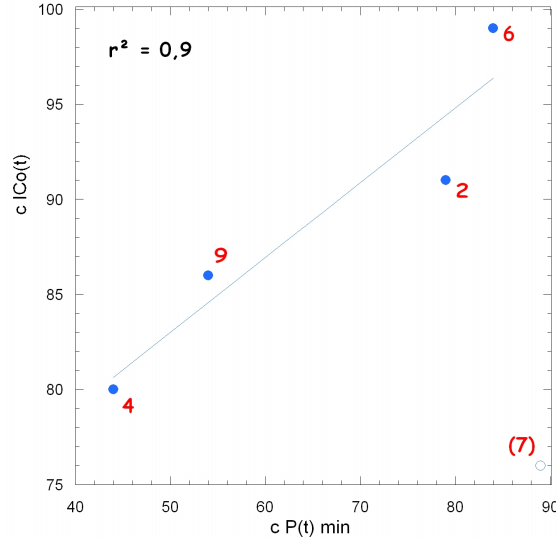


FIGURE 4.21 – Relation entre les temps caractéristiques pour P(t) et ICo(t) ● : pâtes 4, 9, 2, 6 et ○ : pâte 7.

pour minimiser les perturbations dues à la contribution des bulles trop grandes par rapport à la ROI. Cet ajustement permet d’extraire le paramètre ‘c’ correspondant à la taille caractéristique au point d’inflexion de la distribution.

Elles sont ensuite ajustées par un modèle de Gompertz (4.3) avec dans ce cas $a + d \rightarrow 1$, b est la pente maximale au niveau du point d’inflexion, qui est inversement reliée à l’étalement de la courbe donc à l’hétérogénéité de la distribution, et c la largeur des bulles en ce point caractéristique, alors que la fonction log-normale est ici inopérante [174]. Les distributions sont clairement ordonnées des plus petites au plus grandes tailles de bulles lorsque le temps augmente ; les plus grands diamètres des bulles sont d’environ 1,5 mm (figure 4.23 a). Cette valeur seuil pourrait être due à la difficulté de capturer une bulle entière de plus grand diamètre dans notre ROI de 55 mm^3 ce qui est perceptible notamment dans la figure 4.22 (b). La distribution plus étalée pour des longues durées de fermentation montre que la structure cellulaire devient de plus en plus hétérogène au cours de la fermentation avec la disparition des plus petites bulles, lorsque les plus grosses apparaissent.

La valeur très faible de la fraction volumique des plus petites bulles ($\leq 10 \mu\text{m}$) est non nulle ($\approx 10^{-3}$), on ne peut donc pas conclure qu’il n’y a pas de bulles ayant un diamètre inférieur à la résolution ($5 \mu\text{m}$). La fraction volumique des parois de faible épaisseur revêt donc une importance particulière car elle reflète l’existence de films ou de la coalescence des alvéoles. Le traitement granulométrique effectué sur ces distributions de taille de bulles a permis de déterminer leur moyenne, qui s’accroît de 0,411 mm, pour $t = 87 \text{ min}$, à 0,675 mm, pour $t = 166 \text{ min}$, avec des écarts types respectifs de 0,230 mm et 0,320 mm. Ces résultats sont en accord avec ceux de Babin et al. (2008) qui donnent une largeur moyenne des bulles de 0,410 mm à 85 min pour une formulation similaire [70].

La distribution de taille de parois est présentée de manière classique, en fréquence volumique élémentaire, elle peut être ajustée par un modèle de loi normale (équation 4.4) [174].

$$Y(x) = \frac{1}{\sigma * \sqrt{2 * \Pi}} * \exp^{-\frac{1}{2} * \left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (4.4)$$

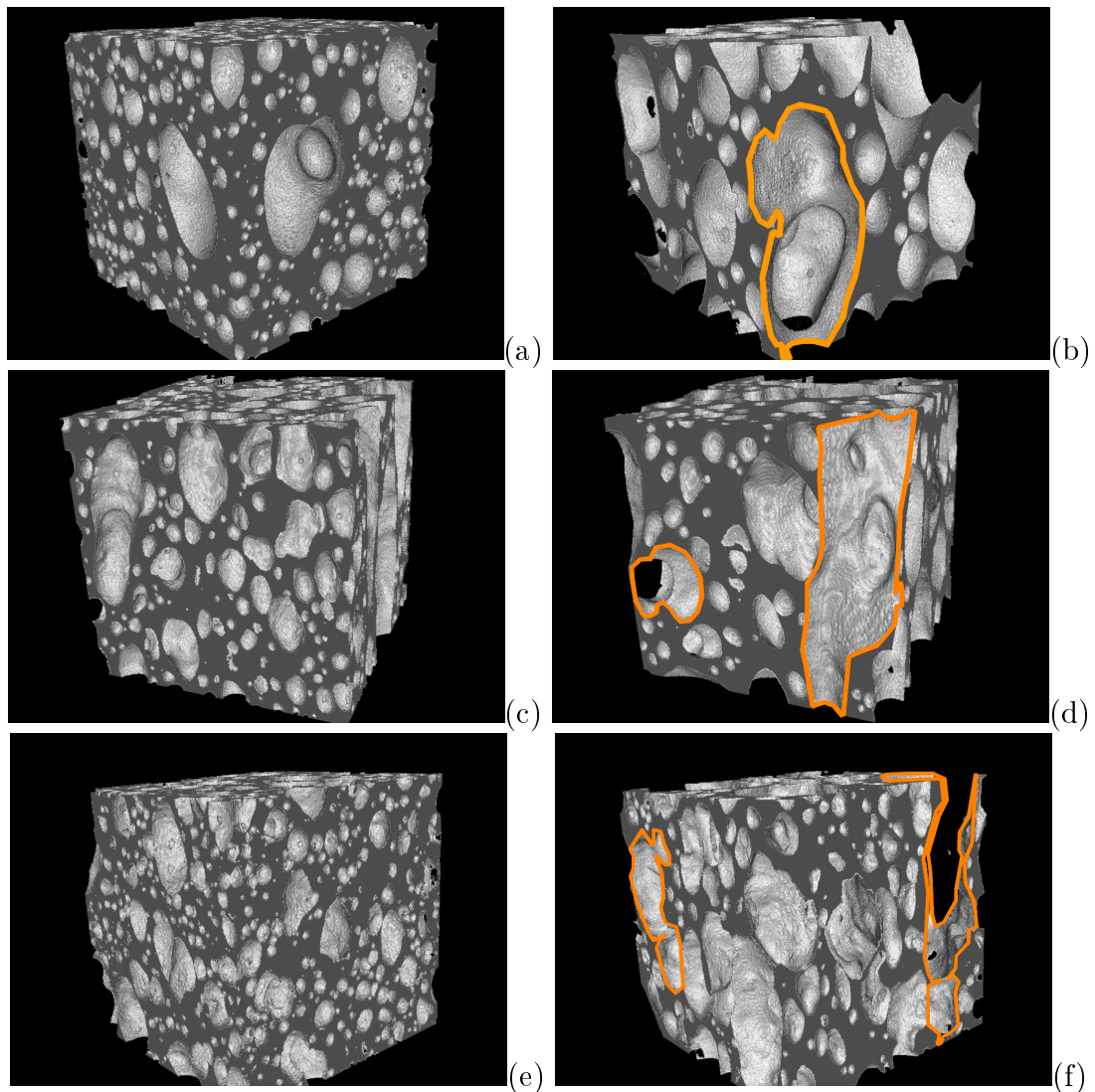


FIGURE 4.22 – Images 3D de la pâte 7 à 62 min (a) et 178 min (b), de la pâte 9 à 87 min (c) et 166 min (d), pour la pâte Dream à 31 min (e) et 113 min (f) de fermentation, avec en orange des exemples de cavités résultantes de coalescence entre les bulles. Volumes d’observation de 3,5 * 3,5 * 4,5 mm.

Avec Y la fréquence des tailles de parois, σ l’écart type, μ la moyenne et x la taille de parois (figure 4.23 b). Toutes les courbes montrent un pic à une valeur proche de 0,230 mm. A partir du modèle de loi normale, nous pouvons extraire la moyenne et l’écart-type pour chaque temps de fermentation. Ces résultats montrent que l’épaisseur moyenne des parois augmente légèrement, de 0,207 à 0,231 mm entre 87 et 166 min de fermentation, avec respectivement un écart-type de 0,078 mm et 0,096 mm ; ce résultat est en accord avec Babin et al. (2008) [70] qui ont trouvé une épaisseur moyenne de la paroi d’environ 240 μm à 85 min et 260 μm à 160 min pour une formule similaire.

La variation des distributions au cours du temps montre que les parois les plus épaisses sont obtenues pour les longues durées de fermentation. Pour les parois les plus minces ($\leq 100 \mu\text{m}$), la fraction volumique s’accroît légèrement avec le temps. La valeur très faible de la

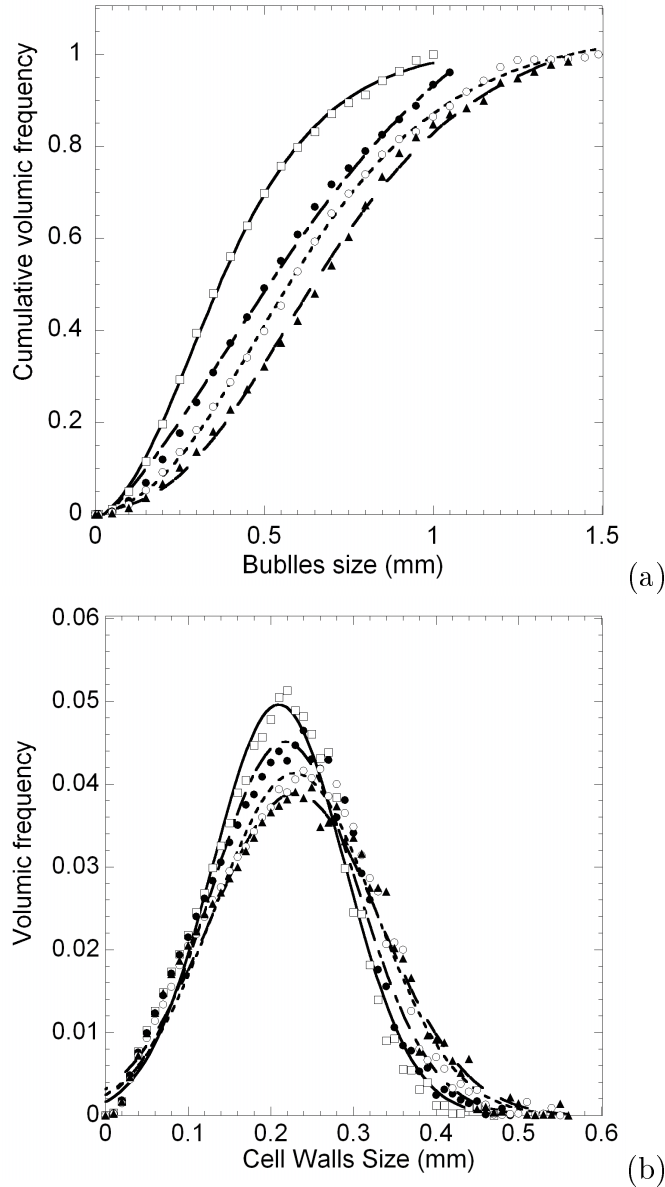


FIGURE 4.23 – Variations de la fraction volumique cumulée de la distribution de largeur de bulles (a) et de la fraction volumique de la distribution d'épaisseur de parois (b) pour différents temps de fermentation. \square : 87 min, \bullet : 107 min, \circ : 131 min, \blacktriangle : 166 min.

fraction volumique des parois les plus minces ($\leq 10 \mu\text{m}$) est non nulle ($\approx 2 \cdot 10^{-4}$), on ne peut pas conclure qu'il n'y a pas de parois ayant une épaisseur inférieure à la résolution ($5 \mu\text{m}$). Même pour un niveau élevé de connectivité, les bulles sont probablement séparées par des films, dont l'épaisseur est plus petite que $5 \mu\text{m}$ et qui ne peuvent pas être détectés par cette technique. L'ensemble de ces résultats montre bien un accroissement de l'hétérogénéité de la structure alvéolaire, que ce soit au niveau des alvéoles ou des parois.

Les valeurs moyennes de largeur de bulles, déterminées pour toutes les formulations en supposant des largeurs inférieures à 1,5 mm, augmentent quasi linéairement de 0,22 (pâte 6) à 1 mm (pâtes 4 et 7)(figure 4.24 a). L'évolution de la largeur moyenne des bulles est

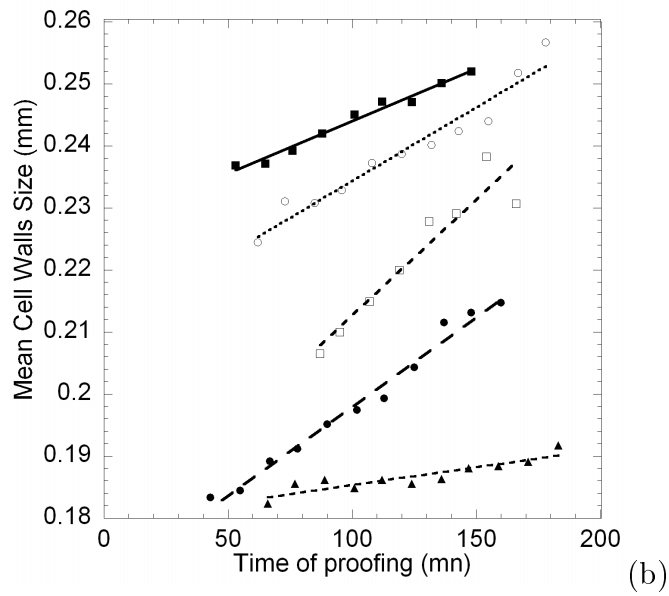
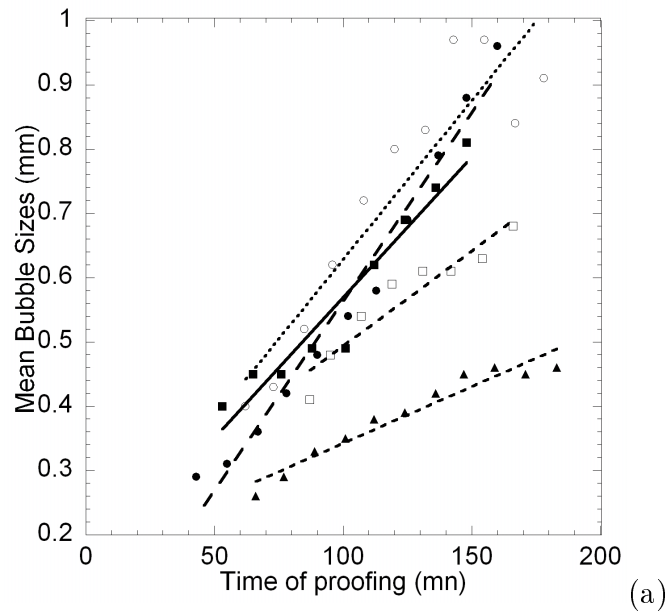


FIGURE 4.24 – Évolution de la taille moyenne des bulles (a) et des parois (b). ■ : pâte 2, ● : pâte 4, ▲ : pâte 6, ○ : pâte 7, □ : pâte 9.

semblable pour toutes les pâtes, sauf pour la 6, dont la cinétique est plus lente et les valeurs de largeur plus faibles, probablement à cause d'une teneur élevée de sucre, comme discuté précédemment.

Considérant un taux constant d'accroissement de largeur de bulle ($\approx 0,8$ mm pendant 2 heures), une valeur moyenne de la vitesse de déformation locale de $\approx 10^{-3} \text{s}^{-1}$ peut être calculée ; cette valeur est du même ordre de grandeur que la vitesse de déformation macroscopique déduite de l'expansion en volume d'un pâton au cours de la fermentation. Pour toutes les formules, l'épaisseur moyenne des parois augmente aussi linéairement (figure 4.24 b) dans un intervalle de 0,18 mm (pâte 6) à 0,26 mm (pâte 7) de 50 min à 180 min ; cet intervalle est relativement étroit malgré la variété de compositions des pâtes, mais ces valeurs sont en accord avec les valeurs de Babin et al. (2008) [70] qui ont constaté que la taille moyenne des parois variait entre 0,18 et 0,26 mm de 50 min à 180 min de fermentation pour la même formule.

Babin et al. (2006) [69] ont expliqué cette faible évolution de l'épaisseur moyenne des parois, par la compétition entre deux phénomènes antagonistes : (1) la coalescence des bulles, ou du moins leur connexion, fait disparaître les parois les plus minces et, par conséquent, les parois les plus épaisses semblent plus nombreuses en proportion, et (2) la croissance continue des bulles due à la production de gaz conduit à une décroissance de l'épaisseur des parois. Dans l'ensemble, l'augmentation constante des tailles moyennes de bulles et de parois confirme l'accroissement de l'hétérogénéité et du caractère "grossier" de la structure cellulaire durant la fermentation.

Rôle de la composition des pâtes et hétérogénéité de la structure alvéolaire :

Comme le montrent ces résultats, la formulation influence la structure cellulaire acquise par la pâte durant la fermentation. Le développement de la structure cellulaire dans la pâte 6 est influencé par sa teneur en sucre, probablement si élevée que ce dernier inhibe les levures, diminue la production de gaz et donc ralentit l'expansion des bulles. En dehors de cette recette, l'influence des autres composants n'est pas directe, car les pâtes ont les mêmes comportements globaux de porosité et de connectivité et des valeurs moyennes de largeur des bulles et d'épaisseur de parois proches (figures 4.20 et 4.24). Aussi, afin de mieux cerner les différences entre les structures cellulaires, il est intéressant de tenir compte de leurs caractéristiques pour une même valeur de porosité, soit, à la plus haute valeur communément atteinte : $P = 0,6$; cette valeur est atteinte à des temps de fermentation notés $t(P = 0.6)$ (tableau 4.5), différents selon la recette, comme le montre la figure 4.20.a. A ces valeurs, l'indice de connectivité $ICo_{P0.6}$ pour toutes les recettes varie de 0,75 à 0,87 (4.20.b et tableau 4.5), ce qui signifie que la plupart des bulles sont connectées ; elles peuvent être séparées par une paroi mince (épaisseur $< 5 \mu\text{m}$) non détectée par la XRT ou coalescer.

Pour ces valeurs de temps, nous comparons les distributions des tailles de bulles et de parois (figure 4.25). Ces courbes confirment que, pour une même valeur de porosité, les structures alvéolaires sont très différentes, de la plus fine (pâte 6 avec les parois les plus minces et les plus petites bulles) aux plus grossières (pâtes 2 et 7 avec des parois plus épaisses et les plus grosses bulles).

Cette différence peut être quantifiée par le paramètre "c", largeur des bulles au point d'inflexion de l'ajustement du modèle de Gompertz à la fréquence volumique cumulée des largeurs de bulles (tableau 4.5). Elle peut également être caractérisée par le paramètre b, pente de

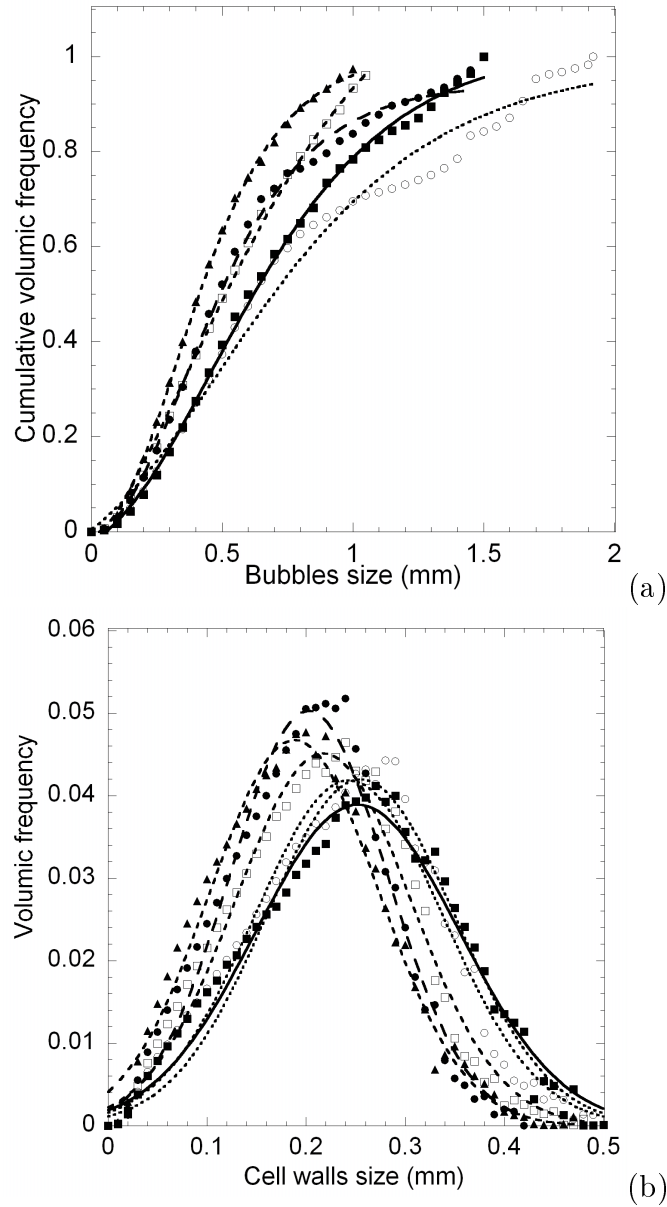


FIGURE 4.25 – Distribution des tailles de bulles en fréquence cumulée (a) et des parois en fréquence volumique (b) pour une porosité de 0,6. ■ : pâte 2, ● : pâte 4, ▲ : pâte 6, ○ : pâte 7, □ : pâte 9.

la courbe de distribution au point d'inflexion, qui reflète l'homogénéité de la distribution. Les valeurs de c et de b sont inversement corrélées (figure 4.26(a)), ce qui montre que plus la largeur moyenne est élevée plus la courbe de distribution est étalée ; Les deux paramètres sont des indicateurs équivalents de l'hétérogénéité de la structure alvéolaire. Les valeurs de c , situées dans l'intervalle $[0,32 ; 0,48 \text{ mm}]$ sont classées comme suit : pâte 6 < pâte 4 < pâte 9 < pâte 2 < pâte 7. Le même classement est obtenu en comparant les valeurs moyennes d'épaisseur de paroi, situées dans l'intervalle $[190, 260 \mu\text{m}]$, calculées en ajustant la distribution par une fonction normale. L'épaisseur moyenne des parois et l'étalement de la distribution de diamètre de bulles contribuent donc de manière identique à la définition de l'hétérogé-

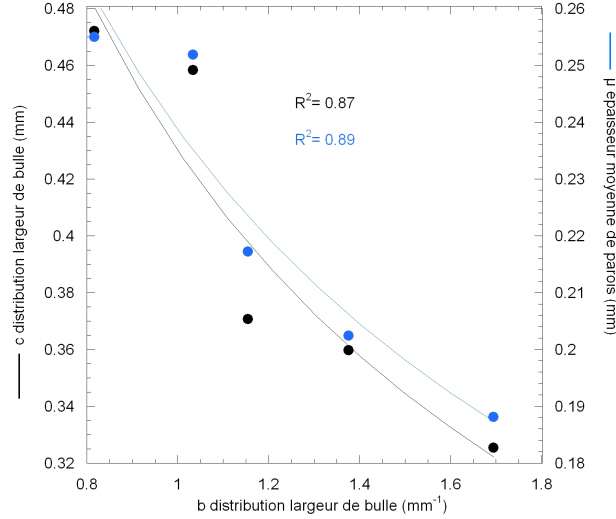


FIGURE 4.26 – Relation entre les paramètres d’ajustements des distribution en largeurs de bulles et épaisseurs de parois ● : c paramètre d’ajustement de la distribution de largeur de bulle (taille moyenne) en fonction du paramètre b d’ajustement de la distribution de largeur de bulle (homogénéité de la distribution) et ● : μ paramètre d’ajustement de la distribution d’épaisseurs de parois (taille moyenne) en fonction du paramètre b d’ajustement distribution de largeur de bulle ou homogénéité de la distribution.

néité de la structure alvéolaire, qui, pour une même porosité, varie avec la formulation. Sauf pour la pâte 6, qui a la structure la plus fine, en raison de sa teneur en sucre extrême, ces valeurs numériques, caractérisant la structure cellulaire de la pâte, sont classées en fonction des valeurs de Φ_{vliq} .

En effet, la pâte 7 a la fraction volumique de liquide la plus élevée (0,63) (tableau 4.5) et la structure la plus hétérogène, alors que la pâte 4 a la plus faible valeur de fraction liquide (0,58) et la structure la plus homogène. Ce résultat montre l’importance de la fraction liquide de la pâte et, non seulement de la teneur en eau, sur la structure cellulaire de la pâte à pain. Il suggère que la fraction liquide peut affecter la connectivité des bulles et contrôler leur coalescence. La connectivité de la phase gazeuse n’est compatible avec l’augmentation de la porosité que si les bulles sont séparées par des films d’épaisseur ($< 5 \mu\text{m}$).

En conséquence, le résultat $c(P) < c(ICo)$ signifie bien que les bulles cessent de croître librement avant de se connecter, c’est à dire avant que la phase gaz ne percole au sein de la pâte; ce n’est toutefois pas le cas pour la pâte 7, où $c(P) > c(ICo)$, qui a la plus grande valeur de Φ_{vliq} (tableau 4.5). Ce résultat suggère que, dans le cas de la pâte 7, la présence de la phase liquide continue entre les bulles leur permet de se développer après qu’elles soient massivement connectées.

À cet effet, il est possible d’obtenir une épaisseur critique, e_c , définie par l’équation 4.5 :

$$e_c = \frac{e_{min} * FreqVol}{FreqVol} \quad (4.5)$$

avec e_c l’épaisseur critique, e_{min} l’épaisseur minimale détectable par la technique (ici $10 \mu\text{m}$), $FreqVol$ sa fréquence volumique et $FreqVol$ la fréquence volumique moyenne.

Cette longueur caractéristique varie de 0,8 à $2,3 \mu\text{m}$ et est corrélée à l’homogénéité de la structure alvéolaire, évaluée par le paramètre b de l’ajustement de la distribution en largeur de bulles (figure 4.27). e_c dépend directement de la fraction d’eau ajoutée dans la formu-

lation, plus il y a d'eau incorporée dans la pâte, plus l'épaisseur critique sera faible et par conséquent, plus la structure alvéolaire sera hétérogène. Cette variable est essentielle pour la structure des pâtons puisque pour une valeur d'épaisseur supérieure à e_c , la paroi serait composée de matrice amidon/gluten tandis que pour une épaisseur inférieure, sa composition en amidon, voire gluten, est plus incertaine.

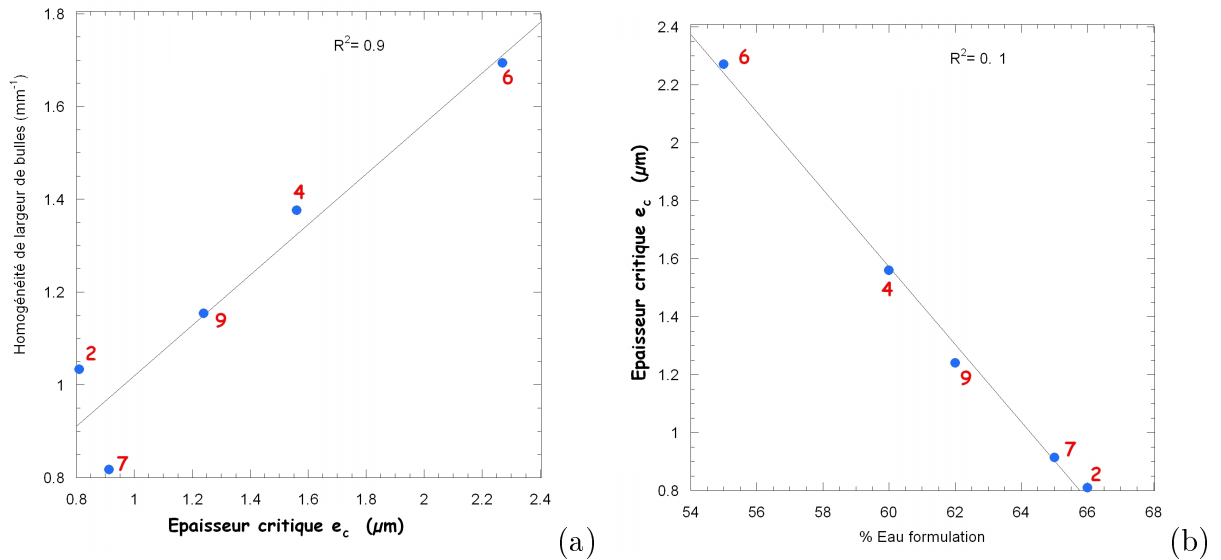


FIGURE 4.27 – Évolution de l'homogénéité de la distribution en largeur de bulles, b, avec l'épaisseur critique des parois avec (a) et de l'épaisseur critique des parois avec la fraction d'eau de la formulation (b).

En effet, le film qui sépare les bulles a une épaisseur inférieure à $5 \mu\text{m}$, une valeur en deçà de laquelle la présence de grains d'amidon est improbable. En raison de sa faible fraction volumique ($< 8\%$), si l'on admet qu'il occupe une phase continue indispensable au maintien de la pâte, le gluten serait plutôt présent sous forme de filaments au niveau des arêtes des alvéoles, alors que les parois (films) seraient plutôt constituées de phase liquide.

Selon cette hypothèse, il y aurait donc une valeur seuil de Φ_{vliq} (entre 0,58 et 0,63) ou de fraction d'eau ($\geq 65\%$) au-delà de laquelle la structure alvéolaire de la pâte serait contrôlée par les propriétés rhéologiques de la phase liquide plutôt que par celles de la matrice amidon / gluten. Ces films liquides co-continus à la matrice, formeraient une mousse liquide [4, 175]. La fraction liquide de la pâte, constituant les parois minces ($< 5 \mu\text{m}$), influencerait l'hétérogénéité de la distribution des bulles en contrôlant leur mécanisme de coalescence. Cette interprétation pourrait expliquer la perte de la stabilité de la pâte en fin de fermentation (paragraphe 4.1.1), qui serait favorisée par la coalescence des bulles.

C'est pour étayer cette hypothèse qu'une expérimentation de tomographie aux rayons X à l'ESRF a été effectuée à plus haute résolution et des temps fixes de fermentation, dont l'objectif est d'observer des films fins et de déterminer si ceux-ci pourraient être des films liquides.

4.2.1.2 Observations et analyses des films fins aux interfaces

Ces résultats proviennent d'une série d'acquisitions à une résolution de $1,75\mu\text{m}/\text{px}$ à des temps de fermentation supérieurs à 2 h 30 min. Deux types de structures peuvent être observés sur toutes les formulations avec notamment des films fins d'épaisseur inférieure à $7\mu\text{m}$; cependant seules les images des formulations 5 et 6 sont présentées ici pour éviter les observations redondantes (figure 4.28).

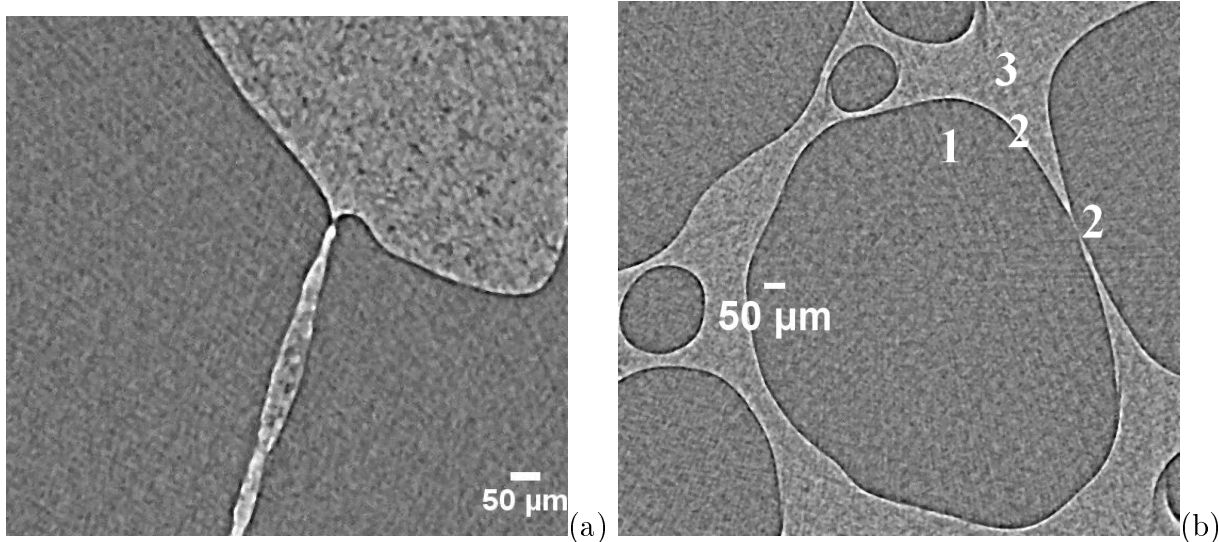


FIGURE 4.28 – Images 2D *in situ* des pâtes 5 (a) et 6 (b) à respectivement 3 h 18 min et 3 h 26 min de fermentation.

Nous distinguons bien plusieurs phases au sein de la pâte : une phase (1) en gris foncé correspondant aux alvéoles gazeuses, une phase (2) marquée par une frange noire et blanche correspondant à l'interface entre les bulles et la matrice, et une phase (3) correspondant à la matrice, en gris clair. La phase (2) pourrait correspondre à la phase liquide de la pâte, évoquée précédemment. Néanmoins, ces images ne prennent pas en compte le volume des pâtes et une visualisation 3D est nécessaire avant de conclure définitivement sur l'existence et la localisation de ces "films".

En effet, la figure 4.29 (pâte 6) montre bien la présence de films entre les bulles avec, à certains endroits, des perforations pouvant refléter un début de coalescence ou la présence de films d'épaisseur inférieure à la résolution ($1,75\mu\text{m}$).

Cependant, la figure 4.30 issue de la pâte 5 montre que le film observé en 2D (figure 4.28.a) est en fait un filament, qui pourrait bien être composé de gluten et dépourvu d'amidon dans ses parties les plus fines, afin de pouvoir être étiré entre les bulles.

Après la localisation de ces films, des histogrammes, sont réalisés selon différents axes orthogonaux à ces films (figure 4.31). Le profil A ainsi obtenu au niveau de la matrice sur une longueur de $280\mu\text{m}$ (figure 4.31 (b)) montre une valeur moyenne de $\text{NG} \approx 125$ au niveau des bulles au début et à la fin du profil. Dans l'intervalle entre $110\mu\text{m}$ et $180\mu\text{m}$, le NG prend une valeur moyenne de 150, qui correspond à la matrice amidon/gluten. De part et d'autre de la matrice le profil passe par un minimum puis un maximum de NG correspondant à une frange noire ($\text{NG} \approx 70$) puis une frange blanche ($\text{NG} \approx 200$).

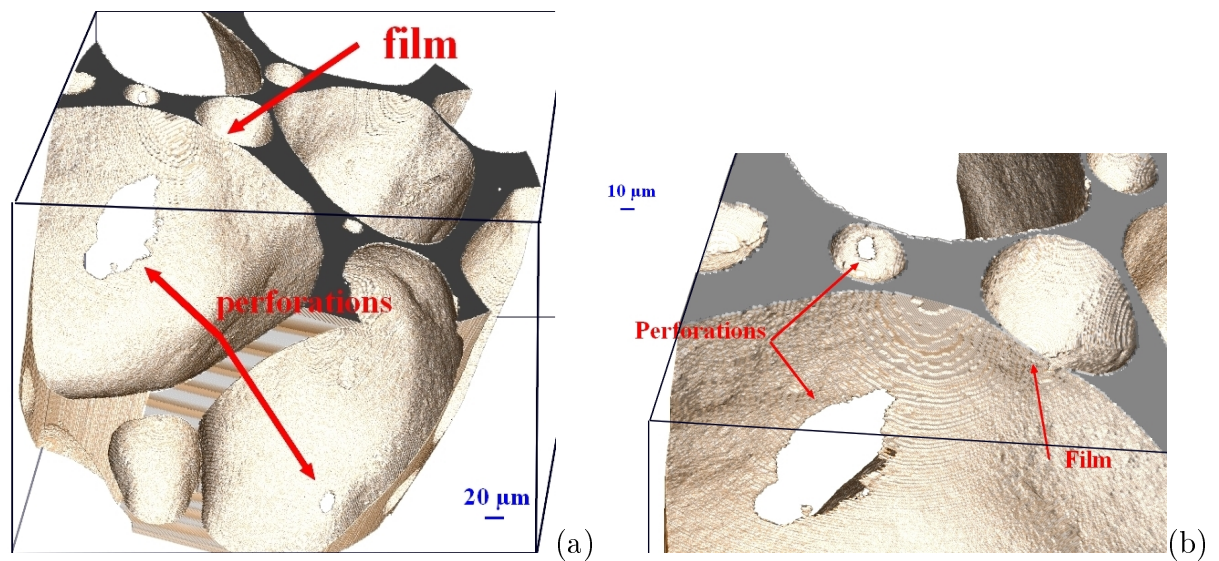


FIGURE 4.29 – Observation 3D *in situ* de la pâte 6 à 3 h 26 min de fermentation en vue globale (a) et en "zoom" sur les films (b).

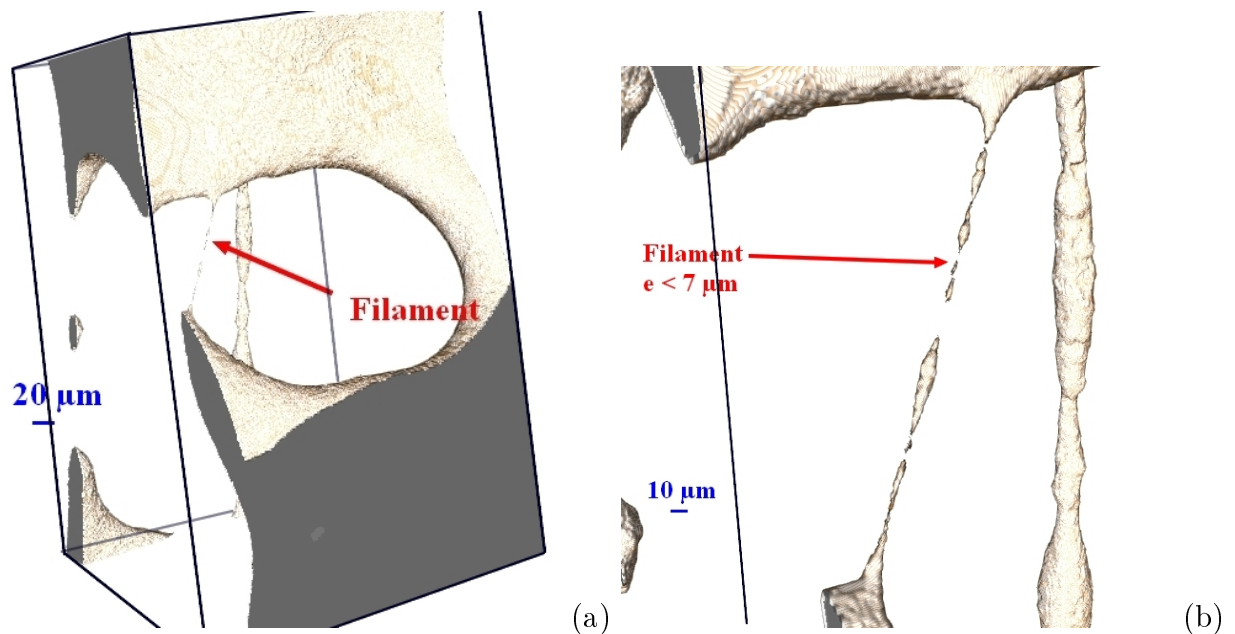


FIGURE 4.30 – Observation 3D *in situ* de la pâtes 5 à 3 h 18 min de fermentation en vue globale (a) et en "zoom" sur le filament (b).

Cette succession de franges pourrait être due au passage dans une troisième phase de densité différente de la matrice et des bulles. Cette hypothèse est étayée par le deuxième profil B au niveau du film, pour lequel la valeur moyenne de NG dans les bulles est également de 125, et une succession des franges sans présence de matrice vers un NG de 150 (figure 4.31 (c)). Cependant la valeur de NG au centre du film, = 255, est bien supérieure aux franges blanches délimitant la matrice (figure 4.31 (b)) NG \approx 200. Sur ce profil B, les franges noires ont des NG de 70 identiques à ceux déterminés au niveau de la matrice (profil A). Deux

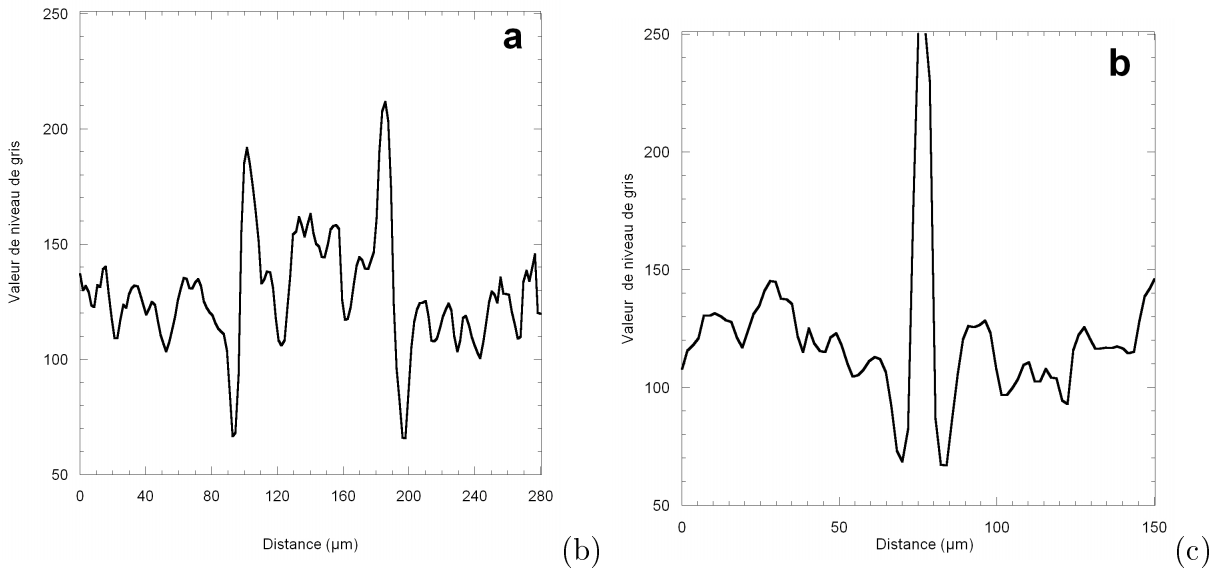
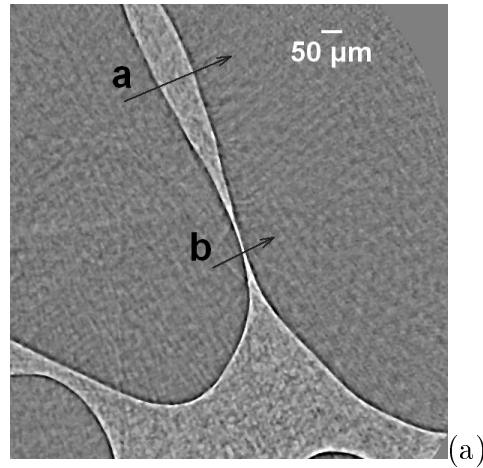


FIGURE 4.31 – Observation *in situ* de la pâtes 6 à 3 h 26 min de fermentation avec les profils étudiés (a) au niveau de la matrice (b) et au niveau du film (c).

hypothèses peuvent être formulées pour interpréter ces franges plus sombres : soit il s'agit d'une "réfringence" due au passage d'une phase gaz (dans les bulles) à une phase solide ou liquide (matrice ou film), soit il s'agit d'une lamelle de phase liquide ayant une concentration en élément soluble différentes aux interfaces avec la phase gazeuse, en raison de sa densité plus faible ($\approx 1,1$) que celle de la matrice ($> 1,2$).

Dans l'hypothèse d'une troisième phase, liquide, ce résultat indique, au moins, une localisation préférentielle de la phase liquide au voisinage des bulles. Celle-ci aurait des compositions différentes en fonction de sa localisation : au niveau des films ($NG = 255$) ou au niveau des interfaces matrice/bulle ($NG = 200$). Pour pouvoir approfondir la nature du film, des études complémentaires ont été menées en microscopie confocale à balayage laser (MCBL).

4.2.2 Observation de films fins par microscopie confocale à balayage laser

Marquage et localisation de la phase aqueuse : Les expérimentations en MCBL ont été effectuées afin de vérifier la présence de films liquides aux interfaces des bulles par un marquage de la phase aqueuse de la pâte à pain *in situ*. Les premières observations avec un marquage uniquement de la phase aqueuse à l'Oregon Green, permettent d'abord de valider la présence de films fins aqueux (fa), de 2 à 4 μm , entre les bulles (figure 4.32).

On distingue en effet, des zones grisées représentant les bulles gazeuses (bg) et des zones

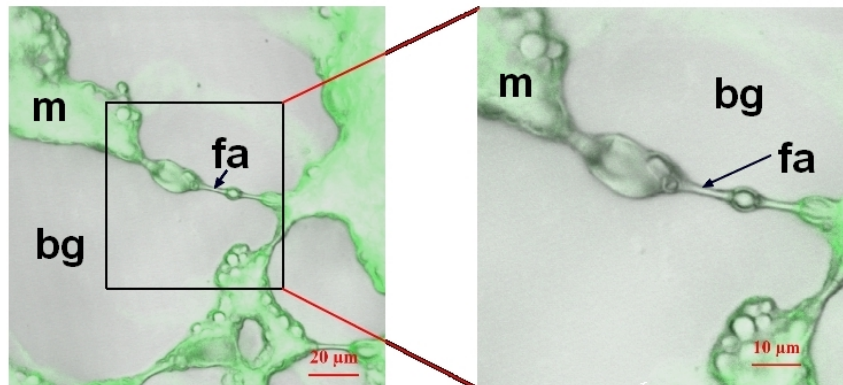


FIGURE 4.32 – Observation d'une lame de la pâte 9 marquée à l'Oregon Green en MCBL à un temps de fermentation t_f de 124 min.

vertes représentant la matrice de la pâte à pain (m). Dans cette matrice, des formes plus ou moins sphériques sont observées et pourraient être des grains d'amidon (5 à 10 μm). Ces observations confirment donc que les films sont trop fins pour pouvoir contenir un grain d'amidon : cependant, pour s'assurer de l'absence ou de la présence de matrice à ce niveau, un marquage du gluten semble pertinent.

Colocalisation des constituants de la pâte : Les résultats des observations en MCBL montrent que le co-marquage des constituants des pâtons est efficace. Sur la figure 4.33, la phase aqueuse apparaît sur nos images en vert (a), les protéines en rouge (p) et les lipides en bleu (l). Cependant, la superposition des constituants peut faire apparaître des couleurs différentes, en effet, les gouttelettes lipidiques en bleu superposées à des protéines marquées en rouge font apparaître des tâches magenta sur l'image a (l+p). Il en va de même pour la superposition des protéines marquées, rouges, associées à la phase aqueuse, verte, qui donne des zones oranges voire jaunes (a+p). Néanmoins, aucune zone de couleur cyan (présentant un mélange de bleu et de vert) n'est visible ce qui montre bien que les lipides en bleu ne sont pas associés à la phase aqueuse en vert. La première observation sur les pâtons permet de situer les gouttelettes de lipide en périphérie des bulles gazeuses (noires), que ce soit sur les lipides endogènes, en magenta sur l'image 4.33 a, ou les lipides ajoutés, en bleu sur l'image 4.33 b. Ensuite, nous pouvons observer les grains d'amidon, sphères vertes de taille variant de 5 à 10 μm environ, enchâssés dans le réseau de gluten en rouge-orange sur l'image b (figure 4.33). A ce stade, on peut dire qu'il y a effectivement des films liquides, aqueux et

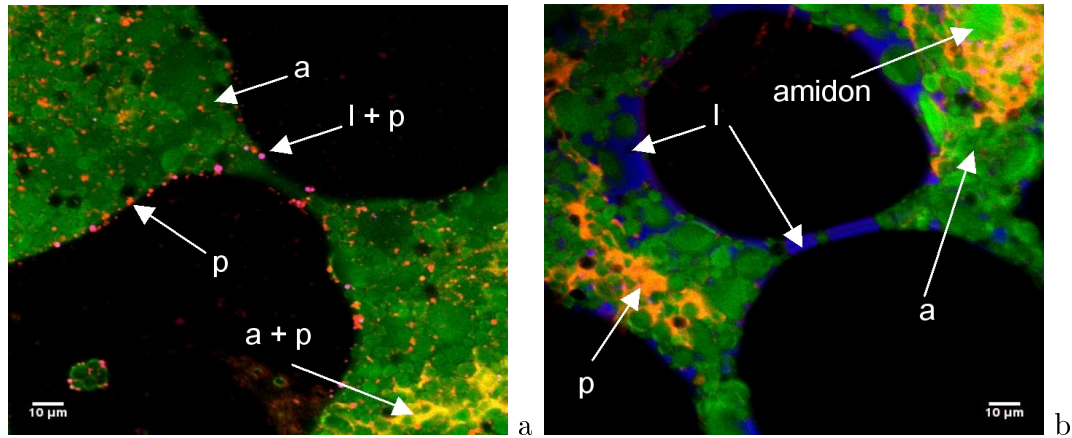


FIGURE 4.33 – Observation de lames des pâtes 0 (a) et 2 (b) à deux heures de fermentation - images composites.

lipidiques, entre les bulles et aux interfaces matrice/bulles.

Un "zoom" au niveau de ces films est représenté en figure (4.34). Ces films liquides fins, de quelques microns d'épaisseur, sans amidon, sont composés de phase aqueuse (a), de gouttelettes lipidiques (L) et d'amas de protéines dans ces gouttelettes (p). Cette dernière observation montre que les protéines sont absentes des parties aqueuses de ces films ce qui consolide l'hypothèse de présence de films aqueux entre les bulles de gaz.

Mais cela montre aussi que les films séparant les bulles (b) ne sont pas simplement aqueux

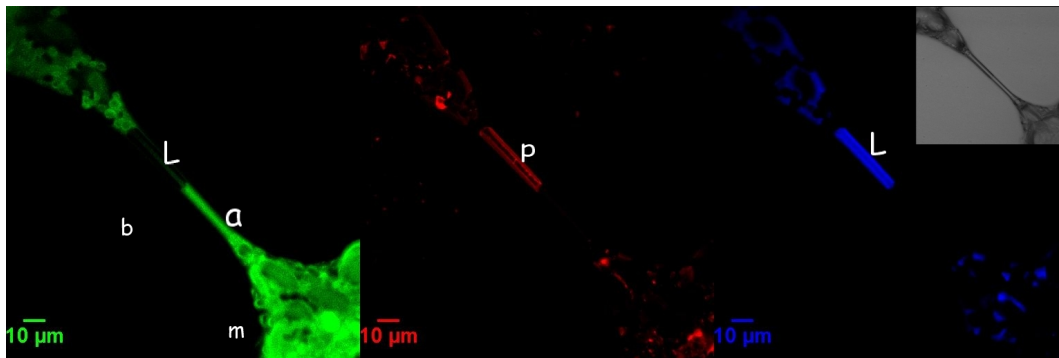


FIGURE 4.34 – Observation d'une lame de la pâte 2 à deux heures de fermentation - 1 image/canal.

mais peuvent contenir des gouttes de lipides endogènes ou ajoutés lors de la formulation ; la phase liquide serait une "émulsion" située aux interfaces des bulles. Les protéines marquées au niveau des gouttelettes de lipides pourraient être des protéines de gluten, donc une partie de la matrice, ou des protéines solubles. Cependant, s'il s'agissait réellement d'un filament de gluten, celui-ci serait aussi perceptible dans le film aqueux (figure 4.34(a)). Il est possible que le marquage des protéines du gluten ait migré vers les protéines liposolubles présentes dans les gouttelettes.

En suivant l'hypothèse de Gan [4], la structure cellulaire pour une porosité de pâte élevée pourrait être envisagée, comme un milieu triphasique : bulles de gaz, phase liquide (aqueuse + lipides) et matrice d'amidon-gluten (figure 4.35).

En effet, cette hypothèse expliquerait l'influence des composants solubles extraits de la li-

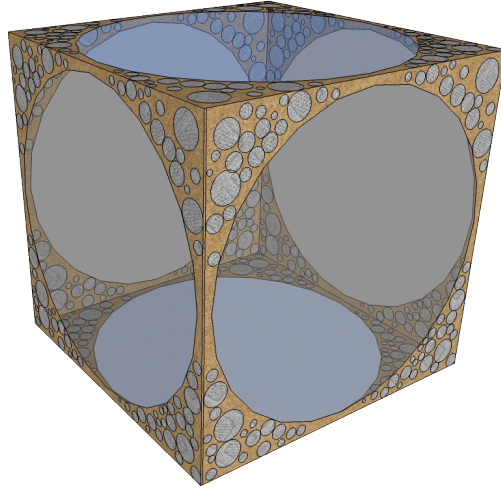


FIGURE 4.35 – Adaptation à la pâte à pain du schéma d’une cellule de mousse fermée proposée par Gibson et Ashby [1]. Les arêtes brunes étant composées de gluten, les bordures de Plateau contenant des grains d’amidon (en gris) en plus du gluten et les interfaces transparentes représentant les films liquides.

queur de pâte sur la structure cellulaire de pain, observée par Rouillé et al (2005) [32]. Si l’hypothèse de l’existence de la phase liquide peut être admise, le mécanisme de son action sur la structure alvéolaire dans la pâte est encore méconnu, et en particulier il subsiste une incertitude quant à la rupture de ces films au début de la cuisson. Certaines études récentes ont déterminé la composition, essentiellement en polysaccharides et en protéines, et les différentes propriétés, comme la tension de surface ou la viscosité [133, 131, 176], mais la relation avec structure de la pâte n’a toujours pas été établie. Des travaux complémentaires sur la LdP comme un modèle de la phase liquide sont donc nécessaires pour établir ces relations entre la composition, les propriétés et la façon dont ces propriétés pourraient affecter la distribution des bulles de gaz à la fin de la fermentation. La formation de films liquides séparant les alvéoles est sans doute une étape qui précède leur coalescence. En outre, ces films ont une épaisseur du même ordre de grandeur que la limite de détection de la XRT, que l’on peut considérer comme l’épaisseur critique définie à partir de la fraction volumique de l’épaisseur minimale détectée.

4.2.3 Assemblage des résultats obtenus sur les caractérisations microscopiques des pâtes :

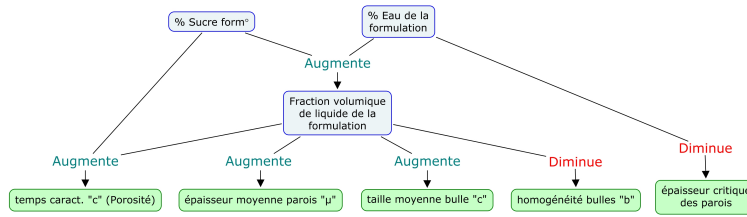


FIGURE 4.36 – Carte conceptuelle représentant les relations déterminées entre les propriétés microscopiques.

L'ensemble des interprétations et corrélations peuvent être assemblées sous forme de carte conceptuelle (figure 4.36). Les cadres bleus représentent les variables de formulations et les cadres verts les caractéristiques de la structure alvéolaire de la pâte en cours de fermentation. La teneur en sucre de la formulation fait décroître la cinétique de porosité (le temps caractéristique c est accru), par son action inhibitrice sur l'activité fermentaire. La Φ_{vliq} , influencée par la proportion en eau et en sucre, accroît la largeur moyenne des bulles, l'épaisseur moyenne des parois des alvéoles et l'hétérogénéité de la structure alvéolaire. La proportion d'eau diminue par ailleurs l'épaisseur critique des parois. L'extension de la discussion au comportement macroscopique est détaillé en chapitre 5

4.3 Propriétés de la phase aqueuse de la pâte à pain : la liqueur de pâte (LdP)

4.3.1 Mise au point du protocole et étude de la répétabilité

Compte tenu des difficultés des expérimentations, des problèmes de mesure des rendements d'extraction (et des mesures) et en particulier de stabilité des propriétés rhéologiques évoqués plus loin (chapitre 3.4.3.1), une étude de la répétabilité est entreprise. Dans un premier temps, le comportement d'écoulement de la LdP fraîche, ainsi que ses propriétés de surface et moussantes ont été déterminés afin de définir et de prendre en main le protocole d'extraction et d'analyse de la LdP. L'extraction de la LdP est réalisée en adaptant les protocoles de Primo-Martin *et al.* [133]. En effet, l'huile de colza dans les formulations des pâtes ajoute une couche d'huile en fin d'extraction, qui rend plus difficile le prélèvement de la LdP et favorise l'incorporation d'impuretés. Il a donc été nécessaire d'effectuer une deuxième centrifugation, appelée purification, permettant d'éliminer ces gouttelettes d'huile et autres impuretés pouvant aussi provenir du gel de polysaccharides (en rouge sur la figure 4.37).

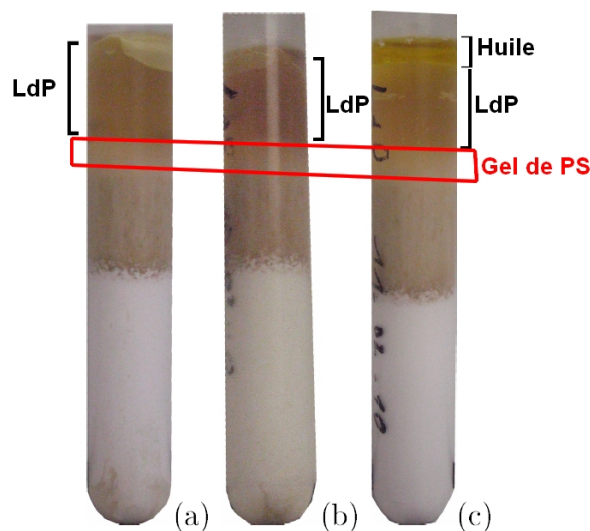


FIGURE 4.37 – Comparaison des extractions des LdP avant purification pour différentes formulations de pâte (a) formulation 0, (b) formulation 1 (+ sucre) et (c) formulation 2 (+huile de colza).

A partir du moment où ce protocole est défini et réalisable en une journée (pour éviter le vieillissement de la LdP), un plan d'expérience, sur les formulations (0, 1, 2, 3) définies au tableau 4.1, est établi pour permettre d'évaluer l'incertitude et les effets des deux facteurs étudiés, ici le sucre et l'huile de colza dans la formulation initiale de la pâte à pain. Le plan d'expérience, de type "criblage-factoriel 2^2 " établi est dupliqué pour permettre d'avoir un degré de liberté de 3 suffisant pour intégrer l'erreur expérimentale et permettre l'analyse des interactions des facteurs (formulations 0 à 3 du tableau 3.2). Les résultats et leur variance sont analysés (ANOVA) à l'aide du logiciel Statgraphics [®]. L'analyse de la variance est effectuée sur chaque réponse séparément, c'est-à-dire sur le rendement d'extraction de LdP,

le % de matière sèche, la composition, les propriétés moussantes et rhéologiques de la LdP. Si l'ANOVA sur les réponses fait ressortir un effet des facteurs, cela signifie que l'erreur expérimentale est négligeable et que la réponse est interprétable, sinon, cela signifie que la répétabilité n'est pas assez bonne pour déterminer une influence de la composition sur la réponse ou simplement, qu'il n'y a pas d'effet de ces facteurs. Le détail des ANOVA figure en annexe D.1

4.3.1.1 Matière sèche et rendement d'extraction

Le test de répétabilité est effectué en premier lieu sur l'extraction de la LdP en réalisant une ANOVA sur la matière sèche de la LdP et le rendement d'extraction en base sèche. Les résultats sont reportés en tableau 4.6.

Formulations	Densité LdP et écart type	Moyenne % matière sèche LdP et écart type	Moyenne % matière sèche culot d'extraction et écart type	Moyenne rendement d'extraction % LdP (base sèche) et écart type
0	1,10 ±0,07	14,8 ±1,7	65,1 ±2,6	3,7 ±0,5
1	1,09 ±0,05	19,3 ±1,8	66,0 ±1,4	4,8 ±0,3
2	1,07 ±0,05	13,9 ±1,6	59,2 ±9,6	3,0 ±0,4
3	1,05 ±0,07	19,0 ±1,6	53,1 ±12,6	4,6 ±0,7

TABLE 4.6 – Tableau récapitulatif des densités, matières sèches et rendements d'extraction en base sèche pour les formulations du plan d'expériences. Le rendement d'extraction est déterminé par le rapport en base sèche entre la masse de LdP extraite et la masse de pâte subissant l'extraction. Le % matière sèche culot d'extraction est la matière sèche du total des phases issues de l'extraction de la LdP sans la partie LdP.

Le tableau 4.7 présente les résultats de l'analyse de la variance de l'ensemble des réponses. Concernant le rendement d'extraction, les deux facteurs et leur interaction ont des valeurs de probabilités supérieures à 5% : le sucre et l'huile de colza n'ont pas d'effet significatif sur le rendement d'extraction en base sèche au niveau de confiance de 95%. Cependant, le sucre agit sur le rendement, au seuil de confiance de 86%. La matière sèche est peu influencée par la formulation. Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de véritable relation entre l'extraction de la LdP et la formulation des pâtes, ou que la variabilité de l'extraction est telle qu'il n'est pas possible de distinguer les effets des facteurs au seuil de confiance de 95%. Néanmoins, les résultats suggèrent une tendance du sucre à augmenter la matière sèche et le rendement d'extraction à des seuils de confiance de 85 et 80%. L'ANOVA est réalisée sur la composition de la LdP et sur quelques propriétés détaillées ensuite.

4.3.1.2 Analyse de la composition

L'ANOVA de la "teneur en protéines en base humide" montre que les deux facteurs et leur interaction ont des valeurs de probabilités inférieures à 5% c'est-à-dire que le sucre et l'huile de colza ont un effet significatif sur la teneur en protéines en base humide au niveau de confiance de 95% (tableau 4.7), et que leur interaction a également un effet significatif au seuil de 94%.

Facteurs	A : Sucre	B : Huile	AB : Interaction
Rdt X°	14,0	55,0	72,1
MSLdP	19,2	71,2	91,6
protBS	24,6	98,4	86,5
protBH	1,4	5,0	5,5
oses	81,8	97,0	72,5
v_0	33,6	51,4	23,2
t_0	1,0	1,0	1,0
τ_0	100	76,1	42,4
K	75,3	6,7	68,8
n	25,5	22,6	19,8

TABLE 4.7 – Résultats de l'analyse de la variance : probabilité de ne pas avoir d'action du facteur exprimée en % pour le rendement d'extraction (Rdt X°), la matière sèche de la LdP (MSLdP), la teneur en protéines en base sèche (protBS), la teneur en protéines en base humide (protBH), la teneur totale en oses en base sèche oses, les paramètres d'ajustement des propriétés moussantes v_0 et t_0 et les paramètres d'ajustement des propriétés rhéologiques en régime établi τ_0 , K et n.

Cependant, l'ANOVA de la "teneur en protéines en base sèche" montre que le seuil de confiance de l'influence de la composition chute considérablement. Ceci est dû au fait que la matière sèche de la LdP varie avec la formulation. Plus la LdP est extraite, plus les protéines sont extraites, mais la composition de la LdP, en protéines, n'est pas significativement modifiée.

Concernant les polysaccharides, l'ANOVA est réalisée sur la teneur totale en oses neutres en base sèche et révèle, comme pour les protéines, qu'il n'y a pas d'effet des facteurs étudiés sur celle-ci.

La répétabilité des expérimentations n'est pas limitante pour l'observation puisque des effets de facteur sont observables au niveau de la composition, notamment sur la teneur en protéines en base humide. Au niveau des mesures des propriétés, il est difficile de conclure puisqu'aucun effet significatif n'a été observé. En effet la variabilité des mesures nous a conduit à une modification du protocole détaillée au paragraphe suivant.

4.3.1.3 Analyse des propriétés de la LdP

Les premiers suivis de formation des mousses de LdP ont montré des grandes variabilités pour des mêmes formulations ce qui a mis en évidence les problèmes de mesure et de débit de flux d'azote dans la colonne du Foamsan. Pour pallier ce problème, quatre essais de moussabilité successifs sur chaque LdP sont réalisés, donnant des suivis exploitables pour les troisième et quatrième essais. Par ailleurs, plusieurs LdP issues de mêmes formulations sont soumises à cette expérimentation, ce qui permet, après ajustement des différentes courbes de suivi (volume et drainage), d'avoir une moyenne et un écart type sur les paramètres d'ajustement et de contrôler la variabilité de la manipulation.

L'analyse de la mousse de la LdP est réalisée sur les paramètres de l'équation (3.18), qui permet d'ajuster la perte de volume de la mousse (figure 3.25). Les résultats seront discutés en détail dans le paragraphe 4.3.5. Le tableau 4.7 reprend seulement les résultats de l'analyse de la variance de toutes les réponses sur le plan d'expérience.

Aucun facteur, ni leur interaction, n'a un effet significatif sur le volume de mousse initial v_0 , au niveau de confiance de 95 %. Par contre le sucre et l'huile de colza, ainsi que leur interaction, ont un effet significatif sur le temps caractéristique de stabilité des mousses t_0 au niveau de confiance de 95 %. Cela signifie que la répétabilité des mesures de propriétés moussantes est suffisante pour observer des effets de facteurs.

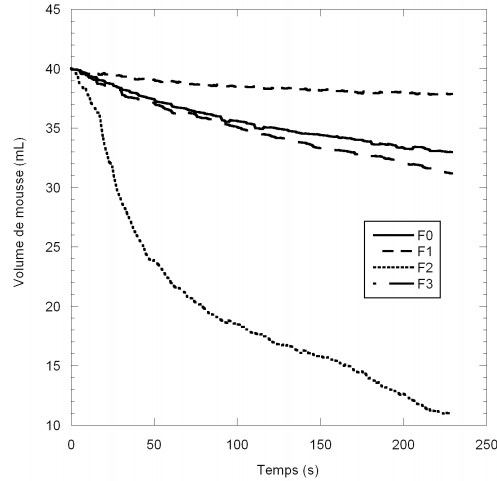


FIGURE 4.38 – Résultats du suivi de volume de mousse dans le cadre du plan d'expérience.

Les propriétés rhéologiques de la LdP en régime établi et en harmonique, permettent d'extraire trois paramètres déterminés par ajustement des courbes d'écoulement (figure 4.39) par la loi d'Herschel-Bulkley.

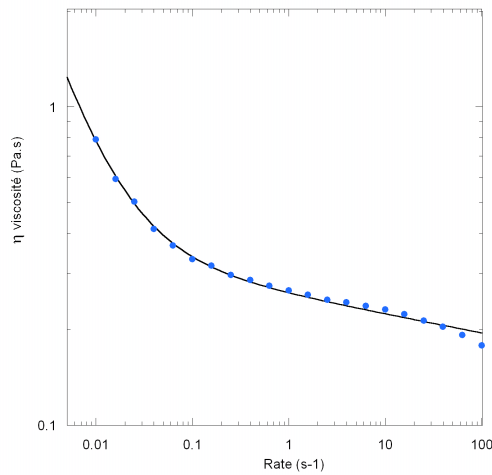


FIGURE 4.39 – Courbe d'écoulement en régime établi sur une LdP issue de la formulation 0, avec son ajustement.

$$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K * \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4.6)$$

η étant la viscosité dans le cas d'un régime établi, ou η^* la viscosité complexe dans le cas d'une mesure en régime harmonique, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement en régime établi qui peut être remplacé par la fréquence ω pour les mesures en régime harmonique, K l'indice de consistance et n l'indice d'écoulement. L'ANOVA, tableau 4.7, montre que les facteurs n'ont pas d'effet significatif sur les réponses testées au niveau de confiance de 95%, voire de 80%. Cela signifie que la répétabilité des mesures rhéologiques sur les LdP est insuffisante pour observer l'effet d'un facteur ou que ceux-ci n'ont pas d'effet. La variabilité des paramètres d'ajustement provient aussi de la difficulté d'ajustement de la loi d'Hershel-Bulkley au niveau des faibles vitesses, ce qui nous conduit à choisir le régime harmonique pour la comparaison des résultats. Compte tenu des grandes variations, 40% en moyenne sur les mesures rhéologiques (tableau récapitulatif D.3 en annexe D.5), une chronologie précise est définie pour effectuer les mesures et réduire la variabilité au minimum (tableau 4.8).

Les résultats des ANOVA sur les propriétés des LdP montrent que la répétabilité des expériences est un facteur non négligeable, mais non limitant, pour l'interprétation des résultats. Les protocoles d'extraction et de mesures des propriétés sont répétables dans le domaine du plan choisi. Celui-ci peut donc être étendu à d'autres formulations, notamment celles issues du projet Canal-salve, afin d'élargir la gamme des compositions étudiées et d'analyser leur effet sur les propriétés de la LdP.

Étapes	Temps après pétrissage
Début de l'extraction	25 mn
Fin de l'extraction	1 h 55 mn
Début de purification	2 h 15 mn
Fin de purification	2 h 45 mn
Début des tests rhéologiques	2 h 50 mn

TABLE 4.8 – Tableau du timing respecté pour la caractérisation rhéologique de la LdP.

4.3.2 Composition de la liqueur de pâte

Densité et matière sèche : Le volume de liqueur de pâte extraite est directement corrélé à la quantité d'eau ajoutée dans la formulation (figure 4.40). En effet, plus la formulation contient de l'eau plus le volume de LdP extrait important, ce qui souligne, l'importance de déterminer le pourcentage de matières sèches (MS) pour évaluer l'influence des autres ingrédients ; il convient donc d'exprimer les résultats sur la composition en base sèche plus représentative, compte tenu des variations des quantités de LdP extraites.

Le détail des résultats des mesures de MS des LdP figure au tableau 4.9. En moyenne, la LdP a une teneur en eau, mesurée par TGA, de $83,4 \% \pm 4,7 \%$, donc une MS moyenne de $16,6 \%$, variant de $10,8 \%$ (formulation 10), à $27,2 \%$ (formulation 6). La densité est en moyenne de $1,07 \pm 0,06$; elle varie de $0,98$ (formule n°11) à $1,12$ (formule n°6), et son rendement d'extraction en base sèche est en moyenne de $4,3 \% \pm 1,6 \%$, ce qui signifie qu'en moyenne $4,3 \%$ de la matière sèche initiale de la pâte se retrouve dans la LdP. Les variations de ce rendement, $2,9 \%$ (formule n°5) à $7,6 \%$ (formule n°7), semblent influencées par la formulation, contrairement à ce que laissait entrevoir le plan d'expérience initial. En effet, une bonne corrélation existe entre la teneur en sucre de la formulation et le rendement

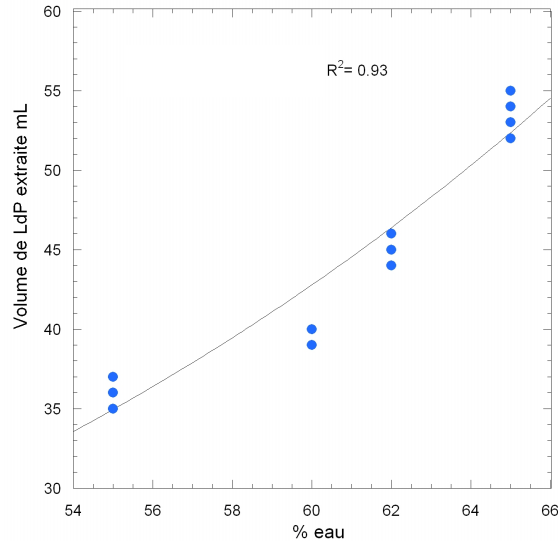


FIGURE 4.40 – Variation du volume de LdP extrait en fonction de la quantité d'eau ajoutée dans les formulations issues du projet Salve.

Formulations	Densité LdP et écart type	Moyenne % matière sèche LdP et écart type	Moyenne rendement d'extraction % LdP (base sèche) et écart type
0	1,10 ±0,07	14,8 ±1,7	3,7 ±0,5
1	1,09 ±0,05	19,3 ±1,8	4,8 ±0,3
2	1,07 ±0,05	13,9 ±1,6	3,0 ±0,4
3	1,05 ±0,07	19,0 ±1,6	4,6 ±0,7
4	1,06 ±0,04	16,6 ±1,9	4,3 ±0,2
5	1,09 ±0,07	17,7 ±3,3	2,9 -
6	1,12 ±0,02	27,2 ±9,8	7,0 -
7	1,10 ±0,09	21,2 ±7,0	7,6 -
8	1,03 ±0,07	14,8 ±1,0	5,9 ±0,3
9	1,04 ±0,05	13,2 ±0,1	4,2 ±0,5
10	1,03 ±0,07	10,8 ±1,5	4,3 -
11	0,98 -	13,4 -	5,0 -
12	1,12 -	12,6 -	-
13	1,05 ±0,07	15,1 ±1,3	6,6 -

TABLE 4.9 – Tableau récapitulatif des densités, matières sèches et rendement d'extraction en base sèche pour les formulations du plan d'expériences. Le rendement d'extraction est déterminé par le rapport en base sèche entre la masse de LdP extraite et la masse de pâte subissant l'extraction. Détail en annexe D.2 tableau D.1

d'extraction en base sèche : le sucre ajouté dans la formulation augmenterait la quantité de MS de la LdP extraite (figure 4.41(a)). L'interprétation de ce résultat serait que le sucre capterait l'eau et donc les éléments solubles contenus dans la matrice par sa concentration élevée dans la phase aqueuse de la pâte.

Par ailleurs, la quantité de fibres ajoutée dans les formulations Dream influence, de la même

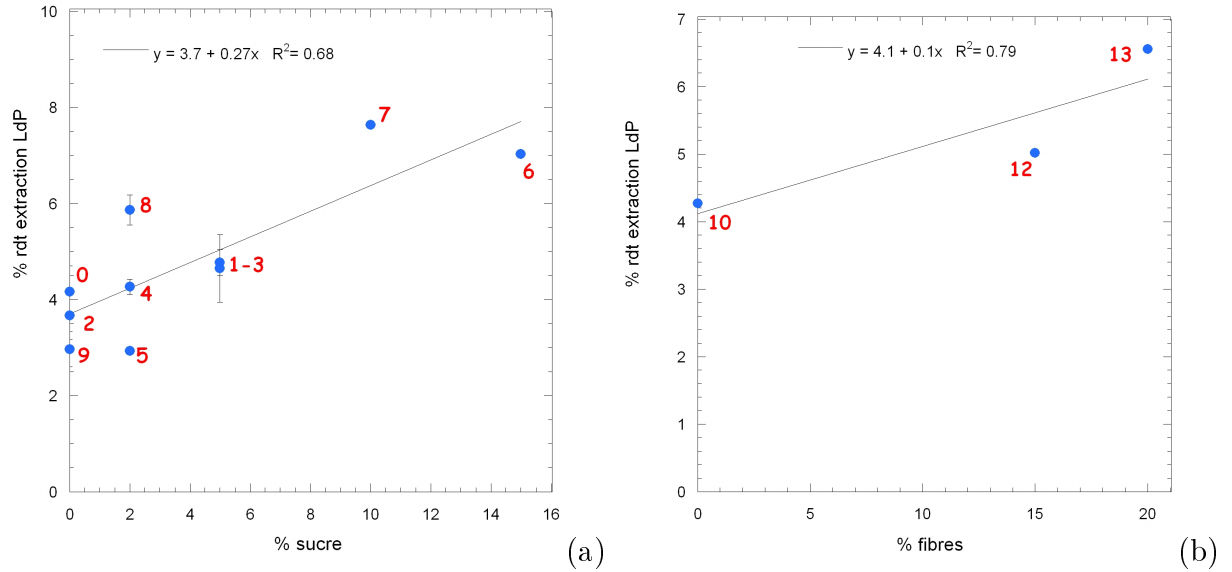


FIGURE 4.41 – Variation du rendement d'extraction en matière sèche de LdP en fonction de la quantité de sucre ajoutée dans les formulations (a) et de la quantité de fibres ajoutée dans les formulations dream (b).

manière, la quantité de MS de la LdP directement extraite (figure 4.41(b)). Cette tendance pourrait être due à la fois à l'augmentation de la quantité d'éléments solubles apportés par les fibres, ainsi qu'à leur capacité de rétention d'eau, et à l'augmentation de la fraction d'eau dans la composition.

Les rendements d'extraction ainsi que les densités des LdP, figurant dans le tableau 4.9, sont proches pour les deux farines utilisées (T55 et T65 Dream); seules les matières sèches des LdP semblent différentes mais restent au même ordre de grandeur. En effet, la comparaison entre les pâtes 0, 2 et 9 avec la formule n°10, qui permet d'analyser l'effet "farine", montre que la modification de la farine n'a pas d'effet notable sur la matière sèche.

Ce résultat est surprenant dans la mesure où la supplémentation en protéines de gluten serait plutôt censée accroître la rétention d'eau et donc diminuer l'extraction de la LdP.

Teneur en protéines : La quantité de protéines dans la LdP varie de 2,7 (formule n°8) à 7,1 (formule n°6) mg/g MS pour les formulations avec farine T55 et de 2,3 à 5,2 mg/g MS pour les formulations Dream (tableau 4.10).

Pour les formulations basées sur la farine de type 55 (n°0 à 9), la concentration en protéines dans la matière sèche est corrélée avec la teneur en sucre de la pâte (figure 4.42(a)).

Ce résultat est lié à l'augmentation de la quantité de MS de la LdP extraite avec le sucre, qui serait en partie composée de protéines. En effet, plus la matière sèche de la LdP est élevée, plus sa concentration en protéines serait forte. Ce résultat peut être dû à l'affinité de certaines protéines, pour le glucose ou le fructose issu de la supplémentation en saccharose. La concentration en protéine de la MS est accrue avec l'ajout de fibre, avec une augmentation de la quantité de MS de la LdP extraite (figure 4.42(b)) et une augmentation des protéines solubles apportées sans doute avec les fibres.

Formulations	[prot] mg/mL	Écart type [prot] mg/mL	[prot] mg/g MS	Écart type [prot] mg/g MS
0	25,2	3,9	3,3	0,4
1	25,6	0,9	4,5	0,5
2	25,9	3,6	3,3	0,8
3	27,9	3,0	4,8	1,0
4	29,5	-	4,8	-
5	28,9	1,8	5,1	1,2
6	25,7	1,2	7,1	0,6
7	28,1	-	6,3	-
8	20,7	-	2,7	-
9	24,1	-	2,9	-
10	22,4	-	2,3	-
12	32,8	-	3,7	-
13	38,0	-	5,2	-

TABLE 4.10 – Teneurs en protéines des LdP en mg de protéines par mL de LdP et en base sèche mg de protéines par g de MS de LdP.

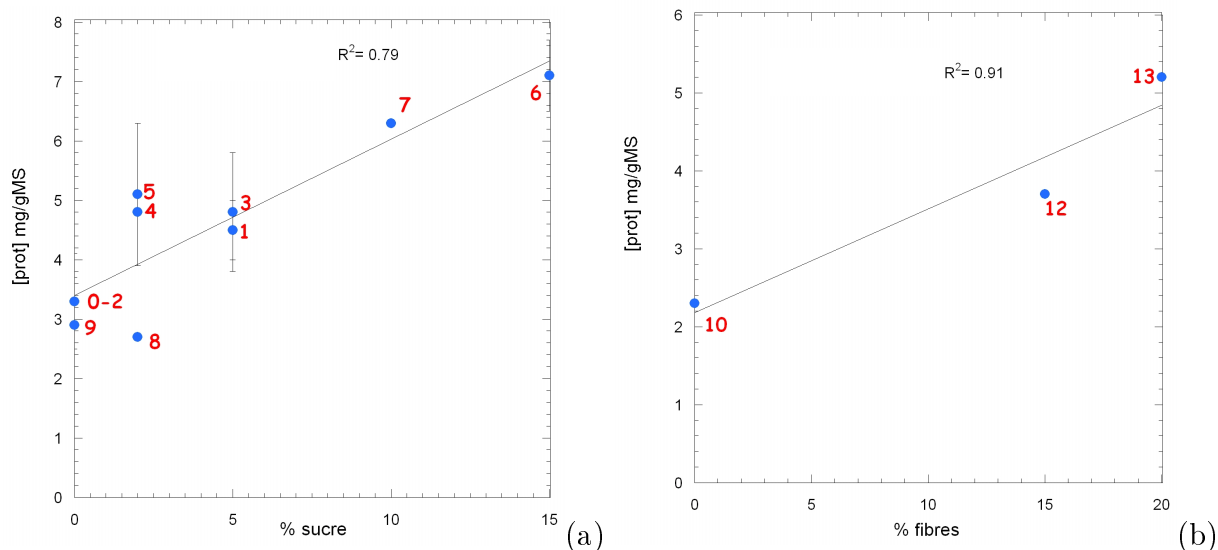


FIGURE 4.42 – représentation de la corrélation entre la teneur en protéines et la quantité de sucre ajoutée dans les formulations (a) et la quantité de fibres ajoutée dans les formulations dream (b).

Teneur en lipides : Le dosage des lipides a été effectué au Laboratoire Industries Agro-Alimentaires UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments du CNAM par Stéphane Néron et Émilie Duquenne, sur trois formulations uniquement (5, 7 et 9) pour des raisons de temps et de quantités de LdP disponibles.

Les quantités de lipides totaux exprimées en fonction de la nature des acides gras présentées en figure 4.43, résultent de dosages réalisés sur 6 répétitions pour chaque formule. Les résultats obtenus sont très hétérogènes avec des quantités totales de lipides s'élevant à 3,3 , 1,8 et à 0,3 μmol d'AGT / mL de LdP pour les échantillons n° 5, 7 et 9 respectivement. Les

résultats des échantillons 5 et 7, avec une proportion d'acide oléique (C_{18:1}), majoritaire, ne sont pas représentatifs de la répartition des acides gras du blé. Cette distribution correspond plutôt à celle des AG de l'huile de colza, ajoutée dans la formulation. En revanche, les ré-

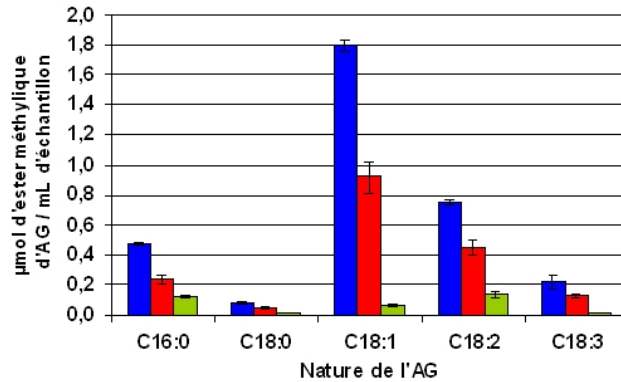


FIGURE 4.43 – Teneurs en acide gras totaux des échantillons n° 5 ■, 7 ■ et 9 ■ en fonction de la nature des acides gras.

sultats de l'échantillon n° 9, correspondent davantage à un profil d'acides gras de la farine. Il apparaît donc clairement que les acides gras totaux dosés dans les échantillons 5 et 7 correspondent à un profil lipidique proche de celui de l'huile de colza, à la différence de l'échantillon 9.

Au vu des teneurs relativement faibles en acides gras totaux (AGT) dans les extraits réalisés, seul l'extrait le plus riche, l'échantillon n° 5, a été retenu pour un dosage séquentiel des acides gras en fonction de la nature des lipides. L'échantillon n° 5 est majoritairement constitué

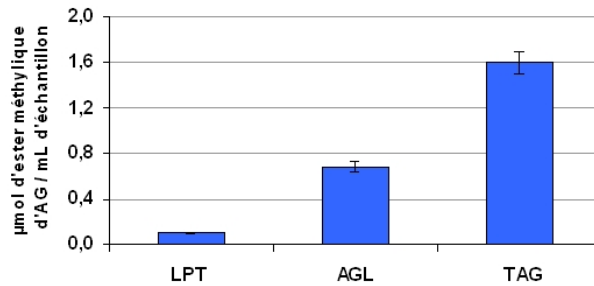


FIGURE 4.44 – Répartition des acides gras de l'échantillon n° 5 en fonction des fractions lipides polaires totaux (LPT), acides gras libres (AGL) et triglycérides (TAG).

de triglycérides (TAG = 67 % des AGT dosés en chromatographie sur couche mince) (figure 4.44). Les acides gras libres (AGL) représentent 29 % des AGT, tandis que la quantité d'acides gras dosés dans la fraction lipides polaires totaux (LPT) est bien moindre (4 % des AGT). Le détail de la distribution en acides gras de la fraction majoritaire TAG (figure 4.45 (a)) montre une répartition semblable à celle observée pour les AGT. Cette répartition avec l'acide oléique majoritaire ne correspond pas à celle des lipides de la farine de blé, où le C_{18:2} est l'acide gras majoritaire, mais plutôt à celle de l'huile de tournesol ou de colza.

En conclusion, les lipides dosés dans les liqueurs de pâte extraites ne correspondent pas à

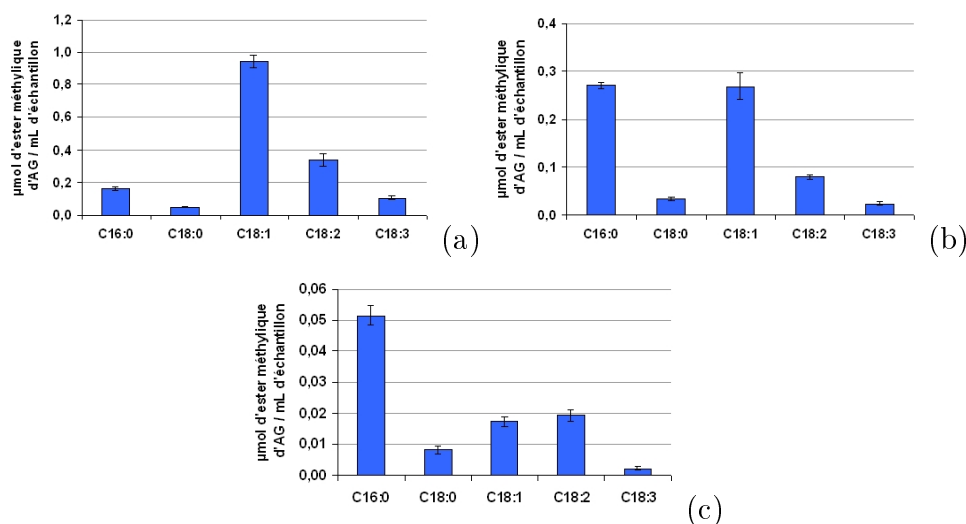


FIGURE 4.45 – Distribution des acides gras de la fraction TAG (a), de la fraction AGL (b), de la fraction LPT (c) de l'échantillon n° 5.

ceux de la farine de blé et contiennent des quantités significatives provenant de la supplémentation en huile dans la formulation. Ceux-ci seront alors susceptibles de se positionner aux interfaces, en interactions ou pas avec les protéines ou sucres, et dans une certaines mesures de les déstabiliser.

Teneur en polysaccharides et viscosité intrinsèque : La teneur totale en oses des LdP varie de 6,30 (formule n°10) à 31,63 (formule n°6) g % g MS de LdP (tableau 4.11). De manière générale, l'ajout de sucre (saccharose = glucose + fructose), dans la formulation, provoque une hausse de la teneur en mannose et en glucose dans la LdP comme le montre la figure 4.46 pour les formulations avec la farine T55 ; en effet, un ajout de 15% de sucre dans la formulation provoque une hausse de 15% de glucose dans la LdP, la teneur passe de 15,8 g% g MS de LdP pour la formule 0 à 31,6 g% g MS de LdP pour la formule 6. La hausse de la teneur en mannose représente l'apport en fructose lié à la supplémentation en saccharose dans la formulation. En effet, une partie du fructose est mesuré comme le mannose après sa dérivatisation en acétate d'alditol par le borohydrure de sodium.

La teneur en ose des formulations Dream est inférieure à celles à base de farine T55 ce qui est sans doute dû à la différence d'origine variétale des blés dont sont issues les farines utilisées ; en effet, la proportion en polysaccharides solubles, notamment en arabinoxylanes, contenu dans l'albumen amylicé est différente selon l'origine botanique du blé [177].

La teneur en oses augmente avec l'ajout de fibres dans les formulations Dream ; ces fibres ne sont donc pas totalement issues des enveloppes externes du grains et contiennent une partie de l'albumen amylicé, dont proviennent les polysaccharides solubles. En effet, l'ajout de fibres (ou des parties externes du grain de blé) ne devrait pas augmenter la teneur en polysaccharides solubles puisqu'elles en sont dépourvues [47].

La corrélation entre xylose et arabinose traduit bien la présence, dans la LdP, d'arabinoxylanes (AX), polysaccharides provenant de l'albumen amylicé de la farine de blé (figure 4.47).

Formulations	Arabinose % poids MS	Xylose % poids MS	Mannose % poids MS	Galactose % poids MS	Glucose % poids MS	Total % poids MS
0	1,61 ±0,33	1,94 ±0,41	0,72 ±0,18	0,96 ±0,21	10,56 ±2,47	15,79 ±3,55
1	1,29 ±0,25	1,54 ±0,29	1,14 ±0,21	0,76 ±0,09	15,08 ±1,21	19,81 ±1,90
2	2,02 ±0,25	2,43 ±0,31	0,82 ±0,14	1,12 ±0,15	11,50 ±2,29	17,89 ±3,01
3	1,46 ±0,36	1,77 ±0,46	1,08 ±0,27	0,81 ±0,16	12,49 ±3,75	17,60 ±3,57
4	1,83	2,05	1,02	1,08	13,38	19,36
5	1,30 ±0,24	1,52 ±0,25	0,74 ±0,31	0,75 ±0,14	7,93 ±0,40	12,25 ±1,34
6	1,33 ±0,07	1,58 ±0,05	2,24 ±0,30	0,78 ±0,06	25,71 ±6,35	31,63 ±6,83
7	1,15	1,40	1,44	0,66	17,17	21,81
8	1,52	1,79	1,03	0,86	11,91	17,11
9	1,66	1,95	0,78	0,86	6,42	11,68
10	0,63	0,62	0,31	0,48	4,25	6,30
12	0,78	0,88	0,39	0,60	4,73	7,38
13	1,02	1,14	0,54	0,82	6,42	9,94
Masses molaires g/mol	150	150	180	180	180	-

TABLE 4.11 – Tableau récapitulatif des teneurs en oses neutres issus des polysaccharides et ajout de sucre en g d'oses pour 100 g MS de LdP. Avec les teneur en g/100 g de LdP en tableau D.2 en annexe D.4

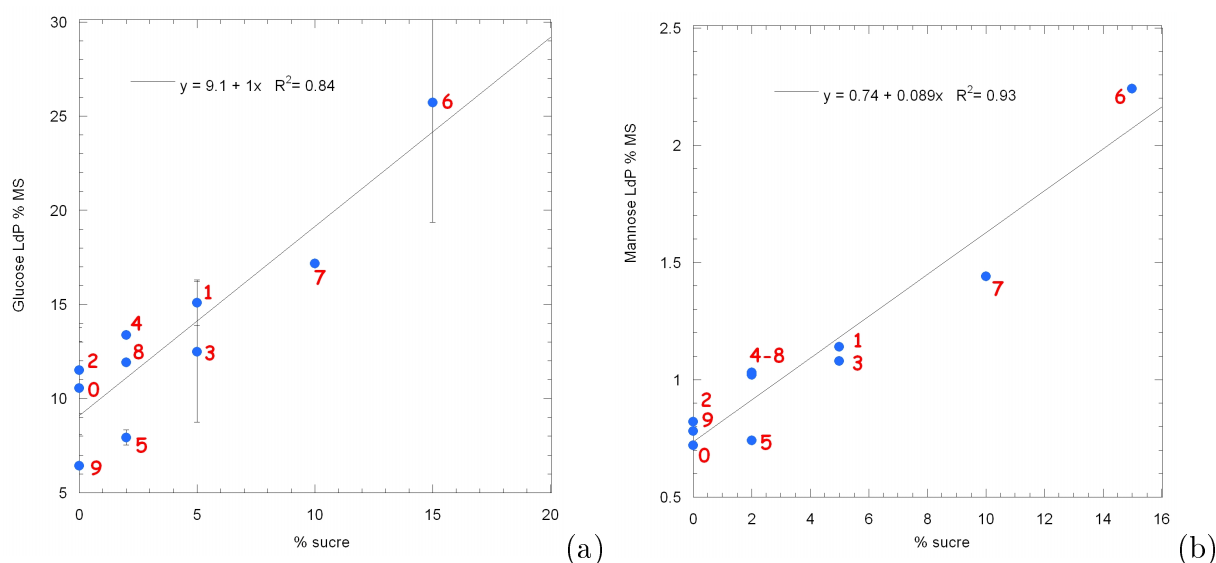


FIGURE 4.46 – Variations de la teneur en glucose (a) et en mannose (b).

Le rapport arabinose sur xylose est communément de 0,6 [178]. En supposant que tous les xyloses soient liés avec des arabinoses, nous pouvons tracer la droite ajustant leurs variations, avec une pente de 0,6, ce qui conduit à une fraction d'arabinoses présents sous forme d'AX égale à $\frac{3}{4}$ de la teneur totale en arabinose (figure 4.47 (a)).

De la même manière, la corrélation entre galactose et arabinose traduit la présence d'arabinogalactanes (AG) susceptibles d'interagir avec les protéines de la farine, formant des complexes ArabinoGalactane-Protéine, AGP. En supposant que tous les arabinoses soient

liés avec les xylooses et galactoses, $\frac{1}{4}$ des arabinoses sont donc liés avec des galactoses ; or d'après Dervilly *et al.* [178], le rapport entre ces deux oses dans les AG est de l'ordre de 0,7. Nous pouvons donc tracer la droite ajustant les variations du $\frac{1}{4}$ des arabinoses avec une pente de 0,7 qui conduit à une fraction de galactose de $\frac{3}{4}$ de leur teneur totale (figure 4.47 (b)). Le $\frac{1}{4}$ des galactoses restant peut provenir de galactolipides et de galacto-oligosaccharides présents naturellement dans le grain de blé.

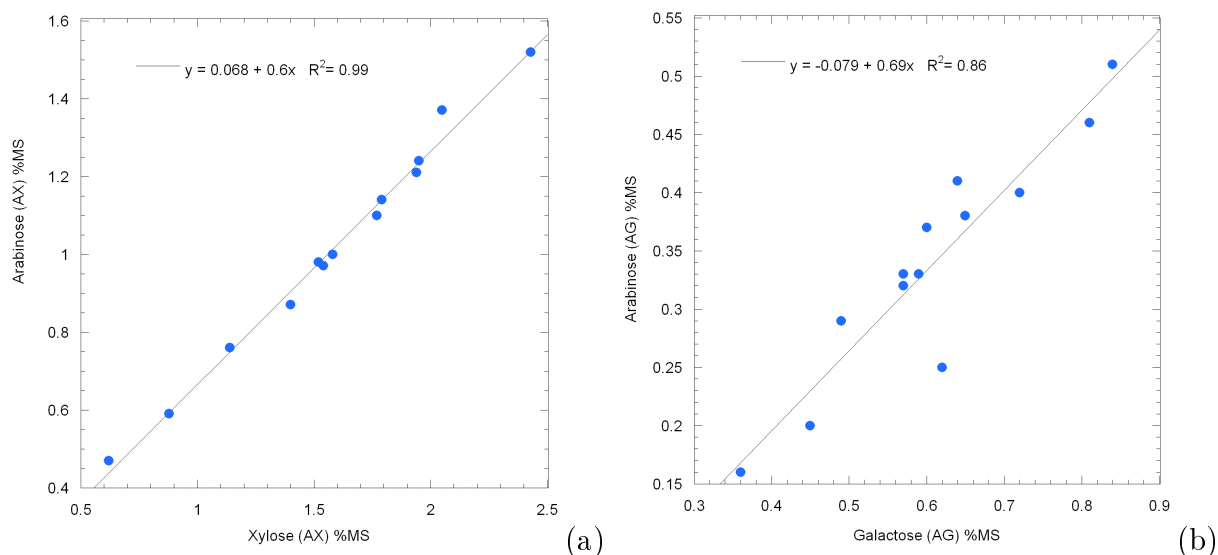


FIGURE 4.47 – Évolution de la teneur en xylose (a) et en galactose (b) en fonction de la teneur en arabinose g d'oses pour 100 g MS de LdP.

Pour évaluer l'influence potentielle des polysaccharides sur les propriétés de la LdP, des mesures de viscosité intrinsèque sont réalisées. Le signal de pression différentielle (DP) lié à la viscosité intrinsèque est essentiellement associé aux polysaccharides (AX + AGP), malgré leur faible proportion par rapport aux protéines et au glucose ajouté (figure 4.48). En effet, l'aire sous pic des courbes de DP, est plus importante dans les régions des polysaccharides (AX + AGP), tandis que les protéines et oligosaccharides, malgré des concentrations élevées, marquées par l'aire sous pic du signal d'indice de réfractométrie (IR) plus élevée, ne donne pas lieu à une viscosité intrinsèque importante. Les oligosaccharides, notamment le glucose et le fructose, augmentent le signal de DP des LdP, lorsqu'ils sont issus de la supplémentation de saccharose dans la formulation (figure 4.48 (b)), et seraient alors responsables en grande partie de la viscosité en écoulement de la LdP.

Les polysaccharides, même s'ils restent responsables d'une grande partie de la viscosité intrinsèques des LdP, sont largement dégradés au moment de la mesure. En effet, Dervilly *et al.* (2000) ont montré, à partir d'extraits aqueux de blé, des profils différents en utilisant une méthode très proche [178]. Pour des volumes de rétention de 12 à 15 mL, correspondant aux polysaccharides ($MW \approx 80$ Kg/mol), le signal IR est nettement plus important montrant une concentration plus importante. Alors que pour des volumes de rétention entre 20 et 25 mL, correspondant aux oligosaccharides notamment issus de la dégradation des polysaccharides ($MW < 30$ Kg/mol dans leurs études), leur quantité est bien supérieure dans notre étude. En intégrant le signal de DP au niveau des pics d'AX et d'AGP, entre 11 et 20 mL, il est

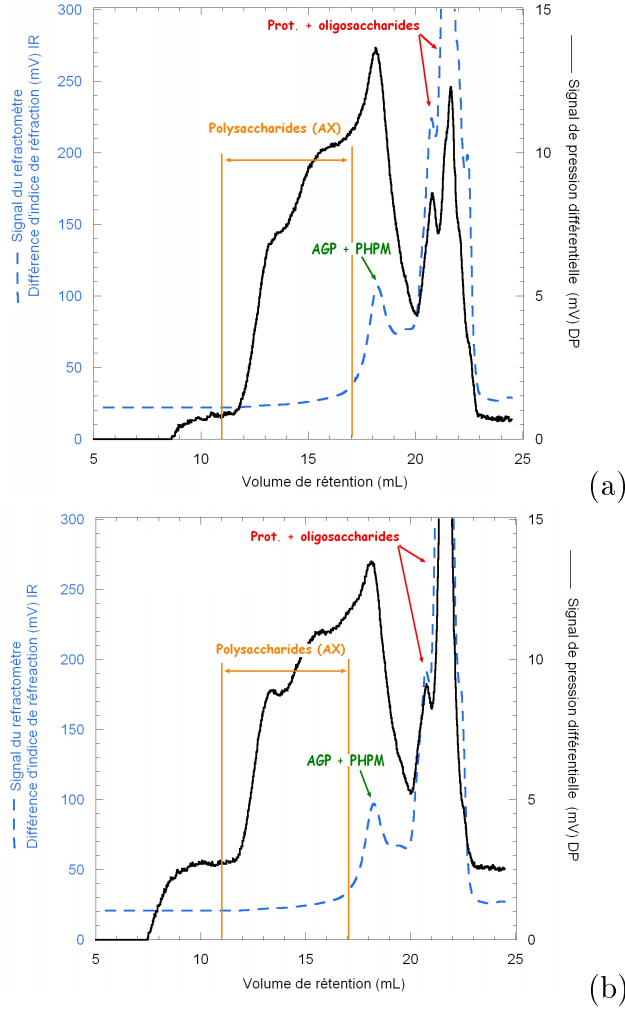


FIGURE 4.48 – Viscosité intrinsèque et concentration des différents constituants pour la formulation 0 (a) et 1 (avec sucre) (b). AGP : ArabinoGalactanes associés à des Protéines, PHPM : Protéines de Haut Poids Moléculaire, AX : ArabinoXylanes.

possible de déterminer la viscosité intrinsèque en fonction de la masse moléculaire moyenne des polysaccharides. La loi de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) permet de relier la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à la masse molaire moyenne viscosimétrique M (équation 4.7), K et α sont des coefficients qui varient avec le couple solvant/polymère, ici de $\alpha \approx 0,56$ et $\log(K) \approx -3,3$:

$$[\eta] = K * M^\alpha \quad (4.7)$$

On obtient alors une masse moyenne des polysaccharides, déduite du volume d'éluion en fonction de la courbe de calibration, de 52 Kg/mol pour la formule 0 et de 40 Kg/mol pour la formule 1 ; donnant respectivement des viscosité intrinsèque de 0,215 et 0,184 dL/g. Compte tenu de la dilution de nos échantillons au $\frac{1}{4}$, au cours de l'expérimentation, la valeur de viscosité intrinsèque serait du même ordre de grandeur que les valeurs déterminées par Dervilly *et al.* [178] de 0,5 à 0,6 dL/g.

En conclusion, la LdP est riche en polysaccharides (AX et AG) et sucres en moyenne

16 g d'oses, variant de 6,3 à 31,6 g, pour 100 g MS de LdP en fonction de la formulation. Elle contient également en moyenne 0,41 g de protéines, susceptibles de se lier avec les arabinogalactanes, pour 100 g de MS de LdP et 1,8 μmol d'acides gras /mL de LdP variant de 2,3 à 7,1 mg par g de MS de LdP pour les protéines, de 0,3 à 3,3 μmol d'acides gras /mL de LdP pour les lipides en fonction de la formulation.

L'incertitude des mesures est de l'ordre de 20% pour les oses totaux et de 23% pour les protéines, ce qui permet néanmoins d'observer des effets de la formulation sur la composition des LdP.

4.3.3 Propriétés rhéologiques de la liqueur de pâte

Les courbes d'écoulement en régime établi, que ce soit en thixotropie ou fluage, montrent que la LdP est un fluide non thixotrope, sa structure est préservée lors du cisaillement exercé pendant les mesures ; la courbe "retour" est superposée à la courbe aller montrant donc le même comportement après sollicitation (figure 4.49).

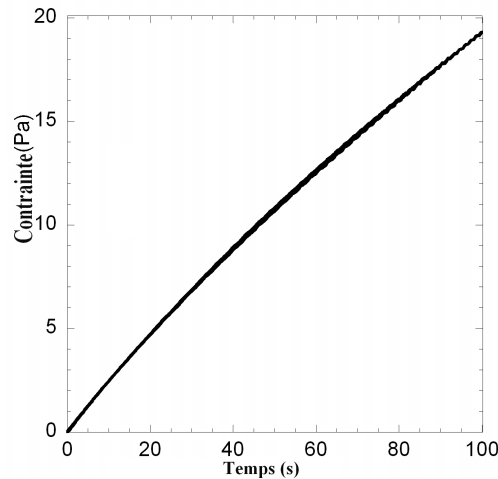


FIGURE 4.49 – Courbes d'écoulement en boucle de thixotropie pour la formulation 9.

Par ailleurs, son comportement est celui d'un fluide non newtonien ; sa viscosité a tendance à décroître lorsque le taux de cisaillement augmente ; c'est donc un fluide rhéofluidifiant qui, en outre, présente un seuil d'écoulement (figure 4.50). Ce comportement est caractéristique d'une solution de polysaccharides, dont la masse molaire gouverne la viscosité globale, et dont le seuil est dû à l'interaction avec les protéines, comme l'ont montré Giancone *et al.* (2009) sur une solution de pectine et protéines de soja [136]. Pour les LdP, cette interaction avec les protéines pourrait intervenir par les arabinogalactanes.

Du point de vue de l'analyse quantitative des propriétés rhéologiques, l'équation 4.6, loi de Hershel-Bulkley, permet d'ajuster les courbes d'écoulement en régime établi et de déterminer trois paramètres : τ_0 la contrainte seuil, K la consistance du fluide, et n l'indice d'écoulement (tableau 4.12). Les ajustements par cette loi ont permis d'obtenir des coefficients de corrélation supérieurs à 0,8. De manière générale, l'indice d'écoulement n est très proche de 1 ce qui signifie que le comportement de la LdP est très proche d'un fluide newtonien. Par ailleurs, la contrainte seuil τ_0 est relativement faible, elle varie de $1,83 \cdot 10^{-4}$ Pa (formule 11) à $1,49 \cdot 10^{-2}$

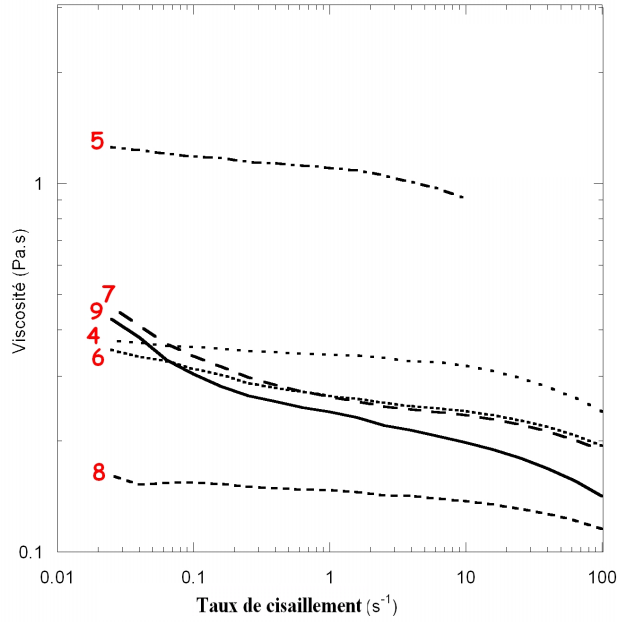


FIGURE 4.50 – Courbes d’écoulement pour un essai brut uniquement pour les formulations 4 à 9 par souci de clarté.

Formulations	Régime établi			Régime harmonique		
	τ_0 Pa	K Pa.s ⁿ	n	τ_0 Pa	K Pa.s ⁿ	n
0	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-1}$	0,93	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-1}$	0,93
1	$3,99 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-1}$	0,92	$2,62 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-1}$	0,94
2	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-1}$	0,96	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-1}$	0,95
3	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$2,64 \cdot 10^{-1}$	0,96	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$2,55 \cdot 10^{-1}$	0,93
4	$6,86 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-1}$	0,96	$4,24 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-1}$	0,99
5	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$8,83 \cdot 10^{-1}$	0,95	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$3,80 \cdot 10^{-1}$	0,90
6	$5,57 \cdot 10^{-4}$	$4,25 \cdot 10^{-1}$	0,93	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$2,88 \cdot 10^{-1}$	0,96
7	$6,74 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-1}$	0,98	$6,03 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-1}$	0,98
8	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-1}$	0,93	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-1}$	0,97
9	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-1}$	0,95	$4,56 \cdot 10^{-3}$	$2,34 \cdot 10^{-1}$	0,96
10	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-1}$	0,87	$1,61 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-1}$	0,94
11	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$4,86 \cdot 10^{-2}$	0,99	$8,54 \cdot 10^{-3}$	$3,32 \cdot 10^{-2}$	0,96
12	$2,01 \cdot 10^{-3}$	$5,73 \cdot 10^{-2}$	0,77	$2,55 \cdot 10^{-2}$	$8,19 \cdot 10^{-2}$	0,75
13	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-2}$	0,91	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^{-2}$	0,90

TABLE 4.12 – Tableau récapitulatif des paramètres d’ajustement des courbes d’écoulement des LdP en régime établi et en régime harmonique avec une incertitude au niveau des répétitions, respectivement, de l’ordre 40% et 20% en moyenne.

Pa (formule 8), tandis que l’indice de consistance K varie de $4,86 \cdot 10^{-2}$ Pa.sⁿ (formule 11) à $8,83 \cdot 10^{-1}$ Pa.sⁿ (formule 5).

Les mesures en régime harmonique permettent d’accéder aux modules dissipatif (visqueux) et de stockage (élastique) dont les évolutions en fonction de la fréquence de sollicitation traduisent un comportement typique d’une solution viscoélastique de polysaccharides (figure

4.51). De ces modules est déduite la viscosité complexe selon l'équation 4.8 :

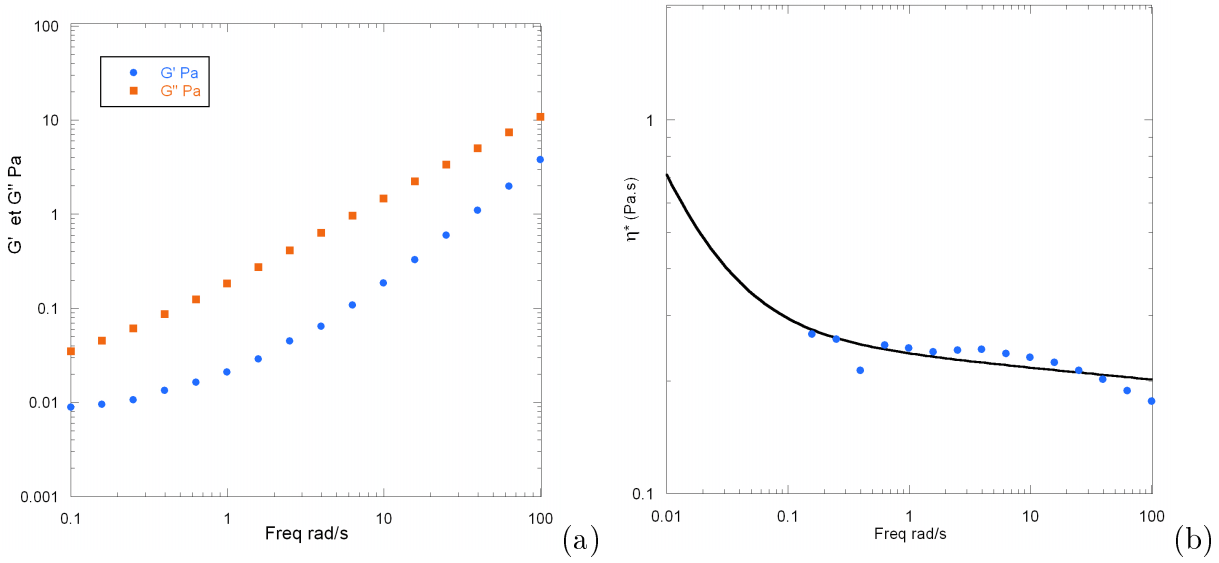


FIGURE 4.51 – Exemples typiques d'un spectre des modules (a) et de la viscosité complexe (b), ici sur la formulation 0.

$$\eta^* = \frac{(G''^2 + G'^2)^{\frac{1}{2}}}{(\omega)} \quad (4.8)$$

L'analyse quantitative de ces propriétés rhéologiques est aussi effectuée par ajustement des spectres par la loi de Hershel-Bulkley 4.6, ce qui permet d'extraire trois paramètres, τ_0 la contrainte seuil, K la consistance du système, et n l'indice d'écoulement. Les résultats des ajustements sont reportés dans le tableau 4.12. L'indice d'écoulement n est aussi très proche de 1 ce qui confirme que le comportement de la LdP est très proche d'un fluide newtonien. Par ailleurs, la contrainte seuil τ_0 est faible, elle varie de $4,56 \cdot 10^{-3}$ Pa (formule 9) à $2,62 \cdot 10^{-2}$ Pa (formule 2), tandis que l'indice de consistance K varie de $3,32 \cdot 10^{-2}$ Pa.sⁿ (formule 11) à $3,80 \cdot 10^{-1}$ Pa.sⁿ (formule 5).

Par ailleurs, la superposition des deux courbes d'écoulement $\eta = f(\dot{\gamma})$ et $\eta^* = f(\omega)$ laisse entrevoir un accord avec la règle de Cox-Merz, qui montre bien un comportement d'une solution viscoélastique de polymères [179] (figure 4.52) pour l'ensemble des formulations. De plus, le paramètres K déterminé en régime linéaire est corrélé au K déterminé en régime harmonique ce qui renforce. Les autres paramètres d'ajustement ne sont pas tous corrélés, sans doute, du fait des problèmes de précision sur la mesure du τ_0 en régime établi.

Cette propriété étant vérifiée, les valeurs utilisées pour l'analyse des résultats seront celles des paramètres issus des ajustements des mesures en harmonique, car elles sont plus fiables ; en effet, l'incertitude relative est plus faible (20% en moyenne) et une meilleure précision de mesure est obtenue aux faibles fréquences de sollicitation (en harmonique) comparées aux valeurs déterminées aux faibles vitesses de cisaillement (en régime établi).

Que ce soit pour les mesures en régime établi ou en harmonique, aucune corrélation significative n'est apparue entre les paramètres d'ajustement des courbes d'écoulement et des spectres des LdP et les compositions des LdP en polysaccharides ou protéines, ce qui peut

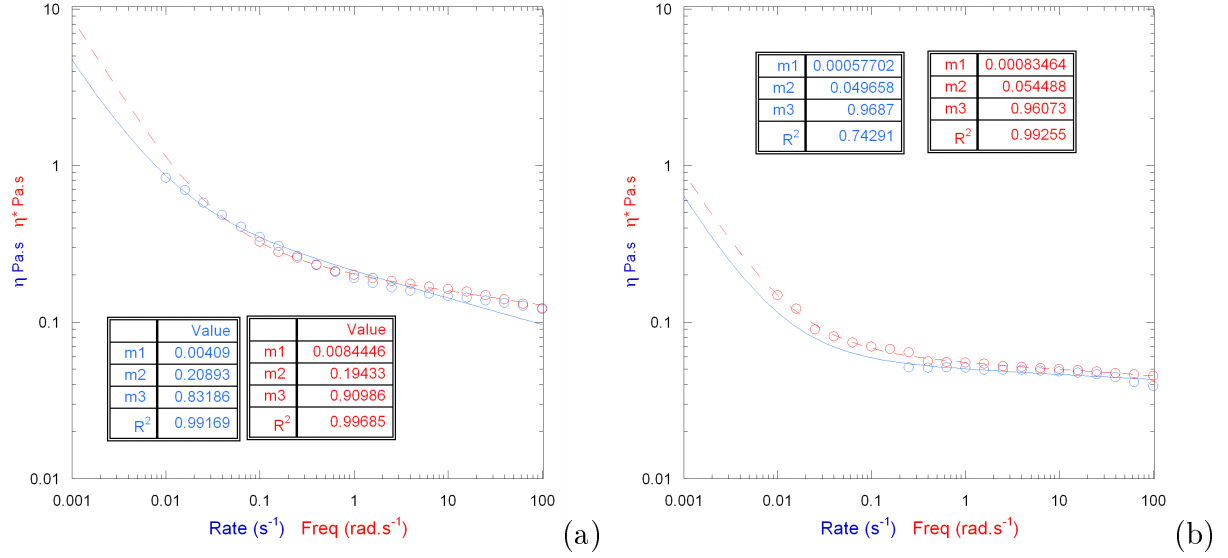


FIGURE 4.52 – Vérification de la règle de Cox-Merz pour les formulations 0 (a) et 8 (b). Courbe de viscosité complexe \circ et de viscosité en cisaillement \circ .

paraître contradictoire avec l'influence établie des polysaccharides sur le seuil d'écoulement [136].

4.3.4 Propriétés de tension de surface de la liqueur de pâte

Les courbes de suivi de tension de surface reportées en figure 4.53 ont des profils décroissants vers une valeur asymptotique, typique de ceux obtenus pour d'autres liqueurs de pâte, extraites selon un protocole semblable [133]. Les valeurs de tension de surface au niveau de cette stabilisation peuvent être déterminées visuellement mais l'asymptote est atteinte tardivement, du fait de la faible cinétique du réarrangement au niveau de l'interface, le choix s'est donc porté sur un ajustement des courbes par un modèle décroissant (équation 4.9). Ceci permet d'obtenir des paramètres spécifiques comme un temps caractéristique t^* et la valeur asymptotique TS , qui représente la tension superficielle à l'équilibre, dont les résultats sont reportés dans le tableau 4.13.

$$TS(t) = TS - \log \frac{t}{t^*} \quad (4.9)$$

avec $TS(t)$ la tension de surface au temps t (mN/m), TS la tension de surface à l'équilibre (mN/m), t le temps (s) et t^* le temps pour atteindre l'asymptote (s). Les coefficients de corrélation des ajustements des suivis de tension de surface varient de 0,6 à 0,9 donnant en moyenne un r^2 de 0,8.

La tension superficielle à l'équilibre varie de 35 mN/m (formule 2) à 45 mN/m (formule 10) sans tendance évidente en fonction des variables de formulation des pâtes. Ces valeurs de tension de surface sont en accord avec de précédentes études sur la LdP variant de 25 [133] à 45 mN/m [131] pour des formulations similaires.

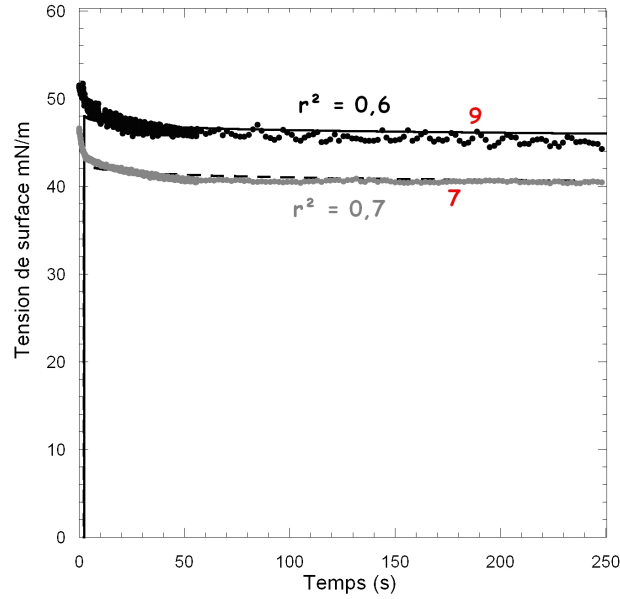


FIGURE 4.53 – Exemple de courbes de suivi de tension de surface et de leurs ajustements pour les formulations ● 9 et ● 7.

Formulations	TS mN/m	t^* s
0	39,7	$1,72 \cdot 10^5$
1	40,3	$1,93 \cdot 10^5$
2	35,3	$1,14 \cdot 10^5$
3	39,8	$1,59 \cdot 10^5$
4	41,2	$2,17 \cdot 10^5$
5	40,8	$2,02 \cdot 10^5$
6	37,8	$1,49 \cdot 10^5$
7	37,5	$1,27 \cdot 10^5$
8	40,0	$1,97 \cdot 10^5$
9	41,1	$2,17 \cdot 10^5$
10	44,6	$3,37 \cdot 10^5$
11	37,1	$1,19 \cdot 10^5$
12	41,6	$2,21 \cdot 10^5$
13	39,3	$1,66 \cdot 10^5$

TABLE 4.13 – Tableau récapitulatif des paramètres d’ajustement des courbes de suivi de tension de surface des LdP avec une variation des mesures de l’ordre 31 % pour t^* et de l’ordre de 5,5% pour TS.

4.3.5 Propriétés moussantes de la liqueur de pâte

Le suivi des volumes de mousse de LdP montre des évolutions nettement différentes en fonction des formulations ; la figure 4.54 représente un essai brut de suivi pour chaque formulation et le suivi du drainage est présenté en figure 4.56.

Sur la figure 4.54, les formulations 5 et 9 montrent clairement des stabilités faibles des mousses puisque leur volume passe de 40 mL à t_0 à 33 mL ($n^{\circ}5$) au bout de 30 s et jusqu’à

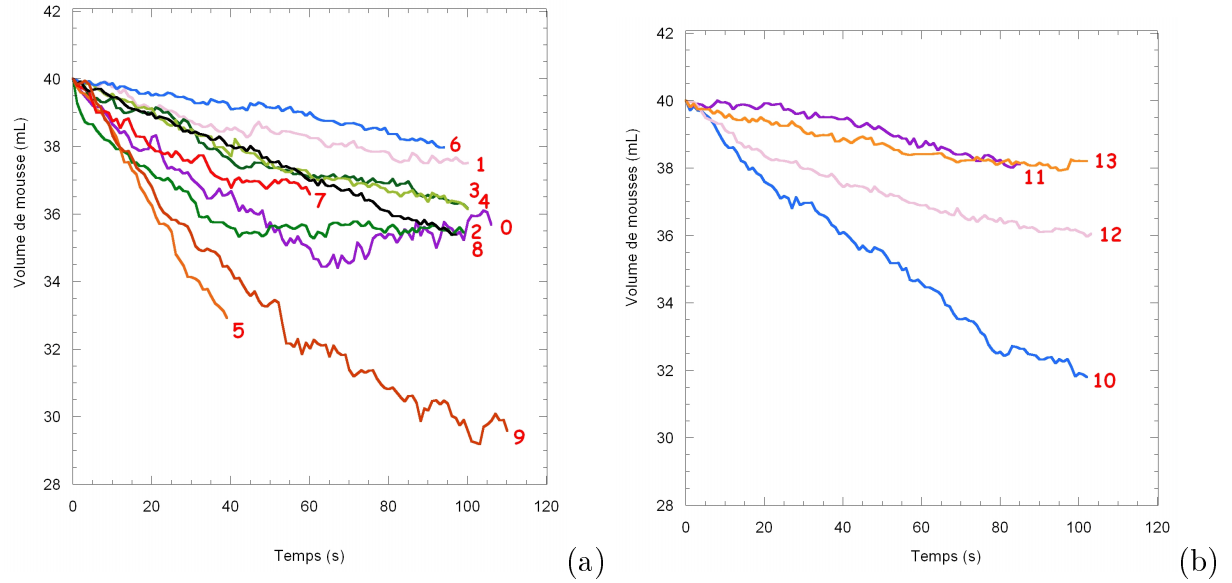


FIGURE 4.54 – Cinétiques de stabilité des mousses de LdP des formulations 0 à 9 (a) : ■ 0, ■ 1, ■ 2, ■ 3, ■ 4, ■ 5, ■ 6, ■ 7, ■ 8, ■ 9. Et des formulations Dream (b) : ■ 10, ■ 11, ■ 12, ■ 13.

moins de 30 mL (n°9) au bout de 100 s. En revanche, pour les formulations 1 et 6, les mousses sont beaucoup plus stables avec une perte de 2 mL seulement au bout de 100 s. Pour les formulations Dream, la LdP 10 est beaucoup moins stable que les autres qui ont des profils plus proches.

Les stabilités mesurées par l'évaluation du volume de mousse sont à rapprocher des observations réalisées sur les images capturées après bullage pour les formulations 0, 1 et 2. La mousse la plus stable, formulation 1, est plus homogène que les autres tandis que la mousse la moins stable, formulation 2, est plus hétérogène (figure 4.55).

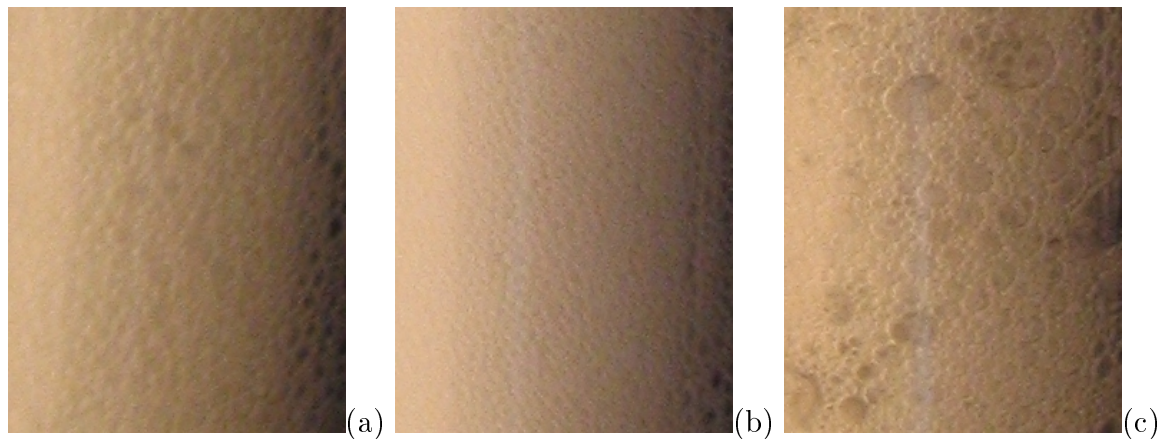


FIGURE 4.55 – Aspect des mousses à t_0 (après bullage) pour les LdP issues des formulations 0 (a), 1 (b) et 2 (c).

Les courbes de suivi de drainage sont proches sauf pour les formulations 7 et 9 dont la cinétique est plus lente, la fraction de liquide n°1, indiquent la fraction de liquide contenue dans la partie supérieure de la mousse, passe de 1 à 0,6 en 17 s, alors que pour les autres formules,

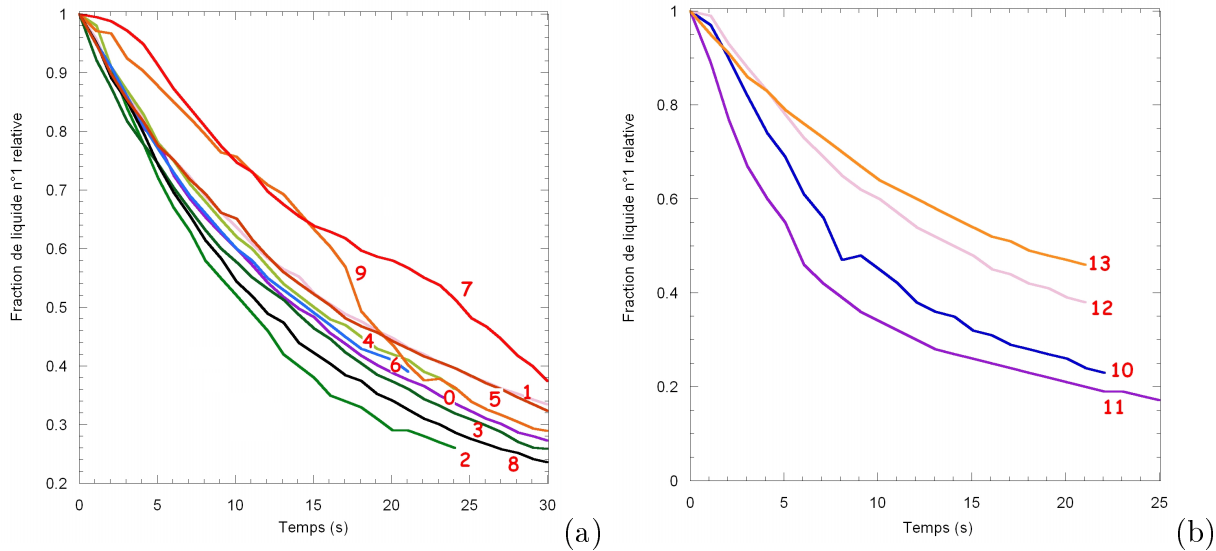


FIGURE 4.56 – Cinétiques de drainage des mousses de LdP des formulations 2 à 9 (a) : ■ 0, ■ 1, ■ 2, ■ 3, ■ 4, ■ 5, ■ 6, ■ 7, ■ 8, ■ 9. Et des formulations Dream (b) : ■ 10, ■ 11, ■ 12, ■ 13.

la fraction atteint 0,6 pour 10 s en moyenne (figure 4.56). Pour les formulations Dream, les différences de drainage sont plus nettes, puisque les formules 10 et 11 drainent plus vite, la fraction n°1 atteint 0,2 en 25 s, alors que pour les formules 12 et 13 elle atteint 0,4 en 20 s. Pour évaluer l'importance des formulations sur la stabilité et le drainage des mousses de LdP chaque essai est ajusté par les équations 4.10 pour la stabilité et 4.11 pour le drainage. Les paramètres d'ajustement sont reportés en tableau 4.14 et les coefficients de corrélation des ajustements sont supérieurs à 0,8.

$$v = v_0 * e^{\frac{-t}{t_0}} \quad (4.10)$$

Avec v le volume de mousse, v_0 le volume de mousse à t_0 , t_0 = temps caractéristique de stabilité de mousse.

$$\Phi = \Phi_0 * e^{\frac{-t}{D}} \quad (4.11)$$

Avec Φ la fraction de liquide normalisée, Φ_0 la fraction de liquide à t_0 soit 1 et D = l'indice de drainage. Les temps caractéristiques sont corrélés, plus la mousse est stable, moins le drainage est rapide. Cependant il n'est pas le seul paramètre de déstabilisation des mousses de LdP (figure 4.57), car la corrélation n'est pas complète, puisqu'elle n'est pas valable pour les LdP issues des formulations Dream, la n°11 notamment. En effet, la coalescence semble être présente, notamment pour la formule 9 puisque le volume de mousse est instable, avec des variations brutales provoqué par la coalescence de bulle.

Aucune corrélation n'est observable entre les propriétés moussantes des LdP et les variables de formulations, ce qui n'est pas surprenant car les mesures sur les mousses ont été effectuées avec des LdP diluées. Cependant, deux tendances sont à noter entre le sucre et la matière grasse (huile de colza) ajoutés, et la stabilité des mousses et leur drainage. La présence de sucre dans la formulation tend à ralentir le drainage et à augmenter la stabilité des mousses de LdP, tandis que la présence d'huile a une tendance inverse. La formulation 1 est plus

Formulations	t_0 s	Écart type t_0 s	D s	Écart type D s
0	677	209	15,8	7,0
1	1237	562	19,7	6,6
2	478	333	13,0	2,8
3	1223	617	17,9	4,4
4	1234	271	18,9	4,7
5	155	37	6,1	0,6
6	2522	1142	23,8	9,7
7	612	142	11,8	6,1
8	2744	2359	18,2	6,1
9	340	118	10,9	4,6
10	624	299	12,5	2,5
11	1889	62	9,8	-
12	833	18	20,4	-
13	1403	384	23,1	1,8

TABLE 4.14 – Tableau récapitulatif des paramètres d’ajustement des courbes de suivi de mousse des LdP.

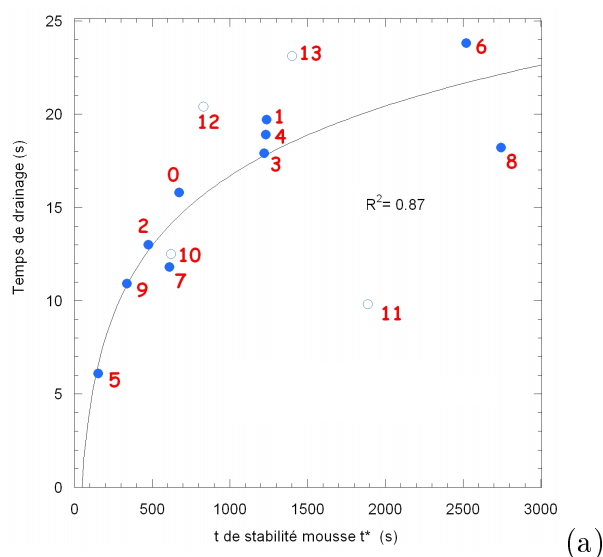


FIGURE 4.57 – Variation du temps de drainage avec celui de la stabilité des mousses pour les formulations à base de farine T55 ● et les formulations Dream ○. Les écarts types sur les mesures de moussabilité sont reportées en tableau 4.14.

stable que la formulation 0 avec un t_0 de 1237 et 677 s respectivement, ce qui pourrait laisser penser que le sucre augmenterait la viscosité de la LdP et ralentirait son drainage, le temps de drainage passe de 15,8 à 19,7 s avec l’ajout de sucre entre les formulations 0 et 1. En effet, la teneur en oses totaux des LdP influence positivement la stabilité des mousses ce qui est sans doute lié à la supplémentation en sucre dans la formulation (figure 4.58). La concentration en protéines en base sèche ou humide, n’a pas de relation avec la stabilité des mousses de LdP.

Ces résultats montrent la nécessité d’étudier les propriétés rhéologiques de la LdP pour être

étayé, puisque les mousses ont été réalisées sur des LdP diluées. Cependant, des tests sur LdP non diluées ont montré des tendances analogues.

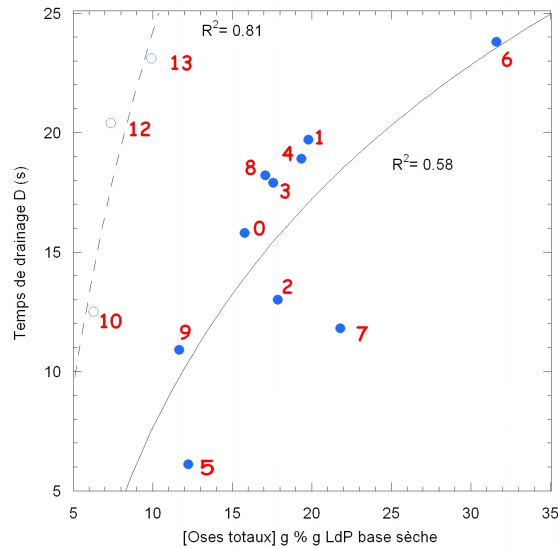


FIGURE 4.58 – Variation du temps de drainage avec la teneur en oses totaux des LdP pour les formulations à base de farine T55 ● et les formulations Dream ○. Les écarts types sur les mesures de moussabilité sont reportées en tableau 4.14.

Analyses des corrélations et assemblage des résultats obtenus sur les propriétés des LdP : Les représentations des composantes 1, 2 et 3 (figure D.1 en annexe D.6) expliquent 72,6 % des variations des paramètres de caractérisation des LdP. Les représentations montrent plusieurs corrélations.

Les paramètres d’ajustement des suivis de tension de surface, notamment la tension de surface à l’équilibre, varient avec la teneur en complexes arabinogalactanes-protéines (figure 4.59 (b)).

La teneur en oses totaux en base sèche de la LdP dépend essentiellement de la composition en sucre donc de la matière sèche de la LdP. Le sucre incorporé au moment de la formulation migre dans la phase soluble (LdP), ce qui fait croître la matière sèche et la teneur en oses (en base sèche) des LdP. En effet, la matière sèche de la LdP est essentiellement liée à sa teneur en glucoses (figure 4.60 (a)), qui accroît, la stabilité des mousses de LdP (figure 4.60 (b)) ainsi que le temps de drainage (figure 4.58). Cette corrélation peut refléter un mécanisme direct si la concentration en sucres accroît la consistance de la LdP, corrélation insuffisante dans notre étude, ou indirect puisque la tension de surface décroît avec la teneur en sucres (figure 4.59 (a)).

En outre, même s’il ne s’agit que d’une tendance, le paramètre de drainage (D), est anticorrélé à la consistance de la LdP : plus la LdP est visqueuse (K augmente) plus le drainage est rapide (D diminue) et par conséquent la mousse devient instable (t_0 augmente), ce qui est peut paraître surprenant, si l’on omet que les mousses sont préparées à partir de LdP diluée. Ces résultats est en accord avec le modèle de LdP comme phase aqueuse de la pâte de Mills

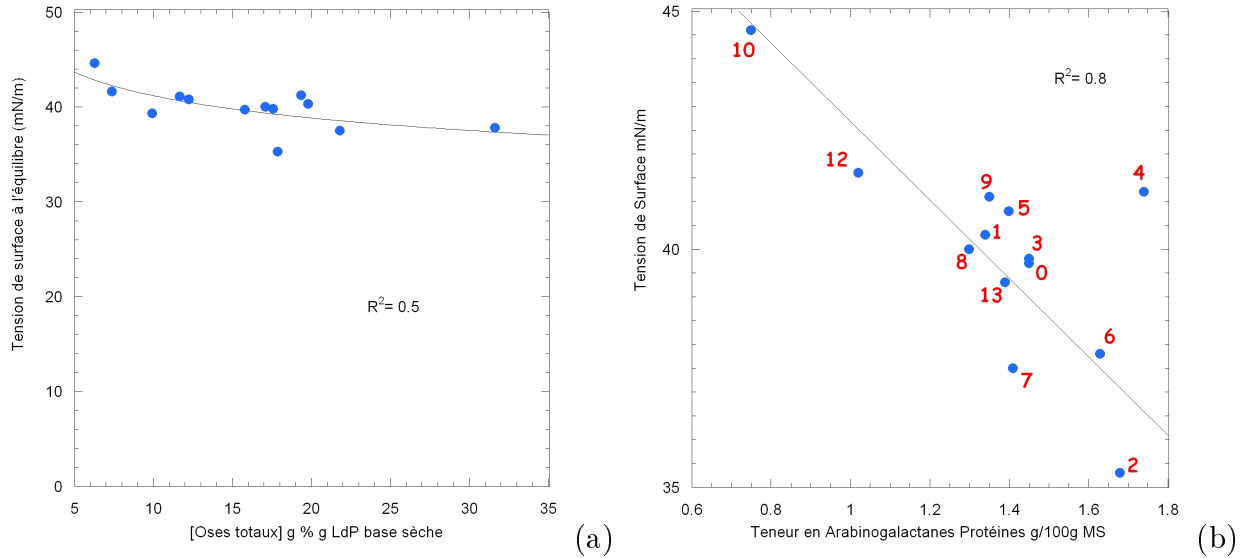


FIGURE 4.59 – Relations entre la tension de surface et la teneur en oses totaux (a) et entre la tension de surface et la teneur en complexes AGP (b).

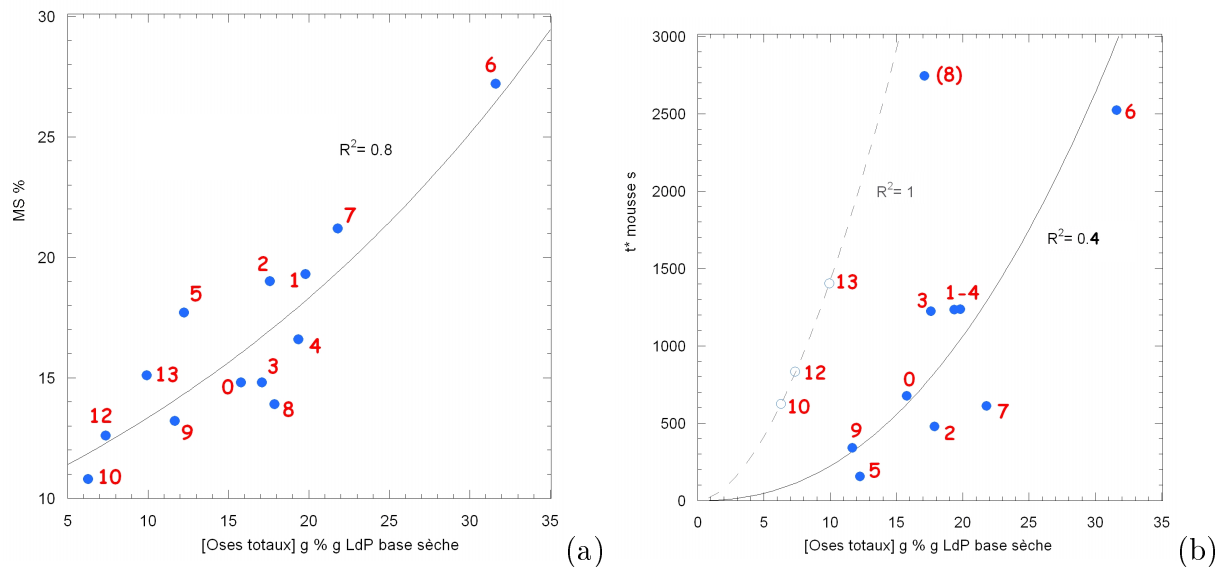


FIGURE 4.60 – Variation du % d'oses totaux de la LdP avec la matière sèche (a), et avec la stabilité des mousses (b). Pour les formulations à base de farine T55 ● et les formulations Dream ○.

et al. [132], qui suggère que les polysaccharides interagissent avec les protéines aux interfaces.

La teneur en AX dans la LdP est d'autant plus faible que la fraction volumique de liquide de la formulation à base de farine T55 serait élevée (figure 4.61). Dans ce cas les polysaccharides seraient plutôt retenus dans la phase "gel" lors de l'extraction de la LdP (figure 4.37). La figure 4.61 montre, en revanche, une bonne corrélation, pour les formules Dream, entre la fraction volumique de liquide et la teneur en AX des LdP. L'augmentation de la teneur en fibres s'accompagnerait d'une proportion en eau plus importante dans la recette, ce qui conduit à la hausse de la fraction volumique de liquide. Ce résultat suggère donc plutôt une

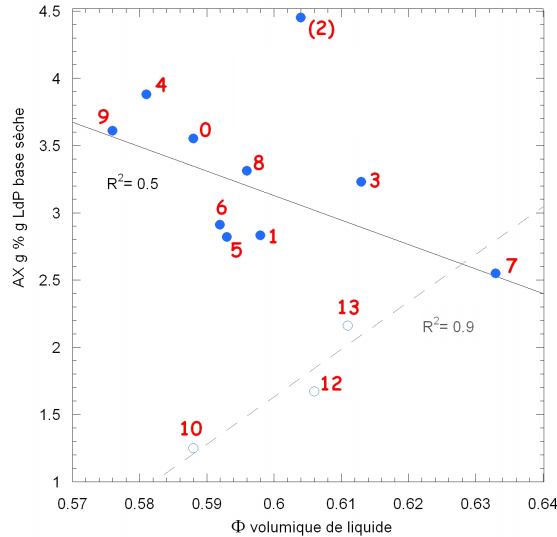


FIGURE 4.61 – Variation de la fraction volumique de liquide avec la teneur en AX pour les formulations à base de farine T55● et les formulations Dream ○.

influence de la teneur en fibres dans la formulation sur la quantité d'arabinoxylanes solubles dans la LdP.

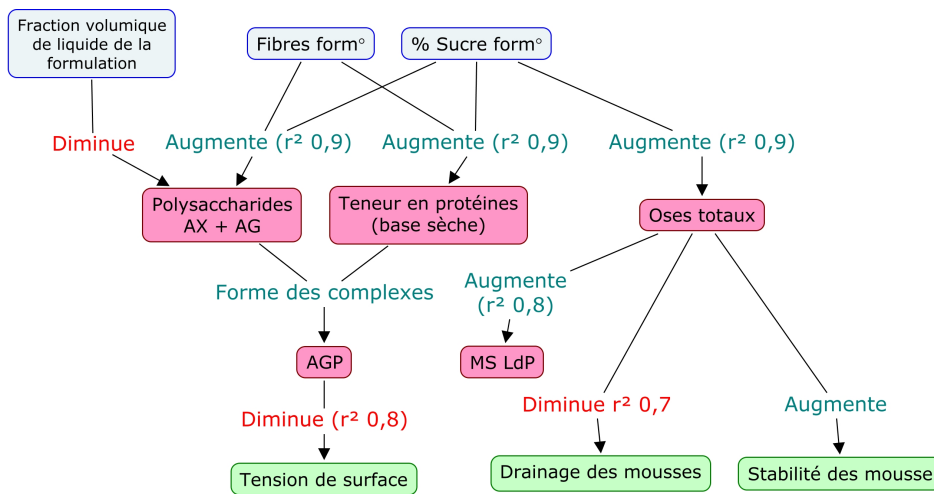


FIGURE 4.62 – Cartes conceptuelles représentant les relations déterminées entre les propriétés des LdP et les formulations.

Assemblage des résultats sur la caractérisation des LdP : Les cadres bleus représentent les variables de formulations, les cadres rouges la composition des LdP et les cadres verts les propriétés des LdP. Les relations entre les variables comprennent le coefficients de corrélation déterminé et figurant pour la plupart précédemment. Ces coefficients sont en rouge lorsque la corrélation est négative et en vert lorsque la corrélation est positive.

La teneur en sucre de la formulation influence positivement la teneur en oses totaux de la LdP. Ceux-ci diminuent le drainage des mousses, en augmentant le temps de drainage et la

stabilité des mousses de la LdP. La teneur en arabinoxylyanes augmente avec la teneur en fibres et diminue la tension de surface de la LdP.

Discussion générale et conclusions

Dans ce chapitre nous nous efforcerons d'examiner les liens entre les résultats obtenus aux différents niveaux d'organisation de la pâte.

Relation entre comportement des pâtons et structure alvéolaire : La comparaison directe des courbes de porosité ainsi que de leurs paramètres, obtenus aux échelles macro et microscopiques, n'est pas aisée car les conditions de fermentation étaient différentes. De plus, les courbes de porosité, issues de l'observation en XRT, sont tronquées car elles débutent à un temps de fermentation supérieur au temps caractéristique déterminé en suivi macroscopique. Un classement des formulations équivalent est néanmoins obtenu aux deux échelles à l'instar de ce qui avait été observé par Shehzad *et al.* [122], et par Lassoued *et al.* [155] pour les mies.

Comme démontré en chapitre 4.1, le sucre, incorporé dans la formulation, influence les propriétés élongationnelles des pâtons par son action négative sur l'indice de rhéodurcissement SHI. Lorsque cet indice s'accroît, il ralentit la cinétique de porosité. Concomitamment, la forte teneur en sucre inhibe l'activité fermentaire, ce qui accentue ce ralentissement. En outre, comme suggéré par van Vliet [91], le SHI interviendrait sur la connectivité des bulles en fin de fermentation puisque plus sa valeur est élevée plus la connexion entre les bulles est retardée (figure 5.1). Cependant, la connectivité ne permet d'expliquer que partiellement la perte de stabilité des pâtons en fermentation. En effet, la formulation 6, qui possède une teneur en sucre très élevée et dont la cinétique de fermentation est perturbée par la baisse de l'activité fermentaire, n'est pas incluse dans cette corrélation. Pour cette teneur élevée, le sucre agit directement sur la levure en limitant la production gazeuse ; il en résulte un temps caractéristique de connectivité largement supérieur à ce que la faible valeur de SHI laisserait présager. Il existerait donc une teneur critique en sucre qui se situerait entre 10% (n°7) et 15% (n°6), au delà de laquelle le sucre inhibe les levures.

Les propriétés rhéologiques de la matrice interviennent donc via l'indice de rhéodurcissement en ralentissant l'accroissement de la porosité de la pâte et la connectivité des alvéoles. Néanmoins cette contribution de la matrice est moins importante que celle de la phase gazeuse, via l'action des levures qui contrôlent leurs cinétiques [77, 122].

Nous avons vu que la diminution de la consistance de la pâte était corrélée à l'augmentation de la Φ_{vliq} ($r^2 = 0,7$ chap.4.1), que la Φ_{vliq} accroissait l'hétérogénéité de la structure

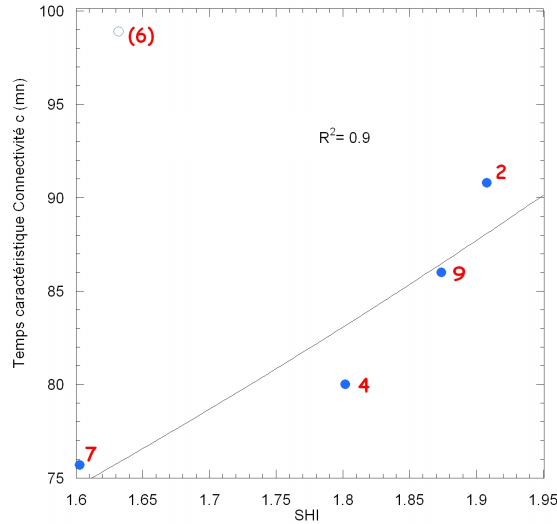


FIGURE 5.1 – Relations entre l'indice de rhéodurcissement et le temps caractéristique de connectivité des bulles c (ICo).

(chap.4.2). La relation entre la consistance et la stabilité des pâtons n'est donc sans doute pas directe et fait intervenir les propriétés microscopiques.

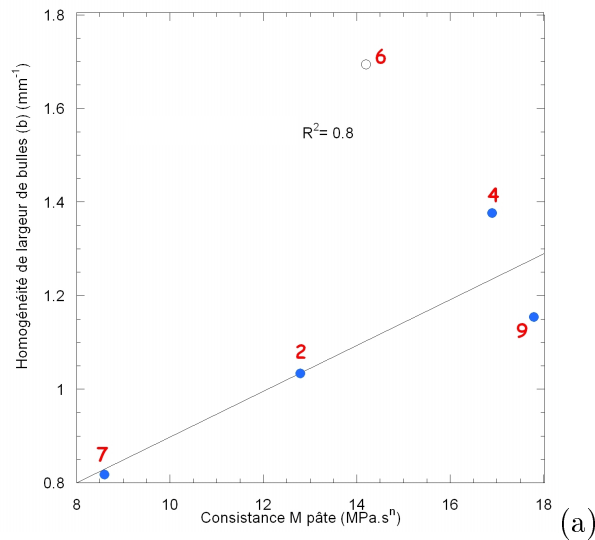


FIGURE 5.2 – Évolution de la consistance de la pâte et l'homogénéité de la distribution en largeur des bulles (paramètre b).

En effet, l'indice de consistance influence la distribution alvéolaire des pâtons, que ce soit la largeur moyenne des bulles, l'homogénéité des largeurs de bulles ou l'épaisseur moyenne des parois, voire leur épaisseur critique e_c , à des temps de fermentation où la porosité est de 0,6 (figure 5.2) ; ces indicateurs de la structure alvéolaire étant reliés (figure 4.26 chapitre 4.2) et reflétant l'homogénéité de la structure alvéolaire. L'augmentation de la consistance de la pâte diminue la largeur moyenne des bulles ainsi que l'épaisseur moyenne des parois, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'homogénéité de la distribution en largeur de bulles

(figure 5.2). La stabilité des pâtons en fin de fermentation augmente avec la diminution de la largeur des bulles et de l'épaisseur des parois et, avec l'accroissement de l'homogénéité de la distribution en largeur de bulle (figure 5.3(a)). Plus la structure alvéolaire est homogène, ce qui signifie que l'épaisseur critique, e_c , est importante, plus la stabilité des pâtons sera favorisée (figure 5.3(b)). Ce lien entre homogénéité de la structure alvéolaire et stabilité de la pâte a déjà été suggéré par l'étude de l'influence du pétrissage sur le comportement de la pâte en fermentation [36, 180].

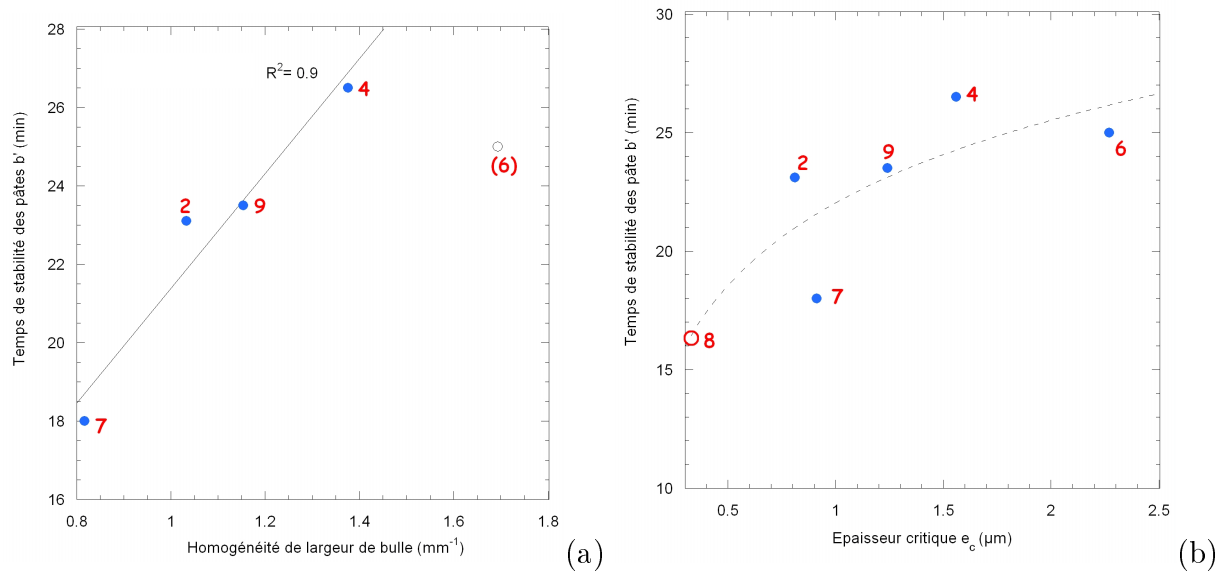


FIGURE 5.3 – Évolution du temps de perte de stabilité, b' , des pâtons avec l'homogénéité de la distribution en largeur de bulles (paramètre b) (a). Évolution du temps de perte de stabilité, b' , des pâtons avec l'épaisseur critique des paroi e_c , ● : point expérimentaux, ○ : e_c déduites des temps de stabilité.

Enfin, la fraction liquide de la pâte intervient sur sa consistance, en fluidifiant la matrice amidon/gluten, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'hétérogénéité de la structure alvéolaire, décrite par l'épaisseur critique e_c . Cette dernière chaîne de corrélation, reprise en figure 5.4 par une carte conceptuelle, montre bien l'importance de la phase de liquide de la pâte à pain qui a justifié l'étude de la LdP, prise comme modèle de cette phase. Elle montre, en outre, que les mécanismes d'expansion (cinétique de porosité) et de stabilité sont indépendants, et que les propriétés de la matrice et de la structure alvéolaire influencent essentiellement la stabilité.

Toutefois, en raison du nombre important de mécanismes et des variables intervenant, ainsi que du faible nombre de formulations réalisées en XRT, les corrélations ne sont que partielles et suggèrent plutôt des tendances. L'influence prédominante du sucre sur la levure dans le cas de la formulation 6 ne permet pas de l'intégrer dans la plupart des relations. Seule l'intégration de tous les mécanismes, par un nombre réduit de variables permettrait de conclure de manière satisfaisante.

Existence et localisation de la phase aqueuse : Comme décrite au chapitre 4.2, l'observation microscopique de pâtes à pain en fermentation en pseudo-holotomographie aux

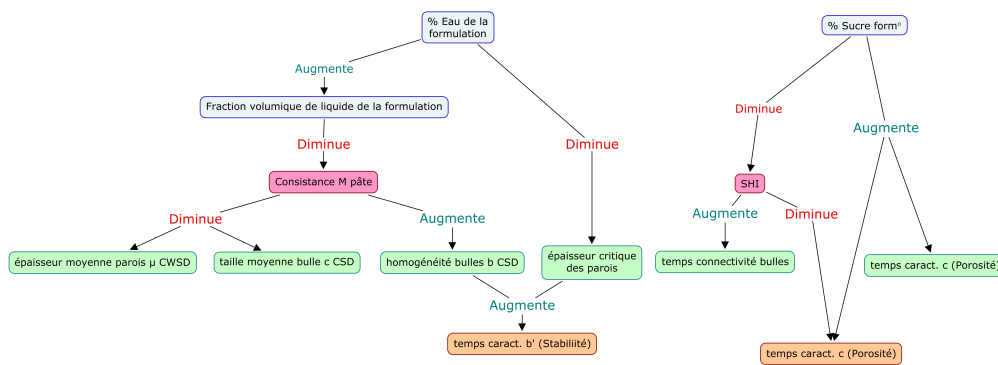


FIGURE 5.4 – Représentation en carte conceptuelle des relations micro et macroscopiques des propriétés des pâtes, en rouge sont représentées les propriétés élongationnelles, en orange les variables comportementales des pâtes, en vert les propriétés de la structure alvéolaire et en bleu les variables de formulation.

rayons X, révélerait l'existence de films inter-bulles, de densité, et donc de nature différente de la matrice amidon/gluten. Il s'agirait donc de films aqueux ou liquides distincts de la matrice viscoélastique amidon/gluten. Les observations en microscopie confocale à balayage laser ont confirmé la présence de films entre les bulles. Ces films sont aqueux mais peuvent aussi contenir des gouttelettes lipidiques lorsque de l'huile est présente dans la formulation de la pâte (figure 5.5).

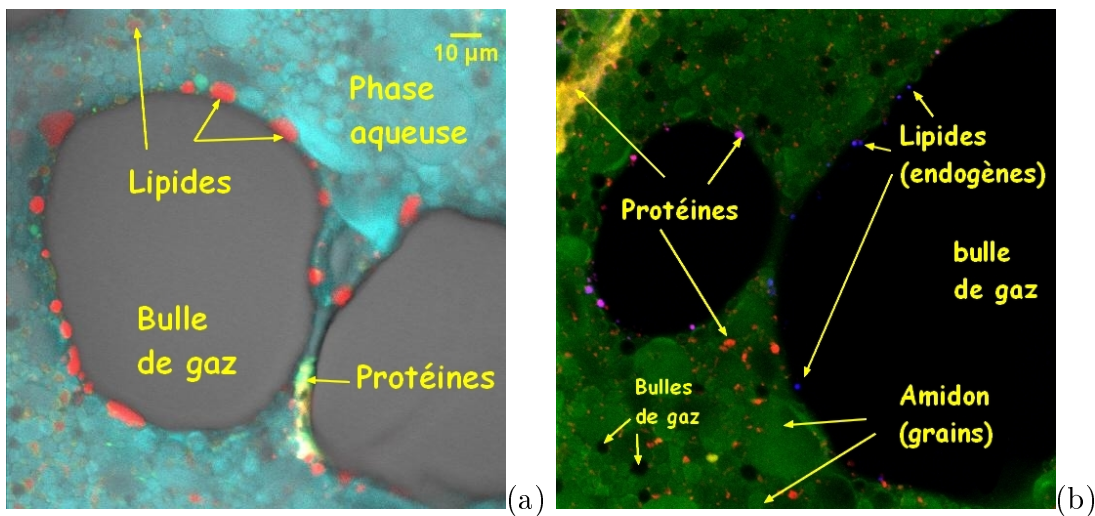


FIGURE 5.5 – Observation de lames de pâtes à pain en MCBL. (a) formulation 2 à 1 h 46 mn de fermentation (b) formulation 0 à 1 h 58 mn de fermentation.

Qu'ils soient endogènes, ou qu'ils proviennent de l'huile ajoutée, ces lipides ont tendance à se concentrer en périphérie des bulles (figure 5.5 (a) et (b)).

L'hypothèse de l'existence de la phase liquide [4] entre les bulles de pâte en fin de fermentation est donc renforcée. Celle-ci peut être une "émulsion" lorsque de l'huile, ou une autre matière grasse, est ajoutée dans la formulation des pâtes. La pâte à pain peut donc être considérée comme un milieu triphasique dont les propriétés des différentes phases (matrice viscoélastique, phase liquide et alvéoles gazeuses) régissent les étapes de fermentation.

Les propriétés rhéologiques de la matrice viscoélastique interviennent d'abord, en début de

fermentation, lors de la mise en place la structure alvéolaire de la pâte, régie par une croissance libre et relativement uniforme des alvéoles, en accord avec Babin *et al.* [70] (figure 5.6 (a)) ; tandis que les propriétés de la phase liquide interviennent plutôt en fin de fermentation. Lorsqu'elle est présente en quantité élevée, Φ_{liq} élevée, la phase liquide favorise la coalescence des bulles par rupture des films minces (épaisseur $< e_c$), ce qui augmente la perte de stabilité des pâtes en favorisant leur effondrement (figure 5.6 (b)). Alors que dans une pâte plus pauvre en fraction liquide, la phase aqueuse interviendra moins sur la coalescence des bulles, séparées par des films fins de matrice (épaisseur $> e_c$), la croissance des alvéoles sera plus homogène et le pâton plus stable (figure 5.6 (c)).

van der Sman et van der Goot [181] ont rappelé que, dans les émulsions concentrées, la coalescence et la rupture des bulles sont gouvernées par le nombre capillaire, rapport entre le produit de la taille des gouttes avec les propriétés viscoélastiques de la phase continue et la tension de surface de la phase dispersée. Le nombre capillaire, Ca , défini comme la balance des propriétés des phases, va déterminer les caractéristiques de stabilité du milieu. Dans le cas de la pâte à pain, que l'on considère comme un milieu triphasique, nous adapterons ce concept par la détermination d'un nombre capillaire "triphase" Ca^* , afin de faire la balance entre les propriétés viscoélastiques de la matrice amidon/gluten, la structure alvéolaire, représentant la phase gazeuse, et la tension de surface de la phase liquide à l'interface liquide/gaz. Le calcul et l'interprétation de ce nombre adimensionnel sont discutés dans le paragraphe suivant.

Auparavant, il est nécessaire de rappeler les principaux résultats que nous avons obtenus sur la LdP, prise comme modèle de cette phase liquide. La validité de la LdP, comme modèle de la phase soluble, outre les analogies entre les observations en microscopie (MCBL) et la composition de la LdP, pourra être avérée par la capacité de ses propriétés à contribuer au comportement de la pâte et de sa structure alvéolaire.

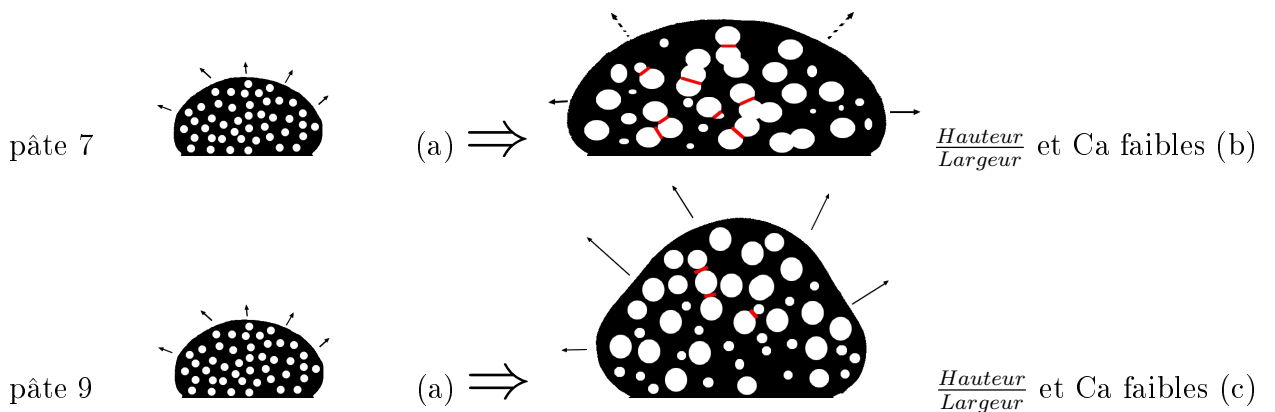


FIGURE 5.6 – Représentation schématique d'une pâte à pain en début de fermentation (a), puis en fin de fermentation (b) avec la phase liquide en rouge présente aux interfaces dont la rupture provoque la coalescence provoquant l'effondrement de la pâte. Ou (c) avec peu de phase liquide et une matrice viscoélastique prédominante aux interfaces.

Rôle de la phase soluble (LdP) : Comme montré dans le chapitre précédent (4.3), la proportion de sucre ajouté influence fortement la quantité d'oses que l'on retrouve dans la partie soluble de la pâte. La teneur en oses a une légère influence sur les propriétés moussantes des LdP et sur leur tension superficielle. Cette influence serait principalement due à la présence de complexe arabinogalactane/protéine AGP, qui diminue la tension de surface de la LdP ; plus il y a d'AGP plus la tension de surface est faible (figure 5.7). En formant des complexes avec les protéines, les AG réduiraient leur mobilité aux interfaces, ce qui contribue à leur stabilisation par la baisse de la tension superficielle [182].

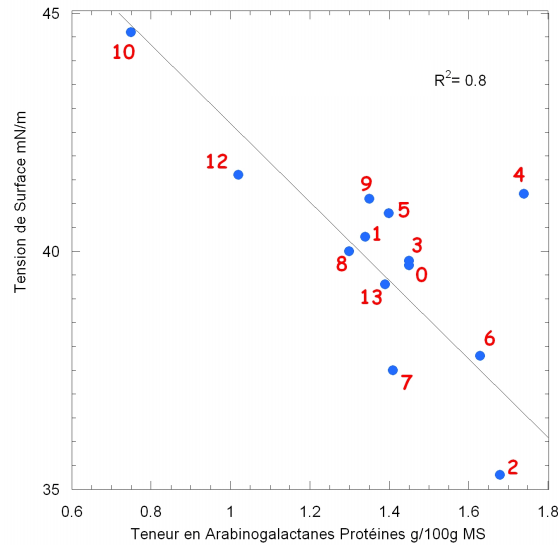


FIGURE 5.7 – Relations entre la tension de surface et la teneur en complexes AGP.

De plus, la tension superficielle de la LdP semble positivement corrélée à la vitesse de connexion entre les alvéoles (paramètre b d'ajustement des cinétiques de connectivité), si on exclut la formulation 6, au comportement extrême sur l'activité fermentaire (figure 5.8 (a)). Les bulles se connecteraient, coalesceraient, plus rapidement lorsque les interfaces liquides sont moins stables du fait de la forte tension superficielle au niveau des films interbulles de LdP.

La consistance de la liqueur de pâte est positivement corrélée avec le temps de connectivité (paramètre c d'ajustement des cinétiques de connectivité) ce qui suggère que les alvéoles coalescent ou tout du moins se connectent plus tardivement lorsque la phase aqueuse les séparant est visqueuse (figure 5.8 (b)).

Or, le drainage et la stabilité des mousses sont corrélés à l'homogénéité de la structure alvéolaire : plus le drainage est lent, plus la mousse est stable et plus la distribution alvéolaire est homogène. Le drainage de la phase liquide de la pâte, aux temps de fermentation élevés, favoriserait la coalescence des alvéoles et diminuerait donc la stabilité des pâtons.

Pour faciliter l'interprétation des résultats et l'association des différentes d'échelles d'analyse, et par analogie aux milieux biphasiques, mousses liquides et émulsions, un nombre sans dimension, semblable au nombre capillaire, est déterminé avec les principales caractéristiques

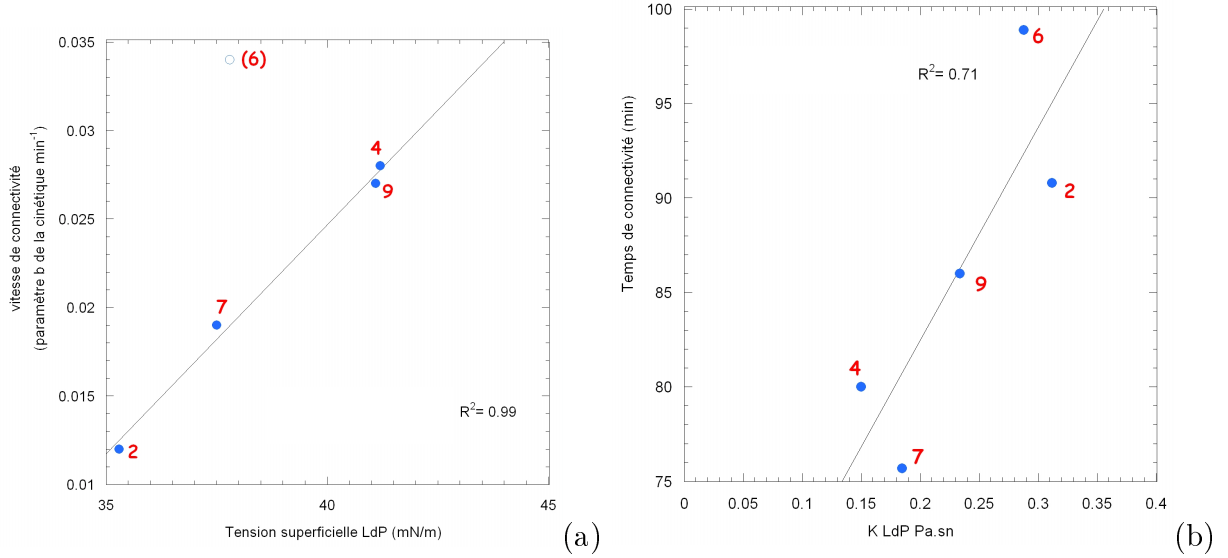


FIGURE 5.8 – Relations entre le tension de surface des LdP et vitesse de connectivité des bulles (a) et entre la consistance de la LdP et le temps de connectivité des bulles (b).

ayant une influence sur la stabilité des pâtons, à chaque niveau d'organisation de la pâte :

$$Ca^* = \frac{\tau_m * e_c}{TS} \quad (5.1)$$

avec Ca^* le nombre capillaire adapté à la pâte, τ_m la contrainte élongationnelle de la matrice (Pa), e_c l'épaisseur critique des parois à une porosité de 0,6 (mm) et TS la tension de surface de la LdP (mN/m).

La contrainte élongationnelle de la matrice est déterminée selon l'équation 5.2 :

$$\tau_m = M * \dot{\epsilon}^n \quad (5.2)$$

avec M la consistance de la matrice (Pa.s^n) déterminée au 4.1, $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation au sein de la matrice (s^{-1}) et n l'indice d'écoulement de la matrice. La valeur $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ est choisie en accord avec la vitesse de déformation déterminée par Babin *et al.* [69] pour la croissance des bulles dans la pâte. Pour calculer Ca^* , dans le cas des formulations non étudiées à l'ERSF, nous avons pris la valeur moyenne ($e_c = 1,36 \mu\text{m}$), car les pâtes 0, 1, 3, 5 ont un comportement intermédiaire. En revanche, pour la formulation 8, dont le comportement particulier a déjà été remarqué, nous avons arbitrairement choisi la valeur $e_c = 0,35 \mu\text{m}$, qui correspond plus à la valeur d' e_c pour la faible stabilité de cette pâte, en lien avec la figure 5.3 (b).

Le calcul du nombre capillaire est effectué sur toutes les formulations. Le nombre capillaire varie de $0,33 \cdot 10^{-2}$ à $3,7 \cdot 10^{-2}$; ces valeurs sont très inférieures à celles couramment rencontrées pour un milieu biphasique (0,3 à 1,4 pour une émulsion d'huile dans eau en écoulement [183]), en raison principalement des faibles valeurs de la contrainte élongationnelle à ces faibles vitesses de déformation (10^{-3} s^{-1}).

Pour les formulations 0 à 9, le paramètre de stabilité est corrélé positivement à Ca^* (figure 5.9), ce qui suggère que ce nombre sans dimension prend en compte la majeure partie des

Formulations	e_c μm
0	1,36
1	1,36
2	0,81
3	1,36
4	1,56
5	1,36
6	2,27
7	0,91
8	0,35
9	1,24

TABLE 5.1 – Tableau récapitulatif des détermination de l'épaisseur critique des parois e_c μm .

effets des différents niveaux d'organisation de la pâte. Les formulations Dream ne sont pas prises en compte par la corrélation de la stabilité avec le Ca^* , probablement en raison de différents mécanismes d'actions, comme les perturbations aux interfaces des bulles provoquées par la présence de particules solides, telles que les fibres.

Pour les pâtes 0 à 9, cette corrélation suggère que la stabilité de la pâte en fin de fermentation est assurée, en majeure partie, par une contrainte élongationnelle et une épaisseur critique de parois élevées, et une tension de surface de la LdP faible. Les résultats du calcul de Ca^* montrent, dans notre domaine expérimental, qu'il est principalement dépendant de la contrainte élongationnelle de la matrice et donc de sa consistance. Cette prédominance reflète bien l'influence primordiale du réseau de gluten sur les propriétés élongationnelles et le comportement de la pâte. En effet, dans le domaine des formulations 0 à 9, la contrainte varie comme Ca^* d'un facteur 10, notamment par l'intermédiaire de sa consistance, l'indice d'écoulement variant peu ; alors que e_c varie d'un facteur 4 et la tension superficielle, TS, entre 35 et 45 mN/m (tableau 5.1). Inversement, e_c et TS conduisent aux valeurs de Ca^* les plus faibles, obtenues quand la matrice est très fluidifiée par la phase liquide. Celle-ci joue alors un rôle déterminant sur la stabilité des pâtons.

L'ensemble de ces corrélations est repris sous la forme d'une carte conceptuelle (figure 5.10) : la lecture, par exemple, suggère que l'augmentation de la teneur en sucre diminue la valeur du SHI, l'augmentation du SHI augmente le temps de connectivité des bulles.

Qu'elles soient fortes ou simplement des tendances, les corrélations montrent clairement que la matrice amidon/gluten et ses propriétés ne sont pas responsables à elles seules de la perte de stabilité des pâtes en fin de fermentation.

En effet, le SHI intervient plutôt sur la porosité, concomitamment à la teneur en sucre, ainsi que sur la connectivité des bulles mais ne semble pas lié à la stabilité des pâtes. Ceci peut apparaître contradictoire avec l'importance accordée dans la littérature à SHI [35, 184, 90]. Cependant, dans ces cas, la qualité des pains est essentiellement liée au volume et à une texture de mie uniforme qui ne prend pas en compte une éventuelle alvéolation hétérogène liée à la perte de stabilité des pâtons comme suggéré par la modélisation de l'influence du pétrissage[180]. Inversement, outre la fluidification de la matrice, et donc, la diminution de la contrainte élongationnelle, la phase liquide a un rôle direct essentiel en contrôlant la tension superficielle de la LdP aux interfaces ainsi que son drainage, par sa teneur en complexes

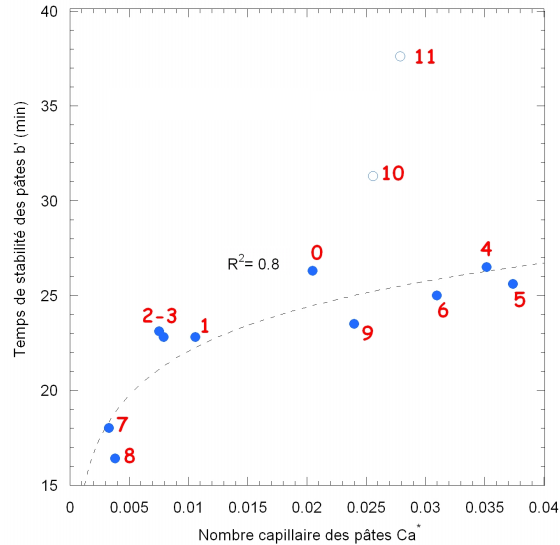


FIGURE 5.9 – Relations entre le nombre capillaire et le temps de stabilité des pâtes b' (min).

AGP. Finalement, le nombre capillaire fait intervenir l'homogénéité alvéolaire par l'intermédiaire de l'épaisseur critique.

L'homogénéité de la structure alvéolaire est évaluée par l'épaisseur critique des parois : plus elles sont épaisses, plus la structure est homogène, ce qui s'accompagne d'une augmentation du nombre capillaire et donc d'une stabilisation accrue des pâtons.

Ces résultats permettent, en outre, d'expliquer le rôle des constituants mineurs de la pâte sur la texture de la mie des pains, et plus particulièrement des tensioactifs comme les complexes puroidolines-lipides, polysaccharides-protéines [185], dans la mesure où la structure alvéolaire du pain est établie après la fermentation.

À l'inverse, d'un point de vue pratique, cela signifie que l'hétérogénéité alvéolaire peut-être prédite, via le calcul du Ca^* , par la mesure de la tension superficielle de la LdP, l'observation de la pâte en fermentation pour déterminer b' , et la mesure des propriétés élongationnelles.

Assemblage des connaissances : vers la prédiction des propriétés des pâtes :

L'ensemble des résultats ainsi que les matériels et méthodes ont été assemblés sous forme de cartes conceptuelles récapitulatives. Ces cartes ont été intégrées au livre électronique de connaissances. Des résultats comme les courbes d'écoulement de la LdP ou des pâtes, les distributions en largeurs de bulles, etc. sont aussi intégrés au livre sous forme de fiches techniques.

Par ailleurs, les modèles phénoménologiques utilisés pour la prédiction de l'évolution de la porosité et de la stabilité des pâtons, en lien avec les paramètres de pétrissage [180], sont intégrés à une application Flash. La prédiction des cinétiques est actuellement effective uniquement en fonction des paramètres de pétrissage. À partir de la puissance volumique et du temps de texturation, donnés comme variables d'entrée, il est alors possible de déterminer les paramètres de la loi de Gompertz (a , b , s et d) et de l'exponentielle décroissante (a' , b' et

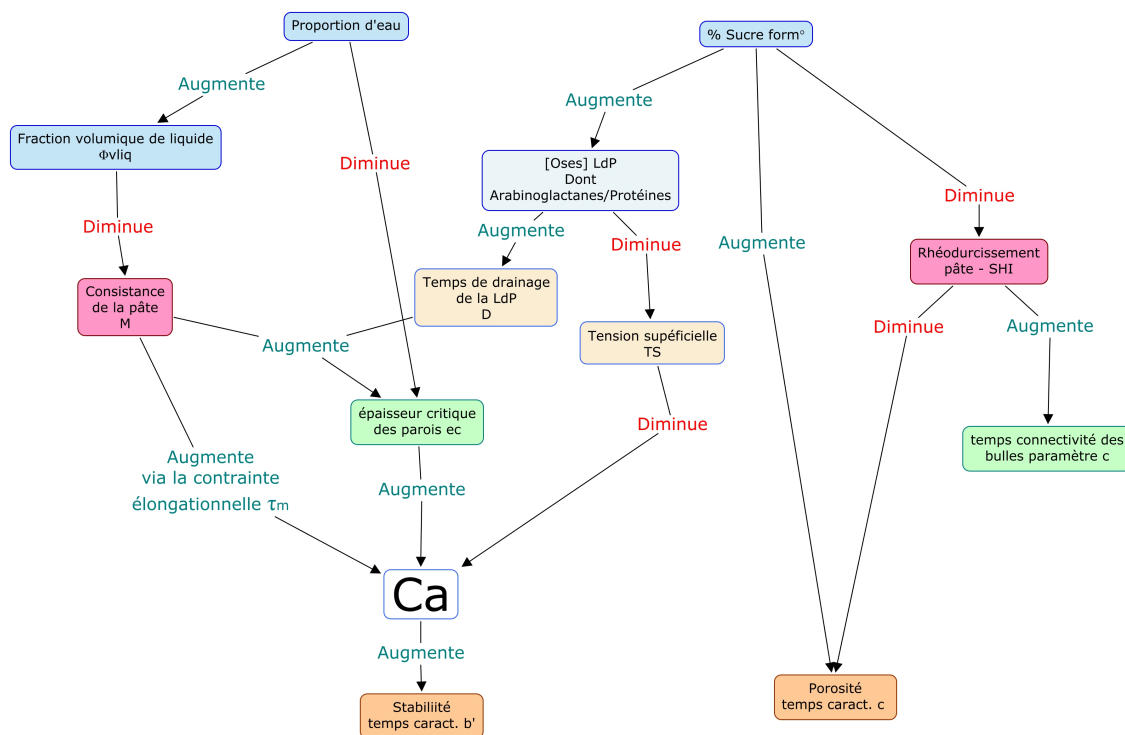


FIGURE 5.10 – Représentation en carte conceptuelle des relations micro et macroscopique des propriétés des pâtes, et des propriétés des LdP. En rouge sont représentées les propriétés macroscopiques des pâtes, en vert les caractéristiques de la structure alvéolaire, en bleu les variables de formulation qui interviennent dans la phase liquide, en blanc le nombre capillaire.

c'). En fonction des conditions de pétrissage, on obtient alors des cinétiques de porosité et de stabilité différentes (figure 5.11). Celles-ci pourront être calculées à partir des formulations, grâce aux résultats établis, et aux mécanismes mis en évidence dans ce travail.

Les modèles utilisés pour les propriétés moussantes (exponentielles) et rhéologiques (loi de Hershel-Bulkley) des LdP sont en cours d'intégration afin de prédire les paramètres d'ajustement de ces modèles en fonction des formulations des pâtes, dont sont extraites les LdP. Outre l'établissement de nouvelle fiche technique avec les avancées scientifiques sur le sujet, l'assemblage de connaissances, avec l'intégration des modèles phénoménologiques, devrait être poursuivi, notamment l'influence de la formulation sur les cinétiques de porosité et stabilité. L'idéal serait de pouvoir intégrer les propriétés des différentes phases (matrice, gaz et LdP) en intermédiaire, pour réaliser un outil prédictif complet centré sur la porosité capillaire. En effet, les sorties des modèles sur les caractéristiques de formulation pourraient être les entrées de modèles déterminant les propriétés des LdP et de la matrice amidon/gluten. En pratique, en déterminant la stabilité b' d'une pâte par une expérimentation simple, on pourrait accéder à sa structure alvéolaire via sa relation au nombre capillaire et la connaissance de ses propriétés élongationnelles et de la tension de surface de sa phase aqueuse.

Le livre électronique de connaissances constitue donc une base d'informations sur la panification d'une part et un outil prédictif des propriétés des pâtes, d'autre part. Il vient compléter l'outil établi par Raboutet *et al.* [83] à la suite du projet Salve et les modèles suggérés par Kansou *et al.*, qui calculent l'impact du pétrissage sur le comportement en

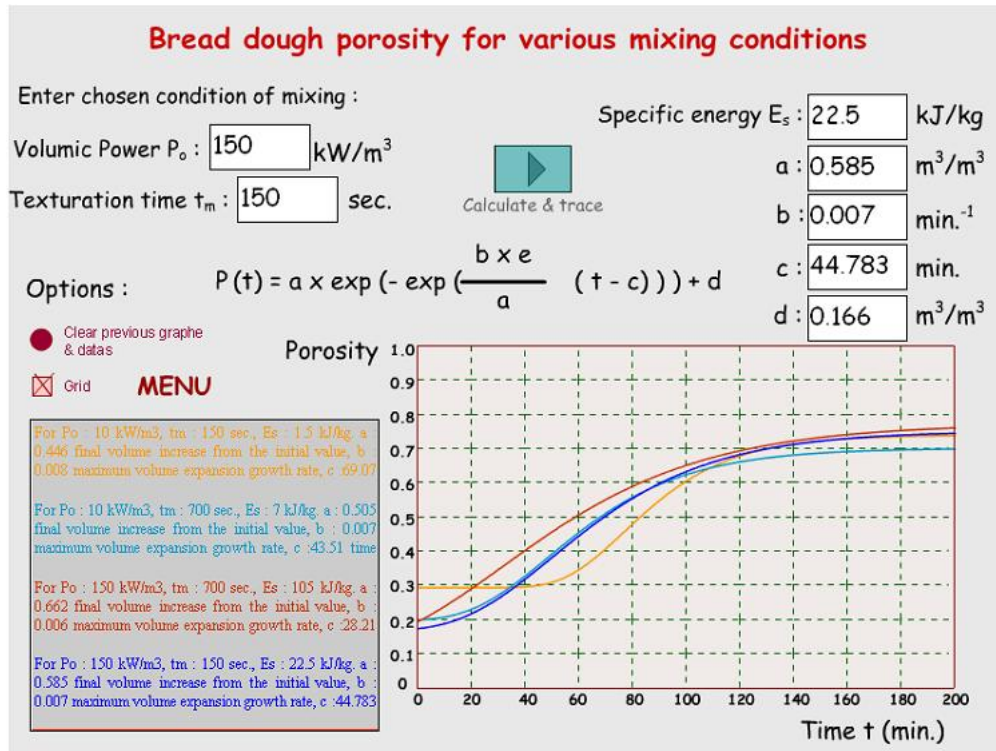


FIGURE 5.11 – Exemple de résultat de l'application flash lors du calcul de la cinétique de porosité en fonction des paramètres de pétrissage

fermentation [180].

Outre l'assemble des résultats et des connaissances disponibles, l'intégration de fonctions de calcul permettant de déterminer le comportement de la pâte en fermentation, ou tout du moins d'en prédire les tendances, à partir de la composition initiale.

Perspectives : Suite à ce travail, nous pouvons envisager d'autres études qui pourront compléter ces résultats. Pour avérer la pertinence du nombre capillaire, il faudrait faire varier un terme à la fois, par exemple pour la tension de surface, en ajoutant des tensioactifs afin d'en diminuer la valeur. L'influence d'un ajout de tensioactifs dans la formulation, souvent employé en panification, pourrait constituer un prolongement intéressant via leurs actions sur la tension superficielle.

Au niveau de la LdP, il conviendrait d'approfondir l'étude de l'influence des polysaccharides, notamment leur possible interaction avec les protéines (AGP) et l'influence sur les propriétés rhéologiques de volume et de surface.

Par ailleurs, puisque la fraction volumique de liquide englobe les lipides (huile) ajoutés, il semble important d'étudier les propriétés des LdP en incorporant la phase lipidique liquide obtenue lors de l'extraction; d'autant plus que les observations microscopiques en MCBL ont montré la présence de gouttelettes d'huile juxtaposées à la phase aqueuse.

Pour modifier la contrainte élongationnelle de la matrice, les résultats obtenus pour des pâtes de mêmes formulations et ayant subi un pétrissage différent pourraient être utilisés,

après avoir vérifié que la LdP n'est pas significativement influencée par les conditions de pétrissage.

Pour préciser la valeur et l'importance de μe_c , épaisseur critique des parois, des études d'imagerie devront être entreprises.

Concernant la tomographie aux rayons X, une expérimentation en véritable holotomographie serait pertinente pour pouvoir déterminer la densité des différentes phases de la pâte à pain en fermentation. Une analyse sur les images de mousses de LdP permettrait de comparer leur structure alvéolaire avec celle des pâtes à pains et de montrer d'autres relations, comme l'hétérogénéité des mousses de LdP en lien avec l'hétérogénéité de la structure alvéolaire des pâtons. Par ailleurs, en MCBL, le marquage du gluten pourrait être plus spécifique en utilisant des anticorps anti-gluten marqués, ce qui éviterait tout biais dans l'interprétation des images et permettrait de conclure sur l'absence totale de matrice au niveau des films dont l'épaisseur serait inférieure à e_c .

Enfin, puisque la relation entre le nombre capillaire et la stabilité ne s'applique pas aux pâtes enrichies en fibres, il conviendrait de déterminer les mécanismes limitant dans ce cas, au niveau des perturbations aux interfaces ou de l'affaiblissement du réseau de gluten. L'imagerie devrait pouvoir aider à la compréhension notamment leur localisation par MCBL.

Bibliographie

- [1] L.J. Gibson and M.F. Ashby. Cellular solids : structure and properties. Cambridge University Press, Cambridge, 2^e édition, 1997.
- [2] L. Segui, C. Barrera, L. Oliver, and P. Fito. Practical application of the safes (systematic approach to food engineering systems) methodology to the breadmaking process. Journal of Food Engineering, 83(2) :219–228, 2007.
- [3] A. Surget and C. Barron. Histologie du grain de blé. Industrie des Céréales, 145 :3–7, 2005.
- [4] Z. Gan, P. R. Ellis, and J. D. Schofield. Minireview : Gas cell stabilisation and gas retention in wheat bread dough. Journal of Cereal Science, 21(3) :215–230, 1995.
- [5] P. Feillet. Le grain de blé, composition et utilisation. Édition QUAE, 2000.
- [6] X.A. Atwell. Wheat flour. Eagan press, pages 1–134, 2001.
- [7] A. Guilbot and C. Mercier. Starch. Aspinall, G.O. (Ed ;) The polysaccharides, Academic Press, New York, 1985.
- [8] P. Roger and P. Colonna. The influence of chain length on the hydrodynamic behaviour of amylose. Carbohydrate Research, 227 :73–83, 1992.
- [9] P. Colonna and C. Mercier. Macromolecular structure of wrinkled and smooth pea starch components. Carbohydrate Research, 126 :233–247, 1984.
- [10] T. Gaillard and P. Bowler. Morphology and composition of starch. Starch : Critical reports on applied chemistry, John Wiley and sons, GB., 13 Gaillard, T. (Ed) Starch : properties and potential :55–78, 1987.
- [11] D. French. Organization of starch granules. Starch, 2nd édition, Academic Press Orlando USA :183–247, 1984.
- [12] A. Buléon and P. Colonna. Physicochemical behaviour of starch in food applications. The chemical physics of food, pages 20–59, 2007.
- [13] Gallant D.J., B. Bouchet, and P.M. Baldwin. Microscopy of starch : evidence of a new level of granule organization. Carbohydrate polymers, 32 :177–191, 1997.
- [14] Blanshard J.M.V. Starch granules structure and function : a physicochemical approach. Starch : Critical reports on applied chemistry, John Wiley and sons, GB., 13 Gaillard, T. (Ed) Starch : properties and potential :16–54, 1987.

- [15] H.J. Tang, T.H. Mitsunaga, and Y. Kawamura. Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture. Carbohydrate polymers, 63 :555–560, 2006.
- [16] B. Cuq, J. Abecassis, and S. Guibert. State diagrams to help describe wheat bread processing. International journal of Food Science and Technology, 38 :759–766, 2003.
- [17] B. Godon. Biotransformation des produits céréaliers. Apria INRA Tec et Doc, Lavoisier, 1991.
- [18] P.C. Dreese, J.M. Faubion, and R.C. Hoseney. Dynamic rheological properties of flour, gluten and starch-gluten doughs. i. temperature-dependent changes during heating. Cereal Chemistry, 65 :348–353, 1988.
- [19] P. Wade. Biscuits, cookies and crackers. The principles of the Craft, 1, 1988.
- [20] N.L. Kent and A.D. Evers. Chemical components. Technology of cereals, 4th Ed :55–77, 1994.
- [21] A.C. Eliasson and G. Svensson. Thermal behaviour of wheat starch in flour-relation to flour quality. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 28(2) :227–235, 1995.
- [22] C. Keetels, A. Visser, T. vanVliet, A. Jurgens, and P. Walstra. Structure and mechanics of starch bread. Journal of Cereal Science, 24(1) :15–26, 1996.
- [23] F. Mac Ritchie. Physicochemical properties of wheat proteins in relation to functionality. Advances in food and nutrition research, 36 :1–87, 1992.
- [24] P.R. Shewry, A.S. Tatham, J. Forde, M. Kreiss, and B.J. Mifflin. The classification and nomenclature of wheat gluten proteins : a reassessment. Journal of Cereal Science, 4 :97–106, 1986.
- [25] P.R. Shewry, A.S. Tatham, J. Forde, B.J. Mifflin, and D.D. Kasarda. Gluten proteins. Gluten proteins, Graveland, A. and Moonen, J.H.E. Wageningen, Pays-Bas, 1984.
- [26] A H. Bloksma. Dough structure, dough rheology, and baking quality. Cereal foods world, 35 :237, 1990.
- [27] M.P. Lindsay and J.H. Skerritt. The glutenin macropolymer of wheat flour doughs : structure-function perspectives. Trends in Food Science and Technology, 10(8) :247–253, 1999.
- [28] U. Zawistowska, F. Bekes, and W. Bushuk. Gluten proteins with high affinity to flour lipids. Cereal Chemistry, 62 :284–289, 1985.
- [29] J. P. Douliez, T. Michon, K. Elmorjani, and D. Marion. Structure, biological and technological functions of lipid transfer proteins and indolines, the major lipid binding proteins from cereal kernels. Journal of Cereal Science, 32(1) :1–20, 2000.
- [30] L. Dubreil. Recherche de rôle biologique des puuroindolines et mise en évidence de leurs potentialités technologiques dans la transformation des céréales. PhD thesis, Université de Nantes, 1997.
- [31] L. Dubreil, S. Meliande, H. Chiron, J. P. Compoint, L. Quillien, G. Branlard, and D. Marion. Effect of puuroindolines on the breadmaking properties of wheat flour. Cereal Chemistry, 75(2) :222–229, 1998.
- [32] J. Rouille, G. Della Valle, J. Lefebvre, E. Sliwinski, and T. vanVliet. Shear and extensional properties of bread doughs affected by their minor components. Journal of Cereal Science, 42(1) :45–57, 2005.

- [33] J. Rouille, J.M. Bonny, G. Della Valle, A.F. Devaux, and J.P. Renou. Effect of flour minor components on bubble growth in bread dough during proofing assessed by magnetic resonance imaging. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53(10) :3986–3994, 2005.
- [34] D.M. Mulvihill and M. Donovan. Whey proteins and their thermal denaturation - a review. Irish Journal of Food Science and Technology, 11 :43–75, 1987.
- [35] B. J. Dobraszczyk and M. Morgenstern. Rheology and the breadmaking process. Journal of Cereal Science, 38(3) :229–245, 2003.
- [36] A. Shehzad, H. Chiron, G. Della Valle, B. Lamrini, and D. Lourdin. Energetical and rheological approaches of wheat flour dough mixing with a spiral mixer. Journal of Food Engineering, 110(1) :60–70, 2012.
- [37] A H. Bloksma. Rheology of the breadmaking process. Cereal foods world, 35 :9, 1990.
- [38] A. Rolée and M. LeMeste. Effect of moisture content on thermomechanical behaviour of concentrated wheat-starch-water preparations. Cereal Chemistry, 76 :452–458, 1999.
- [39] A.P. Singh and M. Battacharya. Development of dynamic modulus and cell opening of dough during baking. Journal of Texture studies, 36 :44–67, 2005.
- [40] C.E. Stathopoulos, A.A. Tsiami, J.D. Schofield, and B.J. Dobraszczyk. Effect of heat on rheology, surface hydrophobicity and molecular weight distribution of glutens extracted from flours with different bread-making quality. Journal of Cereal Science, 47 :134–143, 2008.
- [41] J. Rouille, H. Chiron, P. Colonna, G. Della Valle, and D. Lourdin. Dough/crumb transition during french bread making. Journal of Cereal Science, 52(2) :161–169, 2010.
- [42] O.K. Chung, Y. Pomeranz, and K.F. Finney. Wheat flour lipids in breadmaking. Cereal chemistry, 55(5) :598–618, 1978.
- [43] L. Dubreil, S. C. Biswas, and D. Marion. Localization of pueroindoline-a and lipids in bread dough using confocal scanning laser microscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50(21) :6078–6085, 2002.
- [44] F. Mac Ritchie. Flour lipids : theoretical aspects and functional properties. Cereal Chemistry, 58(3) :156–158, 1981.
- [45] F. Mac Ritchie and P. Gras. The role of flour lipids in baking. Cereal Chemistry, 50 :292–302, 1973.
- [46] G.B. Fincher and B.A. Stone. Cell walls and their components in cereal grain technology, pages 207–295. Pomeranz, Y., St Paul, Minnesota USA, 1986.
- [47] L. Saulnier, P.E. Sado, G. Branlard, G. Charmet, and F. Guillon. Wheat arabinoxylans : exploiting variation in amount and composition to develop enhanced varieties. Journal of Cereal Science, 46 :261–281, 2007.
- [48] Rouau X. Investigation into the effects of an enzyme preparation for baking on wheat flour dough pentosans. Journal of Cereal Science, 18(3) :145–157, 1993.
- [49] Rouau X., M.L. El-Hayek, and D. Moreau. Effects of an enzyme preparation containing pentosanases on the bread-making quality of flours in relation to changes in pentosan properties. Journal of Cereal Science, 19(3) :259–272, 1994.

- [50] D.R. Shelton and B. L. D'Appolonia. Carbohydrate functionality in the baking process. Cereal Foods World, 30(7) :437–442, 1985.
- [51] J.L Kiger and J.G. Kiger. Techniques modernes de la biscuiteries-pâtisserie-boulangerie (industrielles et artisanales) et les produits de régime. France, 1968.
- [52] D. Chaboissier. Les pâtes à génoise. Le compagnon pâtissier, V.J.Ed. France :344–349, 1981.
- [53] L.T. Kissell, B.D. Marshall, and W.T. Yamazaki. Effect of variability in sugar granulation on the evaluation of flour cookie quality. Cereal Chemistry, 50 :255–264, 1973.
- [54] S.M Loveday and Winger R.J. Mathematical model of sugar uptake in fermenting yeasted dough. Journal of agricultural and food chemistry, 55 :6325–6329, 2007.
- [55] S. Sahlstrom, W. Park, and D. R. Shelton. Factors influencing yeast fermentation and the effect of lmw sugars and yeast fermentation on hearth bread quality. Cereal Chemistry, 81(3) :328–335, 2004.
- [56] P. Roussel and H. Chiron. Les pains français : Évolution, qualité, production. MAE-ERTI, 1e Ed.(France), 2002.
- [57] A.D. Roman-Gutierrez, A. Guilbert, and B. Cuq. Distribution of water between wheat flour components : a dynamic water vapour adsorption study. Journal of Cereal Science, 36 :347–355, 2002.
- [58] K.J. Zeleznak and R.C. Hosney. The glass transition in starch. Cereal Chemistry, 64 :121–124, 1987.
- [59] I. C. Bache and A. M. Donald. The structure of the gluten network in dough : A study using environmental scanning electron microscopy. Journal of Cereal Science, 28(2) :127–133, 1998.
- [60] M. G. Scanlon and M. C. Zghal. Bread properties and crumb structure. Food Research International, 34(10) :841–864, 2001.
- [61] G.G. Bellido, M.G. Scanlon, J.H. Page, and B. Hallgrimsson. The bubble size distribution in wheat flour dough. Food Research International, 39(10) :1058–1066, 2006.
- [62] P. Roussel, H. Chiron, G. Della Valle, and A. Ndiaye. Glossaire terminologique appliqué aux pains français. INRA-Cepia, 2001.
- [63] M.P. Morgenstern, M.P. Newberry, and S.E. Holst. Extensional properties of dough sheets. Cereal chemistry, 73(4) :478–482, 1996.
- [64] N.H. van Nieuwenhuijzen, C. Primo-Martin, M.B.J. Meinders, R.J. Tromp, R.H. Hamer, and T. van Vliet. Water content or water activity : what rules crispy behaviour in bread crust? Journal of Agricultural and food Chemistry, 56 :6432–6438, 2008.
- [65] C. Primo-Martin, A. van de Pijpekamp, T van Vliet, H.H.J. de Jongh, J.J. Plitjer, and R.J. Haer. The role of gluten network in the crispness of bread crust. Journal of Cereal Science, 43 :342–352, 2006.
- [66] M.B. Durrenberger, S. Handschin, B. Conde-Petiy, and F. Escher. Visualisation of food structure by confocal laser scanning microscopy (clsm). Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, 34 :11–17, 2001.

- [67] C. Primo-Martin, R.J. van Nieuwenhuijzen, R.J. Hamer, and T. van Vliet. Crystallinity changes in wheat starch during the breadmaking process : starch crystallinity in the bread crust. Journal of Cereal Science, 45 :219–226, 2007.
- [68] B.K. Patel, R.D. Waniska, and K. Seetharaman. Impact of different baking processes on bread firmness and starch properties in bread crumb. Journal of Cereal Science, 42 :173–184, 2005.
- [69] P. Babin, G. Della Valle, H. Chiron, P. Cloetens, J. Hozowska, P. Pernot, A. L. Reguerre, L. Salvo, and R. Dendievel. Fast x-ray tomography analysis of bubble growth and foam setting during breadmaking. Journal of Cereal Science, 43(3) :393–397, 2006.
- [70] P. Babin, G. Della Valle, H. Chiron, P. Cloetens, J. Hozowska, P. Pernot, A. L. Réguerre, L. Salvo, and R. Dendievel. In situ Fast X-ray tomography study of the evolution of cellular structure in bread dough during proving and baking, chapter 26, pages 265–272. Campbell, G.M. and Scanlon, M.G. and Leo Pyle, D., 2008.
- [71] M. Gomez, F. Ronda, C.A. Blanco, P.A. Caballero, and A. Apesteguia. Effect of dietary fiber on dough rheology and bread quality. European Food Research and Technology, 216 :51–56, 2003.
- [72] A. Ndiaye, G. Della Valle, and P. Roussel. Qualitative modelling of a multi-step process : The case of french breadmaking. Expert Systems with Applications, 36(2) :1020–1038, 2009.
- [73] J.J. Bimbenet, H. Schubert, and G. Trystram. Advances in research in food process engineering as presented at icef 9. Journal of Food Engineering, 78 :390–404, 2007.
- [74] D.M. Binding, M.A. Couch, K.S. Sujata, and M.F. Webster. Experimental and numerical simulation of dough mixing in filled geometries. Journal of Food Engineering, 58 :111–123, 2003.
- [75] M. Amon and C. D. Denson. A study of the dynamics of foam growth - analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles. Polymer Engineering and Science, 24(13) :1026–1034, 1984.
- [76] J. Bikard, G. Coupez, G. Della Valle, and B. Vergnes. Simulation of bread making process using 3d numerical method at microscale. part 1 : analysis of foaming phase during proofing. Journal of Food Engineering, 85 :259–267, 2008.
- [77] A. Romano, G. Toraldo, S. Cavella, and P. Masi. Description of leavening of bread dough with mathematical modelling. Journal of Food Engineering, 83(2) :142–148, 2007.
- [78] M.C. Peck, S.L. Rough, J. Barnes, and D.I. Wilson. Roller extrusion of biscuit doughs. Journal of Food Engineering, 74 :431–450, 2006.
- [79] E. Purlis and V.O. Salvadori. Bread baking as a moving boundary problem. part 2 : model validation and numerical simulation. Journal of Food Engineering, 91 :434–442, 2009.
- [80] B. de Cindio and S. Correa. Mathematical modelling of leavened cereal foods. Journal of Food Engineering, 24 :379–403, 1995.
- [81] L. Zhang, T. Lucas, C. Doursat, D. Flick, and M. Wagner. Effects of crust constraints on bread expansion and co2 release. Journal of Food Engineering, 80 :1302–1311, 2007.

- [82] S. Guessasma, L. Chaunier, G. Della Valle, and D. Lourdin. Mechanical modelling of cereal solid foods. Trends in food science and technology, 22(4) :142–153, 2011.
- [83] C. Raboutet, C. Fernandez, B. LeBlanc, G. Della Valle, and A. Ndiaye. A knowledge base on cereal food foams processing and behaviour. Bubbles in Food 2, Novelty, Health and Luxury, pages 381–388, 2008.
- [84] W.P. Cox and E.M. Merz. Correlation of dynamic and steady viscosities. Journal of Polymer Science, 28 :619–622, 1958.
- [85] D. Berland and B. Launay. Shear softening and thixotropic properties of wheat flour doughs in dynamic testing at high shear strain. Rheologica acta, 34 :622–625, 1995.
- [86] B. Launay and J. Bure. Application of a viscometric method to the study of wheat flour doughs. Journal of Texture Studies, 4(1) :82–101, 1973.
- [87] D. Weipert. The benefits of basic rheometry in studying dough rheology. Cereal Chemistry, 67(4) :311–317, 1990.
- [88] E. Dickinson. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. Food Hydrocolloids, 17(1) :25–39, 2003.
- [89] J. Lefebvre. An outline of the non-linear viscoelastic behaviour of wheat flour dough in shear. Rheologica acta, 45 :525–538, 2006.
- [90] B. Launay and C. Michon. Biaxial extension of wheat flour doughs : Lubricated squeezing flow and stress relaxation properties. Journal of Texture Studies, 39(5) :496–529, 2008.
- [91] T. van Vliet, A. M. Janssen, A. H. Bloksma, and P. Walstra. Strain hardening of dough as a requirement for gas retention. Journal of Texture Studies, 23(4) :439–460, 1992.
- [92] S. Cavella, A. Romano, T. Giancone, and P. Masi. The influence of dietary fibers on bubble development during bread making. Bubbles in food 2 : Novelty, health and luxury, pages 311–322, 2008.
- [93] J. Faubion and R.C. Hoseney. The viscoelastic properties of wheat flour doughs. Dough rheology and baked product texture, Van nostrand reinhold, New York :29–66, 1989.
- [94] P. Masi, S. Cavella, and M. Sepe. Characterization of dynamic viscoelastic behaviour of wheat flour doughs at different moisture contents. Cereal Chemistry, 75 :428–432, 1998.
- [95] J. Lefebvre and N. Mahmoudi. The pattern of the linear viscoelastic behaviour of wheat flour dough as delineated from the effects of water content and high molecular weight glutenin subunits composition. Journal of Cereal Science, 45(1) :49–58, 2007.
- [96] S. Uthayakumaran, M. Newberry, N. Phan-Thien, and R. Tanner. Small and large strain rheology of wheat gluten. Rheologica Acta, 41(1-2) :162–172, 2002.
- [97] J. J. Kokelaar, T. vanVliet, and A. Prins. Strain hardening properties and extensibility of flour and gluten doughs in relation to breadmaking performance. Journal of Cereal Science, 24(3) :199–214, 1996.
- [98] S.L. Jelaca and I. Hlynka. Water binding capacity of wheat flour crude pentosans and their relation to mixing characteristics of dough. Cereal Chemistry, 48 :211–222, 1971.

- [99] C.G. Billiaderis, M.S. Izydorczyk, and O. Rattan. Effect of arabinoxylans on bread making quality of wheat flour dough. Food Chemistry, 53 :165–171, 1995.
- [100] S.L. Jelaca and I. Hlynka. Effect of wheat flour pentosans in dough, gluten, and bread. Cereal Chemistry, 49 :489–495, 1972.
- [101] C.M. Courtin, A. Roelants, and J.A. Delcour. Fractionation-reconstitution experiments provide insight into the role of endoxylanases in bread making. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47 :1870–1877, 1999.
- [102] C.M. Courtin and J.A. Delcour. Physicochemical and bread making properties of low molecular weight-derived arabinoxylans. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46 :4066–4073, 1998.
- [103] D.M.J. Santos, S.R. Monteiro, and J.A. Lopes da Silva. Small strain viscoelastic behaviour of wheat gluten-pentosan mixtures. European Food Research and Technology, 221 :398–405, 2005.
- [104] C.M. Courtin and J.A. Delcour. Arabinoxylans and endoxylanases in wheat flour bread making. Journal of Cereal Science, 35 :225–243, 2002.
- [105] K. Katina, M. Salmenkallio-Marttila, R. Partanen, P. Forssell, and K. Autio. Effects of sourdough and enzymes on staling of high-fiber wheat bread. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 39 :479–491, 2006.
- [106] M. Wang, R.J. Hamer, T. van Vliet, and G. Oudgenoeg. Interaction of water extractable pentosans with gluten protein : effect on dough properties and gluten quality. Journal of Cereal Science, 36 :25–37, 2002.
- [107] M. Wang, R.J. Hamer, T. van Vliet, H. Gruppen, H. Marseill, and P.L. Weegels. Effect of water unextractable solids on gluten formation and properties : mechanistic consideration. Journal of Cereal Science, 37 :55–64, 2003.
- [108] M. Wang, T. van Vliet, and R.J. Hamer. Evidence that pentosans and xylanase affect the re-agglomeration of the gluten network. Journal of Cereal Science, 39 :341–349, 2004.
- [109] E. Labat, X. Rouau, and M.H. Morel. Effect of flour water-extractable pentosans on molecular association in gluten during mixing. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 35(185-189), 2002.
- [110] P. L. Selmair and P. Koehler. Role of glycolipids in breadmaking. Lipid Technology, 22(1) :22 (1) 7–10, 2010.
- [111] S. Gandikota and F. MacRitchie. Expansion capacity of doughs : methodology and applications. Journal of Cereal Science, 42(2) :157–163, 2005.
- [112] J.C. Baker and M.D. Mize. The origin of the gas cell in bread dough. Cereal Chemistry, 18 :19–34, 1941.
- [113] M. Whitworth and J.M. Alava. The imaging and measurement of bubbles in bread doughs. Eagan press USA, pages 221–231, 1985.
- [114] G. M. Campbell, R. Herrero-Sanchez, R. Payo-Rodriguez, and M. L. Merchan. Measurement of dynamic dough density and effect of surfactants and flour type on aeration during mixing and gas retention during proofing. Cereal Chemistry, 78(3) :272–277, 2001.

- [115] G. M. Campbell, C. D. Rielly, P.J. Fryer, and P. A. Sadd. Aeration of bread dough during mixing : effect of mixing dough at reduced pressure. Cereal Foods World, 43 :163–167, 1998.
- [116] J.J. Kokelaar and A. Prins. Surface rheological properties of bread dough components in relation to gas bubble stability. Journal of Cereal Science, 22(1) :53–61, 1995.
- [117] P. Sluimer. Principles of breadmaking ; functionality of raw materials and process steps. American Association of Cereal Chemists, St Paul :Minnesota USA, 2005.
- [118] W.R. Moore and R.C. Hoseney. The leavening of bread dough. Cereal Foods World, 30(11) :791–792, 1985.
- [119] A.M. Janssen, T. van Vliet, and J.M. Vereijken. Fundamental and empirical rheological behaviour of wheat flour doughs and comparison with bread making performance. Journal of Cereal Science, 23(1) :43–54, 1996.
- [120] G.G. Bellido, M.G. Scanlon, and J.H. Page. Measurement of dough specific volume in chemically leavened dough systems. Journal of Cereal Science, 49(2) :212–218, 2009.
- [121] A. Penner, L. Hailemariam, M. Okos, and O. Campanella. Lateral growth of a wheat dough disk under various growth conditions. Journal of Cereal Science, 49(1) :65–72, 2009.
- [122] A. Shehzad, H. Chiron, G. Della Valle, K. Kansou, A. Ndiaye, and A. L. Réguerre. Porosity and stability of bread dough during proofing determined by video image analysis for different compositions and mixing conditions. Food Research International, 43(8) :1999–2005, 2010.
- [123] S. Chevallier, R. Zuniga, and A. Le Bail. Assessment of bread dough expansion during fermentation. Food And Bioprocess Technology, 5(2) :609–617, 2012.
- [124] J. Goetz, D. Gross, and P. Koehler. On-line observation of dough fermentation by magnetic resonance imaging and volumetric measurements. European Food Research and Technology, 217(6) :504–511, 2003.
- [125] J.P.M. van Duynhoven, G.M.P. van Kempen, R. van Sluis, B. Rieger, P. Weegels, L.J. van Vliet, and K. Nicolay. Quantitative assessment of gas cell development during the proofing of dough by magnetic resonance imaging and image analysis. Cereal Chemistry, 80(4) :390–395, 2003.
- [126] E. Maire, O. Caty, A. King, and J. Adrien. X ray tomography study of cellular materials : Experiments and modelling. Iutam Symposium on Mechanical Properties of Cellular Materials, 12 :35–42, 2009.
- [127] S. Wang, P. Austin, and S. Bell. It’s a maze : The pore structure of bread crumbs. Journal of Cereal Science, 54(2) :203–210, 2011.
- [128] M. Axelos, J.D. Daudin, G. Della Valle, N. Perrot, Renard C.M.G.C., C. Sautot, and Sebedio J.L. Design and development of realistic food models with well-characterised micro and macro-structure and composition. 2008.
- [129] P. Babin. Matériaux alvéolaires à base de bio-polymères : Structure et propriétés mécaniques. PhD thesis, Institut National Polytechnique, 2005.

- [130] Z. Gan, R. E. Angold, M. R. Williams, P. R. Ellis, J. G. Vaughan, and T. Galliard. The microstructure and gas retention of bread dough. Journal of Cereal Science, 12(1) :15–24, 1990.
- [131] L. J. Salt, P. J. Wilde, D. Georget, N. Wellner, P. K. Skeggs, and E. N. C. Mills. Composition and surface properties of dough liquor. Journal of Cereal Science, 43(3) :284–292, 2006.
- [132] E. N. C. Mills, P. J. Wilde, L. J. Salt, and P. Skeggs. Bubble formation and stabilization in bread dough. Food and Bioproducts Processing, 81(C3) :189–193, 2003.
- [133] C. Primo-Martin, R. J. Hamer, and H. H. J. de Jongh. Surface layer properties of dough liquor components : Are they key parameters in gas retention in bread dough. Food Biophysics, 1(2) :83–93, 2006.
- [134] S. S. Sahi. The interfacial properties of the aqueous phases of full recipe bread doughs. Journal of Cereal Science, 37(2) :205–214, 2003.
- [135] M. Safouane, A. Saint-Jalmes, V. Bergeron, and D. Langevin. Viscosity effects in foam drainage : Newtonian and non-newtonian foaming fluids. European Physical Journal, 19 :195–202, 2006.
- [136] T. Giancone, E. Torrieri, P. Masi, and C. Michon. Protein-polysaccharide interactions : Phase behaviour of pectin-soy flour mixture. Food Hydrocolloids, 23(5) :1263–1269, 2009.
- [137] B. de Cindio, L. Nicodemo, and P. Masi. On the non-newtonian behaviour of suspensions. Rheologica Acta, 26(1) :100–101, 1987.
- [138] D. Weaire and S. Hutzler. The Physics of Foams. Press, C., Oxford, 1999.
- [139] A.L. Fameau. Assemblages d’acides gras : du volume aux interfaces. PhD thesis, École doctorale Végétal, Environnement, Nutrition, Agro-alimentaire, Mer. Université de Nantes, 2011.
- [140] R. J. Pugh. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. Advances in Colloid and Interface Science, 64 :67–142, 1996.
- [141] S. Lagerge. Les mousses : moussage et démoussage., volume 9. Groupe Formulation SFC, Paris, 2002.
- [142] P.G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. Gouttes, bulles, perles et ondes. Belin, Ed., 2002.
- [143] D. Langevin. Dynamics of surfactant layers. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 3(6) :600–607, 1998.
- [144] Jacob Israelachvili. Intermolecular and surface forces. Academic press limited, London NW1 7DX, second edition, 1992.
- [145] D. Exerowa, P.M. Kruglyakov, and R. Möbius. Foam and foam films. Miller, Amsterdam, elsevier edition, 1998.
- [146] D. Langevin. Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties. Advances in Colloid and Interface Science, 88(1-2) :209–222, 2000.
- [147] A. Saint-Jalmes and D. Langevin. Time evolution of aqueous foams : drainage and coarsening. Journal of Physics-Condensed Matter, 14(40) :9397–9412, 2002.

- [148] S. Hutzler and D. Weaire. Foam coarsening under forced drainage. Philosophical Magazine Letters, 80(6) :419–425, 2000.
- [149] R. von Klitzing and H. J. Muller. Film stability control. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 7(1-2) :42–49, 2002.
- [150] G. Sethumadhavan, S. Bindal, A. Nikolov, and D. Wasan. Stability of thin liquid films containing polydisperse particles. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 204(1-3) :51–62, 2002.
- [151] W. Muller and J. M. di Meglio. Avalanches in draining foams. Journal of Physics-Condensed Matter, 11(21) :L209–L215, 1999.
- [152] V. Carrier and A. Colin. Coalescence in draining foams. Langmuir, 19(11) :4535–4538, 2003.
- [153] N. Bremond, editor. Coalescence de gouttes d’émulsion en écoulement. CNRS - LCMD, 2007.
- [154] A. Saint-Jalmes, M. L. Peugeot, H. Ferraz, and D. Langevin. Differences between protein and surfactant foams : Microscopic properties, stability and coarsening. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 263(1-3) :219–225, 2005.
- [155] N. Lassoued, P. Babin, G. Della Valle, M. F. Devaux, and A. L. Reguerre. Granulometry of bread crumb grain : Contributions of 2d and 3d image analysis at different scale. Food Research International, 40(8) :1087–1097, 2007.
- [156] mathworks. Matlab. <http://www.mathworks.fr/products/matlab/>.
- [157] NIH. Imagej. <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
- [158] J. Baruchel, P. Cloetens, J. Hartwig, W. Ludwig, L. Mancini, P. Pernot, and M. Schlenker. Phase imaging using highly coherent x-rays : radiography, tomography, diffraction topography. Journal of Synchrotron Radiation, 7 :196–201, 2000.
- [159] J. Baruchel, P. Bleuet, A. Bravin, P. Coan, E. Lima, A. Madsen, W. Ludwig, P. Pernot, and J. Susini. Advances in synchrotron hard x-ray based imaging. Comptes Rendus Physique, 9(5-6) :624–641, 2008.
- [160] J. Baruchel, J. Y. Buffiere, P. Cloetens, M. Di Michiel, E. Ferrie, W. Ludwig, E. Maire, and L. Salvo. Advances in synchrotron radiation microtomography. Scripta Materialia, 55(1) :41–46, 2006.
- [161] P. Cloetens, W. Ludwig, J. Baruchel, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, J. P. Guigay, and M. Schlenker. Holotomography : Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x rays. Applied Physics Letters, 75(19) :2912–2914, 1999.
- [162] Elodie Boller, Paul. Tafforeau, Wolfgang. Ludwig, Lukas. Helfen, Timm. Weitkamp, Luc. Salvo, Peter. Cloetens, and José. Baruchel. Techniques d’imagerie pour la caractérisation 3d des matériaux à l’esrf, 2010.
- [163] P. Cloetens, W. Ludwig, J. Baruchel, J. P. Guigay, P. Pernot-Rejmankova, M. Salome-Pateyron, M. Schlenker, J. Y. Buffiere, E. Maire, and G. Peix. Hard x-ray phase imaging using simple propagation of a coherent synchrotron radiation beam. Journal of Physics D-Applied Physics, 32(10A) :A145–A151, 1999.

- [164] Alan Pradel, Max Langer, John G. Maisey, Didier Geffard-Kuriyama, Peter Cloetens, Philippe Janvier, and Paul Tafforeau. Skull and brain of a 300-million-year-old chimaeroid fish revealed by synchrotron holotomography. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 106(13) :5224–5228, 2009.
- [165] NA-MIC. NAC. BIRN. NCIGT and the Slicer Community. 3dslicer. Slicer, <http://www.slicer.org/>.
- [166] H. N. Englyst and J. H. Cummings. Improved method for measurement of dietary fiber as non-starch polysaccharides in plant foods. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 71(4) :808–814, 1988.
- [167] J. Folch, M. Lees, and G.H.S. Stanley. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. Journal of biology chemistry, 226 :497–509, 1957.
- [168] C.C. Tsen, I. Levi, and I. Hlynka. A rapid method for the extraction of lipids from wheat products. Cereal Chemistry, 39 :195–203, 1962.
- [169] P. Castello, S. Jollet, J. Potus, J.-L. Baret, and J. Nicolas. Effect of exogenous lipase on dough lipids during mixing of wheat flours. Cereal Chemistry, 75(5) :595–601, 1998.
- [170] K. Kansou. Elaboration d'un système à base de connaissances hétérogènes pour la panification française. PhD thesis, Université de Nantes, 2010.
- [171] M. Bonnard-Ducasse, G. Della Valle, J. Lefebvre, and L. Saulnier. Effect of wheat dietary fibers on bread dough development and rheological properties. Journal of Cereal Science, 52 :200–206, 2010.
- [172] L. Chaunier, H. Chiron, G. Della Valle, M. Ducasse, K. Kansou, A. Ndiaye, A-L. Reguerre, P. Roussel, L. Saulnier, and A. Shehzad. A reverse engineering approach of french breadmaking for nutritional purposes. Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 98, 2009.
- [173] L. Chaunier, H. Chiron, G. Della Valle, A-L. Réguerre, and T. Dessev. Mesure des propriétés élongationnelles de pâtes à pain et évaluation de la texture des mies par analyse d'images. Rhéologie, 8 :6, 2005.
- [174] E. Chiotellis and G. M. Campbell. Proving of bread dough i - modelling the evolution of the bubble size distribution. Food and Bioproducts Processing, 81(C3) :194–206, 2003.
- [175] F. Mac Ritchie. The liquid phase of dough and its role in baking. Cereal Chemistry, 53 :8, 1975.
- [176] B. S. Sroan and F. MacRitchie. Mechanism of gas cell stabilization in breadmaking. ii. the secondary liquid lamellae. Journal of Cereal Science, 49(1) :41–46, 2009.
- [177] L. Saulnier, N. Peneau, and J.-F. Thibault. Variability in grain extract viscosity and watersoluble arabinoxylan content in wheat. Journal of Cereal Science, 22 :6, 1995.
- [178] G. Dervilly, L. Saulnier, P. Roger, and J.F. Thibault. Isolation of homogeneous fractions from wheat water-soluble arabinoxylans. influence of the structure on their macromolecular characteristics. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 48 :270–278, 2000.

- [179] J. L. Doublier and G. Cuvelier. Gums and hydrocolloids : functional aspects, pages 283–318. Dekker, M. (USA), 1996.
- [180] K. Kansou, H. Chiron, G. Della Valle, A. Ndiaye, P. Roussel, and A. Shehzad. Modelling wheat flour dough proofing behaviour : effects of mixing conditions on porosity and stability. Food Bioprocess Technology, pages 1–15, 2012.
- [181] R.G.M. van der Sman and A.J. van der Goot. Review : The science of food structuring. Soft Matter, 5 :501–510, 2009.
- [182] D. Langevin. Dynamics of surfactant layers. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 3(6) :600–607, 1998.
- [183] E.J Windhab, M. Dressler, K. Feigl, P. Fischer, and D. Megias-Alguacil. Emulsion processing - from single-drop to design of complex processes and products. Chemical Engineering Science, 60 :2101–2113, 2005.
- [184] T. van Vliet. Strain hardening as an indicator of bread-making performance : A review with discussion. Journal of Cereal Science, 48(1) :1–9, 2008.
- [185] J. Rouille, G. Della Valle, M. F. Devaux, D. Marion, and L. Dubreil. French bread loaf volume variations and digital image analysis of crumb grain changes induced by the minor components of wheat flour. Cereal Chemistry, 82(1) :20–27, 2005.

ANNEXES

Annexe **A**

Article

A.1 Article sous presse dans Journal Of Cereal Sciences



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Cereal Science

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

Kinetics of bubble growth in wheat flour dough during proofing studied by computed X-ray micro-tomography

A. Turbin-Orger^a, E. Boller^b, L. Chaunier^a, H. Chiron^a, G. Della Valle^{a,*}, A.-L. Réguerre^a

^aINRA, UR 1268 Biopolymères, Interactions & Assemblages (BIA), BP 71627, 44316 Nantes, France

^bESRF, line ID19, BP 220, 38043 Grenoble, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 April 2012

Received in revised form

20 June 2012

Accepted 18 August 2012

Keywords:

Bubbles

Films

X-ray microtomography

Image analysis

ABSTRACT

Bread doughs of various compositions were prepared and studied by computed X-ray microtomography (XRT) with high resolution (5 μm). Their cellular structure was followed during the last stage of proofing, from 40 min to 180 min, to focus on the films separating bubbles and their possible coalescence. Image analysis allowed to determine the porosity, the connectivity index, the bubble size and the cell walls thickness distributions which were fitted by usual mathematical functions. Images showed that different compositions led to different cellular structures. The kinetics of porosity and connectivity had sigmoid shapes with 0.7 and 1 as asymptotic values, respectively. For an average formula, mean cell width grew from 410 μm to 675 μm and the mean cell wall thickness grew from 200 μm to 230 μm . At the end of proofing, most bubbles were interconnected, *i.e.* they were separated by films of thickness lower than 5 μm . Changes of recipe led to different structures, which were discussed through the influence of the liquid fraction and of the sugar content on the coalescence of bubbles. These results suggested that at the end of fermentation, the dough could be considered as a three phase co-continuous medium: gas/liquid/viscoelastic matrix.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Bread dough contains about 45% water (total weight basis) and its cellular structure is essentially formed during proofing (Dobraszczyk and Morgenstern, 2003; Primo-Martin et al., 2006; Wang et al., 2011), where the fermentation phenomenon develops under the action of yeasts. The importance of this phenomenon has been recognized by the increasing number of studies devoted to this processing stage.

Gandikota and MacRitchie (2005) measured the height of the dough to assess its expansion capacity and predict its baking performance. More recently, the evolution of the porosity during proofing was determined by a follow-up of dough surface, or volume, at macroscopic scale and by image analysis (Bellido et al., 2009; Penner et al., 2009; Romano et al., 2007; Shehzad et al.,

2010). They all underlined the importance of leavening agent on porosity kinetics because of its role on gas production; besides porosity, the last study also determined dough stability during proofing and underlined the role of the dough matrix rheological properties on this property. The loss of stability was interpreted by an evolution of the cellular structure, likely influenced by bubble coalescence. To study the evolution of the cellular structure at a microscopic scale, non invasive and non destructive imaging methods have been developed among which Magnetic Resonance Imaging (Goetz et al., 2003; Rouille et al., 2005; van Duynhoven et al., 2003) gave an overview of cellular structures in two dimensions, at a resolution of 20 μm .

Then, computed X ray microtomography (XRT), usually applied to study cellular materials (Maire et al. 2009), was used to determine, *in situ*, the cellular structure in wheat flour dough. Bellido et al. (2006) first reported the use of XRT with a medical scanner (resolution 10 μm) in order to characterize the cellular structure of dough after mixing, and determined bubble size distribution after reconstruction of images and three-dimensional visualization. Babin et al. (2006) have used the same technique with a third generation synchrotron (ESRF, F38-Grenoble resolution of 15 μm), where the high photon flux of the synchrotron radiation allowed the acquisition of dough dynamics with highly contrasted images, that would not be attainable by benchtop instruments. Consequently, they have

Abbreviations: *a, b, c, d*, Parameters of Gompertz model; CWD, Cell size distribution; CWTd, Cell wall thickness distribution; DL, Dough liquor; ICo, Connectivity index; ICo_{P0.6}, Connectivity index at porosity = 0.6; P, Porosity; ROI, Region of interest; SGM, Starch gluten matrix; STD, Standard deviation; *t_f*, time of fermentation (min); tP_{0.6}, Time at porosity = 0.6 (min); XRT, X ray tomography; Φ_{vliq} , Volumic liquid fraction.

* Corresponding author.

E-mail address: dellaval@nantes.inra.fr (G. Della Valle).

applied a morphological analysis of images to determine porosity, bubble and cell wall size distributions, and a connectivity index ($0 \leq \text{ICo} \leq 1$) which gave an indication on possible coalescence between gas cells. Their results have shown that during proofing, dough porosity P increased from 0.1 to 0.7 according to a sigmoid curve; before the time of inflection point, gas bubbles had a spherical shape, and their radius continuously increased with time, reflecting a stage of “free bubble growth”. Beyond this time value, connectivity index ICo became larger than 0.8, suggesting that most CO_2 bubbles were closely connected to each other; this result has also been observed recently for bread, by Wang et al. (2011) who found that bread cellular structure was percolating, at a resolution of $11.5 \mu\text{m}$. At least, these works have shown that no object larger than $15 \mu\text{m}$ ($10 \mu\text{m}$ in the case of Bellido's study, 2006) separated bubbles from each other within dough and breads. These results would be in agreement with the hypothesis of the existence of liquid films separating bubbles (Gan et al., 1995); however, the structure or composition of the films, or walls, separating gas cells was still unknown; moreover, the phenomena governing the behavior of gas cells have not been evidenced for different compositions of dough, containing various components like sugar or fat, for instance.

The aim of this study was to describe more precisely the phenomena involved in the growth of bubbles in dough during fermentation, by providing accurate data on the evolution of its cellular structure. We have focused on the larger values of proofing time (≥ 50 min) in order to reach larger porosity values; consequently, we expected to demonstrate the phenomena involved when bubbles were connecting. In this purpose, dough with different compositions and liquid contents were mixed and followed during proofing by XRT at a resolution of $5 \mu\text{m}$.

2. Materials and methods

2.1. Dough preparation

Dough pieces were prepared from a T55 flour (Giraudineau, F44-Saint Colombar, protein 10.5%, moisture content 15%) according to 5 different compositions with 2% of fresh yeast (Table 1). Doughs were mixed according to standard conditions in a VMI (F85-Montaigu) oblique axis mixer with a first mixing step at 100 rpm during 4 min and a texturing step at 200 rpm during 8 min. The temperature of dough at the end of mixing was 25 ± 1 °C. Those compositions were chosen because they led to different crumb structures of the baked breads, as shown in a previous study (Lassoued et al., 2007). These formulas contained different volume fractions of liquids, as defined by Equation (1), assuming that sugar was solubilized in the water:

$$\Phi_{\text{vliq}} = \sum (m_i/\rho_i)/(m_T/\rho_T) \quad (1)$$

where m_i was the mass fraction of each ingredient i (without flour), ρ_i was their density, m_T was the mass fraction of dough, ρ_T was the density of gas free dough, taking the same numerical values as Shehzad et al. (2010).

2.2. Computed X-ray micro-tomography to follow dough during proofing

The X-ray beam produced at the synchrotron ESRF (F38-Grenoble) had properties that permitted to obtain several contrasts in materials. These properties were the coherence and the intensity of the beam. The initial technique of tomography used the contrast of material absorption; it allowed to distinguish the starch-gluten matrix and the gas cells within the dough (Babin et al. 2006). In

Table 1

Formulas of tested doughs (for 100 gr. of T55 flour ($\rho = 1.5$); fat: Rapeseed oil) and results of Gompertz and normal fitting on porosity, connectivity, bubbles width (CWD) and cell walls thickness (CWTD) distributions.

Formula #		1	2	3	4	5
Symbol in graphs						
Water (g.)	$\rho = 1$	66	60	55	65	62
Sugar (g.)	$\rho = 1.5$	0	2	15	10	0
Fat (g.)	$\rho = 0.9$	5	2	2	10	0
Φ_{vliq}		0.60	0.58	0.59	0.63	0.58
Gompertz fitting parameters for P Fig. 2a						
a		0.518	0.769	0.336	0.297	0.475
b (min^{-1})		0.003	0.004	0.003	0.004	0.006
c (min)		79	44	84	89	54
d		0.284	0.104	0.285	0.392	0.174
r^2		0.99	1.00	1.00	1.00	0.96
Gompertz fitting parameters for ICo Fig. 2b						
a		0.883	0.832	0.812	0.952	0.927
b (min^{-1})		0.012	0.028	0.034	0.019	0.027
c (min)		91	80	99	76	86
d		0.091	0.116	0.065	-0.050	-0.024
r^2		0.99	0.99	1.00	0.99	1.00
Gompertz fitting parameters for CSD Fig. 5a for $P = 0.6$						
a		1.097	0.979	1.037	1.059	1.497
b (mm^{-1})		1.033	1.376	1.694	0.817	1.154
c (mm)		0.458	0.360	0.325	0.472	0.371
d		-0.066	-0.034	-0.025	-0.067	-0.213
r^2		1.00	1.00	1.00	0.99	1.00
Normal fitting parameters for CWSD Fig. 5b for $P = 0.6$						
σ		0.102	0.079	0.085	0.095	0.088
μ		0.252	0.202	0.188	0.255	0.217
r^2		0.99	0.99	0.99	0.98	0.99
$tP_{0.6}$ (min)		125	106	195	115	120
$\text{ICo}_{P0.6}$		0.75	0.87	0.87	0.79	0.85

addition to this initial technique, we used the ID19 line which permitted to detect the interface between two materials with an in-line phase contrast, *i.e.* the gap between two waves of the signal after the passage at the interface (Baruchel et al. 2008). The beam was monochromatic, polarized and had an energy of 17.6 keV.

A piece of dough was placed in a tube, of internal diameter 9 mm and a height of 40 mm, at the constant temperature of the hutch, set at 20 °C ± 1 °C. The sample holder was in Plexiglas® in order to avoid absorption of the beam. Images were acquired at a resolution of $5 \mu\text{m}$ and contained $1024 \times 1024 \times 900$ voxels. Acquisitions were made for 0.03 s per scan with 300 scans for an image, *i.e.* 9 s per acquisition of each image; this time value was small enough so that, during one acquisition, product changes, like the motion of gas cells, for instance, could be disregarded.

2.3. 3D Image reconstruction and analysis

An adapted algorithm of image reconstruction allowed to combine the two contrasting informations: phase contrast for interfaces and absorption contrast for the gas and starch-gluten matrix. The combination allowed to quantify the density in each point of the material (Boller et al., 2010). Because of the resolution and the image size, the technique could not take into account the whole sample but only a field of view (FOV) of about 5^3mm^3 ; this technique has been called local tomography. On the 3D images (800 MB, 32 bits), a pre-treatment converted images to 8 bits. A Region of Interest (ROI) was defined, using the ImageJ® software (ImageJ, <http://rsbweb.nih.gov/ij/>). An automatic segmentation step was applied to obtain binary images.

A granulometry analysis permitted to determine the size distributions of bubbles and cell walls in the dough with their mean value and standard deviation. The granulometry analysis consisted of morphological openings of increasing size, which was comparable to an image sieving (Soille, 2003). The application of this method to the 2D and 3D characterizations of bread crumb was described in detail by Lassoued et al. (2007) and we only recalled

here some principles relevant to the present study. The objects affected (a connected set of voxels) were those in which one dimension was smaller than the structuring element, taken as a size reference, here an octahedron structural element. As gas bubbles might deform and not keep a spherical shape, granulometry was well adapted since it allowed to determine a characteristic size of any connected space, defined as the size of the structural element. Any object of complex form was analyzed as a cluster of connected spaces, in the topological sense. In the case of a spherical object, this size was the bubble diameter; for a connected object of non spherical shape, it was the size of the largest structural element contained in the object. In the following, this size was named “width”, in order to avoid any confusion about the shape of bubbles and not assume that all bubbles were always spherical. In the case of cell walls, which were not individual objects but rather a continuous phase, granulometry allowed to determine a distribution of the size of structural elements that could better fit with the phase boundaries. Accordingly, in the following, this size was called “thickness”.

Another analysis, called labeling, allowed to determine the porosity and the connectivity of bubbles in the dough; it was based on the assignment of a label or a color for each bubble in the volume. Then we obtained the volume of each bubble and calculated the porosity P and the connectivity index ICo according to Equations (2) and (3):

$$P(t) = (\text{Total bubbles volume})/(\text{Dough volume}) \quad (2)$$

$$ICo(t) = (\text{Volume of the largest bubble})/(\text{Total bubbles volume}) \quad (3)$$

Porosity was a well known physical property whereas the index of connectivity, recently defined by Babin et al. (2006), might be interpreted as an indicator of coalescence. Indeed, during the last stages of proofing, this value was close to 1, i.e. the largest bubble had the same volume as the total void fraction of the dough, or at least that no walls between bubbles had a thickness higher than 5 μm ; such a result could indicate that all bubbles were connected, and that coalescence could occur.

Labeling was relevant when the entities had to be identified and precisely delimited, i.e. for the global characterization of the dough (porosity, connectivity); we also used it formerly to the follow-up of individual bubbles (Babin et al., 2006) but it was no more operating when the object was a continuous phase, i.e. not only for cell walls, but also for gas cells at the end of proofing. Conversely, granulometry was better suited when the objects had a less defined shape or constituted a continuous phase; accordingly, in both cases, bubbles and walls, the resulting distribution was given in volume and not in number of objects.

The evolution of characteristics of the dough expansion, could be fitted with a Gompertz model (Equation (4)), as commonly used for porosity kinetics, since they displayed sigmoid shape (Shehzad et al. 2010):

$$Y(t) = a * \exp\{-\exp[-(b * 2.718 * (x - c))/a]\} + d \quad (4)$$

where x was the time, Y was the porosity or the connectivity. Parameter a was the amplitude of Y increase, b the maximum rate of increase of Y , c the value of x at the inflection point, here a characteristic time, and d was such that $(a + d)$ was the value of Y when $x \rightarrow +\infty$.

The Gompertz fitting was also applied to the cumulative volumic distribution of bubble width, x being the size of the bubble. This representation was chosen rather than frequency distribution, in order to avoid the perturbation brought in the graph by bubbles of

larger size in comparison with the size of the ROI. In this case, the value of $(a + d)$ was close to 1, the parameter ‘ c ’ represented the interval of bubble widths which gave the largest contribution to the total bubble volume, and $1/b$ reflected the spreading of the distribution.

The size distribution of cell walls was fitted with a Normal equation:

$$Y(x) = \left[1 / \left(\sigma * \sqrt{2\pi}\right)\right] * \exp\left[-0.5 * \left(\frac{(x - \mu)}{\sigma}\right)^2\right] / 100 \quad (5)$$

where x was the cell wall thickness, Y its volume fraction, μ its mean value, σ its standard deviation.

3. Results and discussion

3.1. Overall characterization of the evolution of dough cellular structure

To characterize the overall dough expansion and visualize bubbles changes, sequences of 2D images were first shown for different formulations (Fig. 1). Those 2D images were extracted from the median slice #450 of the 900 ones building the 3D volumes obtained during the acquisition at different proofing times. Care should be taken not to try to give a complete interpretation of phenomena developed in the 3 dimensions of the dough from 2D images; however, these images were useful to illustrate the differences between the cellular structures of dough and their evolution. Indeed, the comparison of the five sequences in Fig. 1 showed that the cellular structure of the dough was very different for doughs according to their composition, as far as bubble size and number were considered; for example, the formula #2 had larger bubbles after 157 min proofing than the other formulas, and the #3 had much smaller bubbles.

The first stage of proofing, called “free bubble growth”, was well characterized by Babin et al. (2006). In the present study, we focused on later stages; thus, images suggested that bubbles were less spherical because their growth was restricted by steric hindrance. In the sequence of #3, the distribution of bubbles seemed more homogeneous, with many smaller bubbles, whereas other formulas displayed coarser distribution of bubbles.

Fig. 2.a represented the evolution of dough porosity for the different formulas. As we focused on longer times of proofing ($>40\text{min}$), the initial values of porosity were large, in the range [0.3, 0.4], whereas their final values ($160 < t < 180\text{min}$) varied between 0.6 (#3) and 0.74 (#1). In spite of this initial expected truncation, all porosity curves displayed a more or less marked sigmoid shape that was well fitted by the Gompertz model; this result, obtained at a microscopic scale, confirmed those obtained by Shehzad et al. (2010) at a macroscopic scale. Formula # 3, which had a high quantity of sugar, presented lower porosity values than others, for the same proofing time. This result was confirmed by the lower value of $(a + d)$ (Table 1) which represented the asymptotic value of porosity for $t \rightarrow \infty$. This result could be due to the lower absorption of water, and consequently a higher viscosity of the dough, which slowed down the growth of gas bubbles. However, the other porosity curves were very close to each other, in spite of significant differences of water content of the formula. Given the importance of yeast activity on porosity kinetics (Romano et al., 2007), we thought that this result could also be attributed to the osmotic stress exerted by the sugar on yeasts, thus limiting their fermentative activity. The values of c , time at inflection point, determined by Equation (4), varied between 44 (#2) and 89 min (#4). This value was interpreted by Babin et al. (2006) as the time after which the growth of bubbles could no more be attributed to the growth of

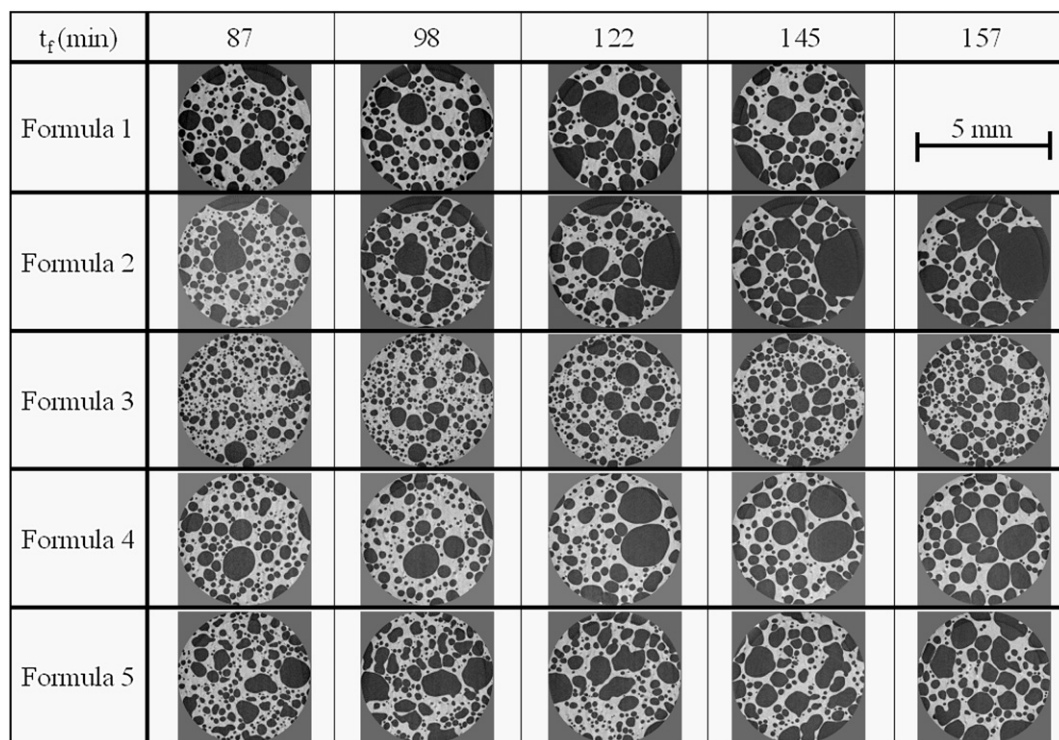


Fig. 1. Images of dough sections at different proofing times, for five different compositions (size of image $\varnothing = 5$ mm, resolution 5 μm).

single bubbles, or simple growth, but also to their interaction, and possibly coalescence. The #5, which had the simplest formulation, without sugar or fat, showed an average behavior with a time at the point of inflection for porosity at 54 min; this value was much higher than the one found by Romano et al. (2007), 16 min, at a macroscale for a similar recipe but with 2.3% of yeast and a temperature of proofing at 25 °C, whereas our results were obtained with 2% of yeast and at 21 °C for proofing temperature. They were in agreement with studies from Babin et al. (2006) and Shehzad et al. (2010) achieved at micro and macro scales, respectively; these authors found respectively, time values at the inflection point at 55 and 57 min for the same recipes, but with 1.5% of yeast and a temperature of proofing at 25 °C. This comparison underlined the importance of the proofing temperature for controlling yeast activity and thus the kinetics of dough expansion. The role of liquid content also seemed important since the value of parameter c increased with the liquid fraction of the recipe.

The evolutions of connectivity (Fig. 2b) displayed similar shapes with a final value of ICo larger than 0.8. Moreover, Gompertz fitting indicated that final ICo tended to values $(a + d) \geq 0.87$; this result meant that, at the end of proofing, more than 87% of the gas volume in the dough was contained in bubbles connected to each other, *i.e.* which were not separated by walls thicker than 5 μm . This result might appear in slight contradiction with the images shown in Fig. 1; however, these images were 2D, and ICo was computed in the volume of the dough, showing that bubbles could be connected at 3D, while their section seemed separated from each other. The 3D images inserted in Fig. 2b confirmed this connection for high proofing time. Although the connectivity kinetics were much sharper than the ones of porosity, they could also be taken into account by the Gompertz model with good accuracy. The time values at the inflection point, could thus be derived from the value of coefficient c determined by Equation (4); they varied between 76 min (#4) and 99min (#3) (Table 1). Like porosity, dough #5 showed an average behavior and had an intermediate value for c at

86 min, in agreement with previous results (Babin et al., 2006) which gave about 90 min for a similar recipe. The highest value of c for dough #3 suggested that bubbles became interconnected later, likely due to the increased viscosity of the dough, and to the limited production of gas by yeast, hindered by osmotic pressure, in the presence of sugar.

3.2. Size distributions of bubbles and cell walls

In order to characterize more precisely the evolution of cellular structure during proofing, the distributions of bubble width and cell wall thickness, obtained by granulometry, were shown at four different proofing times for #5 (Fig. 3). This formula was selected as representative of the other formula, because their evolution was similar and the variations of P and ICo were in the average of the others (Fig. 2). The distributions of bubble width were represented under their cumulative volume form. Consequently, they were better adjusted by a Gompertz model (Equation (5)) rather than by the log normal function, as currently admitted for this purpose (Chiotellis and Campbell, 2003). Distributions were clearly ordered from smaller to larger bubble width when time increased; the largest bubble width encountered was about 1.5 mm (Fig. 3a), a value much lower than the edge of the cube ROI (≈ 4 mm). This result suggested that the contribution, to the volume fraction of the bubbles not entirely included in the ROI, was not significant, and that the bubble distribution was determined with accuracy. The distribution was more widely spread with time; the decrease of smaller bubbles, whereas larger ones appeared, showed that the cellular structure became more and more heterogeneous during proofing. Although the volume fraction for the smaller bubbles was very low ($\approx 10^{-3}$ for width ≤ 10 μm), it should not be concluded that there were no bubbles having a width smaller than the space resolution (5 μm). The granulometry treatment performed on these bubbles width distributions allowed to determine a mean, which was a volume mean value, increasing from 0.411 mm, for

$t_f = 87$ min, to 0.675 mm, for $t_f = 166$ min, with respective standard deviations of 0.230 mm and 0.320 mm. These results were in agreement with Babin et al. (2008) who found an average bubble size of about 0.410 mm at 85 min for a similar formula.

The cell wall thickness distributions were presented in the standard form of volume distributions. For instance, the peak at 0.05 for 0.2 mm (#5 in Fig. 3b) meant that bubbles having a width of 200 μm contributed to 5% of bubble total volume in the ROI. These distributions could be fitted by a normal function according to Equation (5) (Fig. 3b). All curves displayed a peak at a value close to 0.230 mm. From this model, we could extract the mean value and the standard deviation of the sample for each proofing time. The average cell walls thickness increased slightly, from 0.207 to 0.231 mm, between 87 and 166 min of proofing, with a standard deviation of 0.078 mm and 0.096 mm, respectively; this result was

in agreement with Babin et al. (2008) who found an average cell wall thickness of about 240 μm at 85 min and 260 μm at 160 min for a similar formula. The variation of distributions with time showed that thicker walls were obtained for larger times of proofing. Conversely, no significant variation was observed for thinner walls; although their volume fraction ($\approx 2.10^{-4}$ for the smaller cell walls ≤ 10 μm) was very low, it should not be concluded that there were no walls having a thickness smaller than the space resolution (5 μm), contributing to the cellular structure. Accordingly, even for a high level of connectivity, the gas phase formed a cluster of connected spaces (see 3D image in Fig. 2b), bubbles, which were likely separated by films; these films could not be detected in these experiments since their thickness was smaller than 5 μm .

The average values of bubble width, determined for all formulas, increased quite linearly from 0.22 to 1 mm (Fig. 4a). The evolution of the mean bubble diameter was similar for all formulas except for dough 3, which displayed slower kinetics and smaller values, likely due to high sugar content, as discussed before. Considering a constant rate of diameter increase (≈ 0.8 mm for 2 h), an average value of local strain rate close to 10^{-3} s^{-1} could be computed; this value was of the same order of magnitude as macroscopic strain rate considering dough volume expansion during proofing. For all formulas, the mean cell wall thickness also increased linearly (Fig. 4b) in an interval of 0.18 mm to 0.26 mm from 50 min to 180 min; this interval was quite narrow considering the variety of dough composition, but these values were in agreement with those from Babin et al. (2008), who found that the mean cell wall thickness varied between 0.18 and 0.26 mm from 50 min to 180 min of proofing.

Considering the mean cell wall thickness, Babin et al. (2006) explained their weak evolution by the competition between two antagonistic phenomena: (1) bubble coalescence, or at least their connection, made thinner walls disappear and consequently, thicker walls had a larger volumic fraction in proportion, and (2) the continuous growth of bubbles due to gas production made the walls become thinner.

Overall, the constant increase of average cells and cell wall sizes confirmed the coarsening of the cellular structure during proofing. The characteristic time values for P and ICo (Table 1), were correlated and $c(P) < c(\text{ICo})$ for all formula, except for #4. The interpretation of the majority case might be that bubbles ceased to grow freely at a time value $c(P)$, due to the steric hindrance; then, at $c(\text{ICo})$, they got interconnected, forming a cluster of bubbles; within this cluster, connected bubbles could have coalesced or only be separated by thin walls (thickness < 5 μm). The reason why this explanation might not be valuable for #4 required a deeper examination of the creation of dough cellular structure.

3.3. Discussion: the role of composition and the existence of liquid films

As suggested by Fig. 1 and confirmed by these results, the recipe influenced the cellular structure acquired by the dough during proofing. Clearly, the development of the cellular structure in dough # 3 was influenced by its sugar content, likely so high that it inhibited yeast and increased dough viscosity, and thus slowed down the expansion of gas cells. Apart from this recipe, the influence of other components was not straightforward since they had similar overall behavior of either porosity, connectivity or mean values of bubble width and cell wall thickness (Figs. 2 and 4). Therefore, in order to better explain the differences between cellular structures, it was relevant to consider their cellular features for the same value of porosity, as high as possible: $P \approx 0.6$. This value was reached for different values of proofing time, $t_{P0.6}$ according to the recipe (Table 1). For these time values, the

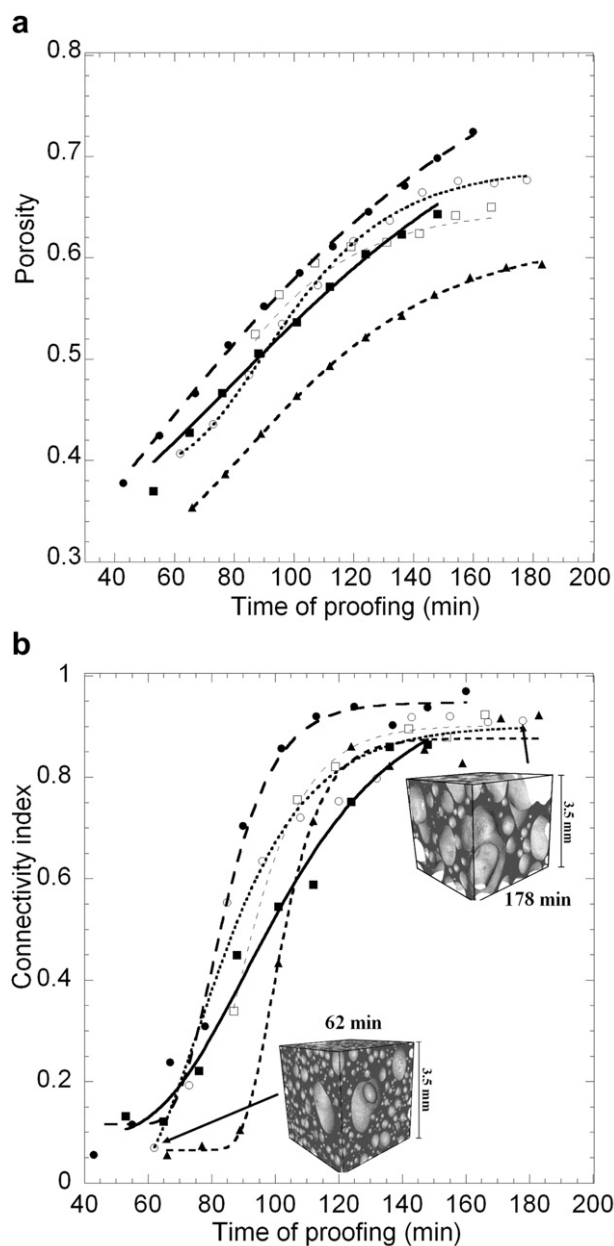


Fig. 2. Kinetics of porosity (a) and connectivity (b). ■: Formula #1, ●: Formula #2, ▲: Formula #3, ○: Formula #4, □: Formula #5. 3D images for dough #4 at the start and at the end of proofing.

connectivity index $I_{cOP0.6}$ for all recipes was ≥ 0.75 (Fig. 2b and Table 1), which meant that most bubbles were connected to their neighbors, i.e. they were included in a cluster which occupied at least 75% of the total gas phase; within this cluster, bubbles could be separated by a thin wall (thickness $< 5 \mu\text{m}$) or even coalesce. For those time values, we could compare the distribution of bubbles and cell walls sizes (Fig. 5). These graphs confirmed that, for the same porosity, the cellular structures could be very different, from finest (#3 with thinnest walls and smallest bubbles) to coarsest (#1 and #4 with thickest walls and largest bubbles). The heterogeneity of the cellular structure might be quantified by the parameter 'c', the bubble width at the point of inflection of the cumulative volume distribution of bubble widths, derived by Gompertz fitting. The c values were inversely correlated to the values of b, which enhanced the significance of these parameters to characterize the heterogeneity of cellular structure. The values of c were in the interval [0.32, 0.48 mm] and were ordered as follows:

(#3) $<$ #2 $<$ #5 $<$ #1 $<$ #4. The same ranking could be obtained when comparing the average value of wall thickness, derived by fitting the distribution with a normal function; this value varied in the interval [190, 260 μm]. Except for #3, which had the finest structure, likely due to the extreme content of sugar in the dough, these mean values of bubble width and wall thickness ranked according to the values of Φ_{vliq} .

Indeed, #4 had the highest volume liquid fraction (0.63) and the more heterogeneous structure whereas the #2 had the lowest level of liquid fraction (0.58) and the more homogeneous structure. Formula #5 without fat or sugar had an intermediate structure despite its lowest liquid fraction (0.58). This result suggested that the liquid fraction influence the cellular structure of dough by controlling the connectivity of bubbles and their possible coalescence. Consequently and in accordance with Gan's hypothesis (Gan et al. 1995), the cellular structure of high porosity dough might be envisioned like a 3 phase medium: gas cells, liquid phase and starch-gluten matrix (SGM). Following this assumption, in

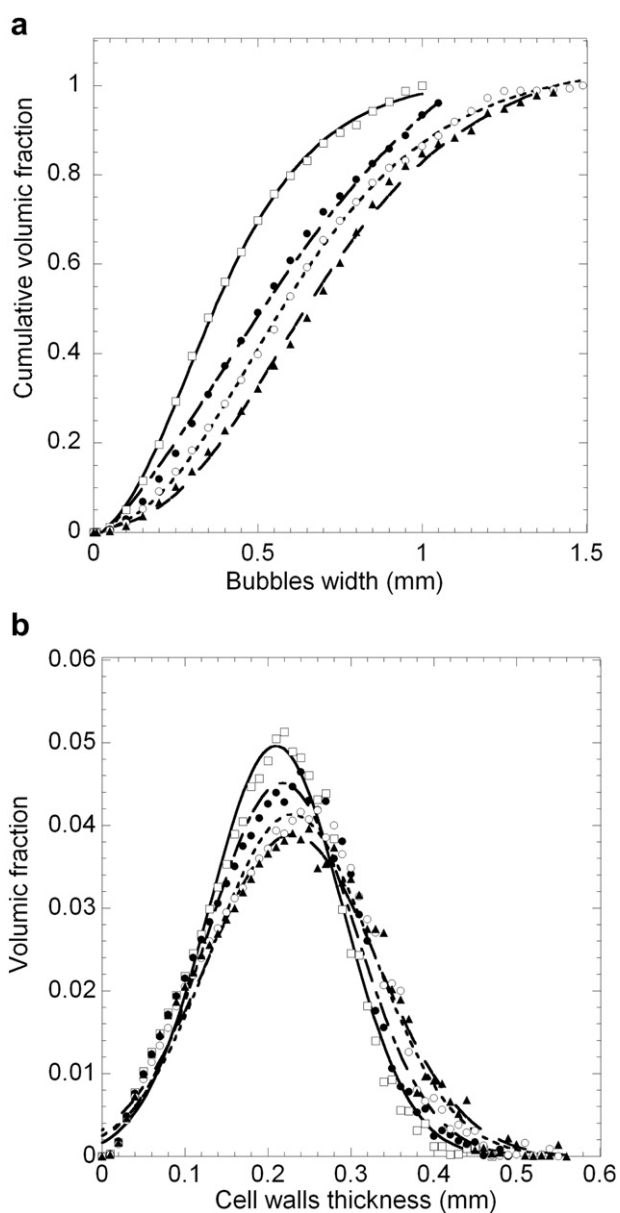


Fig. 3. Distributions of volume fraction of (a) bubbles width (cumulative) and (b) cell wall thickness for dough #5 for different times of proofing (t_f): \square : $t_f = 87$ min, \bullet : $t_f = 107$ min, \circ : $t_f = 131$ min, \blacktriangle : $t_f = 166$ min.

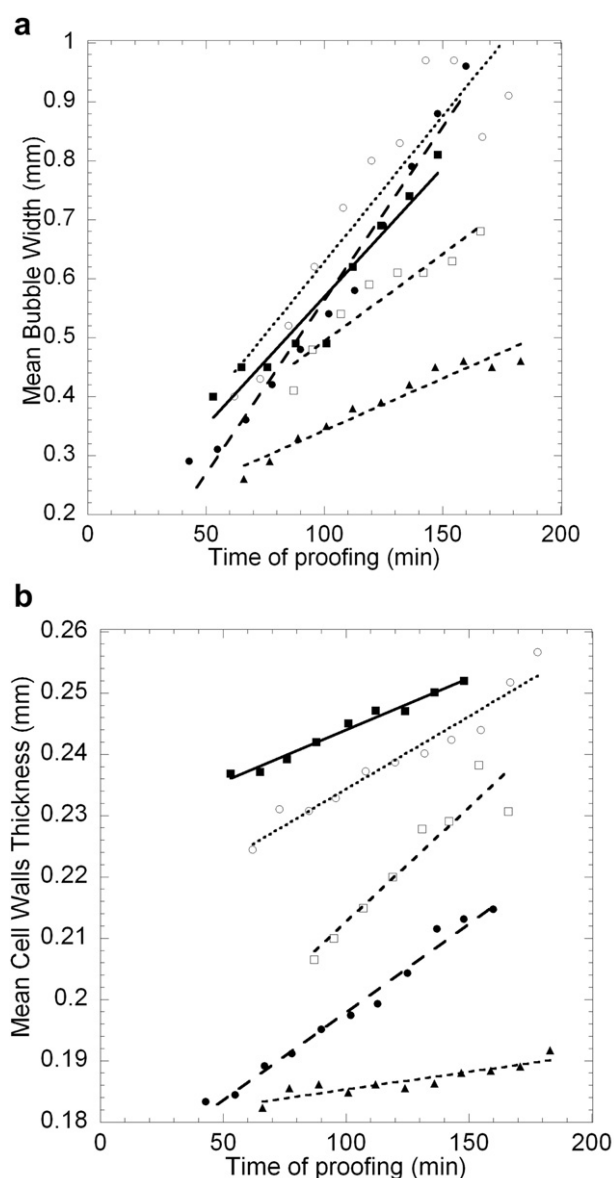


Fig. 4. Evolution of mean values of (a) bubble width and (b) cell wall thickness. \blacksquare : Formula #1, \bullet : Formula #2, \blacktriangle : Formula #3, \circ : Formula #4, \square : Formula #5.

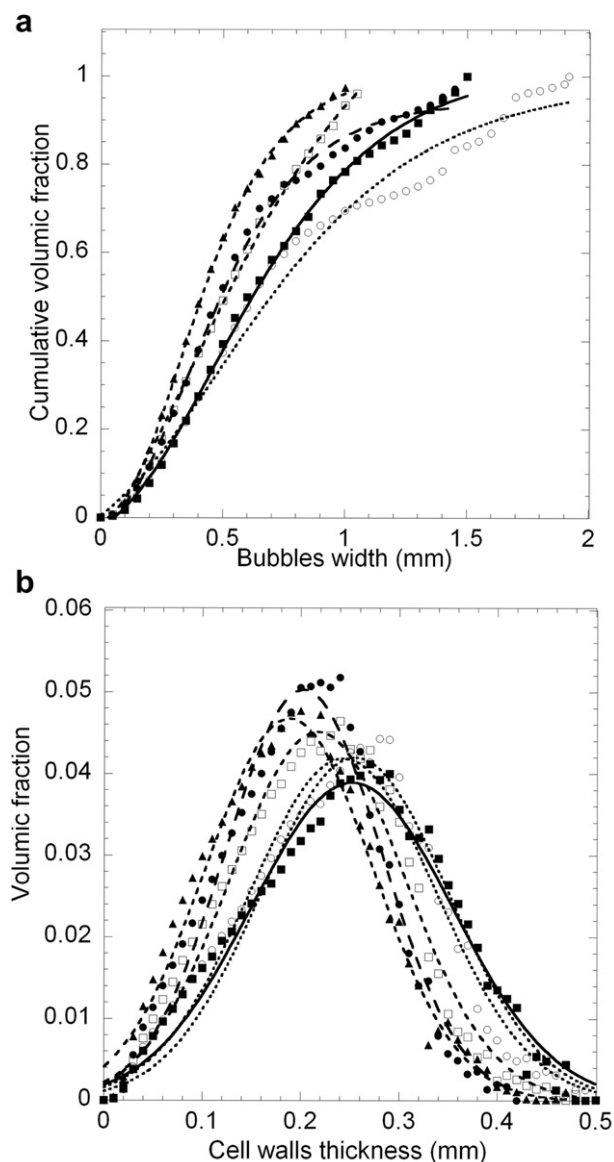


Fig. 5. Distributions of volume fraction of (a) bubble width (cumulative) and (b) cell wall thickness for the same porosity $P = 0.6$. ■: Formula #1, ●: Formula #2, ▲: Formula #3, ○: Formula #4, ⊞: Formula #5, at times depending on composition (see Table 1).

a schematic 3D view of a cluster of gas cells, or bubbles, the walls between bubbles would be made of the liquid phase. The SGM would be located at the corners, with gluten strands constituting the edges of the cell and of the walls; if they did not contain starch granules, these strands could be less than $5 \mu\text{m}$ thick, whereas starch granules would be rather located at the corners of the cells (see Fig. 2b). The distribution of the gluten strands would be like the beams in an open solid foam.

Accordingly, the general case $c(P) < c(\text{ICo})$ meant that bubbles ceased to grow freely before getting connected; i.e. before the liquid/gas phase percolated in the dough; the specific case, $(c(P) > c(\text{ICo}))$, occurred for dough #4, which had the largest value of Φ_{vliq} (Table 1); in this latter case, the presence of a continuous liquid phase between bubbles allowed them to grow after they became massively connected. Following our assumption, there would be a threshold value of Φ_{vliq} , between 0.58 and 0.63, beyond which the cellular structure of the dough would be controlled by the

rheological properties of the liquid phase rather than by those of the SGM.

This liquid phase could be extracted as a dough liquor DL (Mac Ritchie, 1975; Primo-Martin et al. 2006). Indeed, Rouille et al. (2005) explained the influence of the soluble components extracted from DL on the cellular structure of bread by the role of this soluble phase. Shehzad et al. (2010) explained the loss of stability of dough at the end of proofing by the coalescence of bubbles. If the role of the DL and its components on the structure of the bread could be admitted, its mechanism in the dough is still unknown and particularly there is an uncertainty whether films between bubbles might rupture before the beginning of baking. Some recent studies determined the composition, polysaccharides and proteins in the DL, and different properties like the surface tension or the viscosity (Primo-Martin et al. 2006; Salt et al. 2006; Roan and MacRitchie, 2009), but still, no clear relation with dough structure has been established; complementary work on dough liquor as a model for the liquid phase are thus necessary to determine how those properties might affect the distribution of gas cells at the end of proofing. Conversely, imaging studies should be deepened in order to establish the real structure of the cluster of gas cells, with the possible presence of gluten strands, free of starch granules, acting as edges, and to ascertain the continuity of the liquid phase.

Acknowledgments

The authors would like to thank Paul Tafforeau at the ESRF ID-19 line and Luc Salvo (SIMaP-GPM2) for helpful discussion on the experiments and the data treatment.

The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007–2013) under the grant agreement n°FP7-222 654, Dream project: Design and development of REAlistic food Models with well characterized micro- and macro structure and composition.

References

- Babin, P., Della Valle, G., Chiron, H., Cloetens, P., Hoszowska, J., Pernot, P., Reguerre, A.L., Salvo, L., Dendievel, R., 2006. Fast X-ray tomography analysis of bubble growth and foam setting during breadmaking. *Journal of Cereal Science* 43, 393–397.
- Babin, P., Della Valle, G., Chiron, H., Cloetens, P., Hoszowska, J., Pernot, P., Réguerre, A.-L., Salvo, L., Dendievel, R., 2008. *In situ* Fast X-ray tomography study of the evolution of cellular structure in bread dough during proving and baking. In: Campbell, G.M., Scanlon, M.G., Leo Pyle, D. (Eds.), *Bubbles in Food 2: Novelty, Health and Luxury*, pp. 265–272.
- Baruchel, J., Bleuet, P., Bravin, A., Coan, P., Lima, E., Madsen, A., Ludwig, W., Pernot, P., Susini, J., 2008. Advances in synchrotron hard X-ray based imaging. *Comptes Rendus Physique* 9, 624–641.
- Bellido, G.G., Scanlon, M.G., Page, J.H., 2009. Measurement of dough specific volume in chemically leavened dough systems. *Journal of Cereal Science* 49, 212–218.
- Bellido, G.G., Scanlon, M.G., Page, J.H., Hallgrímsson, B., 2006. The bubble size distribution in wheat flour dough. *Food Research International* 39, 1058–1066.
- Boller, E., Tafforeau, P., Ludwig, W., Helfen, L., Weitkamp, T., Salvo, L., Cloetens, P., Baruchel, J., 2010. Techniques d'imagerie pour la caractérisation 3D des matériaux à l'ESRF. In: *Matériaux 2010*. Nantes, France.
- Chiotellis, E., Campbell, G.M., 2003. Proving of bread dough I – modelling the evolution of the bubble size distribution. *Food and Bioproducts Processing* 81, 194–206.
- Dobraszczyk, B.J., Morgenstern, M., 2003. Rheology and the breadmaking process. *Journal of Cereal Science* 38, 229–245.
- Gan, Z., Ellis, P.R., Schofield, J.D., 1995. Gas cell stabilisation and gas retention in wheat bread dough. *Journal of Cereal Science* 21, 215–230.
- Gandikota, S., MacRitchie, F., 2005. Expansion capacity of doughs: methodology and applications. *Journal of Cereal Science* 42, 157–163.
- Goetz, J., Gross, D., Koehler, P., 2003. On-line observation of dough fermentation by magnetic resonance imaging and volumetric measurements. *European Food Research and Technology* 217, 504–511.
- Lassoued, N., Babin, P., Della Valle, G., Devaux, M.F., Réguerre, A.L., 2007. Granulometry of bread crumb grain: contributions of 2D and 3D image analysis at different scale. *Food Research International* 40, 1087–1097.

- Mac Ritchie, F., 1975. The liquid phase of dough and its role in baking. *Cereal Chemistry* 53, 8.
- Maire, E., Caty, O., King, A., Adrien, J., 2009. X ray tomography study of cellular materials: experiments and modelling. *Iutam Symposium on Mechanical Properties of Cellular Materials* 12, 35–42.
- Penner, A., Hailemariam, L., Okos, M., Campanella, O., 2009. Lateral growth of a wheat dough disk under various growth conditions. *Journal of Cereal Science* 49, 65–72.
- Primo-Martin, C., Hamer, R.J., de Jongh, H.H.J., 2006. Surface layer properties of dough liquor components: are they key parameters in gas retention in bread dough. *Food Biophysics* 1, 83–93.
- Romano, A., Toraldo, G., Cavella, S., Masi, P., 2007. Description of leavening of bread dough with mathematical modelling. *Journal of Food Engineering* 83, 142–148.
- Rouille, J., Della Valle, G., Devaux, M.F., Marion, D., Dubreil, L., 2005. French bread loaf volume variations and digital image analysis of crumb grain changes induced by the minor components of wheat flour. *Cereal Chemistry* 82, 20–27.
- Salt, L.J., Wilde, P.J., Georget, D., Wellner, N., Skeggs, P.K., Mills, E.N.C., 2006. Composition and surface properties of dough liquor. *Journal of Cereal Science* 43, 284–292.
- Shehzad, A., Chiron, H., Della Valle, G., Kansou, K., Ndiaye, A., Réguerre, A.L., 2010. Porosity and stability of bread dough during proofing determined by video image analysis for different compositions and mixing conditions. *Food Research International* 43, 1999–2005.
- Soille, P., 2003. *Morphological Image Analysis*. Springer, Berlin, pp. 391.
- Sroan, B.S., MacRitchie, F., 2009. Mechanism of gas cell stabilization in breadmaking. II. The secondary liquid lamellae. *Journal of Cereal Science* 49, 41–46.
- van Duynhoven, J.P.M., van Kempen, G.M.P., van Sluis, R., Rieger, B., Weegels, P., van Vliet, L.J., Nicolay, K., 2003. Quantitative assessment of gas cell development during the proofing of dough by magnetic resonance imaging and image analysis. *Cereal Chemistry* 80, 390–395.
- Wang, S., Austin, P., Bell, S., 2011. It's a maze: the pore structure of bread crumbs. *Journal of Cereal Science* 54, 203–210.

Annexe **B**

Pseudo-Holotomographie aux rayons X

B.1 Proposal soumis et accepté à l'ESRF

"X-Ray Holotomography analysis of a three-phase medium: foam structure at microscale with phase contrast"

Proposal Summary:

This work is carried out in the frame of the European project DREAM (Design of realistic model foods) which aims to develop models that capture the structure of food and to simulate the impact of food processing on the nutritional food properties. This specific study is thus focused on relationships between raw materials and the resulting microstructure of bread, and especially on the mechanisms of foam creation during its fermentation. During this step, the porosity of wheat flour dough increases from 0.1 to 0.7, and CO₂ bubbles become interconnected without any collapse [1]. This is likely due to the formation of a liquid foam, co-continuous to the viscoelastic starch/gluten matrix. The aim of the proposal is (1) to evidence the role of the liquid phase of this foam in limiting bubbles coalescence, (2) to ascertain the balance between its rheological properties and starch/gluten matrix, (3) determine its influence on final cellular structure. In this purpose, X-Ray Holotomography seems well suited because it allows to differentiate two materials having a low density difference.

Scientific background :

The hypothesis is the existence of an aqueous film between the bubbles after fermentation based on X-Ray microtomography experiments [1] (Fig.1) and on the evidence of the role of soluble components of the dough on bread texture [2]. Fermented dough might thus be envisioned like a three-phase medium: gas bubbles / liquid films / viscoelastic matrix.

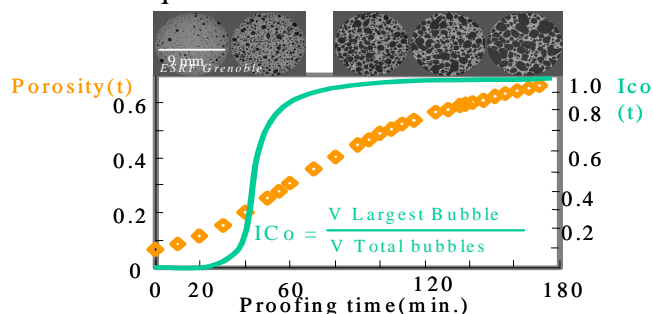


Fig.1. Images extracted from the reconstructed volumes during the fermentation stage from a X-ray tomography experiment at ESRF - featuring porosity $P(t)$ and connectivity index during process. The five images stand for 0, 10, 30, 65 and 120 minutes of fermentation, respectively.

To delineate the role of the liquid phase in the creation of the cellular structure of bread crumb, the soluble phase of dough, i.e. the dough liquor (DL), can be extracted by ultra-centrifugation [3] and its rheological and foaming properties have been analysed [4]. Extraction of the aqueous phase of the dough has been made by separating the constituents according to their density. The foaming properties of the diluted DL have underlined the role of lipids in the destabilization of the foam while sugar rather shows its stabilizing role. The rheological study shows that DL is a yield stress fluid, due to the interaction of proteins and polysaccharides.

Observation on CLSM (confocal laser scanning microscopy) during fermentation, with labelling of the aqueous phase and proteins (gluten + soluble proteins) have allowed to conclude on the existence of interfacial films of 2 microns thick (Fig.2) but with no distinction on protein composition, or density contrast. Hence, interfacial films may be due to gluten, or soluble proteins contained in DL which have a density close to 1.3, and 1.1 respectively.

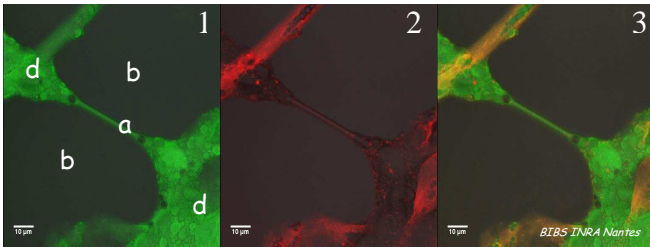


Fig.2. Green channel (1) shows the aqueous phase marked with Oregon 488 - Red channel (2) shows the proteins marked with Rhodamine B - Merging channels (3) shows the existence of a aqueous film (a) between gas bubbles (b) in flour dough (d) The lamellae thins to about 2 μm , which may break and let bubbles coalesce.

The aim of the experiment would be to evidence the role of DL in limiting bubbles coalescence and to ascertain the balance between rheological properties of DL and starch/gluten matrix. In this purpose, X-Ray Holotomography seems well suited because it allows to detect a tiny difference of density between two materials in the same matrix [5][6], such as DL and starch / gluten matrix and allows to detect the interfacial liquid film with the resolution close to the micrometer.

Experimental technique(s), required set-up(s), measurement strategy, sample details (quantity...etc) :

All experiments will be performed on a common basis of dough compositions, for which rheological and foaming characterizations have already been made for dough and DL. Doughs will be mixed just before observation, in conditions alike current breadmaking process, and sample (about 1 g) will be removed for observation.

For *in-situ* 3D observation of dough fermentation, we will study the fermentation of 10 samples with a resolution of 1 μm . Particular effort will be made towards the design of formulations exhibiting different levels of strain hardening of dough and DL yield stress. The observation will be made at times larger the inflection point of P(t) (Fig.1.) to better focus on coalescence phenomena.

Beamline(s) and beam time requested with justification :

A vertical field of view of about 10mm is required in order to get enough information, especially in the last stages of fermentation (few large bubbles). Furthermore, scans not exceeding 20s are required, due to the evolution rate of the microstructure. According to these specifications, line ID19 with phase contrast techniques is well suited.

Fermentation takes about two hours and time to install the samples must be taken into account, so for every ten samples the total beam time required is at least 20 hours.

Results expected and their significance in the respective field of research :

X-Ray holotomography experiments should evidence, for the first time, a difference between interfacial liquid film and the viscoelastic starch/gluten matrix at the last stage of fermentation. To validate the whole approach within Dream project, the processing conditions and formulation resulting in products with targeted textural properties will be implemented from the knowledge of their cellular structure. Besides a real breakthrough in the area of food science and technology, complementary characterization of the products of same formulation will allow to ascertain the role of rheological properties for a three phase foam medium on the kinetics of cellular structure creation.

References

- [1] Babin, P., et al., *Fast X-ray tomography analysis of bubble growth and foam setting during breadmaking*. Journal of Cereal Science, 2006. **43**(3): p. 393-397.
- [2] Rouille, J., et al., *French bread loaf volume variations and digital image analysis of crumb grain changes induced by the minor components of wheat flour*. Cereal Chemistry, 2005. **82**(1): p. 20-27.
- [3] Salt, L.J., et al., *Composition and surface properties of dough liquor*. Journal of Cereal Science, 2006. **43**(3): p. 284-292.
- [4] Turbin, A., et al., *Foaming and rheological properties of the soluble phase of wheat flour dough*. Eufoam, 2010. Borovets-Bulgaria.
- [5] Cloetens, P., et al., *Holotomography: Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x rays*. Applied Physics Letters, 1999. **75**(19): p. 2912-2914.
- [6] Boller, E., et al., *La microtomographie au rayonnement synchrotron : une technique d'imagerie pour la caractérisation tridimensionnelle des matériaux*. Matériaux, 2006. Dijon-France.

B.2 Planning de passage des échantillons

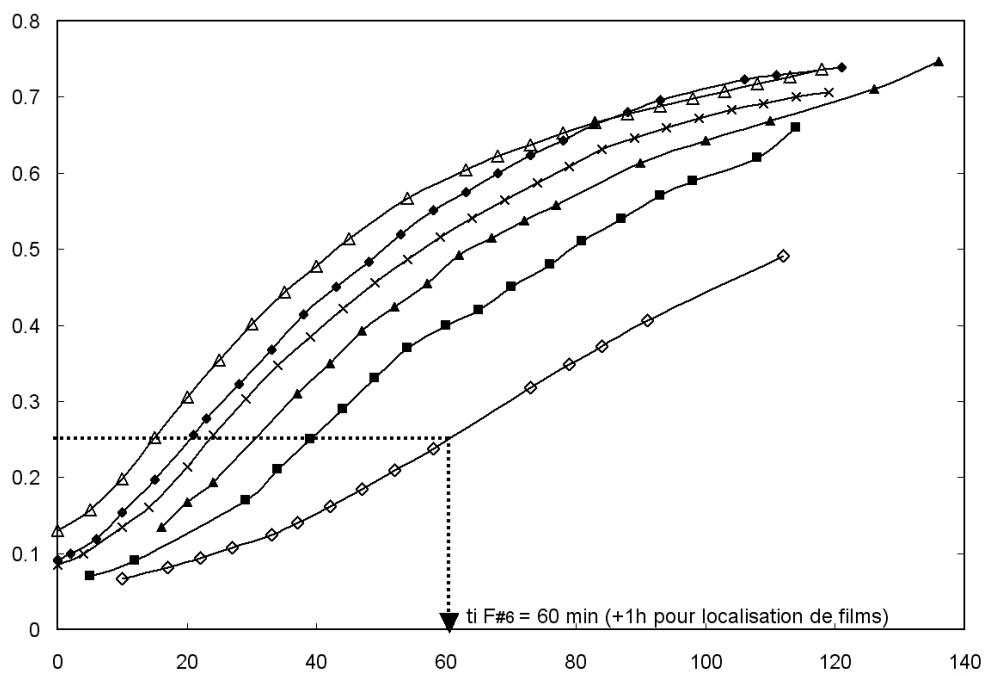


FIGURE B.1 – Courbes des fractions volumiques pour les pâtes étudiées lors du projet Canal-Salve afin de déterminer les temps de début d’acquisition. \blacklozenge : pâte 4, \blacktriangle : pâte 5, \diamond : pâte 6, \blacksquare : pâte 7, \triangle : pâte 8, X : pâte 9.

Formulations	T0 (Fv = 0.6) (min.)	Heure début de fermentation (hh :mm)	Heure début d'acquisition (hh :mm)	Temps fermentation (h :mm)	de	Noms des images
9	100	15 :30	18 :15	2 :45		1.75_96_0000 à 1.75_96_0009
8	90	18 :30	21 :00 et 21 :30	2 :30 et 3 :00		1.75_80_0000 à 1.75_80_0009 et 1.75_81_0000 à 1.75_81_0009
4	90	19 :30	21 :58 et 22 :16	2 :28 et 2 :46		1.75_40_0000 à 1.75_40_0009 et 1.75_41_0000 à 1.75_41_0009
9 ^{1/3}	180	17 :15	22 :35	5 :20		1.75_99_0000 à 1.75_99_0009
2	100	20 :30	23 :10 et 23 :29	2 :40 et 2 :59		1.75_20_0000 à 1.75_20_0009 et 1.75_21_0000 à 1.75_21_0009
5	110	21 :30	23 :55 et 00 :15 00 :35 et 00 :48	2 :25 et 2 :45 3 :05 et 3 :18		1.75_50_0000 à 1.75_50_0009 et 1.75_51_0000 à 1.75_51_0009 et 1.75_52_0000 à 1.75_52_0009 et 1.75_53_0000 à 1.75_53_0009
7	120	22 :30	01 :06 et 01 :23	2 :36 et 2 :53		1.75_70_0000 à 1.75_70_0009 et 1.75_71_0000 à 1.75_71_0009
Dream 15%	100	23 :30	01 :40 et 01 :55	2 :10 et 2 :25		1.75_D0_0000 à 1.75_D0_0009 et 1.75_D1_0000 à 1.75_D1_0009
6	180	00 :30	02 :55 et 03 :20 03 :50	2 :25 et 2 :50 3 :20		1.75_60_0000 à 1.75_60_0009 et 1.75_61_0000 à 1.75_61_0009 et 1.75_62_0000 à 1.75_62_0009
4	90	03 :45	04 :22 et 04 :24 04 :32 et 04 :43 05 :00	0 :37 et 0 :39 0 :47 et 0 :58 1 :15		1.75_42_0000 et 1.75_43_0000 et 1.75_44_0009 et 1.75_45_0000 et 1.75_46_0009

TABLE B.1 – Détails du passage des échantillons pour la localisation des films

Formulations	T0 (Fv = 0.6) (min.)	Heure début de fermentation (hh :mm)	Heure début d'acquisition (hh :mm)	Temps de fermentation (h :mm)	Noms des images
9	100	15 :33	16 :55	01 :22	5_u17.6_xc450_903_0001 à 5_u17.6_xc450_903_0008
4	90	17 :55	18 :36	00 :41	5_u17.6_xc450_400_0001 à 5_u17.6_xc450_400_0011
7	120	19 :45	20 :45	01 :00	5_u17.6_xc450_700_0001 à 5_u17.6_xc450_700_0011
6	90	21 :40	22 :46	01 :06	5_u17.6_xc450_600_0001 à 5_u17.6_xc450_600_0011
D	100	00 :30	01 :00	00 :30	5_u17.6_xc450_D00_0001 à 5_u17.6_xc450_D00_0011
2	100	02 :35	03 :02 et 03 :26	0 :27 et 0 :51	5_u17.6_xc450_200_0001 à 5_u17.6_xc450_200_0002 et 5_u17.6_xc450_200bis_0001 à 5_u17.6_xc450_200bis_0009

TABLE B.2 – Détails du passage des échantillons pour le suivi de fermentation

Assemblage de connaissances

C.1 Captures d'écrans des pages du livre de connaissances

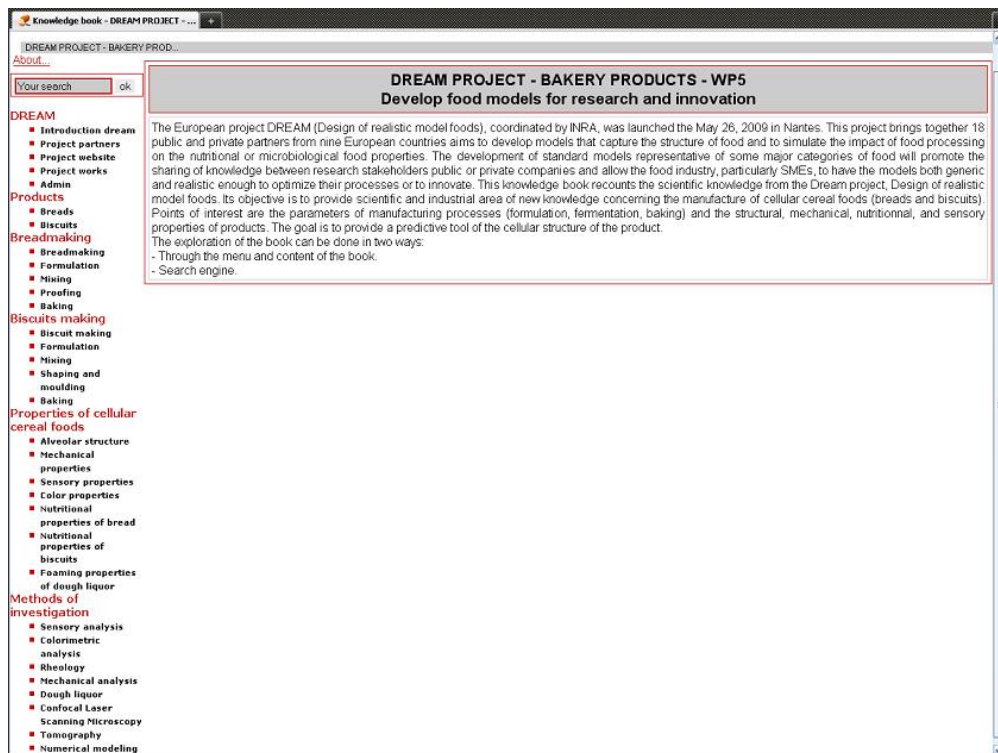


FIGURE C.1 – Accueil

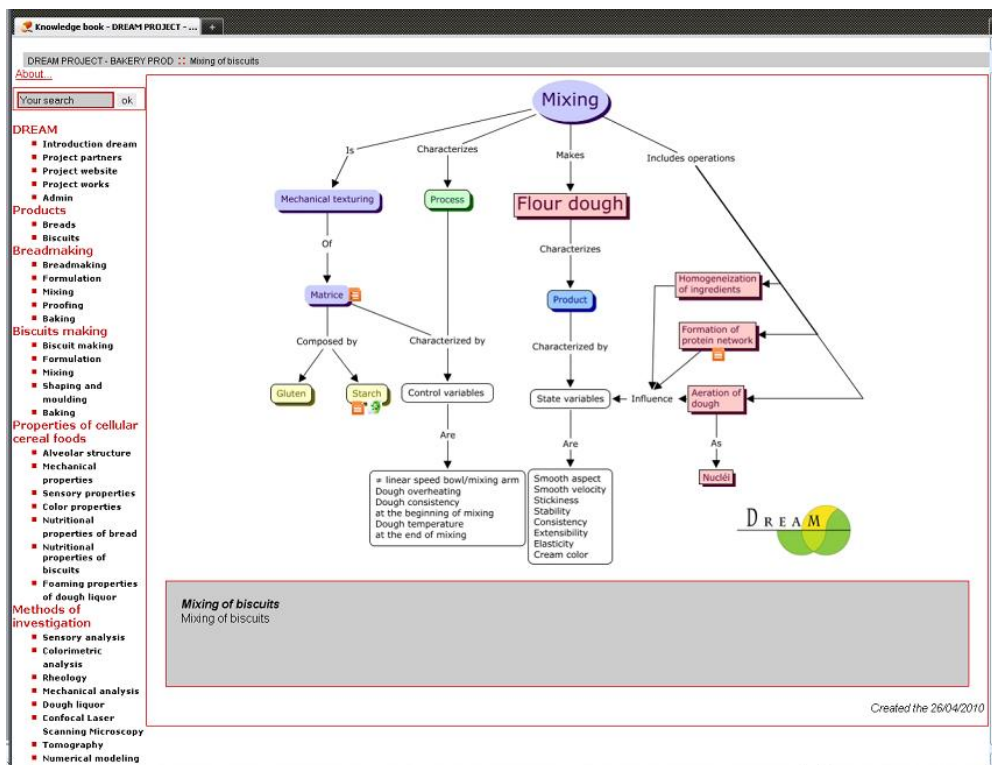
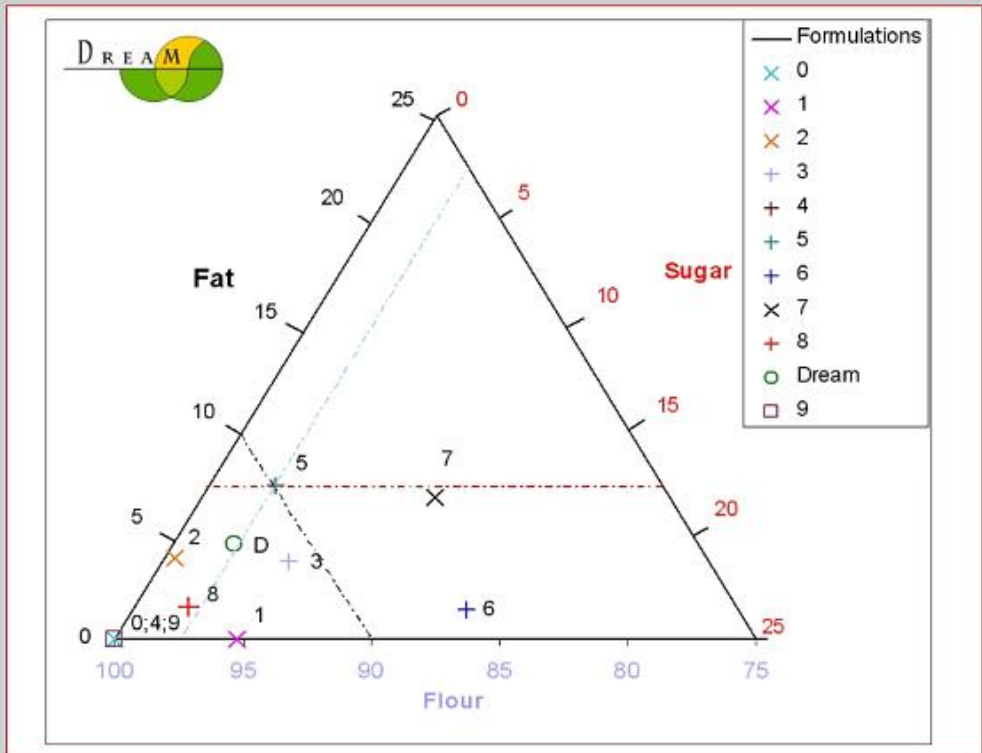


FIGURE C.2 – Exemple de carte conceptuelle (document sémantique)

Bread composition in dream project (2009)



Ternary graph of bread compositions for Dream studies:

- o 0 - 66 g of water, 0 g of sugar, 0 g of fat, 2.2 g of salt.
- o 1 - 66 g of water, 5 g of sugar, 0 g of fat, 2.2 g of salt.
- o 2 - 66 g of water, 0 g of sugar, 5 g of fat, 2.2 g of salt.
- o 3 - 66 g of water, 5 g of sugar, 5 g of fat, 2.2 g of salt.
- o 4 - 60 g of water, 2 g of sugar, 2 g of fat, 2 g of salt.

Modified the 07/04/2010

Autor(s)
Turbin, Arnaud

FIGURE C.3 – Exemple de fiche technique

C.2 Liste des pages du livre de connaissances

id_document	code_document	titre_document	explication	nom_fichier	date_creation	date_modification
510	INTRODUCTION_DREAM	Introduction dream	Introduction map of the dream knowledge book	INTRODUCTION_DREAM.jpg	2009-11-30	2010-02-01
511	PROJECT_PARTNERS	Project partners	Dream project partners	PROJECT_PARTNERS.jpg	2009-12-01	2009-12-01
513	PARTNERS_MAP	Partners map	Partners map	PARTNERS_MAP.jpg	2009-12-01	2009-12-01
514	BREADS	Breads	Bread type products from baking process	BREADS.jpg	2009-12-01	2010-02-18
515	BREADMAKING	Breadmaking	Simplified breadmaking	BREADMAKING.jpg	2009-12-01	2009-12-01
516	FORMULATION	Formulation	The formulation	FORMULATION.jpg	2009-12-01	2009-12-01
517	MIXING	Mixing	The mixing of the flour dough	MIXING.jpg	2009-12-01	2009-12-01
518	PROOFING	Proofing	Proofing is an essential state of breadmaking	PROOFING.jpg	2009-12-01	2009-12-30
519	BAKING	Baking	The baking process	BAKING.jpg	2009-12-01	2010-02-18
520	ALVEOLAR_STRUCTURE	Alveolar structure	Alveolar solid structure	ALVEOLAR_STRUCTURE.jpg	2009-12-01	2010-02-18
521	MECHANICAL_PROPERTIES	Mechanical properties	Mechanical properties	MECHANICAL_PROPERTIES.jpg	2009-12-01	2010-04-26
523	NUTRITIONAL_PROPERTIES	Nutritional properties	Nutritional properties	NUTRITIONAL_PROPERTIES.jpg	2009-12-01	2009-12-01
524	DOUGH_LIQUOR	Dough liquor	Dough liquor is an aqueous phase composed of protein	DOUGH_LIQUOR.jpg	2009-12-01	2009-12-01
525	TOMOGRAPHY	Tomography	Tomography is an imaging technique, widely used in m	TOMOGRAPHY.jpg	2009-12-01	2010-06-02
526	FOAMING_PROPERTIES_OF_DOUGH_LIQUOR	Foaming properties of dough liquor	Foaming properties of dough liquor	FOAMING_PROPERTIES_OF_DOUGH_LIQUOR.jpg	2009-12-01	2010-01-29
527	NUMERICAL_MODELING	Numerical modeling	The numerical modeling is one of the tools to simulate	NUMERICAL_MODELING.jpg	2009-12-01	2009-12-01
528	RHEOLOGY	Rheology menu	Rheology is a part of mechanics that studies the plast	RHEOLOGY.jpg	2009-12-01	2010-02-01
529	SENSORY_PROPERTIES	Sensory properties	Sensory properties	SENSORY_PROPERTIES.jpg	2009-12-01	2010-04-23
530	ESRF__EUROPEAN_SYNCHROTRON_RADIATION_F	ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) Gren	The method used for X-ray tomography at ESRF differ: ESRF__EUROPEAN_SYNCHROTRON_RADIATION_F	ESRF__EUROPEAN_SYNCHROTRON_RADIATION_F	2009-12-01	2010-06-02
531	RELATIVE_DENSITY	Relative density	Relative density : signification and obtaining methods	RELATIVE_DENSITY.jpg	2009-12-01	2010-02-18
532	CONNECTIVITY_INDEX	Connectivity index	Connectivity index	CONNECTIVITY_INDEX.jpg	2009-12-01	2010-02-18
533	VARIABLES	Variables	Variables used to evaluate the mechanical properties	VARIABLES.jpg	2009-12-01	2009-12-01
534	YOUNG_MODULUS	Young modulus	The Young modulus	YOUNG_MODULUS.jpg	2009-12-01	2009-12-01
535	GIBSON_&_ASHBY	Gibson & Ashby	The scaling law of Gibson & Ashby (1997)	GIBSON_&_ASHBY.jpg	2009-12-01	2009-12-01
536	FOAM_TYPE	Foam type	Foam type characterized by different scale variables	FOAM_TYPE.jpg	2009-12-01	2009-12-01
537	ORGANOLEPTIC_ANALYSIS	Organoleptic analysis	Organoleptic analysis	ORGANOLEPTIC_ANALYSIS.jpg	2009-12-01	2009-12-01
538	DOUGH_LIQUOR__COMPOSITION_AND_STRUCTURE	Dough liquor - Composition and structure	Dough liquor is an aqueous phase composed of protein	DOUGH_LIQUOR__COMPOSITION_AND_STRUCTURE	2009-12-01	2010-06-02
539	DYNAMIC_AND_MECHANICAL_THERMAL_ANALYSI	Dynamic and mechanical thermal analysis	Principle of DMTA : Dynamic and mechanical thermal	DYNAMIC_AND_MECHANICAL_THERMAL_ANALYSI	2009-12-02	2009-12-02
540	FLOW_MEASUREMENT_OF_DOUGH_LIQUOR	Flow measurement of Dough liquor	Principle of flow measurement of Dough liquor	FLOW_MEASUREMENT_OF_DOUGH_LIQUOR.jpg	2009-12-02	2010-01-29
541	LUBRICATED_SQUEEZING_FLOW	Lubricated Squeezing Flow	Principle of LSF : Lubricated squeezing flow	LUBRICATED_SQUEEZING_FLOW.jpg	2009-12-02	2009-12-02
542	DOUGH_LIQUOR_EXTRACTION	Dough liquor extraction	Protocol of dough liquor extraction for the Dream projec	DOUGH_LIQUOR_EXTRACTION.jpg	2009-12-02	2010-06-02
543	DOUGH_LIQUOR_CHARACTERIZATION	Dough liquor characterization	Dough liquor characterization	DOUGH_LIQUOR_CHARACTERIZATION.jpg	2009-12-02	2009-12-02
544	TERNARY_GRAPH	Bread composition in dream project	[color=teal]Ternary graphe of bread compositions for	TERNARY_GRAPH.jpg	2009-12-02	2010-04-07
545	OBSERVATION_OF_A_BREAD_DOUGH_AT_VARIOL	Observation of a bread dough at various structural leve	Dough mixing leads to a cohesive mass with viscoelas	OBSERVATION_OF_A_BREAD_DOUGH_AT_VARIOL	2009-12-29	2010-06-02
546	CONSTITUENT_MOLECULES_OF_THE_STARCHE	Starch structure	Starch is a storage polysaccharide, homopolymer of al	CONSTITUENT_MOLECULES_OF_THE_STARCHE	2009-12-29	2010-06-02
547	STRUCTURING_OF_DOUGH	Dough structure	Representation of 2 models of phase structure of a pro	STRUCTURING_OF_DOUGH.jpg	2009-12-29	2010-06-01
548	STARCH	Starch	Wheat starch	STARCH.jpg	2009-12-29	2010-01-04
549	SCHEMA_OF_THE_CONFOCAL_MICROSCOPE_SCA	Confocal microscope scanning laser (CSLM)	Microscopy by laser scanning confocal (LSOM) can op	SCHEMA_OF_THE_CONFOCAL_MICROSCOPE_SCA	2009-12-29	2010-06-01
550	MECHANISMS_OF_FERMENTATION	Mechanisms of fermentation	The fermentation stage specific to baking aims to enric	MECHANISMS_OF_FERMENTATION.jpg	2009-12-29	2010-06-02
551	OBSERVATION_BY_SCANNING_ELECTRON_MICRO	Observation of bubbles growth in bread dough at vario	Observation by scanning electron microscopy of bread	OBSERVATION_BY_SCANNING_ELECTRON_MICRO	2009-12-29	2010-06-01
552	MECHANISMS_OF_EXPANSION	Mechanisms of expansion and heat transfers during ba	Schematic representation of mechanisms (1) diffusion	MECHANISMS_OF_EXPANSION.jpg	2009-12-29	2010-06-01

id_document	code_document	titre_document	explication	nom_fichier	date_creation	date_modification
552	MECHANISMS_OF_EXPANSION	Mechanisms of expansion and heat transfers during ba	Schematic representation of mechanisms (1) diffusion	MECHANISMS_OF_EXPANSION.jpg	2009-12-29	2010-06-01
553	PRINCIPLE_AND_DEVICE_OF_THE_X-RAY_TOMOG	Principle and device of the X-ray tomography	Tomography is implemented through a device compris	PRINCIPLE_AND_DEVICE_OF_THE_X-RAY_TOMOG	2009-12-29	2010-05-28
555	PROJECT_S_WORKS	Project works	Project works	PROJECT_S_WORKS.jpg	2010-01-28	2010-04-23
556	ALVEOLAR_MATERIALS_TO_BIO-BASED_POLYME	ALVEOLAR MATERIALS TO BIO-BASED POLYMERS	ALVEOLAR MATERIALS TO BIO-BASED POLYMERS	ALVEOLAR_MATERIALS_TO_BIO-BASED_POLYME	2010-01-28	2010-03-30
557	NUMERICAL_MODELING_OF_THE_PRODUCTION_O	NUMERICAL MODELING OF THE PRODUCTION OF	NUMERICAL MODELING OF THE PRODUCTION OF	NUMERICAL_MODELING_OF_THE_PRODUCTION_O	2010-01-28	2010-03-30
558	STRUCTURE_ALVEOLAIRE_DES_PRODUITS_CERE	STRUCTURE ALVEOLAIRE DES PRODUITS CEREAL	STRUCTURE ALVEOLAIRE DES PRODUITS CEREAL	STRUCTURE_ALVEOLAIRE_DES_PRODUITS_CERE	2010-01-28	2010-01-28
559	STUDY_OF_THE_MECHANISMS_CONTROLLING_T	STUDY OF THE MECHANISMS CONTROLLING THE	STUDY OF THE MECHANISMS CONTROLLING THE	STUDY_OF_THE_MECHANISMS_CONTROLLING_T	2010-01-28	2010-03-30
560	CONFOCAL_LASER_SCANNING_MICROSCOPY	Confocal Laser Scanning Microscopy	The confocal laser scanning LSCM (English for CLSM	CONFOCAL_LASER_SCANNING_MICROSCOPY.jpg	2010-01-28	2010-01-28
561	COMPARISON_MICROSCOPE	Comparison of Microscope techniques	Apart from Xray tomography, two techniques have bee	COMPARISON_MICROSCOPE.jpg	2010-01-28	2010-05-28
562	OBSERVATION_OF_DOUGH_LIQUOR	Observation of dough liquid phase and its role during	[b]Introduction: [a] The gas phase of bread, which con	OBSERVATION_OF_DOUGH_LIQUOR.jpg	2010-01-29	2010-05-28
563	FOAMING_BEHAVIOUR_OF_DOUGH_LIQUOR	FOAMING BEHAVIOUR OF DOUGH LIQUOR	[b]Observation: [a] An initial volume of 9 mL of dough	FOAMING_BEHAVIOUR_OF_DOUGH_LIQUOR.jpg	2010-01-29	2010-01-29
564	FLOW_BEHAVIOUR_OF_DOUGH_LIQUOR	FLOW BEHAVIOUR OF DOUGH LIQUOR	[b]Observation: [a] The graph shows that the liquid pu	FLOW_BEHAVIOUR_OF_DOUGH_LIQUOR.jpg	2010-01-29	2010-01-29
565	EVOLUTION_OF_TEMPERATURE_IN_DOUGH	Evolution of temperature in dough during baking	Evolution of temperature in the dough at different heigh	EVOLUTION_OF_TEMPERATURE_IN_DOUGH.jpg	2010-02-18	2010-05-28
566	OBSERVATION_OF_DOUGH_LIQUOR_ON_MCB	Observation of dough liquor on CSLM	Observation : liquid Films without matrix between the	OBSERVATION_OF_DOUGH_LIQUOR_ON_MCB	2010-04-15	2010-05-28
567	SENSORY_ANALYSIS	Sensory analysis	Sensory analysis	SENSORY_ANALYSIS.jpg	2010-04-23	2010-04-23
568	COLOR_PROPERTIES	Color properties	Color properties of bread and biscuits	COLOR_PROPERTIES.jpg	2010-04-23	2010-04-23
569	COLORIMETRIC_ANALYSIS	Colorimetric analysis	Colorimetric analysis of bread and biscuits	COLORIMETRIC_ANALYSIS.jpg	2010-04-23	2010-04-23
570	BISCUITS	Biscuits	Description of Biscuit	BISCUITS.jpg	2010-04-26	2010-04-26
571	NUTRITIONAL_PROPERTIES_BISCUIT	Nutritional properties of biscuits	Nutritional properties of biscuits	NUTRITIONAL_PROPERTIES_BISCUIT.jpg	2010-04-26	2010-04-26
572	MECHANICAL_ANALYSIS	Mechanical analysis	Mechanical analysis on biscuits and breads	MECHANICAL_ANALYSIS.jpg	2010-04-26	2010-04-26
573	FORMULATION_BISCUIT	Formulation	Formulation of biscuits	FORMULATION_BISCUIT.jpg	2010-04-26	2010-04-26
574	MIXING2	Mixing of biscuits	Mixing of biscuits	MIXING2.jpg	2010-04-26	2010-04-26
575	BAKING2	Baking of biscuits	Baking of biscuits	BAKING2.jpg	2010-04-26	2010-04-26
576	BISCUIT_MAKING	Biscuit making	Biscuit-making	BISCUIT_MAKING.jpg	2010-04-26	2010-04-26
577	SHAPING_AND_MOULDING	Shaping and moulding	Shaping and moulding of biscuits	SHAPING_AND_MOULDING.jpg	2010-04-26	2010-04-26
578	TERNARY_GRAPH_BISCUITS	Ternary graphe of biscuits	Formulations of studied biscuits : [color=teal]Ternary	TERNARY_GRAPH_BISCUITS.jpg	2010-04-28	2010-04-28
579	BUBBLES_GROWTH_IN_DOUGH_OBSERVED_BY_X	Bubbles growth in dough observed by XRT during proot	X-ray tomography is a relevant method to investigate d	BUBBLES_GROWTH_IN_DOUGH_OBSERVED_BY_X	2010-06-02	2010-06-02
580	COLOCALISATION_OF_MATRIX_AND_AQUEOUS_P	Co-localisation of matrix and aqueous phase in bread d	The labelling of endogenous lipids is well-functioning in	COLOCALISATION_OF_MATRIX_AND_AQUEOUS_P	2010-10-14	2010-10-14

C.3 Intégration de modèle via une application flash : code et rendu

```
import fl.motion.Color;
import flash.text.TextColorType;
/* Cliquer pour revenir au menu*/
menu.addEventListener(MouseEvent.CLICK, fl_ClickToGoToWebPage);
function fl_ClickToGoToWebPage(event:MouseEvent):void {
navigateToURL(new URLRequest("Calcul.php?index"), "_self");
}
/* affiche et cache le quadrillage et le check*/
button_1.addEventListener(MouseEvent.CLICK, quad);
function quad(event:MouseEvent):void{
if(quadrillage1.visible == false){
quadrillage1.visible = true;
}
else{
quadrillage1.visible = false;
}
};
/* efface les courbes précédentes*/
cleargraphe.addEventListener(MouseEvent.CLICK, cleargraph);
function cleargraph(event:MouseEvent):void{
E.text = " ";
T.text = " ";
P.text = " ";
affichea.text = " ";
afficheb.text = " ";
affichec.text = " ";
affiched.text = " ";
YCadre = 1;
f = 0 ;
var zoneTexte:TextField = new TextField();
zoneTexte.width = 354.95;
zoneTexte.height = 318;
zoneTexte.border = true;
zoneTexte.borderColor = 0x000000;
zoneTexte.background = true;
zoneTexte.backgroundColor = 0xffffffff;
D.addChild(zoneTexte);
cadre.graphics.clear ();
};
/*tracer de courbe et parametres*/
var xmin = 0;
```

```

var xvar = 0;
var ymin = 350;
var YCadre = 1;
var XCadre = 1;
var f = 0;
bouton2.addEventListener(MouseEvent.CLICK, calc);
function calc (y) {
var t : String = T.text;
var t1 : int = new int (t);
var p = P.text;
var e1 = t1 * p ;
var maxpov = 145;
var maxtm = 660;
var maxes = 74020;
var maCouleur = 0;
if (p>=10 && p<=150 && t1>=150 && t1<=700){
if (f < 4){
//Couleur aléatoire pour la courbe
/*var tempR = 0xaa + Math.ceil(Math.random() * 0xff-0xaa); //r
var tempV = 0xaa + Math.ceil(Math.random() * 0xff-0xaa); //v
var tempB = 0xaa + Math.ceil(Math.random() * 0xff-0xaa); //b
var maCouleur = ( tempR<<16 | tempV<<8 |tempB);*/
//Couleur prédéfini pour la courbe
if (f == 0){
maCouleur = 0xff9900;
}else if (f == 1){
maCouleur = 0x0099cc;
}else if (f == 2){
maCouleur = 0xcc3300;
}else if (f == 3){
maCouleur = 0x0000FF;
}
//trace (maCouleur);
cadre.graphics.lineStyle(2, maCouleur, 100);
xvar = 0;
//calculs des paramètres
var a = 0.79 * Math.pow ((p / maxpov), 0.82) * Math.pow (( t1 / maxtm), 0.80) *
Math.pow ((e1 / maxes), -0.72);
var b = 0.0012 * Math.pow ((p / maxpov), -6.52) * Math.pow (( t1 / maxtm), -6.55) *
Math.pow ((e1 / maxes), 6.47);
var c = 192.7 * Math.pow ((p / maxpov), 7.23) * Math.pow (( t1 / maxtm), 7.09) *
Math.pow ((e1 / maxes), -7.39);
var d = 0.1638 * Math.pow ((p / maxpov), 1.22) * Math.pow (( t1 / maxtm), 1.17) *
Math.pow ((e1 / maxes), -1.43);
//écriture des parametres

```

```

function arrondi (n, p) {
return Math.round( n * Math.pow (10, p)) / Math.pow (10, p);
};
var a1 = arrondi(a , 3);
affichea.text = a1;
var b1 = arrondi(b , 3);
afficheb. text = b1;
var c1 = arrondi(c , 3);
affichec. text = c1;
var d1 = arrondi(d , 3);
affiched. text = d1;
var e2 = e1 / 1000;
E. text = e2 ;
//Zone de texte avec son format
var zoneTexte:TextField = new TextField();
zoneTexte.text = "For Po : "+p+" kW/m3, tm : "+t1+" sec., Es : " +e2 + " kJ/kg.
  a : " + a1 + " final volume increase from the initial value,
  b : " +b1+" maximum volume expansion growth rate,
  c :"+c1+" time for inflection point,
  d : "+d1+" as a + d = P(t -> oo) with d << a";
zoneTexte.width = 354.95;
zoneTexte.height = 79;
var myTextFormat:TextFormat = new TextFormat();
myTextFormat.align = "justify";
myTextFormat.size = "15";
zoneTexte.setTextFormat(myTextFormat);
zoneTexte.multiline = true;
zoneTexte.wordWrap = true;
zoneTexte.textColor = maCouleur;
zoneTexte.background = true;
zoneTexte.backgroundColor = 0xcccccc;
zoneTexte.y = YCadre;
zoneTexte.x = XCadre;
YCadre += 79 ;
D.addChild(zoneTexte);
//traçage de la courbe
var xcal = 0;
var ymin = a * Math.exp(-Math.exp( (-b * 2.718/a)* (0-c ))) + d;
var ymini = (1-ymin )* 350;
cadre.graphics.moveTo(xmin,ymini);
for (xcal = 0 ; xcal < 180 ;(xcal = xcal + (180/550))) {
var y = a * Math.exp(-Math.exp( (-b * 2.718 /a) * (xcal-c ))) + d;
var ytrac = (1-y ) * 350;
xvar = xvar + 1;
//trace (xvar ,xcal ,y, ytrac);

```

```

cadre.graphics.lineTo(xvar, ytrac);
}
f += 1;
}else {
f = 0;
YCadre = 1;
var zone:TextField = new TextField();
zone.width = 354.95;
zone.height = 318;
zone.border = true;
zone.borderColor = 0x000000;
zone.background = true;
zone.backgroundColor = 0xffffffff;
D.addChild(zone);
cadre.graphics.clear ();
calc (y);
}
}else{
//Zone de texte avec son format
var Alerte:TextField = new TextField();
Alerte.text = "Po must be between 10 and 150 kW/m3 \r\r and tm between 150 and 700 s";
Alerte.width = 354.95;
Alerte.height = 317;
f = 0;
YCadre = 1 ;
var textFormat:TextFormat = new TextFormat();
textFormat.align = "center";
textFormat.size = "20";
Alerte.setTextFormat(textFormat);
Alerte.multiline = true;
Alerte.wordWrap = true;
Alerte.textColor = 0xFFFF66;
Alerte.background = true;
Alerte.backgroundColor = 0xFF3300;
Alerte.x = 1;
Alerte.y = YCadre;
D.addChild(Alerte);
cadre.graphics.clear ();
}
};

```

Annexe **D**

Caractérisation de la liqueur de pâte

D.1 Anova

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Proba.
EFFETS PRINCIPAUX					
A:sucre	7,94793	1	7,94793	17,14	0,0144
B:huile	14,5095	1	14,5095	31,29	0,0050
INTERACTIONS					
AB	3,25514	1	3,25514	7,02	0,0570
RESIDU	1,85513	4	0,463782		
TOTAL (CORRIGE)	27,5677	7			

Résultats de l'analyse de la variance de la concentration en protéines sous Statgraphics.

Source	Somme des carrés	DDL	Moy. quadra.	Ratio F	Proba.
A:sucre	0,472392	1	0,472392	1,19	0,3361
B:huile	0,202885	1	0,202885	0,51	0,5137
AB	0,783752	1	0,783752	1,98	0,2322
Erreur totale	1,58419	4	0,396047		
Total (corr.)	3,04322	7			

Résultats de l'analyse de la variance de V_0 sous Statgraphics.

Source	Somme des carrés	DDL	Moy. quadra.	Ratio F	Proba.
A:sucre	0,00003042	1	0,00003042	143,15	0,0003
B:huile	0,000031205	1	0,000031205	146,85	0,0003
AB	0,00002738	1	0,00002738	128,85	0,0003
Erreur totale	8,5E-7	4	2,125E-7		
Total (corr.)	0,000089855	7			

Résultats de l'analyse de la variance de n sous Statgraphics.

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Proba.
EFFETS PRINCIPAUX					
A:huile	0,0	1	0,0	0,00	1,0000
B:sucre	0,000001125	1	0,000001125	0,11	0,7609
INTERACTIONS					
AB	0,000008405	1	0,000008405	0,79	0,4235
RESIDU	0,00004239	4	0,0000105975		
TOTAL (CORRIGE)	0,00005192	7			

Résultats de l'analyse de la variance de T_0 sous Statgraphics.

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Proba.
EFFETS PRINCIPAUX					
A:huile	0,000424861	1	0,000424861	0,11	0,7527
B:sucre	0,0233388	1	0,0233388	6,26	0,0666
INTERACTIONS					
AB	0,000697511	1	0,000697511	0,19	0,6877
RESIDU	0,0149174	4	0,00372936		
TOTAL (CORRIGE)	0,0393786	7			

Résultats de l'analyse de la variance de k sous Statgraphics

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Proba.
EFFETS PRINCIPAUX					
A:huile	0,000300125	1	0,000300125	1,76	0,2552
B:sucre	0,00034848	1	0,00034848	2,04	0,2260
INTERACTIONS					
AB	0,000406125	1	0,000406125	2,38	0,1976
RESIDU	0,00068181	4	0,000170452		
TOTAL (CORRIGE)	0,00173654	7			

Résultats de l'analyse de la variance de n sous Statgraphics.

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Proba.
EFFETS PRINCIPAUX					
A:huile	0,0220185	1	0,0220185	2,03	0,2274
B:sucre	0,102469	1	0,102469	9,44	0,0372
INTERACTIONS					
AB	0,0137365	1	0,0137365	1,27	0,3235
RESIDU	0,043409	4	0,0108522		
TOTAL (CORRIGE)	0,181633	7			

Résultats de l'analyse de la variance de G₀ sous Statgraphics.

Source	Somme des carrés	Ddl	Carré moyen	F	Proba.
EFFETS PRINCIPAUX					
A:huile	0,000206756	1	0,000206756	1,06	0,3616
B:sucre	0,00121598	1	0,00121598	6,23	0,0671
INTERACTIONS					
AB	0,00000238711	1	0,00000238711	0,01	0,9173
RESIDU	0,000780879	4	0,00019522		
TOTAL (CORRIGE)	0,00220601	7			

Résultats de l'analyse de la variance de n sous Statgraphics.

D.2 Matière sèche

Formulations	Eau (% base farine)	Fraction volumique liquide	Densité LdP	% Matière sèche LdP	Rendement d'extraction % LdP (base sèche)	% Matière sèche culot d'extraction
0	66	0,59	1,072	14,72	3,232	70,824
0	66	0,59	1,056	14,28	3,381	66,601
0	66	0,59	1,052	14,54	3,611	63,112
0	66	0,59	1,076	15,69	3,857	65,036
0	66	0,59	1,026	16,12	3,698	66,566
0	66	0,59	1,086	17,52	3,784	62,311
0	66	0,59	1,268	16,64	4,654	65,501
0	66	0,59	1,060	12,14	2,781	65,193
0	66	0,59	1,148	13,11	4,133	62,950
0	66	0,59	1,160	12,93	3,561	62,785
1	66	0,60	1,072	19,12	4,632	65,221
1	66	0,60	1,024	21,16	4,929	64,602
1	66	0,60	1,064	18,84	4,465	66,291
1	66	0,60	1,128	20,72	5,061	67,771
1	66	0,60	1,142	16,66	-	-
2	66	0,60	1,048	11,69	2,523	65,037
2	66	0,60	1,060	12,44	2,586	63,978
2	66	0,60	1,082	15,77	3,310	64,206
2	66	0,60	1,080	15,84	3,268	65,160
2	66	0,60	1,080	16,59	2,769	64,830
2	66	0,60	1,076	12,17	2,395	65,160
2	66	0,60	1,176	13,20	2,965	65,423
2	66	0,60	1,108	14,76	3,168	64,388
2	66	0,60	1,086	13,19	3,552	40,415
2	66	0,60	0,968	13,97	2,960	47,395
2	66	0,60	1,032	13,80	3,148	45,540
3	66	0,61	1,065	19,96	4,740	66,025
3	66	0,61	1,072	19,40	4,230	66,713
3	66	0,61	1,072	15,39	3,694	66,486
3	66	0,61	-	19,60	-	41,685
3	66	0,61	1,106	19,11	5,463	41,270
3	66	0,61	0,922	19,91	4,332	46,940
3	66	0,61	1,068	19,33	5,445	42,575
4	60	0,58	1,100	17,99	-	-
4	60	0,58	1,014	17,20	4,380	44,085
4	60	0,58	-	16,96	-	48,295
4	60	0,58	-	17,57	-	39,425
4	60	0,58	1,060	13,19	4,154	38,310
5	55	0,59	1,168	17,76	2,928	-
5	55	0,59	1,066	20,87	-	-
5	55	0,59	-	18,94	-	42,900
5	55	0,59	1,042	13,19	2,928	50,050
6	55	0,59	1,104	27,72	-	-
6	55	0,59	1,140	34,27	-	-
6	55	0,59	1,102	33,65	9,633	36,150
6	55	0,59	1,136	13,19	4,424	33,640
7	65	0,63	1,100	24,77	-	-
7	65	0,63	1,186	13,19	5,244	44,485
7	65	0,63	1,012	25,68	10,034	38,050
8	65	0,60	1,108	14,59	-	-
8	65	0,60	-	13,19	-	46,900
8	65	0,60	0,994	14,90	5,647	40,410
8	65	0,60	-	15,35	-	40,440
8	65	0,60	0,990	15,97	6,084	38,405
9	62	0,58	1,082	13,19	-	-
9	62	0,58	1,038	13,20	4,546	39,290
9	62	0,58	0,984	13,11	3,791	42,775
10	64	0,59	1,078	11,89	-	-
10	64	0,59	0,980	9,77	4,269	37,615
11	67	0,60	0,976	13,35	5,018	44,670
12	70	0,61	1,122	12,57	-	-
13	72	0,61	1,100	16,06	-	-
13	72	0,61	1,006	14,21	6,558	38,705

TABLE D.1 – Tableau récapitulatif des densités, matières sèches et rendement d'extraction en base sèche.

D.3 Dosage des lipides

1. Objet et domaine d'application

Les fractions lipidiques neutres peuvent être dosées sur la farine de blé tendre, les pâtes issues de pétrissages réalisées avec la farine de blé tendre, ou encore sur la mie de pain. Le dosage est réalisé en chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme.

2. Documents associés

Nom de document	Code	Localisation
Ultra-turrax T25 avec tige N25 18 G	I-APP-UTI-35	A proximité appareil
Centrifugeuse Beckman J-22 Evaporateur rotatif	I-APP-UTI-23	A proximité appareil
CPG-FID FDS des produits chimiques	I-APP-UTI-49	A proximité appareil Classeur FDS 4.2.07

3. Principe de la méthode

Dosage en chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur FID d'esters méthyliques d'acides gras obtenus à partir d'un extrait lipidique chloroformique.

4. Matériels nécessaires

Nom de matériel	Code document qualité associé
Balance Ultra-turrax T25 avec tige N25 18 G Vortex	I-APP-UTI-35
Centrifugeuse Beckman J2-21 Evaporateur rotatif Bain-marie Bouteille B20 d'azote	I-APP-UTI-23 Fiche d'insctruction

	Rédacteur	Vérificateur	Approbateur
Nom	G. MOULIN	S. NERON	
Fonction	Technicienne		

Bain thermostaté CPG-FID Colonne DB-WAX (30 m x 0,5 mm, épaisseur de la phase 0,25 µm)	I-APP-UTI-49
---	--------------

5. Réactifs

- acide acétique
- méthanol (qualité Chromanorm)
- chloroforme (qualité Chromanorm)
- chloroforme avec 0,01 % de BHT (butylhydroxytoluène – antioxydant)
- solution d'eau distillée salée (la concentration en NaCl dépend de la nature de l'échantillon, cf plus loin)
- solutions d'étalons internes, ici d'acide heptadécanoïque (C₁₇) à 2 mg.mL⁻¹ dans du chloroforme et la triheptadécanoïne (triC₁₇) à 2 mg.mL⁻¹ dans du chloroforme
- plaques de silice traitées avec un indicateur de fluorescence UV₂₅₄
- éther de pétrole
- oxyde d'éthyle
- acide formique
- une solution de primuline (0,01 % dans un mélange acétone / eau (80 / 20))
- BF₃ / méthanol (14 % ; m / v)
- eau distillée
- pentane (qualité Chromanorm)
- heptane (qualité Chromanorm)
- standard composé d'un mélange équimassique d'acides gras méthylés (C_{16:0} + C_{17:0} + C_{18:0} + C_{18:1} + C_{18:2} + C_{18:3}) à 1 mg.mL⁻¹ dans l'heptane

6. Hygiène et sécurité

Travail sous hotte aspirante en permanence.

Port de gants nitrile, blouse et lunettes de sécurité OBLIGATOIRE : risque d'intoxication par les solvants.

Phrases de risques :

Acide acétique : C, R 10-35, S 23-26-45

Méthanol : F, T, R 23/24/25-39/23/24/25, S 36/37-45

Chloroforme : Xn, R 22-38-40-48/20/22, S 36/37

BHT : R 53, S 61

Ether de pétrole : F, Xn, N, R 11-38-48/20-62-65-67-51/53, S 9-16-29-33-36/37-61-62

Oxyde d'éthyle ou éther diéthylique : F⁺, Xn, R 12-19-22-66-67, S 9-16-29-33

Acide formique : C, R 10-35, S 23-26-45

Acétone : F, Xn, R 11-36-66-67, S 9-16-26

BF₃ / méthanol : F, T⁺, R 11-24/25-26-35-39/23/24/25, S 26-28-36/37/39-45

Pentane : F⁺, Xn, N, R 12-51/53-65-66-64, S 9-16-29-33-61-62

Heptane : F, Xn, N, R 11-38-50/53-65-67, S 9-16-29-33-60-61-62

7. Contenu du mode opératoire

7.1. Détail des manipulations ou des expérimentations

1) Extraction des lipides

L'extraction des lipides est une extraction dite ternaire car elle fait intervenir trois solvants en quantité égale (ici 20 mL), le méthanol, le chloroforme et l'eau saline à 1 %.

La masse à peser pour l'extraction dépend de la nature de l'échantillon. On a besoin ici d'environ 8,6 g de matière sèche. Donc pour une farine dont la teneur en eau est de 14 %, on pèsera environ 10 g (masse exacte à noter pour les calculs). Dans le cas d'une pâte hydratée à 45,7 % (100 g de farine de blé, 60 g d'eau et 1,8 g de sel), on pèsera environ 16 g qui contiendra donc environ 8,7 g de matière sèche.

De la même manière, on prend en compte la quantité d'eau (et de sel, éventuellement) apportée par l'échantillon pour calculer la quantité d'eau à ajouter et sa concentration en NaCl. Pour une farine dont la teneur en eau est de 14 %, la quantité d'eau apportée par les 10 g de farine est de 1,4 mL. Il faut donc apporter 18,6 mL d'eau pour atteindre les 20 mL souhaités. Cette eau doit contenir la quantité de sel suffisante pour que la quantité de sel totale soit 0,2 g. Les 18,6 ml doivent donc contenir 0,2 g de NaCl ce qui donne une concentration de 1,08 %. Dans le cas d'une pâte hydratée à 45,7 % et salée (100 g de

farine de blé, 60 g d'eau et 1,8 g de sel), il faut ajouter 12,7 mL d'eau à 0,2 % de NaCl. Le calcul est nécessaire à chaque fois en fonction de la nature de l'échantillon.

Il est important de garder les prélèvements au frais dans un bac à glace pour ralentir les réactions.

A l'échantillon sont ajoutés successivement :

- 200 µL d'acide acétique (pour diminuer le pH ce qui tend à diminuer les activités enzymatiques et favorise la coupure des liaisons ioniques entre les lipides et les autres constituants).
- 20 mL de méthanol (permettant de solubiliser les protéines et les lipides solubles dans le méthanol).
- 2 x 10 mL de chloroforme dont 1 mL de chloroforme à 0,01 % de BHT et 1 mL final servant à rincer la tige Ultra-turrax à la fin de l'extraction (cf schéma). Le chloroforme est un des meilleurs solvants pour les lipides.
- x mL d'eau saline à y % (x et y à calculer en fonction de la nature de l'échantillon, cf paragraphe précédent). L'eau saline favorise la précipitation des protéines.

Entre chaque incorporation de solvant, le mélange est homogénéisé pendant 20 s à l'aide d'un homogénéisateur IKA Ultra-turrax T25 équipé d'une tige de dispersion N25 18 G. Le mélange est vortexé puis centrifugé à 14 800 g (ou 10 000 rpm avec le rotor JA-18) dans une centrifugeuse Beckman J2-21 pendant 15 min à 4 °C.

Après la centrifugation, on obtient deux phases séparées par une interface solide contenant le gluten et l'amidon. Cette interface est délicatement repoussée avec une spatule afin de prélever la phase chloroformique inférieure avec une pipette en verre de 10 mL.

L'extrait est ensuite mis dans une fiole de 10 mL dans laquelle on fait d'abord le trait de jauge délicatement par excès puis la mise à niveau par absorption à l'aide d'un papier buvard, afin d'éliminer les impuretés éventuelles.

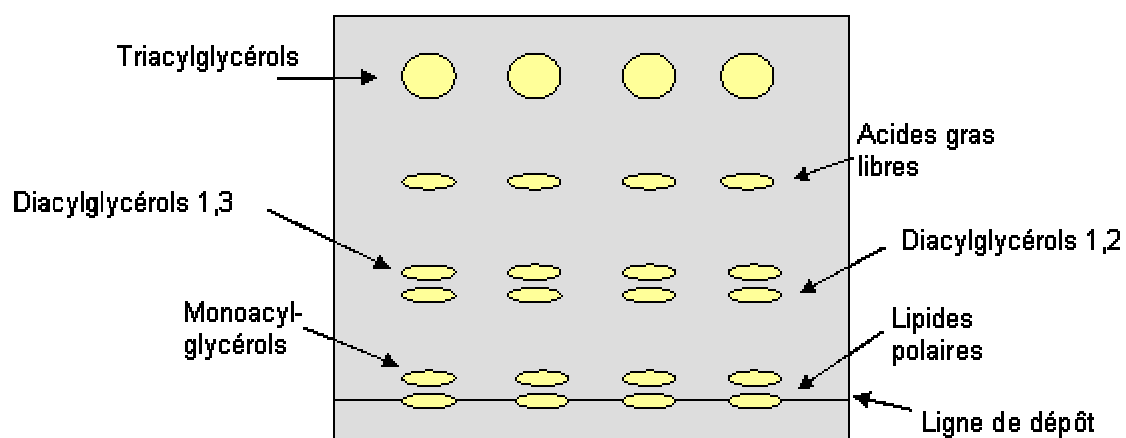
2) Séparation des fractions lipidiques par chromatographie sur couche mince (CCM) sur plaques de silice

Les plaques de silice sont mises à l'étuve à 65 °C la nuit précédant leur utilisation pour éliminer toutes traces d'eau.

250 µL de l'extrait chloroformique sont prélevés auxquels on ajoute 10 µL d'une solution d'acide heptadécanoïque (C₁₇) à 2 mg.mL⁻¹ et 40 µL de triheptadécanoïne (triC₁₇) à 2 mg.mL⁻¹. Cette solution est ensuite évaporée à l'évaporateur rotatif avec l'eau du bain-marie chauffée à 40 °C.

La solution est solubilisée une première fois avec 100 µL de chloroforme et après agitation au Vortex, les 100 µL sont déposés sur la plaque de silice. Cette opération est répétée une fois. La plaque de silice est ensuite déposée dans un porte-cuve contenant l'éluant pour la migration. L'éluant est composé du mélange suivant : éther de pétrole / oxyde d'éthyle / acide formique (70/30/1, v/v/v). On arrête la migration lorsque l'éluant est à 0,5 cm du bord supérieur.

La solution de primuline est pulvérisée sur la plaque de silice et on peut alors visualiser la plaque sous la rampe à UV à 362 nm. On peut alors repérer et gratter les taches correspondant aux différentes fractions lipidiques, à savoir les triglycérides, les acides gras libres, les diglycérides, les monoglycérides et les lipides polaires totaux. On ajoute l'étalon interne, la solution d'acide heptadécanoïque à 2 mg.mL⁻¹ dans les fractions qui n'en contiennent pas encore, 10 µL dans les diglycérides et les monoglycérides, et 30 µL dans les lipides polaires.



3) Méthylation des acides gras

Les acides gras sont ensuite hydrolysés et méthylés en présence de 5 mL de BF₃ / méthanol (14 % ; m / v). La réaction se déroule au bain-marie à 65 °C pendant 15 min. Les

acides gras méthylés sont extraits avec 4 mL de pentane après addition de 2 mL d'eau. L'extrait pentanique est évaporé à sec dans le bain thermostaté à 45 °C sous flux d'azote puis repris par 100 µL d'heptane. Les acides gras méthylés sont directement dosés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG-FID). Ils peuvent cependant être conservés pendant une dizaine de jours à -20 °C.

4) Dosage chromatographique

Le système chromatographique utilisé est un système Agilent 4890 D, équipé d'un injecteur automatique (Agilent 6890) en mode split contenant un insert frité chauffé à 250 °C. Le système est également constitué d'une colonne capillaire DB - WAX (30 m x 0,5 mm, épaisseur de la phase 0,25 µm JW Scientific) maintenue à 195 °C et d'un détecteur à ionisation de flamme chauffé à 250 °C.

Le débit du gaz vecteur (hydrogène) en tête de colonne est de 2 mL.min⁻¹ à une pression de 13,5 psi.

La colonne composée de polyéthylèneglycol, permet de séparer distinctement les différents acides gras en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée et de leur nombre d'insaturations.

L'identification des acides gras est obtenue en comparant leur temps de rétention avec celui d'un standard composé d'un mélange équimassique d'acides gras méthylés (C_{16:0} + C_{17:0} + C_{18:0} + C_{18:1} + C_{18:2} + C_{18:3}) à 1 mg.mL⁻¹ dans l'heptane (cf paragraphe suivant).

5) Préparation du standard CPG (mélange de C_{16:0} + C_{17:0} + C_{18:0} + C_{18:1} + C_{18:2} + C_{18:3}) à 1 mg.mL⁻¹ dans l'heptane

On prépare 10 mL d'une solution mère du mélange d'acides gras méthylés à 2 mg.mL⁻¹ (ampoule de chez SIGMA) dans de l'heptane. On prépare 10 mL d'acide margarique C_{17:0} à 2 mg.mL⁻¹ méthylié dans de l'heptane. Les deux solutions sont mélangées selon le rapport 1/1 et aliquotées par fractions de 2 mL pour stockage au congélateur.

D.4 Caractérisation des polysaccharides

Formulations	Sucre (%) (% base farine)	Fibre (%) (% base farine)	Arabinose % poids MS	Xylose % poids MS	Mannose % poids MS	Galactose % poids MS	Glucose % poids MS	Total % poids MS
0	0	0	0,24 ±0,05	0,29 ±0,06	0,11 ±0,03	0,14 ±0,03	1,56 ±0,37	2,34 ±0,53
1	5	0	0,19 ±0,04	0,23 ±0,04	0,17 ±0,03	0,11 ±0,01	2,23 ±0,18	2,93 ±0,28
2	0	0	0,30 ±0,04	0,36 ±0,05	0,12 ±0,02	0,17 ±0,02	1,70 ±0,34	2,65 ±0,45
3	5	0	0,22 ±0,05	0,26 ±0,07	0,16 ±0,04	0,12 ±0,02	1,85 ±0,56	2,61 ±0,53
4	2	0	0,27	0,30	0,15	0,16	1,98	2,87
5	2	0	0,19 ±0,04	0,23 ±0,04	0,11 ±0,05	0,11 ±0,02	1,17 ±0,06	1,81 ±0,20
6	15	0	0,20 ±0,01	0,23 ±0,01	0,33 ±0,05	0,12 ±0,01	3,81 ±0,94	4,68 ±1,01
7	10	0	0,17	0,21	0,21	0,10	2,54	3,23
8	2	0	0,22	0,26	0,15	0,13	1,767	2,53
9	0	0	0,25	0,29	0,12	0,13	0,95	1,73
10	0	0	0,09	0,09	0,05	0,07	0,63	0,93
12	0	15	0,12	0,13	0,06	0,09	0,70	1,09
13	0	20	0,15	0,17	0,08	0,12	0,95	1,47

TABLE D.2 – Tableau récapitulatif des teneurs en oses neutres issus des polysaccharides et ajout de sucre en g d’oses pour 100 g de LdP.

D.5 Propriétés rhéologiques des LdP

Formulations	Régime établi			Régime harmonique		
	τ_0 s ⁻¹	K	n	τ_0 s ⁻¹	K	n
0	2,25.10 ⁻³ ±1,74.10 ⁻³	2,47.10 ⁻¹ ±6,34.10 ⁻²	0,929±0,049	1,51.10 ⁻² ±1,50.10 ⁻²	2,20.10 ⁻¹ ±9,89.10 ⁻²	0,929±0,028
1	3,99.10 ⁻³ ±2,09.10 ⁻³	1,67.10 ⁻¹ ±2,54.10 ⁻²	0,924±0,020	2,62.10 ⁻² ±2,35.10 ⁻²	2,13.10 ⁻¹ ±7,06.10 ⁻²	0,940±0,039
2	1,81.10 ⁻³ ±1,85.10 ⁻³	3,02.10 ⁻¹ ±9,48.10 ⁻²	0,963±0,021	1,25.10 ⁻² ±1,72.10 ⁻²	3,12.10 ⁻¹ ±7,30.10 ⁻²	0,946±0,032
3	2,35.10 ⁻³ ±3,22.10 ⁻³	2,64.10 ⁻¹ ±1,21.10 ⁻²	0,955±0,017	1,34.10 ⁻² ±4,74.10 ⁻³	2,55.10 ⁻¹ ±8,00.10 ⁻²	0,933±0,033
4	6,86.10 ⁻³ ±5,72.10 ⁻³	2,24.10 ⁻¹ ±7,93.10 ⁻²	0,963±0,012	4,24.10 ⁻³	1,50.10 ⁻¹	0,995
5	1,45.10 ⁻³ ±5,22.10 ⁻⁴	8,83.10 ⁻¹ ±2,61.10 ⁻¹	0,947±0,022	1,22.10 ⁻² ±9,71.10 ⁻³	3,80.10 ⁻¹ ±3,33.10 ⁻²	0,904±0,068
6	5,57.10 ⁻⁴ ±1,10.10 ⁻⁴	4,25.10 ⁻¹ ±2,66.10 ⁻¹	0,930±0,076	1,30.10 ⁻² ±1,21.10 ⁻²	2,88.10 ⁻¹ ±7,81.10 ⁻²	0,957±0,027
7	6,74.10 ⁻³ ±7,58.10 ⁻³	2,04.10 ⁻¹ ±5,91.10 ⁻²	0,978±0,009	6,03.10 ⁻³ ±8,27.10 ⁻³	1,85.10 ⁻¹ ±4,30.10 ⁻²	0,982±0,012
8	1,49.10 ⁻² ±1,84.10 ⁻²	1,24.10 ⁻¹ ±4,64.10 ⁻²	0,928±0,045	1,60.10 ⁻² ±2,42.10 ⁻²	1,21.10 ⁻¹ ±4,96.10 ⁻²	0,967±0,023
9	2,41.10 ⁻³ ±3,66.10 ⁻⁴	1,79.10 ⁻¹ ±4,80.10 ⁻²	0,947±0,030	4,56.10 ⁻³ ±3,24.10 ⁻³	2,34.10 ⁻¹ ±1,71.10 ⁻²	0,961±0,023
10	5,57.10 ⁻³ ±6,20.10 ⁻³	1,81.10 ⁻¹ ±1,73.10 ⁻¹	0,865±0,021	1,61.10 ⁻² ±1,37.10 ⁻²	1,55.10 ⁻¹ ±1,36.10 ⁻¹	0,936±0,076
11	1,83.10 ⁻⁴	4,86.10 ⁻²	0,993	8,54.10 ⁻³	3,32.10 ⁻²	0,954
12	2,01.10 ⁻³	5,73.10 ⁻²	0,768	2,55.10 ⁻²	8,19.10 ⁻²	0,747
13	1,56.10 ⁻³ ±4,56.10 ⁻⁴	3,19.10 ⁻² ±7,35.10 ⁻³	0,910±0,124	1,07.10 ⁻² ±7,18.10 ⁻³	3,45.10 ⁻² ±8,49.10 ⁻³	0,900±0,092

TABLE D.3 – Tableau récapitulatif des paramètres d’ajustement des courbes d’écoulement et des spectres en harmoniques des LdP.

D.6 Analyse en composantes principales des composition et propriétés des LdP

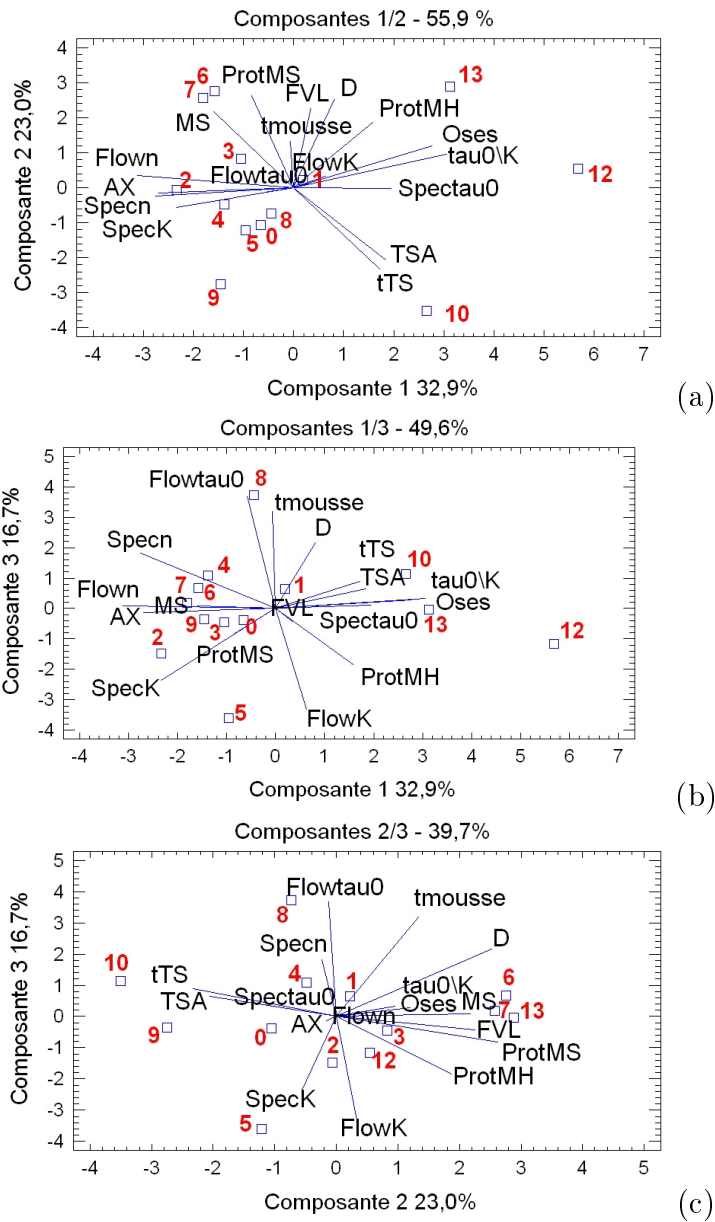


FIGURE D.1 – Analyses en composantes principales sur les formulations à base de farine T55. Représentation des composantes 1 et 2 (a), 1 et 3 (b) et 2 et 3 (c).

Signification des abréviations : AX, Oses : % poids des Arabinoxylanes et oses neutres totaux en base sèche de la LdP, FVL : leurs fractions volumiques de liquide, MS : % Matière sèche, ProtMH et ProtMS : teneurs en protéines en base humide et sèche, Flowtau0 et Spectau0 : contraintes seuil déterminées en régime établi et en harmonique, FlowK et Speck : les indices de consistance déterminés en régime établi et en harmonique, Flown et Specn : les indices d'écoulement déterminés en régime établi et en harmonique, tau0/K : le rapport "d'écoulement", TSA : tension de surface asymptotique, tTS : temps caractéristique de la tension de surface, D : indice de drainage, tmousse : temps caractéristique de la stabilité de mousse.

Résumé :

Dans le cadre du projet européen Dream, dont l'objectif est de développer des modèles d'aliments réalistes, notre travail consiste à déterminer les mécanismes d'élaboration de mousses solides céréaliers, prises comme modèle de produits de panification. A cette fin, les propriétés élongationnelles de la matrice amidon/gluten et les cinétiques de porosité et de stabilité ont été déterminées, à l'échelle macroscopique, pour différentes pâtes à pain, en cours de fermentation. La structure alvéolaire de ces pâtons et leur évolution ont été déterminées in situ par microtomographie aux rayons X, pour préciser notamment le rôle de la fraction volumique liquide de la formulation. À partir des distributions de taille d'alvéoles et de parois, l'homogénéité de la structure est caractérisée par une épaisseur critique de parois ($\approx 1\mu\text{m}$), en deçà de laquelle les alvéoles seraient séparées par des films liquides. La pâte en fin de fermentation serait donc un milieu triphasique : matrice viscoélastique /alvéoles gazeuses /phase liquide. La liqueur de pâte, prise comme modèle de cette 3^{ème} phase, est extraite, et sa composition ainsi que ses propriétés rhéologiques et moussantes sont déterminées, suggérant le rôle de la tension superficielle et la formation de complexes polysaccharides-protéines aux interfaces. Les contributions aux différents niveaux d'organisation de la pâte sont intégrées par la définition d'un nombre capillaire ($\approx 10^{-2}$), afin d'interpréter l'ensemble des mécanismes. Ceux-ci ont fait l'objet d'une modélisation phénoménologique, qui conduit à un livre de connaissances, à éprouver pour l'étude de l'addition de fibres, cible nutritionnelle des produits de panification.

Mots-clés : pâtes à pain, liqueur de pâte, structure alvéolaire, mousse, assemblage de connaissances, Nombre capillaire.

Abstract :

In the framework of the European project Dream, whose objective is to develop realistic food models, our job is to determine the mechanisms of development of solid foams cereal, taken as a model of bakery products. To this end, the elongational properties of the starch / gluten matrix and the kinetics of stability and porosity of different doughs during fermentation were determined at the macroscopic scale. The cellular structure of these dough and their evolution were determined by in situ X-ray microtomography to clarify in particular the role of the volumic liquid fraction of the formulation. Starting from size distributions of gas cells and walls, the homogeneity of the structure is characterized by a critical thickness of walls ($\approx 1\mu\text{m}$), below which the cells are separated by liquid films. The dough after fermentation would thus be a three-phase medium : viscoelastic matrix / cell gas / liquid phase. Dough liquor, as a model of this 3rd phase, is extracted, and its composition, its foaming and rheological properties are determined, suggesting the role of the surface tension and the formation of polysaccharides- proteins complexes at interfaces. The contributions of the different levels of organization of the dough are integrated by defining a capillary number ($\approx 10^{-2}$), to interpret all mechanisms. Phenomenological models of these mechanisms have been built which leads to a book of knowledge, to be tested for the study of the addition of fibers, nutritional target of bakery products.

Keywords : bread dough, dough liquor, alveolar structure, foam, knowledge assembly.